

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 898**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/33**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2016 PCT/US2016/059336**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2017 WO17116547**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2016 E 16795481 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3397699**

54 Título: **Revestimientos fluorescentes al infrarrojo**

30 Prioridad:

**29.12.2015 US 201562272391 P**  
**29.12.2015 US 201562272357 P**  
**29.12.2015 US 201562272377 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.10.2020**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (50.0%)**  
**3800 West 143rd Street**  
**Cleveland, OH 44111, US y**  
**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF**  
**CALIFORNIA (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ZALICH, MICHAEL A.;**  
**BERDAHL, PAUL H.;**  
**HELLRING, STUART D. y**  
**RETSCH, JR., WILLIAM H.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 785 898 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**

Revestimientos fluorescentes al infrarrojo

5 **DECLARACIÓN CON RESPECTO A LA INVESTIGACIÓN CON FONDOS FEDERALES**

Esta invención se realizó con el apoyo del Gobierno en virtud del Contrato N.º DE-EE-0006347 y también del Contrato N.º DE-AC02-05CH11231 otorgado por el Departamento de Energía. El Gobierno de Estados Unidos puede tener ciertos derechos en la presente invención.

10

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento que incluye una resina formadora de película, un pigmento reflectante del infrarrojo y un pigmento o un tinte fluorescente al infrarrojo diferente del pigmento reflectante del infrarrojo. La presente invención también se refiere a una composición de revestimiento multicapa, a un sustrato revestido y a un método para detectar un artículo.

15

**Antecedentes de la invención**

Con los recientes avances en tecnologías relacionadas con vehículos autónomos, cada vez es más importante que los vehículos y otros objetos en el entorno de un vehículo incluyan marcas o revestimientos que sean detectables por un sensor montado en otro vehículo. Esto permite que los vehículos que tienen el sensor determinen la proximidad del vehículo u objeto revestido y tomen el curso de acción necesario, tales como frenar, acelerar, desviarse u otra maniobra, sin intervención humana. Por lo tanto, existe una creciente necesidad de aplicaciones de revestimiento relacionadas con la orientación autónoma del vehículo.

20

25

La absorción de infrarrojos (IR) por un revestimiento puede reducir el contraste en un intervalo de radiación del sensor y puede dificultar la detección. Los revestimientos con reflejo IR mejorado pueden mejorar el contraste del sensor. Sin embargo, este enfoque se limita a la intensidad de las longitudes de onda IR en la fuente de radiación empleada. Por lo tanto, son deseables los revestimientos capaces de producir una señal detectable que los sensores puedan reconocer incluso cuando las fuentes de radiación son menos intensas.

30

**Sumario de la invención**

La presente invención se dirige a una composición de revestimiento que incluye: (i) una resina formadora de película; (ii) un pigmento reflectante del infrarrojo; y (iii) un pigmento o un tinte fluorescente al infrarrojo diferente del pigmento reflectante del infrarrojo.

35

La presente invención también se dirige a un revestimiento multicapa que incluye: (i) una primera capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento reflectante del infrarrojo curada; y (ii) una segunda capa de revestimiento que recubre al menos una porción de la primera capa de revestimiento. La segunda capa de revestimiento incluye una composición de revestimiento curada que incluye: (a) una resina formadora de película; (b) un pigmento reflectante del infrarrojo; y (c) un pigmento o un tinte fluorescente al infrarrojo diferente del pigmento reflectante del infrarrojo.

40

45

La presente invención también se dirige a un sustrato al menos parcialmente revestido con una composición de revestimiento que incluye: (i) una resina formadora de película; (ii) un pigmento reflectante del infrarrojo; y (iii) un pigmento o un tinte fluorescente al infrarrojo diferente del pigmento reflectante del infrarrojo.

50

55

La presente invención también se dirige a un método para detectar un artículo que incluye: (a) exponer una superficie de un artículo a radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia, estando la superficie recubierta al menos parcialmente con una composición de revestimiento que incluye: (i) una resina formadora de película, (ii) un pigmento reflectante del infrarrojo y (iii) un pigmento o un tinte fluorescente al infrarrojo diferente del pigmento reflectante del infrarrojo; y (b) detectar la fluorescencia emitida por la superficie recubierta en el espectro infrarrojo.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un gráfico que muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con un 1 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y un 3 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;

60

La Figura 2 muestra micrografías de dos pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$  diferentes obtenidos por microscopía electrónica de barrido (MEB); La Figura 3 muestra un gráfico de las temperaturas de la superficie frente al tiempo de los paneles de calibración;

La Figura 4 muestra un espectro de fluorescencia para el 3 % en peso de pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  excitados a 500 nm;

65

La Figura 5 muestra un espectro de fluorescencia para pigmentos azules egipcios excitados a 600 nm;

Las Figuras 6A y 6B son gráficos que muestran espectros de fluorescencia de revestimientos altamente pigmentados con 500 g/m<sup>2</sup> del 0 al 3 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido con espectrofluorómetros NIR;

La Figura 7 es un gráfico que muestra los espectros de fluorescencia para a) un pigmento azul egipcio, b) un revestimiento azul egipcio 0,14 P:B sobre sustrato de aluminio imprimado con cromo y c) un revestimiento azul egipcio 0,4 P:B sobre un sustrato de aluminio imprimado con cromo;

La Figura 8 es un gráfico de espectros de fluorescencia NIR para a) revestimientos de azul egipcio y b) púrpura Han sobre un sustrato blanco;

La Figura 9 es un gráfico que muestra la reflectancia de los pigmentos de Cd en pinturas de artistas a base de acrílico sobre un sustrato blanco;

La Figura 10 muestra un gráfico de reflectancia de 3 pigmentos de cadmio (rojo oscuro, rojo medio y rojo claro) y un pigmento rojo de circonia;

La Figura 11 muestra un gráfico de la reflectancia espectral del azul suave (CoO•K•Si) en comparación con la reflectancia espectral del azul egipcio (CaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>);

La Figura 12 muestra espectros de fluorescencia NIR de varios silicatos de cobre alcalinotérreos;

La Figura 13 muestra gráficos de reflectancia espectral para revestimientos de tipo PVDF que contienen Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas pequeñas) y SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas grandes) sobre sustratos blancos y amarillos;

La Figura 14 muestra gráficos de reflectancia espectral para revestimientos de tipo acrílico que contienen Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas pequeñas) y SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas grandes) sobre sustratos blancos y amarillos;

La Figura 15 muestra la reflectancia de la imprimación amarilla y los sustratos revestidos de blanco usados en los revestimientos de las Figuras 14 y 15;

La Figura 16A muestra fluorescencia de varias muestras hechas con SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (tamaño de partícula grande);

La Figura 16B muestra gráficos similares a los de la Figura 16A, pero utilizando el Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (tamaño de partícula pequeño); La Figura 16C muestra datos de reflectancia que corresponden a las Figuras 16A y 16B;

La Figura 16D muestra la fluorescencia de un compuesto de estroncio dopado con cantidades iguales de La y Li, en comparación con un material sin dopar; La Figura 16E muestra datos de reflectancia correspondientes a la Figura 16D;

La Figura 16F muestra datos de fluorescencia en una muestra de BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> que está contaminada con CuO; La Figura 16G muestra datos de reflectancia correspondientes al gráfico de fluorescencia anterior; La Figura 16H muestra fluorescencia de muestras de azul egipcio; La Figura 16I muestra datos de reflectancia correspondientes a la Figura 16H;

La Figura 17 muestra nueve espectros de fluorescencia NIR correspondientes a revestimientos que contienen un 1,5 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en revestimientos basados en PVDF a tres relaciones P:B (0,2, 0,4 y 0,8) y tres espesores de película (1 capa, 2 capas, 3 capas) por relación P:B;

La Figura 18 muestra mediciones de temperatura para 18 muestras de prueba y 4 muestras de referencia calibradas;

La Figura 19 muestra los espectros de fluorescencia NIR para revestimientos basados en PVDF que contienen Sr(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> en relaciones P:B de 0,2, 0,4 y 0,8 aplicadas sobre sustratos de aluminio revestidos con una imprimación de cromo amarillo y una imprimación blanca con espesores de película para cada revestimiento P:B de 0,02 mm (0,8 mils), 0,04 mm (1,6 mils) y 0,06 mm (2,4 mils);

La Figura 20 muestra las alturas máximas de los revestimientos de la Figura 19 como una función del producto de la relación P:B y el espesor del revestimiento;

La Figura 21 muestra A) sustratos revestidos con revestimientos basados en PVDF marrón oscuro con porcentajes en peso variables de pigmento rubí y B) sustratos revestidos con revestimientos basados en PVDF negro con porcentajes en peso variables de pigmento Azul Han;

La Figura 22 muestra revestimientos que incluyen Sr(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (Parte superior), Sr(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> con amarillo azo (abajo a la izquierda) y Sr(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> con amarillo Shepherd 193 (abajo a la derecha);

La Figura 23 muestra una fotografía de una muestra negra de tono azul hecha con un revestimiento acrílico pigmentado (grande) de SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> sobre naranja sobre un sustrato blanco brillante;

La Figura 24 muestra Izquierda: un revestimiento que contiene pigmento fluorescente NIR (pigmento azul Han) y pigmento reflectante del IR (Shepherd 10C341) - Derecha: un revestimiento que contiene pigmento reflectante del IR (Shepherd 10C341);

La Figura 25 muestra los espectros de fluorescencia NIR de un revestimiento que contiene NIR fluorescente azul/IR reflectante naranja y un revestimiento que contiene pigmentos reflectantes del IR; y

La Figura 26 muestra un gráfico de mediciones térmicas realizadas en varios revestimientos que contienen niveles variables de pigmento rubí fluorescente NIR.

### Descripción de la invención

Para los fines de la siguiente descripción detallada, ha de entenderse que la invención puede suponer diferentes variaciones alternativas y secuencias de etapas, salvo cuando se especifique expresamente lo contrario. Por otra parte, a diferencia de cualquier ejemplo de funcionamiento, o donde se indique de otra manera, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones han de entenderse que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtenerse mediante la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de

los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

5 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente ciertos errores que son el resultado de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

10 También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico recitado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo recitado de 1 y valor máximo recitado de 10, esto es, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

15 En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente de otra manera. Además, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o", a menos que se indique específicamente de otra manera, aunque "y/o" puede usarse de manera explícita en ciertos casos. Además, en la presente solicitud, el uso de "uno" o "una" significa "al menos uno" a menos que se indique específicamente lo contrario. Por ejemplo, "un" pigmento, "una" resina formadora de película, "un" óxido inorgánico y similares se refieren a uno o más de cualquiera de estos elementos. También, como se usa en el presente documento, se entiende que el término "polímero" se refiere a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros. El término "resina" se usa de forma intercambiable con "polímero". El término "metal" incluye metales, óxidos metálicos y metaloides.

25 Como se usa en el presente documento, "longitud de onda" incluye un intervalo espectral de longitudes de onda, tales como un pico espectral que tiene un intervalo de 25 nm, 50 nm, 75 nm, 100 nm, 125 nm, 200 nm en ambos lados del pico espectral. Como tal, "longitud de onda" puede referirse a un intervalo espectral de longitudes de onda que abarca hasta 50 nm, hasta 100 nm, hasta 150 nm, hasta 200 nm, hasta 250 nm, hasta 400 nm.

30 La presente invención se dirige a una composición de revestimiento que incluye una resina formadora de película, un pigmento reflectante del infrarrojo ("IR") y un pigmento o un tinte fluorescente al IR diferente del pigmento reflectante del IR. La composición de revestimiento, cuando se cura para formar un revestimiento y se expone a radiación excitante de fluorescencia, puede emitir fluorescencia en el espectro IR a una intensidad mayor en comparación con el mismo revestimiento expuesto a la radiación excitante de fluorescencia excepto sin el pigmento o el tinte fluorescente al IR. La composición de revestimiento, cuando se cura para formar un revestimiento y se expone a radiación excitante de fluorescencia, puede emitir fluorescencia en el espectro IR al menos dos veces, tal como al menos 3 veces, al menos 5 veces, al menos 7 veces, al menos 9 veces, al menos 10 veces, al menos 25 veces, al menos 50 veces la intensidad en comparación con el mismo revestimiento expuesto a la radiación fluorescente excitante, excepto sin el pigmento o el tinte fluorescente al IR.

#### 40 Pigmento reflectante del IR

Los revestimientos de acuerdo con la presente invención pueden incluir uno o más pigmentos reflectantes del IR. Como se usa en el presente documento, la frase "pigmento reflectante del infrarrojo" se refiere a un pigmento que, cuando se incluye en una composición de revestimiento curable, proporciona un revestimiento curado que refleja la radiación IR, tal como la radiación NIR, más que un revestimiento curado depositado de la misma manera desde la misma composición pero sin el pigmento reflectante del IR. Como se usa en el presente documento, La radiación IR se refiere a la energía de radiación que tiene una longitud de onda que varía de 700 nanómetros a 1 milímetro. La radiación NIR se refiere a la energía de radiación que tiene una longitud de onda que varía de 700 a 2500 nanómetros. El pigmento reflectante del IR puede reflejar la radiación IR ambiental así como la radiación producida por el pigmento o el tinte fluorescente al IR que se describe a continuación. La composición de revestimiento comprende el pigmento reflectante del IR en una cantidad suficiente para proporcionar un revestimiento curado que tiene una reflectancia solar, medida de acuerdo con ASTM E903-96 en el intervalo de longitud de onda de 700-2500 nm, esto es al menos 2, o al menos 5 puntos en porcentaje más alto que un revestimiento curado depositado de la misma manera a partir de la misma composición de revestimiento en la cual el pigmento reflectante del IR no está presente. Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos reflectantes del IR incluyen materiales inorgánicos u orgánicos. Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos reflectantes del IR adecuados incluyen cualquiera de diversos metales y aleaciones metálicas, óxidos inorgánicos y pigmentos de interferencia. Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos reflectantes del IR incluyen dióxido de titanio, copos de mica recubiertos con dióxido de titanio, espinela marrón de hierro titanio, verde de óxido de cromo, rojo de óxido de hierro, amarillo de titanato de cromo, amarillo de titanato de níquel, azul y violeta. Los metales y aleaciones de metales adecuados incluyen aluminio, cromo, cobalto, hierro, cobre, manganeso, níquel, plata, oro, hierro, estaño, cinc, bronce, latón, incluyendo aleaciones de los mismos, tales como aleaciones de cinc-cobre, aleaciones de cinc-estaño y aleaciones de cinc-aluminio, entre otros. Algunos ejemplos específicos no limitantes incluyen níquel antimonio titanio, níquel niobio titanio, cromo antimonio titanio, cromo niobio, cromo tungsteno titanio, cromo hierro níquel, óxido de cromo hierro, óxido de cromo, titanato de cromo, manganeso antimonio titanio, ferrita de manganeso, verde-negro de cromo, titanatos, cromitas, o fosfatos de cobalto, cobalto magnesio y aluminitas, óxido de hierro, ferrita de hierro cobalto,

hierro titanio, ferrita de cinc, cromito de hierro y cinc, cromito de cobre, así como combinaciones de los mismos.

Más particularmente, algunos ejemplos no limitantes disponibles en el mercado de pigmentos reflectantes del IR incluyen RTZ Naranja 10C341 (rutilo estaño zinc), Naranja 30C342, NTP Amarillo 10C151 (piroclore de estaño y niobio), Amarillo Azo, Amarillo 10C112, Amarillo 10C242, Amarillo 10C272, Amarillo 193 (cromo antimonio titanio), Amarillo 30C119, Amarillo 30C152, Amarillo 30C236, Negro Arctic 10C909 (verde-negro de cromo), Negro 30C933, Negro 30C941, Negro 30C940, Negro 30C965, Negro 411 (óxido de cromo y hierro), Negro 430, Negro 20C920, Negro 444, Negro 10C909A, Negro 411A, Marrón 30C888, Marrón 20C819, Marrón 157, Marrón 10C873, Marrón 12 (cromito de hierro y cinc), Marrón 8 (espinela marrón de titanio de hierro), Violeta 11, Violeta 92, Azul 30C588, Azul 30C591, Azul 30C527, Azul 385, Azul 424, Azul 211, Verde 260, Verde 223, Verde 187B, Verde 410, Verde 30C612, Verde 30C6054, Verde 30C678 y mezclas de los mismos. Los pigmentos reflectantes del IR pueden añadirse a la composición de revestimiento en cualquier forma adecuada, tales como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o copos.

15 Los pigmentos reflectantes del IR también pueden incorporarse a la composición de revestimiento en cualquier forma adecuada, por ejemplo, mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso resultará familiar para un experto en la materia. Los pigmentos reflectantes del IR, si no absorben la emisión de fluorescencia IR, puede usarse para ajustar el color visible del revestimiento.

#### 20 Pigmento o tinte fluorescentes al IR

Como se ha mencionado previamente, la composición de revestimiento de la presente invención incluye al menos un pigmento o tinte fluorescente al IR. Como se usa en el presente documento, la frase "pigmento o tinte fluorescente al IR" se refiere a un pigmento o tinte que fluoresce en la región IR (700 nm-1mm) del espectro electromagnético. El pigmento o tinte fluorescente al IR puede fluorescer en la región NIR (700-2500 nm) del espectro electromagnético. El pigmento o tinte fluorescente al IR puede ser un pigmento o tinte orgánico o inorgánico. El pigmento o tinte fluorescente al IR puede fluorescer a una longitud de onda de energía más baja cuando se excita por una longitud de onda de energía más alta. Por ejemplo, el pigmento o tinte fluorescente al IR puede fluorescer en la región de 700-1500 nm (una longitud de onda de energía comparativamente más baja) cuando se excita por radiación en la región de 300-700 nm (una longitud de onda de energía comparativamente más alta).

Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos fluorescentes al IR adecuados incluyen pigmentos metálicos, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos, sulfuros metálicos, seleniuros metálicos, telururos metálicos, silicatos metálicos, óxidos inorgánicos, silicatos inorgánicos, silicatos de metales alcalinotérreos. Como se usa en el presente documento, el término "alcalino" se refiere a los elementos del grupo II de la tabla periódica Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra (berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, radio). Algunos ejemplos no limitativos de pigmentos fluorescentes al IR adecuados incluyen compuestos metálicos, que pueden doparse con uno o más metales, óxidos metálicos, elementos alcalinos y/o de tierras raras. Como se usa en el presente documento, el término "álcali" se refiere a los elementos del grupo I de la tabla periódica Li, Na, K, Rb, Cs y Fr (litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio). Como se usa en el presente documento, la frase "elemento de tierras raras" se refiere a la serie de elementos lantánidos La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometeo, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio).

Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos fluorescentes al IR incluyen azul egipcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ), azul Han ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ), morado Han ( $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ),  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ , rubí ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ ),  $\text{Sr}(\text{La, Li})\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$  y  $\text{Ba}(\text{La, Li})\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$ . En particular, los silicatos de cobre de alcalinotérreo azules, tales como el azul egipcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) fluorescen en la región de 800 a 1200 nm. Los pigmentos de cadmio, los compuestos de  $\text{CdSe}$  y  $\text{CdTe}$ , "circonia" roja (pigmentos rojos de cadmio revestidos con un vidrio de silicato de circonio), índigo, azul verditer ( $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), azul de cobre, azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), azul Ploss ( $(\text{CuCa})(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y smalt ( $\text{CoO}\cdot\text{K}\cdot\text{Si}$ ) pueden poseer fluorescencia débil.

Otros ejemplos no limitantes de pigmentos fluorescentes al IR pueden incluir  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnTe}$ , ( $\text{Zn}(\text{O,S,Se,Te})$ ). Estos pigmentos fluorescentes al IR tienen espacios de energía que son demasiado grandes para la emisión de energía IR de banda a banda, pero dopando con Sn, Mn y Te pueden dar lugar a una luminiscencia de impurezas adecuada. Otros ejemplos no limitantes de pigmentos fluorescentes al IR pueden incluir compuestos usados en iluminación y para pantallas fluorescentes; ciertos semiconductores directos de banda prohibida, tales como (Al,Ga)As, InP y similares; y materiales usados para láseres de estado sólido, tales como el granate de aluminio e itrio dopado con Nd y el zafiro dopado con titanio. Además, los ejemplos no limitantes de pigmentos fluorescentes al IR pueden incluir fósforos que emiten en el rojo profundo o IR (por ejemplo,  $\text{LiAlO}_2\text{:Fe}$ ,  $\text{CaS:Yb}$ ).

Como se ha mencionado previamente, el pigmento o tinte fluorescente al IR puede ser orgánico o inorgánico. Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos y/o colorantes orgánicos fluorescentes al IR adecuados incluyen rodaminas, espiro[indeno[1,2-b]cromeno-10,1'-isobenzofurano]-3'-onas, 7-(dialquilamino)-3'H,11H-espiro[indeno[1,2-b]cromeno-10,1'-isobenzofurano]-3'-onas, fluoróforos NIR de Changsha (CS1-6), tienopirazinazinas, tintes de rodamina condensados con aminobenzofurano (tintes AFR) que contienen grupos amino, tintes de sulforodamina, perilendiimida a hexarilendiimidias, compuestos de transferencia de carga donador-aceptor tales como sustitutos de

5 tiofenos, difenilbenzobistiadiazoles y derivados sustituidos con selenio o telurio, polienos cíclicos, polien-inos cíclicos, perilenos, perilenobis(dicarboximida)s tales como perileno bis (fenetilimida) o perileno bis(2,5-di-*terc*-butilfenilimida), perilendiimidadas que contienen grupos donantes de nitrógeno, polimetinas, borodipirrometenos, pirrolopirrol cianinas, tintes de escuaraina, tetraiafulvaleno, cromóforos condensados con tiadiazol, derivados de ftalocianina y porfirina, metaloporfirinas, tintes de BODIPY (borodipirrometano), tricarbocianinas, rubrenos y nanotubos de carbono.

10 El pigmento y/o tinte orgánico fluorescente al IR puede encapsularse como nanopartículas en polímeros tales como un copolímero de bloque anfífilo. Por ejemplo, un copolímero de bloque anfífilo que encapsula nanopartículas de pigmento y/o tinte orgánico fluorescente al IR comprende poli(caprolactona)-b-poli-(etilenglicol) (PCL-b-PEG). Adicionalmente, el al menos un pigmento y/o tinte orgánico fluorescente al IR puede unirse covalentemente a la matriz polimérica del polímero encapsulante. Además, el pigmento y/o tinte orgánico fluorescente al IR puede anclarse a una partícula polimérica o inorgánica.

15 Los pigmentos o colorantes fluorescentes al IR pueden añadirse a la composición de revestimiento usada para preparar los revestimientos en cualquier forma adecuada, tales como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o copos. Los pigmentos o colorantes fluorescentes al IR también pueden incorporarse en los revestimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso resultará familiar para un experto en la materia.

20 Los pigmentos o tintes fluorescentes al IR pueden usarse como aditivos en composiciones de revestimiento para proporcionar revestimientos que producen respuestas emisivas y/o absorbentes fluorescentes al IR que pueden ser detectadas por un sensor. La fluorescencia emitida por el pigmento o tinte fluorescente al IR puede ser detectable por el sensor. El sensor puede incluir una sensibilidad en la región IR del espectro electromagnético. El sensor puede ser un espectrofluorómetro IR. El sensor puede ser un sensor de imagen (una matriz de fotodiodos) o un solo fotodiodo.

#### Pigmento transparente al IR

30 La composición de revestimiento también puede incluir opcionalmente al menos un pigmento transparente al IR. Como se usa en el presente documento, un "pigmento transparente al IR" se refiere a un pigmento que es sustancialmente transparente (que tiene la propiedad de transmitir energía, por ejemplo, radiación, sin dispersión apreciable en esas longitudes de onda) en la región de longitud de onda IR (700 nm-1mm), tal como en la región de longitud de onda NIR (700 a 2500 nanómetros), tal como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos N.º. 2004/0191540 en [0020]-[0026], Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos N.º 2010/0047620 en [0039], Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos N.º 2012/0308724 en [0020]-[0027], estando las partes citadas de las cuales incorporadas en el presente documento por referencia. El pigmento transparente al IR puede tener una transmisión promedio de al menos el 70 % en la región de longitud de onda IR. El al menos un pigmento transparente al IR puede usarse para ajustar el color visible de la composición de revestimiento, es decir, puede ser un colorante. El pigmento transparente al IR puede no ser transparente en todas las longitudes de onda en el intervalo IR, pero debe ser en gran medida transparente en la longitud de onda de emisión fluorescente del pigmento o tinte fluorescente al IR.

45 El pigmento reflectante del IR puede reflejar la radiación a una primera longitud de onda cuando se expone a radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia y el pigmento o tinte fluorescente al IR puede fluorescer a una segunda longitud de onda cuando se expone a radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia. El equilibrio de la composición de revestimiento (es decir, los componentes restantes de la composición de revestimiento, excluyendo el pigmento reflectante del IR y el pigmento o tinte fluorescente al IR) pueden ser transparentes en la primera y segunda longitudes de onda para no afectar negativamente la reflexión IR o la fluorescencia IR o no afectar al color visible de la composición de revestimiento.

#### Resina formadora de película

55 La presente invención incluye una resina formadora de película que incluye resinas a base de fluoropolímeros (incluyendo poli(fluoruro de vinilideno), PVDF), poliolefinas, polímeros de poliéster, polisiloxanos, polímeros de poliéster modificado con silicona, polímeros acrílicos, polímeros de látex acrílico, polímeros de vinilo, polímeros basados en epoxi, poliuretanos, poliureas, poliimidadas, poliamidas, polianhídridos, polímeros de fenol/formaldehído, polímeros de poliéter, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos.

60 Como se usa en el presente documento, una "resina formadora de película" se refiere a una resina que puede formar una película continua de auto-soporte sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras la retirada de cualquier diluyente o vehículo presente en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o temperatura elevada. Las resinas formadoras de películas que pueden usarse en la presente invención incluyen, sin limitación, aquellas usadas en composiciones de revestimiento OEM de automoción, composiciones de revestimiento para reterminación en automoción, composiciones de revestimiento industriales, composiciones de revestimiento arquitectónicas, composiciones de revestimiento para bobinas, composiciones de revestimiento para envases, composiciones de revestimiento protectoras y marinas y composiciones de revestimiento aeroespaciales, entre

- otros. La resina formadora de película puede incluir cualquiera de diversas resinas termoplásticas y/o termoestables formadoras de película conocidas en la técnica. Como se usa en el presente documento, el término "termoestable" se refiere a resinas que "fragan" de manera irreversible tras el curado o la reticulación, en donde las cadenas de polímero de los componentes poliméricos se unen entre sí mediante enlaces covalentes. Esta propiedad normalmente se asocia a una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición a menudo inducida, por ejemplo, mediante calor o radiación. Las reacciones de curado o reticulación también pueden llevarse a cabo en condiciones ambientales o a bajas temperaturas. Una vez curada o reticulada, una resina termoestable no se fundirá tras la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. Como se ha indicado, la resina formadora de película también puede incluir una resina termoplástica formadora de película. Como se usa en el presente documento, el término "termoplástica" se refiere a resinas que incluyen componentes poliméricos que no se unen mediante enlaces covalentes y, de este modo, pueden experimentar un flujo de líquido tras el calentamiento y son solubles en disolventes.
- La composición o composiciones de revestimiento descritas en el presente documento pueden comprender cualquiera de diversas composiciones termoplásticas y/o termoestables conocidas en la técnica. La composición o composiciones de revestimiento pueden ser composiciones líquidas a base de agua o a base de disolventes o, de forma alternativa, en forma de partículas sólidas, es decir, un revestimiento en polvo.
- Las composiciones de revestimiento termoestables comprenden normalmente un agente de reticulación que puede seleccionarse de, por ejemplo, melaminas, poliisocianatos, incluyendo poliisocianato bloqueado, poliepóxidos, beta-hidroxiálquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales funcionalizados con ácidos organometálicos, poliaminas, poliamidas, alcoxisilanos y mezclas de cualquiera de los anteriores.
- Además de o en lugar de los agentes de reticulación anteriormente descritos, la composición de revestimiento puede comprender al menos una resina formadora de película. Las composiciones de revestimiento termoestables o curables pueden comprender polímeros formadores de película que tienen grupos funcionales que son reactivos con el agente de reticulación. La resina formadora de película en las composiciones de revestimiento descritas en el presente documento puede seleccionarse de cualquiera de diversos polímeros bien conocidos en la técnica. La resina formadora de película puede seleccionarse de, por ejemplo, fluoropolímeros, poliolefinas, polímeros de poliéster, polisiloxanos, polímeros de poliéster modificado con silicona, polímeros acrílicos, polímeros de látex acrílico, polímeros de vinilo, polímeros basados en epoxi, poliuretanos, poliureas, poliimidias, poliamidas, polianhídridos, polímeros de fenol/formaldehído, polímeros de poliéter, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos.
- En general estos polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos fabricados mediante cualquier método conocido para los expertos en la técnica. Dichos polímeros pueden estar incluidos en el disolvente o ser dispersables en agua, emulsionables o de solubilidad en agua limitada. Los grupos funcionales en la resina formadora de película pueden seleccionarse de cualquiera de diversos grupos funcionales reactivos que incluyen, por ejemplo, grupos ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, alcoxi, grupos acetoacetoxi, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluyendo grupos isocianato bloqueados), grupos mercaptano y combinaciones de los mismos. Pueden usarse también mezclas apropiadas de resinas formadoras de película en la preparación de las composiciones de revestimiento descritas en el presente documento.
- La resina formadora de película puede ser dispersable en agua. Como se usa en el presente documento, una resina "dispersable en agua" es un polímero u oligómero que está solubilizado, parcialmente solubilizado y/o dispersado en cierta cantidad de agua con o sin disolventes solubles en agua adicionales. La solución puede ser sustancialmente 100 por ciento de agua. La solución puede ser 50 por ciento de agua y 50 por ciento de co-disolvente, 60 por ciento de agua y 40 por ciento de co-disolvente, 70 por ciento de agua y 30 por ciento de co-disolvente, 80 por ciento de agua y 20 por ciento de co-disolvente o 90 por ciento de agua y 10 por ciento de co-disolvente. Los co-disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, glicol éteres, ésteres de glicol éter, alcoholes, alcoholes de éter, N-metil pirrolidona, plastificantes de ftalato y/o mezclas de los mismos. En determinadas aplicaciones, puede ser deseable limitar la cantidad de co-disolvente.
- La resina formadora de película también puede ser dispersable en disolvente. Como se usa en el presente documento, una resina "dispersable en disolvente" es un polímero u oligómero que está solubilizado, parcialmente solubilizado y/o dispersado en alguna cantidad de un disolvente distinto de agua. Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, glicoles, éteres, ésteres de éter, glicol éteres, ésteres de glicol éter, alcoholes, alcoholes de éter, plastificantes de ftalato. Las cetonas incluyen isoforona, N-metil pirrolidona y/o mezclas adecuadas de los mismos. Los plastificantes de ftalato incluyen ésteres de ftalato tales como ftalato de dietilhexilo, ftalato de diisononilo, ftalato de diisododecilo, ftalato de dioctilo y ftalato de butil bencilo. Pueden usarse también mezclas apropiadas de resinas formadoras de película en la preparación de los presentes revestimientos.
- Como se ha descrito anteriormente, la resina formadora de película incluye un polímero o una mezcla de polímeros elegidos de modo que la resina formadora de película esté sustancialmente libre o esencialmente libre o

completamente libre de un compuesto absorbente de IR. Por sustancialmente libre se entiende que una composición de revestimiento no absorbe la radiación IR a un nivel que resta y/o interfiere con la reflexión de la radiación del pigmento reflectante del IR o el pigmento fluorescente al IR en la medida en que sus respectivas intensidades disminuyen a un nivel indetectable.

5 Los revestimientos pueden prepararse mediante la incorporación directa de los pigmentos o tintes fluorescentes al IR secos y/o los pigmentos reflectantes del IR secos en el revestimiento.

10 Los pigmentos o tintes fluorescentes al IR y/o los pigmentos reflectantes del IR pueden incorporarse a la composición de revestimiento mediante una o más dispersiones de pigmentos. Como se usa en el presente documento, "dispersión de pigmento" se refiere a una composición de pigmento en una resina de molienda (que puede ser igual o diferente de la resina formadora de película descrita anteriormente). La dispersión de pigmento puede, pero no necesariamente necesita, incluir un dispersante de pigmento. Las dispersiones de pigmentos que contienen partículas del pigmento están a menudo molidas en un molino de alta energía en un sistema disolvente orgánico, tal como acetato de butilo, usando una resina de molienda (tales como una resina formadora de película y/o un dispersante de pigmento).

20 La resina de molienda está a menudo presente en la dispersión del pigmento en una cantidad de al menos un 0,1 por ciento en peso, tal como al menos un 0,5 por ciento en peso o al menos un 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión. La resina de molienda está también a menudo presente en la dispersión del pigmento en una cantidad de menos de un 65 por ciento en peso o menos de un 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión. La cantidad de resina de molienda presente en la dispersión del pigmento puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores indicados.

25 La resina formadora de película puede comprender al menos el 0,05 % en peso, al menos el 0,1 % en peso, al menos el 0,5 % en peso o al menos el 1 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición. La resina formadora de película puede comprender hasta el 90 % en peso, hasta el 70 % en peso o hasta el 60 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición.

30 Los pigmentos o colorantes fluorescentes al IR pueden comprender al menos el 0,05 % en peso, al menos el 0,1 % en peso, al menos el 0,5 en peso o al menos el 1 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición. Los pigmentos o tintes fluorescentes al IR pueden comprender hasta el 50 % en peso, hasta el 40 % en peso o hasta el 30 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición.

35 Los pigmentos reflectantes del IR pueden comprender al menos el 0,05 % en peso, al menos el 0,1 % en peso, al menos el 0,5 en peso o al menos el 1 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición. Los pigmentos reflectantes del IR pueden comprender hasta el 50 % en peso, hasta el 40 % en peso o hasta el 30 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición.

40 Los pigmentos o tintes fluorescentes al IR tienen un tamaño de partícula promedio de no más de 10 micrómetros, no más de 1 micrómetro o no más de 750 nm. En particular, los pigmentos o tintes fluorescentes al IR pueden tener un tamaño de partícula promedio de 50 nm a 10 micrómetros. En particular, los pigmentos o tintes fluorescentes al IR pueden tener un tamaño de partícula promedio de 100 nm a 1 micrómetro, tal como de 500 nm a 750 nm. Una dispersión que contiene los pigmentos o tintes fluorescentes al IR está sustancialmente libre de pigmentos que tienen un tamaño de partícula promedio de más de 10 micrómetros, no más de 1 micrómetro o no más de 750 nm. Por "sustancialmente libre" se entiende que no más del 10 % en peso, tal como no más del 5 % en peso o no más del 1 % en peso, de los pigmentos o tintes fluorescentes al IR presentes en la dispersión tienen un tamaño de partícula promedio de más de 10 micrómetros, no más de 1 micrómetro o no más de 750 nm.

50 Los pigmentos reflectantes del IR tienen un tamaño de partícula promedio de no más de 10 micrómetros, no más de 1 micrómetro o no más de 750 nm. Una dispersión que contiene los pigmentos reflectantes del IR está sustancialmente libre de pigmentos que tienen un tamaño de partícula promedio de más de 10 micrómetros, no más de 1 micrómetro o no más de 750 nm.

55 Los revestimientos de la presente invención exhiben una o más respuestas de emisión fluorescente al IR que son detectables. Las respuestas emisivas fluorescentes al IR detectables resultan de la radiación de excitación de fluorescencia producida por, por ejemplo, luz solar, luces incandescentes, luces fluorescentes, luces de xenón (luces HID en automóviles), láseres, luces LED o una combinación de las mismas. Por ejemplo, las longitudes de onda de excitación en un intervalo de 250 nm a 1600 nm pueden proporcionar respuestas de emisión fluorescente al IR que pueden detectarse a partir de los revestimientos de la presente invención.

60 La presente invención se dirige además a métodos para preparar revestimientos que comprenden combinar una primera dispersión de la resina formadora de película y una segunda dispersión que comprende uno o más pigmentos o tintes fluorescentes al IR y opcionalmente uno o más pigmentos transparentes al IR. De forma alternativa, el método también puede comprender combinar en la primera y segunda combinaciones de dispersión una tercera dispersión que comprende uno o más pigmentos reflectantes del IR y/o uno o más pigmentos



transparentes al IR. De forma alternativa, el método también puede comprender combinar en la primera y segunda combinaciones de dispersión una tercera dispersión que comprende uno o más pigmentos reflectantes del IR. La combinación de dispersión final puede secarse después. Si se desea, la combinación seca puede después someterse a molienda. El secado y la molienda son como se describieron anteriormente. La combinación puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica, tales como la mezcla con un mezclador de baja cizalla o mediante agitación. Una o ambas dispersiones pueden dispensarse automáticamente desde un sistema de dispensación computarizado. Por ejemplo, a una primera dispersión de resina formadora de película puede añadirse una segunda dispersión de pigmento o una combinación de segunda dispersión o dispersiones de pigmento y una tercera dispersión o dispersiones de pigmento para lograr el color deseado. Puede determinarse la cantidad y el tipo correctos de la segunda y tercera dispersión o dispersiones de pigmentos para añadir a la dispersión de resina formadora de película, por ejemplo, mediante el uso de software informático de coincidencia de colores y/o generación de color conocido en la técnica.

La primera dispersión de la resina formadora de película puede comprender fluoropolímeros, poliolefinas, polímeros de poliéster, polisiloxanos, polímeros de poliéster modificado con silicona, polímeros acrílicos, polímeros de látex acrílico, polímeros de vinilo, polímeros basados en epoxi, poliuretanos, poliureas, poliimidias, poliamidas, polianhidridos, polímeros de fenol/formaldehído, polímeros de poliéter, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos.

La segunda dispersión que comprende un pigmento o tinte fluorescente al IR (y opcionalmente un pigmento reflectante del IR y/o pigmento transparente al IR) puede comprender la misma resina dispersable que la primera dispersión, o una resina dispersable diferente. Si se usan diferentes resinas dispersables, deben seleccionarse de tal manera que sean ambas compatibles entre sí. Tanto la primera como la segunda dispersiones pueden ser a base de agua, o ambas pueden ser a base de disolvente, o una puede ser a base de agua y una puede ser a base de disolvente. "A base de agua" significa que la dispersión incluye una resina dispersable en agua; "a base de disolvente" significa que la dispersión incluye una resina dispersable en disolvente. La dispersión a base de agua puede incluir una cantidad limitada de disolventes hidrosolubles para mejorar la aplicación y el rendimiento de formación de película.

La tercera dispersión que comprende un pigmento reflectante del IR y/o pigmento transparente al IR puede comprender la misma resina dispersable que la primera y/o segunda dispersión, o una resina dispersable diferente. Si se usan diferentes resinas dispersables, deben seleccionarse de manera que sean compatibles ambas entre sí y con la resina formadora de película. La primera, la segunda y la tercera dispersiones pueden ser a base de agua o pueden ser a base de disolvente o una o dos pueden ser a base de agua y una o dos pueden ser a base de disolvente. "A base de disolvente" significa que la dispersión incluye una resina dispersable en disolvente.

El pigmento o pigmentos o tinte o tintes fluorescentes al IR, el pigmento o pigmentos reflectantes del IR y/o el pigmento o pigmentos transparentes al IR pueden añadirse a la dispersión o dispersiones de la misma manera que los reactivos que forman un polímero en la resina formadora de película. La cantidad de colorante en la dispersión puede ser cualquier cantidad que imparta el color deseado, tal como del 0,5 al 50 por ciento en peso, basándose en el peso total de los reactivos.

Como se ha descrito anteriormente, cualquiera de las dispersiones puede ser a base de agua. De manera similar, el medio de cualquiera de las dispersiones puede ser sustancialmente 100 por ciento de agua o puede ser 50 por ciento de agua y 50 por ciento de co-disolvente, 60 por ciento de agua y 40 por ciento de co-disolvente, 70 por ciento de agua y 30 por ciento de co-disolvente, 80 por ciento de agua y 20 por ciento de co-disolvente o 90 por ciento de agua y 10 por ciento de co-disolvente, como se ha descrito anteriormente.

Puede desearse neutralizar parcial o totalmente cualquier funcionalidad ácida en la resina formadora de película. La neutralización puede ayudar en la preparación de una dispersión a base de agua. Puede usarse cualquier agente neutralizante adecuado, tales como trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, dietiletanolamina, diisopropilamina y/o hidróxido de amonio.

También puede ser deseable incluir un reticulante en una o ambas de las dispersiones. Puede usarse cualquiera de los reticuladores descritos anteriormente.

Puede ser deseable asegurar que se logre la respuesta espectral y/o el color apropiados para el revestimiento. Esto puede hacerse haciendo, por ejemplo, una extracción o pulverización de las dispersiones combinadas para ver si se obtiene la respuesta espectral y/o el color apropiados. Si no, puede añadirse más de la dispersión o dispersiones de pigmento o más de la dispersión de resina formadora de película para ajustar el color en consecuencia. La combinación ajustada puede secarse o puede probarse adicionalmente para confirmar que se logra el color deseado.

La composición de revestimiento puede incluir además un colorante. El colorante puede incluir pigmentos, colorantes, tintes, adicionales incluyendo pero no limitado a los utilizados en la industria de la pintura y/o enumerados en Dry Color Manufacturers Associate (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un

colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. El colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no limitado a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersados y/o partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm.

Puede añadirse cualquier aditivo convencional en la técnica de los revestimientos a cualquiera de las dispersiones descritas anteriormente. Esto incluye, por ejemplo, cargas, extensores, absorbentes de UV, fotoestabilizadores, plastificantes, tensioactivos, agentes humectantes, antiespumantes y similares. Al formular las dispersiones descritas anteriormente, también puede ser deseable añadir las mismas resinas dispersables adicionales o compatibles con aquellas en donde se dispersa el pigmento o el polímero de resina formadora de película para ajustar el nivel de polímero o pigmento de resina formadora de película.

La composición de revestimiento puede estar sustancialmente libre de un componente absorbente de IR. Un componente absorbente de IR es uno que absorbe radiación en la región IR (700 nm-1mm), tal como en la región NIR (700-2500 nm). La composición de revestimiento puede estar completamente libre de un componente absorbente de IR. Como se usa en el presente documento, la frase "sustancialmente libre", cuando se usa en referencia a un componente absorbente de IR, significa que el componente absorbente de IR está presente en la composición en una cantidad de no más del 0,1 por ciento en peso o no más del 0,05 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición. Como se usa en el presente documento, La frase "completamente libre", cuando se usa en referencia a un componente absorbente de IR, significa que el componente absorbente de IR no está presente en la composición en absoluto. La composición de revestimiento puede incluir un componente absorbente de IR. El componente absorbente de IR puede absorber en la región IR, pero puede no absorber en la primera longitud de onda (en donde se refleja el pigmento reflectante del IR) o en la segunda longitud de onda (en donde el pigmento o el tinte fluorescente al IR fluoresce).

La presente invención también se dirige a un sustrato revestido al menos parcialmente con un revestimiento preparado a partir de la composición de revestimiento que incluye al menos un pigmento o tinte fluorescente al IR, pigmento reflectante del IR, pigmento transparente al IR opcional y resina formadora de película a base de fluoropolímeros, poliolefinas, polímeros de poliéster, polisiloxanos, polímeros de poliéster modificado con silicona, polímeros acrílicos, polímeros de látex acrílico, polímeros de vinilo, polímeros basados en epoxi, poliuretanos, poliureas, poliimidadas, poliamidas, polianhídridos, polímeros de fenol/formaldehído, polímeros de poliéter, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos. En ejemplos no limitantes, la composición de revestimiento puede aplicarse al sustrato como una capa superior, una capa base o una capa inferior. Debe entenderse que el uso de revestimientos que contienen pigmentos IR fluorescentes y reflectantes del IR puede requerir que cualquier revestimiento adicional aplicado sobre la parte superior de los revestimientos que contengan pigmentos IR fluorescentes y reflectantes del IR se absorba muy débilmente en el IR, no absorba en el IR y/o si los revestimientos son de color, que contengan pigmentos transparentes al IR.

Las composiciones de revestimiento descritas anteriormente también son adecuadas para su uso en, por ejemplo, sistemas de revestimiento de materiales de composite multicomponente, por ejemplo, como un revestimiento de imprimación o como una composición de revestimiento de una base pigmentada en un sistema de color más transparente o como una capa superior monorevestimiento. Las composiciones de revestimiento anteriores se usan para formar un revestimiento superior en un sistema de revestimiento de composite multicomponente que comprende además una capa de revestimiento reflectante del IR depositada por debajo de al menos una parte del revestimiento superior. Como se apreciará, pueden estar presentes otras capas de revestimiento como se describió previamente, tales como, por ejemplo, una capa de revestimiento transparente incolora que puede depositarse sobre al menos una parte del revestimiento superior. Además, pueden depositarse una o más capas de revestimiento entre el revestimiento superior y la capa de revestimiento reflectante del IR por debajo del revestimiento superior, opcionalmente estas capas de revestimiento no absorben en el IR. Por otra parte, pueden depositarse una o más capas de revestimiento entre el sustrato y la capa de revestimiento reflectante del IR depositada por debajo de al menos una porción del revestimiento superior, tales como, por ejemplo, diversas capas de imprimación resistentes a la corrosión, incluyendo, sin limitación, capas de imprimación electrodepositadas como se conoce en la técnica.

Un revestimiento multicapa puede incluir una primera capa de revestimiento que incluye una composición de revestimiento reflectante del IR curada. Una segunda capa de revestimiento puede superponerse a al menos a una porción de la primera capa de revestimiento y la segunda capa de revestimiento puede ser la composición de revestimiento que incluye la resina formadora de película, el pigmento reflectante del IR y el pigmento o tinte fluorescente al IR. La primera capa de revestimiento, siendo un revestimiento reflectante del IR, puede reflejar la fluorescencia exhibida por el pigmento fluorescente al IR o el tinte de la segunda capa de revestimiento lejos del sustrato revestido.

El sustrato sobre el cual pueden depositarse los revestimientos (por ejemplo, la composición de revestimiento curada o el revestimiento multicapa) descritos anteriormente puede tomar numerosas formas y producirse a partir de

diversos materiales. El sustrato puede ser al menos una parte de un objeto en el entorno de un vehículo. Tales objetos pueden incluir otro vehículo, una vía, barreras viales, señalización u otro objeto que pueda estar en los alrededores del vehículo. El sustrato puede tomar la forma de (i) un componente automóvil, tales como un panel metálico interior o exterior, zonas de asiento de cuero o de tejido, componentes plásticos, tales como cuadros de mando o volantes y/u otras superficies interiores del vehículo; (ii) un componente aeroespacial, tales como un panel exterior de la aeronave (que puede ser de metal, tales como aluminio o una aleación de aluminio, o producido a partir de un material compuesto polimérico, por ejemplo), cuero, zonas asientos de plástico o de tejido y paneles interiores, incluyendo paneles de control y similares; (iii) un componente de construcción, tales como paneles exteriores y materiales de techado; y (iv) componentes industriales, entre otros.

Los materiales de sustrato adecuados incluyen materiales que contienen celulosa, incluyendo papel, cartón, cartulina, contrachapado y tableros de fibras prensadas, madera maciza, madera blanda, chapa de madera, tablero de partículas, tablero aglomerado, tableros de fibra orientada y paneles de fibra. Dichos materiales pueden fabricarse completamente de madera, tales como pino, roble, arce, caoba, cerezo y similares. Los materiales pueden comprender madera en combinación con otro material, tales como un material resinoso, es decir, composites de madera/resina, tales como composites fenólicos, composites de fibras de madera y polímeros termoplásticos y composites de madera reforzados con cemento, fibras o revestimientos de plástico. Los materiales de sustratos metálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, hojas delgadas de metal, láminas, o piezas de trabajo construidas de acero laminado en frío, acero inoxidable y acero con tratamiento superficial con cualquiera de un metal de cinc, compuestos de cinc y aleaciones de cinc (incluyendo el acero electrolgalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero GALVANNEAL y acero chapado con aleación de cinc), cobre, magnesio y aleaciones de los mismos, aleaciones de aluminio, aleaciones de cinc-aluminio tales como Galfan™, Galvalume™, pueden usarse también sustratos de acero chapado en aluminio y acero chapado en aleaciones de aluminio. Los sustratos de acero (tañes como el acero laminado en frío o cualquiera de los sustratos de acero enumerados anteriormente) revestidos con un revestimiento orgánico soldable, rico en cinc o rico en fósforo de hierro también son adecuados. Dichas composiciones de revestimiento soldables se desvelan en, por ejemplo, las Pat. de EE.UU. N.º 4.157.924 y 4.186.036. El acero laminado en frío también es adecuado cuando se pretrata con, por ejemplo, una solución seleccionada del grupo que consiste en una solución de un fosfato metálico, una solución acuosa que contiene al menos un metal del Grupo IIIB o IVB, una solución de organofosfato, una solución de organofosfonato y combinaciones de los mismos. También, los sustratos metálicos adecuados incluyen plata, oro y aleaciones de los mismos.

Algunos ejemplos no limitantes de sustratos de silicio adecuados son vidrio, porcelana y materiales cerámicos.

Algunos ejemplos no limitantes de sustratos poliméricos adecuados son poliestireno, poliamidas, poliésteres, polietileno, polipropileno, resinas de melamina, poliacrilatos, poliacrilonitrilo, poliuretanos, policarbonatos, cloruro de polivinilo, alcoholes de polivinilo, acetatos de polivinilo, polivinilpirrolidonas y los copolímeros y copolímeros en bloque correspondientes, polímeros biodegradables y polímeros naturales tales como la gelatina.

Algunos ejemplos no limitantes de sustratos textiles adecuados son fibras, hilos, hebras, tejidos tricotados, tejidos tejidos, tejidos no tejidos y prendas de vestir compuestas por poliéster, poliéster modificado, tejidos de combinación de poliéster, nailon, algodón, tejidos de combinación de algodón, yute, lino, cáñamo y rami, viscosa, lana, seda, poliamida, tejidos de combinación de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, polipropileno, cloruro de polivinilo, microfibras de poliéster y tejido de fibra de vidrio.

Algunos ejemplos no limitantes de sustratos de cuero adecuados son cuero de grano (por ejemplo, napa de oveja, cabra o vaca y cuero de caja de ternera o vaca), cuero de gamuza (por ejemplo, terciopelo de oveja, cabra o ternera y cuero de caza), terciopelo partido (por ejemplo, de piel de vaca o ternero), piel de ante y nobuk; además también pieles y pelajes lanudos (por ejemplo, cuero de gamuza que lleva pelaje). El cuero puede haber sido curtido mediante cualquier método de curtido convencional, en particular, curtido vegetal, mineral, sintético o combinado (por ejemplo, curtido al cromo, curtido al circonilo, curtido al aluminio o semicurtido al cromo). Si se desea, el cuero también puede volver a curtirse; para volver a curtir puede usarse cualquier agente de curtido convencionalmente empleado para volver a curtir, por ejemplo, agentes de curtido minerales, vegetales o sintéticos, por ejemplo, cromo, derivados de circonilo o aluminio, extractos de quebracho, castaño o mimosa, sintanos aromáticos, poliuretanos, (co) polímeros de compuestos de ácido (met)acrílico o melamina, dicianodiamida y/o resinas de urea/formaldehído.

Los ejemplos no limitantes de sustratos compresibles adecuados incluyen sustratos de espumas, vejigas poliméricas cargadas con líquido, vejigas poliméricas cargadas de aire y/o gas y/o vejigas poliméricas cargadas con plasma. Como se usa en el presente documento la frase "sustrato de espuma" significa un material polimérico o natural que comprende una espuma de celda abierta y/o una espuma de celda cerrada. Como se usa en el presente documento, la frase "espuma de celda abierta" significa que la espuma comprende una pluralidad de cámaras de aire interconectadas. Como se usa en el presente documento, el término "espuma de celda cerrada" significa que la espuma comprende una serie de poros cerrados discretos. Algunos ejemplos no limitantes de sustratos de espuma incluyen espumas de poliestireno, espumas de polimetacrilimida, espumas de cloruro de polivinilo, espumas de poliuretano, espumas de polipropileno, espumas de polietileno y espumas poliolefinicas. Algunos ejemplos no limitantes de espumas poliolefinicas incluyen espumas de polipropileno, espumas de polietileno y/o espuma de

acetato de etilen vinilo (EVA), la espuma EVA puede incluir láminas o placas planas o formas de EVA moldeadas, tales como medias suelas para zapatos. Diferentes tipos de espuma EVA pueden tener diferentes tipos de porosidad superficial. Las EVA moldeadas pueden comprender una superficie densa o "piel", mientras que las láminas o placas planas pueden presentar una superficie porosa.

5 Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden formularse y aplicarse usando diversas técnicas conocidas en la técnica. Las composiciones de revestimiento a partir de las cuales se deposita cada uno de los revestimientos descritos anteriormente pueden aplicarse a un sustrato mediante cualquiera de diversos métodos incluyendo pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, cepillado, fluidez, impresión, pulverización, laminado, serigrafía, pintura o inmersión, entre otros métodos.

15 Tras la aplicación de una composición de revestimiento al sustrato, se permite coalescer para formar una película sustancialmente continua sobre el sustrato. Como se usa en el presente documento, "coalescencia" se refiere al proceso por el cual los disolventes se retiran antes del curado. Durante el curado, el polímero puede reticularse con un reticulante a temperaturas que varían desde temperaturas ambiente hasta altas temperaturas. "Temperaturas ambiente", para los fines de la presente invención, incluyen temperaturas de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 40 °C. El espesor de la película puede ser de 10 nm a 3000 micrómetros, tal como 50 nm a 1000 micrómetros, tal como 250 nm a 500 micrómetros, tal como 0,25 a 150 micrómetros o 2,5 a 50 micrómetros de espesor. Un método para formar una película de revestimiento incluye aplicar una composición de revestimiento a la superficie de un sustrato o artículo a revestir, haciendo coalescer la composición de revestimiento para formar una película sustancialmente continua y a después curar el revestimiento obtenido de esta manera. El curado de estos revestimientos puede comprender un tratamiento ultrarrápido a temperatura ambiente o elevada seguido de un horneado térmico. El curado puede producirse a temperatura ambiente de 20 °C a 250 °C, por ejemplo.

25 Cualquiera de los revestimientos descritos en el presente documento puede incluir materiales adicionales. Algunos ejemplos no limitantes de materiales adicionales que pueden usarse con las composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen plastificantes, partículas resistentes a la abrasión, partículas resistentes a la corrosión, aditivos inhibidores de la corrosión, cargas incluyendo, pero no limitado a, arcillas, minerales inorgánicos, antioxidantes, estabilizadores de la luz de amina impedida, absorbentes y estabilizadores de la luz UV, tensioactivos, agentes de control de flujo y superficie, agentes tixotrópicos, co-disolventes orgánicos, diluyentes reactivos, catalizadores, inhibidores de la reacción y otros adyuvantes habituales.

35 Un método para detectar un artículo puede incluir exponer una superficie de un artículo a radiación excitante de fluorescencia, estando la superficie recubierta al menos parcialmente con una composición de revestimiento que comprende: (i) una resina formadora de película, (ii) un pigmento reflectante del IR y (iii) un pigmento o un tinte fluorescente al IR diferente del pigmento reflectante del IR. El método también incluye la detección de fluorescencia emitida por la superficie revestida en el espectro IR. El artículo puede ser cualquiera de los sustratos descritos anteriormente, tales como una porción de un objeto en el entorno de un vehículo. La composición de revestimiento puede ser cualquiera de las composiciones de revestimiento previamente descritas o el revestimiento multicapa previamente descrito puede revestir el artículo.

45 A modo de ejemplo, el método descrito anteriormente puede usarse para detectar un artículo, tales como un vehículo (por ejemplo, un automóvil). Un primer vehículo puede incluir un sensor, tales como los sensores descritos anteriormente en el presente documento, teniendo una sensibilidad en la región IR del espectro electromagnético. Un segundo vehículo (u otro objeto en los alrededores del primer vehículo) puede estar revestido al menos parcialmente con una composición de revestimiento previamente descrita (que incluye una resina formadora de película, un pigmento reflectante del IR y un pigmento o un tinte fluorescente al IR diferente del pigmento reflectante del IR. El sensor en el primer vehículo puede detectar la fluorescencia emitida por el pigmento fluorescente al IR en la composición de revestimiento en el segundo vehículo después de que el pigmento fluorescente al IR se excite por la radiación excitante de fluorescencia. La radiación excitante de fluorescencia puede incluir la radiación producida a partir de faros u otra fuente en el primer vehículo y esta radiación excitante de fluorescencia excita el pigmento o tinte fluorescente al IR en la composición de revestimiento en el segundo vehículo, provocando que el pigmento fluorescente al IR o tinte fluoreszca. El sensor en el primer vehículo puede detectar esta fluorescencia. Esta información detectada por el sensor del primer vehículo puede usarse para alertar a los controles del primer vehículo de la proximidad del segundo vehículo, permitiendo que el primer vehículo tome el curso de acción apropiado, tales como frenar, acelerar, desviarse o maniobrar de otra manera sin intervención humana.

60 La composición de revestimiento que incluye el pigmento reflectante del IR y el pigmento o tinte fluorescente al IR puede funcionar como un marcador detectable tales como un dispositivo de autenticación, de tal manera que el pigmento o el tinte fluorescente al IR fluoreszca cuando se excita por radiación excitante de fluorescencia que golpea la composición de revestimiento. Las otras capas de revestimiento pueden ser transparentes a la longitud de onda de emisión y la radiación IR, por lo tanto, "brilla a través" de las otras capas de revestimiento. De esta manera, puede detectarse una respuesta espectral predeterminada a la radiación iluminante de los efectos combinados de la reflexión IR y la fluorescencia IR. La presencia de la respuesta espectral predeterminada puede ser indicativa de la presencia de la composición de revestimiento de la presente invención, autenticando de ese modo un sustrato revestido con el mismo.

Los revestimientos de la presente solicitud pueden usarse en cualquier diseño de revestimiento para cualquier aplicación de automoción, aeroespacial, industrial y de envasado. En particular, los revestimientos pueden usarse en vehículos, marcas viales, elementos de seguridad que pueden colocarse en productos, envasado, documentos y artículos de fabricación.

Los siguientes ejemplos se presentan para demostrar los principios generales de la invención. La invención no debe considerarse limitada a los ejemplos específicos presentados. Todas las partes y los porcentajes en los ejemplos son en peso a menos que se indique de otra manera.

### Ejemplo 1

Síntesis de pigmentos rojos a través de síntesis y análisis de combustión

Unas muestras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4 g, 16 g y 200 g) dopado con 1 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o 3 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se sintetizaron a través de un método de síntesis de combustión. Se llevaron a cabo pruebas analíticas en dos muestras de pigmentos rojo oscuro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con 1 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con 3 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La fluorescencia de rayos X (semicuantitativa) indicó que las composiciones elementales de los pigmentos estaban cerca de sus valores esperados. Los patrones de difracción de rayos-X XRD de las dos muestras mostraron la presencia de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que es la fase deseada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para la fluorescencia NIR. Además, los picos estrechos en los patrones de XRD sugirieron la presencia de partículas cristalinas grandes (Figura 1). Se empleó microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar el tamaño de partícula y la morfología de las muestras de pigmento preparadas por síntesis de combustión (Figura 2, micrografía B). Las micrografías indicaron la presencia de partículas grandes (Figura 2, micrografía A). Durante la síntesis de combustión de los pigmentos rojo oscuro, se formó y eliminó un subproducto verde ( $\gamma$ -alúmina). Además, los pigmentos obtenidos del procedimiento de síntesis de combustión eran de color rosa. Estos pigmentos se vuelven más rojos a medida que aumenta el tamaño de partícula. Las mediciones de reflectancia espectral de alta resolución mostraron un doblete de absorción agudo a longitudes de onda de fluorescencia de 692,7 y 694,0 nm.

### Ejemplo 2

Métodos de ensayo

Se colocaron tres paneles de calibración (cuyos valores de reflectancia espectral se midieron usando un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 900 UV-Vis-NIR) sobre un soporte junto con una muestra experimental. Las temperaturas de la superficie se midieron con un termómetro IR y se representaron frente al tiempo. La absorción solar eficaz para la muestra experimental se interpoló a partir de los valores de absorción solar para las muestras calibradas. La reflectancia solar eficaz (ESR) se calculó usando la fórmula:  $\text{ESR} = 1 - \text{absorbancia solar eficaz } (a)$ .

La Figura 3 muestra un gráfico del aumento de temperatura cuando todas las muestras de patrón de referencia se usan al mismo tiempo. Estas medidas se tomaron en un día claro de verano, cerca del mediodía. Muestran que la temperatura iluminada por el sol, en función de la absorbancia solar medida por espectrómetro  $a$ , es ligeramente no lineal. Esto muestra que la función básica de temperatura frente a absorbancia  $a$  tiene curvatura negativa.

La medición de la fluorescencia de los pigmentos y revestimientos pigmentados se realizó usando un espectrofluorómetro NIR, que estaba equipado con un detector InGaAs (capaz de realizar mediciones de 500 a 1700 nm). Se llevaron a cabo varias mediciones con pigmentos  $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$  y azul egipcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ). La Figura 4 muestra los espectros de fluorescencia para el 3 % en peso de pigmentos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  excitados a 500 nm y la Figura 5 muestra los espectros de fluorescencia para pigmentos azul egipcio excitados a 600 nm.

Las Figuras 6A y 6B son gráficos que muestran los espectros de fluorescencia de revestimientos sobre sustrato blanco pigmentado con 500 g/m<sup>2</sup> del 0 al 4 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El 0 % de pigmento nominal contiene trazas de Cr. Los espectros se obtuvieron con un espectrofluorómetro basado en una esfera espectral de integración de 150 mm y un monocromador en miniatura con un detector de matriz de silicio. Un monocromador de Ocean Optics (Dunedin, FL) fue reacondicionado con una nueva rejilla de difracción, una ranura más estrecha y un nuevo detector de matriz de silicio.

### Ejemplo 3

Revestimientos que incluyen pigmento rojo

Unos revestimientos basados en PVDF que incluyen 500 g/m<sup>2</sup> de pigmentos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se sintetizaron mediante el proceso de combustión descrito anteriormente (tamaño de partícula de varios micrómetros). Estos revestimientos tenían una reflectancia de 0,31 a 550 nm. Los revestimientos más delgados con 100 g/m<sup>2</sup> de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sintetizados a través del proceso de combustión descrito anteriormente tenían una reflectancia de 0,38 a 550 nm.

De manera adicional, Se prepararon pigmentos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con 1,5 % en peso y 4,5 % en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con un tamaño de partícula promedio de 650 nm. También se prepararon pigmentos azul egipcio con un tamaño de partícula promedio de 650 nm. Estos pigmentos se incluyeron en un revestimiento basado en una resina formadora de película PVDF. Se realizaron mediciones eficaces de reflectancia solar (ESR) en los revestimientos hechos con estos pigmentos y se muestran en la Tabla 1. Los sustratos utilizados para la evaluación de los revestimientos eran sustratos de aluminio revestidos con una imprimación de cromo amarillo.

Tabla 1: Mediciones de ESR para muestras

Pigmento incluido en el revestimiento	ESR	Espectrómetro (masa de aire 1, espectro global)	Espectrómetro (550 nm)
pigmento $\text{Al}_2\text{O}_3$ dopado (1 % de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	0,576	0,580	0,57
pigmento $\text{Al}_2\text{O}_3$ dopado (4,5 % de $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )	0,542	0,554	0,46
Azul egipcio	0,470	0,466	0,50

#### Ejemplo 4

Espectros NIR de revestimientos que incluyen pigmentos azul, morado, amarillo, naranja y rojo

Los pigmentos de silicato de cobre alcalinotérreos, incluyendo el azul egipcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ), morado Han ( $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ),  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ , así como  $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$  y  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$  con litio y lantano como co-dopantes, se evaluaron para las propiedades fluorescentes NIR. El azul egipcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) emite de 900 a 1000 nm. El azul egipcio se incorporó a una formulación de revestimiento a base de una resina formadora de película PVDF a 0,14 y 0,4 proporciones de pigmento a aglutinante (P:B). La Figura 7 muestra los espectros de fluorescencia de (a) un pigmento azul egipcio (línea continua en negrita), (b) un revestimiento de 0,14 P:B de azul egipcio sobre sustrato de aluminio imprimado con cromo (línea continua clara) y (c) un revestimiento de 0,4 P:B de azul egipcio sobre sustrato de aluminio imprimado con cromo (línea discontinua en negrita). La longitud de onda de excitación para todas las muestras fue de 600 nm. La Figura 8 muestra los espectros de emisión de revestimientos azul egipcio y morado Han ( $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ) basados en una pintura acrílica sobre un sustrato blanco.

Azul Han ( $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) y el metal alcalinotérreo ( $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) con litio y lantano como co-dopantes mostraron propiedades fluorescentes NIR. De manera adicional, se prepararon pigmentos de cadmio, reactivos  $\text{CdSe}$  y  $\text{CdTe}$ , una "circonia" roja (un pigmento de cadmio rojo revestido con un vidrio de silicato de circonio), índigo, azul verditer, azul cobre, azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), azul Ploss ( $(\text{CuCa})(\text{CH}_3\text{CO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y azul smalt ( $\text{CoO} \cdot \text{K} \cdot \text{Si}$ ). Estos pigmentos no mostraron fluorescencia NIR durante la prueba, descartando fluorescencia fuerte pero no fluorescencia débil. En particular, los pigmentos de cadmio (aleaciones de  $\text{CdS}$  y  $\text{CdSe}$  con colores que van del amarillo, a naranja, a rojo y negro) son semiconductores de separación directa que producen fluorescencia (M. Thoury, et al. Appl. Spectroscopy 65, 939-951 (2011)) y las nanopartículas de  $\text{CdSe}$  han exhibido eficiencias cuánticas tan altas como 0,8 (P. Reiss, et al., Nano Letters 2, 781-784 (2002)).

#### Ejemplo 5

Mediciones de reflectancia de pigmentos no fluorescentes

La Figura 9 muestra un gráfico de la reflectancia de cinco pigmentos de cadmio, disponible en el mercado como pinturas para artistas, de fórmula  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  con  $x = 0$  para amarillo a  $x$  casi igual a 1 para rojo oscuro. Como indica la Figura 9, a medida que  $x$  aumenta, el borde de absorción se desplaza a una longitud de onda más larga. La Figura 10 muestra un gráfico de la reflectancia de tres pigmentos de cadmio (rojo oscuro, rojo medio y rojo claro) y un pigmento rojo de circonia, disponible comercialmente de Kremer Pigment Inc. (Nueva York, NY). Estas mediciones de reflectancia indican que, incluso sin fluorescencia, los pigmentos de cadmio son "fríos" (reflectantes del IR), con una transición aguda de absorción a reflexión en sus bordes de banda semiconductores, mostrada en la Figura 9 y la Figura 10.

La reflectancia solar se probó de acuerdo con la prueba de reflectancia solar (SR) horizontal global (AM1GH) de masa de aire 1 usando un espectro de reflectancia solar patrón que corresponde a un día despejado con el sol sobre la cabeza (R. Levinson, H. Akbari y P. Berdahl, "Measuring solar reflectance - part I: defining a metric that accurately predicts solar heat gain", Solar Energy 84, 1717-1744 (2010)).

La Figura 11 muestra un gráfico de la reflectancia espectral del azul smalt ( $\text{CoO} \cdot \text{K} \cdot \text{Si}$ ), un vidrio de silicato de potasio y cobalto, en comparación con la reflectancia espectral del azul egipcio ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ). La Figura 11 muestra una transición muy brusca de absorción a reflexión justo a 700 nm. La medición de reflectancia con respecto al azul

egipcio sobre un sustrato blanco muestra cierta absorción en el intervalo de 700 a 1100 nm.

Se midieron los pigmentos amarillo, naranja y rojo de cadmio para su fluorescencia y todos demostraron cierto nivel de fluorescencia NIR. Las nanopartículas de CdSe mostraron algún comportamiento de fluorescencia, más notablemente a aproximadamente 850 - 1300 nm para dos pigmentos de cadmio que tienen un color rojo intenso.

**Ejemplo 6**

Caracterización física de pigmentos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados con Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dos muestras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes tamaños de partículas y niveles de cromo (1,5 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el otro fue 4,5 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fueron probados analíticamente (microscopía, tamaño de partícula y composición elemental). Los dos pigmentos contenían diferentes niveles de cromo como lo evidencian los datos elementales (fluorescencia de rayos X). Los dos pigmentos fueron evaluados por su comportamiento de fluorescencia NIR, lo que indicó que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con un 1,5 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró una fluorescencia más intensa que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con un 4,5 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figura 2 muestra micrografías electrónicas de barrido del pigmento Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con un 1 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Micrografía A) y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con un 3 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Micrografía B). El tamaño de partícula para el pigmento Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con un 3 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue mucho más pequeño (650 nm) que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con un 1 % de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (varios micrómetros).

**Ejemplo 7**

Datos de espectroscopía para pigmentos de silicato de cobre alcalinotérreo en diferentes tipos de revestimientos

La Tabla 2 enumera los pigmentos de silicato de cobre alcalinotérreo que se analizaron para fluorescencia NIR.

Tabla 2: Pigmentos de silicato de cobre alcalinotérreo

Fórmula química	Nombre común
BaCuSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Morado Han
CaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Azul egipcio
SrCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	---
BaCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Azul Han
Sr(La,Li)CuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	---
Ba(La,Li)CuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	---

La figura 12 muestra los espectros de fluorescencia NIR de varios pigmentos de silicato de cobre alcalinotérreo (longitud de onda de excitación de 600 nm). Rubí (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con un 1,5 % en peso de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se incluyó para comparación (longitud de onda de excitación de 550 nm). Los espectros de fluorescencia NIR de Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> y Sr(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> se midieron para tamaños de partícula pequeños y grandes.

Se evaluaron cuatro revestimientos basados en dos pigmentos Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas pequeñas) y SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas grandes) en dos resinas formadoras de película (una que contiene PVDF y la otra de base acrílica). La Tabla 3 muestra la reflectancia solar (AM1GH y ESR), el beneficio de la fluorescencia, la reflectancia y el sustrato de estos cuatro revestimientos en una resina formadora de película que contiene PVDF sobre un sustrato amarillo y un sustrato blanco. El beneficio de la fluorescencia es la diferencia entre la reflectancia solar AM1GH y ESR, indicando la contribución de la fluorescencia a la reflectancia solar. La Tabla 4 muestra la reflectancia solar (AM1GH y ESR), el beneficio de la fluorescencia, reflectancia y sustrato de estos cuatro revestimientos en una resina acrílica que forma una película sobre un sustrato blanco.

Tabla 3: Datos de espectroscopía para Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas pequeñas) y SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas grandes) en una resina formadora de película que contiene PVDF

Pigmento en revestimiento PVDF	Reflectancia solar (AM1GH) <sup>1</sup>	Reflectancia solar (ESR) <sup>2</sup>	Beneficio de fluorescencia	Reflectancia (550 nm) <sup>3</sup>	Sustrato
Ba(La,Li)CuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (partículas pequeñas)	0,442	0,447	0,005	0,365	Amarillo <sup>4</sup>
Ba(La,Li)CuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (partículas pequeñas)	0,573	0,621	0,048	0,485	Blanco <sup>5</sup>
SrCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (partículas grandes)	0,434	0,446	0,012	0,349	Amarillo <sup>4</sup>
SrCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (partículas grandes)	0,605	0,649	0,044	0,510	Blanco <sup>5</sup>

<sup>1</sup> AM1GH se refiere al espectro solar usado para tabular la reflectancia solar a partir de los datos del espectrómetro.  
<sup>2</sup> La ESR (reflectancia solar efectiva) se obtiene a partir de mediciones de temperatura bajo la luz solar.  
<sup>3</sup> La reflectancia a 550 nm es una medida del brillo visual.  
<sup>4</sup> Imprimación de cromo amarillo sobre sustrato de aluminio. La apariencia es verde con un revestimiento superior azul.  
<sup>5</sup> Imprimación blanca sobre sustrato de aluminio imprimado con cromo amarillo.

Tabla 4: Datos de espectroscopía para Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas pequeñas) y SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas grandes) en una resina acrílica formadora de película que contiene

5

Pigmento basado en revestimiento acrílico	Reflectancia solar (AM1GH) <sup>1</sup>	Reflectancia solar (ESR) <sup>2</sup>	Beneficio de fluorescencia	Reflectancia (550 nm) <sup>3</sup>	Sustrato	Cantidad de pigmento (g/m <sup>2</sup> ) <sup>4</sup>
Ba(La,Li)CuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (partículas pequeñas)	0,361	0,436	0,075	0,192	Blanco brillante	160
SrCuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (partículas grandes)	0,405	0,498	0,093	0,173	Blanco brillante	100

<sup>1</sup> AM1GH se refiere al espectro solar usado para tabular la reflectancia solar a partir de los datos del espectrómetro.  
<sup>2</sup> La ESR (reflectancia solar efectiva) se obtiene a partir de mediciones de temperatura bajo la luz solar.  
<sup>3</sup> La reflectancia a 550 nm es una medida del brillo visual.  
<sup>4</sup> Cantidad de pigmento por unidad de área

La Figura 13 muestra los gráficos de reflectancia espectral para revestimientos de tipo PVDF que contienen Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas pequeñas) y SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas grandes) sobre sustratos blancos y amarillos. La Figura 14 muestra los gráficos de reflectancia espectral para revestimientos basados en acrílico que contienen Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas pequeñas) y SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas grandes) sobre sustratos blancos. La Figura 15 muestra la reflectancia de la imprimación amarilla y los sustratos revestidos de blanco usados en los revestimientos de las Figuras 13 y 14.

10

La Figura 16A muestra la fluorescencia de varias muestras incluyendo SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (tamaño de partícula grande) en comparación con el azul egipcio. Las dos curvas superiores (SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (Grande) (100 g/m<sup>2</sup>) sobre blanco y SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (Grande) (50 g/m<sup>2</sup>) sobre blanco) muestran que una mayor cantidad de pigmento produce más fluorescencia. La Figura 16B muestra la fluorescencia para muestras que incluyen Ba(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (pequeña). La Figura 16C muestra los datos de reflectancia que corresponden a las Figuras 16A y 16B. La Figura 16D muestra la fluorescencia de un compuesto de estroncio dopado con cantidades iguales de La y Li, en comparación con un material sin dopar. La Figura 16E muestra los datos de reflectancia correspondientes a la Figura 16D. La Figura 16F muestra los datos de fluorescencia de una muestra de BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> que está contaminada con CuO. La Figura 16G muestra los datos de reflectancia correspondientes al gráfico de fluorescencia de la figura 16F. Los espectros en la región visible muestran que antes del lavado, el color es gris y después del lavado el color es azul. La Figura 16H muestra la fluorescencia de algunas muestras de azul egipcio. 161 muestra los datos de reflectancia correspondientes a la Figura 16H.

15

20

25

### Ejemplo 8



## Relaciones de pigmento a resina formadora de película y espesor de película

- Se evaluó el efecto del nivel de carga de pigmento y el efecto del grosor de la película (en una proporción de pigmento dado a ligante (P:B)) sobre la intensidad de fluorescencia. Una escalera de pigmento a aglutinante que varía de 0,2 P:B a 0,8 P:B y escaleras de espesor de película para cada relación P:B que varía de una a tres capas se revistieron sobre un sustrato de aluminio revestido con una imprimación de cromo amarillo y una imprimación blanca. Un pigmento de  $Al_2O_3$  dopado con un 3 % de  $Cr_2O_3$  (partículas pequeñas de 650 nm) se incorporó en un sistema de revestimiento basado en PVDF durante la fase de dispersión de la fabricación de pintura. El color de los revestimientos era rosa. Los revestimientos de prueba se prepararon sobre sustratos imprimados con cromo amarillo. La Figura 17 muestra nueve espectros de fluorescencia correspondientes a revestimientos con tres relaciones P:B (0,2, 0,4 y 0,8) y tres espesores de película (1 revestimiento, 2 revestimientos, 3 revestimientos) para cada revestimiento. La intensidad de la fluorescencia aumenta al aumentar la relación P:B y el espesor de la película.
- Estos revestimientos y revestimientos adicionales (revestimientos de  $Al_2O_3$  dopado con un 3 % de  $Cr_2O_3$  sobre imprimación amarilla, azul egipcio, azul Han y morado Han) también se evaluaron para las mediciones de ESR en el sol. ESR también puede expresarse en términos de la absorbancia solar eficaz,  $a$ , de acuerdo con la siguiente ecuación  $a = 1 - ESR$ . La Figura 18 muestra las mediciones de temperatura para 18 muestras (pigmento  $Al_2O_3$  dopado con un 1,5 %  $Cr_2O_3$  con relaciones P:B de 0,2, 0,4 y 0,8 y espesor de película de 1, 2 y 3 revestimientos, revestimientos de  $Al_2O_3$  dopados con un 1,5 % de  $Cr_2O_3$  sobre imprimación amarilla, pigmento azul egipcio con relaciones P:B de 0,4 y 0,8; pigmento azul Han con relaciones P:B de 0,4 y 0,8; pigmento morado Han con relaciones P:B de 0,4 y 0,8) y también para 4 patrones de escala de grises. Los valores resultantes se representan gráficamente frente a los valores  $a$  de las mediciones de reflectancia espectral del espectrómetro. Se proporcionan líneas lineales de ajuste de mínimos cuadrados para las muestras de calibración (línea en negrita) y para las muestras analizadas. Las dos líneas son paralelas, pero se desplazan unas de otras en aproximadamente 0,5 °C. La Figura 18 muestra las diferencias de temperatura por encima de la temperatura ambiente para estas 18 muestras y los 4 patrones calibrados. Los valores de ESR se obtienen utilizando las temperaturas de la muestra para determinar la absorbancia solar que las muestras de calibración requerirían para alcanzar la misma temperatura. Del grupo de muestras más frías, la diferencia de temperatura es de aproximadamente 2,5 °C, que puede deberse a los valores  $a$  de las muestras y/o debido a la fluorescencia. Se estima que aproximadamente 0,8 °C se debe a los valores  $a$  y 1,7 °C se debe a la fluorescencia. Usando la pendiente de la curva, una contribución de aproximadamente 0,04 a la  $a$  (y ESR) proviene de la fluorescencia.

Para asignar valores de ESR basados en la temperatura a las muestras (Tabla 5), se usaron la línea de calibración en negrita y las temperaturas observadas. En mediciones anteriores de absorbancia efectiva  $a$ , se midieron valores del orden de 0,2. Después, se logró una precisión de 0,01 - 0,02, aproximadamente del 5 al 10 % del valor. En las mediciones actuales con valores mayores de  $a$ , pueden estar presentes errores tan grandes como aproximadamente 0,04.

Los datos en la Figura 18 se agrupan en tres grupos. El grupo de temperatura más baja está asociado a los revestimientos pigmentados de rubí sobre una imprimación blanca. Las tres muestras cercanas al aumento de temperatura de 23 °C se pigmentaron en rubí sobre una imprimación amarilla, y el grupo más cálido contenía los revestimientos con pigmentos de silicato de cobre (azul egipcio, azul Han y morado Han) sobre una imprimación amarilla. Dentro del grupo de temperatura más baja, existe una correlación de temperatura con intensidad de fluorescencia. Por ejemplo, los dos puntos de datos más bajos a 16,5 °C y 16,6 °C exhibieron fluorescencia brillante (Tabla 5).

Tabla 5: Datos de reflectancia solar (SR) y de reflectancia solar eficaz (ESR) para revestimientos basados en PVDF pigmentos fluorescentes NIR (reflectancia a 550 nm, medida con filtro para excluir fluorescencia)

Pigmento	Relación P:B	Espesor de la película [mm (mil)]	SR del espectrómetro (corregido para omitir la fluorescencia de rubí)	ESR de temp. medi.	Elevación de temp. al sol, relativo a la temperatura del aire. (K)	Brillo de fluorescencia, altura máxima	Brillo visual
rubí	0,2	0,024 (0,94)	0,682	0,648	18,8	11	0,703
rubí	0,2	0,069 (2,71)	0,679	0,672	17,8	22	0,658
rubí	0,2	0,077 (3,05)	0,67	0,665	18,1	27	0,624
rubí	0,4	0,022 (0,87)	0,686	0,672	17,8	20	0,664
rubí	0,4	0,067 (2,65)	0,691	0,702	16,6	37	0,603

50

(continuación)

Pigmento	Relación P:B	Espesor de la película [mm (mil)]	SR del espectrómetro (corregido para omitir la fluorescencia de rubí)	ESR de temp. medi.	Elevación de temp. al sol, relativo a la temperatura del aire. (K)	Brillo de fluorescencia, altura máxima	Brillo visual
rubí	0,4	0,076 (3,03)	0,679	0,665	18,1	36	0,583
rubí	0,8	0,020 (0,78)	0,691	0,658	18,4	27	0,636
rubí	0,8	0,045 (1,76)	0,703	0,685	17,3	41	0,573
rubí	0,8	0,063 (2,49)	0,688	0,704	16,5	39	0,542
Azul egipcio	0,4	0,018 (0,73)	0,396	0,375	29,9	0,22	0,353
Azul egipcio	0,8	0,021 (0,81)	0,402	0,412	28,4	0,22	0,363
Azul Han	0,4	0,021 (0,81)	0,345	0,35	30,9	0,12	0,212
Azul Han	0,8	0,023 (0,89)	0,281	0,266	34,3	0,12	0,116
Morado Han	0,4	N/A	0,393	0,365	30,3	0,11	0,201
Morado Han	0,8	0,023 (0,89)	0,351	0,348	31	0,11	0,124

La Tabla 6 muestra las mediciones de aumento de temperatura usando muestras grises calibradas.

Tabla 6. Mediciones de aumento de temperatura usando muestras grises calibradas

Absorbancia de espectrómetro (1-SR)	Aumento de temperatura en el sol (K)
0,267	15,5 ± 0,5
0,311	16,6 ± 0,3
0,506	26,0 ± 0,6
0,622	29,2 ± 0,6

5

Similar al estudio de la escalera P:B y el espesor de película realizado con el pigmento rubí, se realizó un estudio de la escalera P:B y el espesor de la película con un pigmento de silicato de cobre alcalinotérreo (Sr(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). Este pigmento se incorporó a un sistema de revestimiento basado en PVDF a relaciones P: B de 0,2, 0,4 y 0,8 y estos revestimientos se aplicaron sobre sustratos de aluminio revestidos con una imprimación de cromo amarillo y una imprimación blanca. Se aplicaron tres espesores de película para cada revestimiento P:B, a saber 0,020 mm (0,8 mils), 0,040 (1,6 mils) y 0,061 (2,4 mils). La Figura 19 muestra que la intensidad de fluorescencia NIR aumentó con el aumento de la relación P:B (es decir, aumento de la carga de pigmento). Además, La intensidad de fluorescencia NIR aumentó con el aumento del espesor de la película para los revestimientos 0,2 y 0,4 P:B. Para el revestimiento 0,8 P:B, la película de 0,040 mm (1.6 mil) de espesor demostró una fluorescencia más intensa que la película de 0,18 mm (2,7 mil) de espesor.

10

15

La Figura 20 muestra las alturas máximas de la fluorescencia de los revestimientos de la Figura 19 en función del producto de la relación P:B y el espesor del revestimiento, esto es, de la cantidad de pigmento. A medida que aumenta la cantidad de pigmento, la altura del pico aumenta suavemente desde cero y se dobla a medida que los incrementos adicionales de pigmento contribuyen menos a la fluorescencia.

20

### Ejemplo 9

Co-pigmentos usando dos pigmentos fluorescentes NIR

25

Las formulaciones de revestimiento se prepararon usando dos pigmentos fluorescentes NIR escalados. Se formularon dos pigmentos fluorescentes NIR (rubí y azul Han) en dos revestimientos basados en PVDF. El primer

revestimiento era marrón oscuro ya que el rubí se incorporó a esta fórmula en porcentajes en peso que oscilaban entre el 14 % y el 43 % (Figura 21 A). El segundo revestimiento era negro ya que Han Blue se formuló en este revestimiento del 51 % al 86 % en peso (Figura 21 B). Se realizaron mediciones de ESR en estos revestimientos. Las mediciones se realizaron en una muestra de referencia de revestimiento a base de PVDF marrón de control y en una muestra que contenía un 43 % de pigmento rubí. Las mediciones del espectrómetro indicaron que los valores de reflectancia solar fueron 0,264 y 0,331, respectivamente. Las mediciones de fluorescencia en la muestra de rubí mostraron fluorescencia de rubí característica, pero la cantidad era uno o dos órdenes de magnitud menor que el rubí sin otros pigmentos. Las mediciones de ESR rindieron 0,256 y 0,325, desviándose ambos valores de las mediciones del espectrómetro en menos de 0,010.

SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (partículas grandes) se mezcló con amarillo (un pigmento amarillo orgánico, Liquitex azo amarillo-naranja (amarillo diarilida, PY83 HR70) y un óxido metálico mixto, Shepherd 193) para hacer revestimientos verdes fluorescentes NIR. La Figura 22 muestra revestimientos que incluyen Sr(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (Parte superior), Sr(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> con amarillo azo (abajo a la izquierda) y Sr(La,Li)CuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> con amarillo Shepherd 193 (abajo a la derecha). En ambos casos, la fluorescencia fue similar a la del azul solo (Tabla 7). La Figura 23 muestra una fotografía de la muestra negra de color azul hecha con un revestimiento de SrCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> acrílico pigmentado (grande) sobre naranja sobre un sustrato blanco brillante. El naranja era un tono rojo claro de cadmio de Liquitex (imitación) con un revestimiento cepillado, que tenía una ESR de 0,451. La reflectancia del espectrómetro fue de 0,14 en azul a 450 nm, 0,07 en el centro del visible (verde) a 550 nm y 0,10 en el rojo a 650 nm. Por lo tanto, esta muestra era casi negra.

Tabla 7. Reflectancia solar y datos efectivos de reflectancia solar para revestimientos 'verdes' preparados con diferentes pigmentos amarillos junto con Azul 4 - Lote 2

Pigmentos en revestimientos	Reflectancia solar (AM1GH)	Reflectancia solar (ESR)	Beneficio de fluorescencia	Reflectancia (550 nm)	Sustrato	Cantidad de pigmento azul (g/m <sup>2</sup> ) <sup>8</sup>
n.º 193 amarillo <sup>6</sup> (beneficio) + Sr(La,Li)CuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	0,382	0,486	0,104	0,24	Blanco brillante	90
Amarillo azo <sup>7</sup> + Sr(La,Li)CuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	0,338	0,479	0,141	0,26	Blanco brillante	130
Sr(La,Li)CuSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	0,405	0,498	0,093	0,173	Blanco brillante	100

<sup>6</sup> Disponible de The Shepard Color Company (Cincinnati, OH).  
<sup>7</sup> amarillo diarilida, PY83 HR70.  
<sup>8</sup> Cantidad de pigmento por unidad de área.

### 25 Ejemplo 10

Co-pigmentos que usan pigmentos fluorescentes NIR y pigmentos reflectantes del IR

Se preparó un revestimiento de bobina PPG Duranar® de moca de control mezclando PPG Duranar® transparente, IR reflectante negro, suspensión aplanante, rojo, pastas de tinte blanco y amarillo para lograr el color deseado.

Se preparó un revestimiento experimental de bobina Duranar® PPG de moca usando pigmentos fluorescentes NIR y pigmentos reflectantes del IR. Se preparó una pasta de tinte azul que comprende azul Han fluorescente NIR y una pasta de tinte naranja que comprende naranja reflectante del IR 10C341 en una fórmula Duranar®. Las pastas de tinte azul y naranja se mezclaron para obtener el mismo color que el revestimiento de moca de control. El revestimiento de moca experimental y el revestimiento de moca de control se muestran uno al lado del otro en la Figura 24.

Los sustratos usados para esta evaluación fueron sustratos de aluminio con imprimación de cromo, que fueron revestidos con un revestimiento blanco PPG Duranar®. Los revestimientos experimentales y de control de moca Duranar® se recubrieron sobre los sustratos y se curaron a 249 °C (480 °F) durante 30 segundos para alcanzar un espesor de película final de 74 micrómetros.

Las mediciones de fluorescencia NIR realizadas en sustratos revestidos que se muestran en la Figura 24 indicaron que el revestimiento de moca experimental que contenía azul Han fluorescente NIR y naranja reflectante del IR mostraba fluorescencia NIR (cuando se excitó a 600 nm), mientras que el revestimiento de moca control que

contenía solo pigmentos reflectantes del IR no exhibe cualquier fluorescencia (cuando se excita a 600 nm) (Figura 25).

5 La curva discontinua de la Figura 25 es para el revestimiento experimental de moca que contiene pigmento fluorescente NIR y pigmento reflectante del IR. La curva sólida de la Figura 25 es para el revestimiento de moca de control que contiene pigmento reflectante del IR. La longitud de onda de excitación fue de 600 nm. El intervalo de medición de emisiones fue de 650 nm a 1700 nm. Las mediciones de fluorescencia NIR se realizaron con un espectrofluorómetro NIR QuantaMaster™ PTI QM-500 equipado con un detector InGaAs.

10 Para determinar el beneficio de enfriamiento del revestimiento experimental de moca, tanto el revestimiento de moca de control como el revestimiento de moca experimental se colocaron bajo lámparas de calor durante la misma cantidad de tiempo. Las superficies de los sustratos revestidos se monitorizaron durante un período de 10 minutos. El revestimiento experimental de moca, que contenía tanto el azul Han fluorescente NIR como el naranja reflectante del IR era consistentemente 10 grados más frío que el revestimiento de moca de control, que  
15 contenía IR reflectante negro. Al alcanzar el equilibrio, la temperatura de la superficie de revestimiento del revestimiento de moca experimental fue de 71,1 °C (160 °F), mientras que la temperatura de la superficie de revestimiento de moca de control fue 77,7 °C (170 °F).

### 20 Ejemplo 11

Pruebas aceleradas, exposición al aire libre y mediciones térmicas

Además de realizar estudios de meteorización, Las mediciones térmicas se realizaron mediante el uso de una  
25 estación de prueba de campo portátil para evaluar el rendimiento de los revestimientos que contienen pigmentos fluorescentes NIR. La estación portátil de pruebas de campo está equipada con un piranómetro, anemómetro, veleta y termopares (las muestras están en aislamiento de espuma R4). El DataTaker™ 500 es capaz de medir hasta ocho muestras (3" x 3") junto con un sensor ambiental.

Las mediciones térmicas, se llevaron a cabo en una serie de sustratos revestidos usando la estación de campo. Los  
30 revestimientos marrones evaluados contenían niveles variables de pigmento rubí (14 - 43 % en peso) y un pigmento marrón. Aunque no se llevaron a cabo mediciones de ESR, se realizaron mediciones de temperatura de los paneles (Figura 26). Los revestimientos con niveles de pigmento rubí más del 30 % en peso eran aproximadamente 4-5 °C más fríos que los revestimientos que contenían menos del 30 % de pigmento rubí.

35 La presente invención incluye además la materia objeto de las siguientes cláusulas.

Cláusula 1: una composición de revestimiento que comprende: (i) una resina formadora de película; (ii) un pigmento reflectante del infrarrojo; y (iii) un pigmento o un tinte fluorescente al infrarrojo diferente del pigmento reflectante del infrarrojo.

40 Cláusula 2: La composición de revestimiento de la cláusula 1, en donde la composición de revestimiento, cuando se cura para formar un revestimiento y se expone a radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia, emite fluorescencia en el espectro infrarrojo a una intensidad mayor en comparación con el mismo revestimiento expuesto a la radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia, excepto sin el pigmento o tinte  
45 fluorescente al infrarrojo.

Cláusula 3: La composición de revestimiento de la cláusula 1 o 2, en donde la composición de revestimiento, cuando se cura para formar un revestimiento y se expone a radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia, emite fluorescencia en el espectro infrarrojo a al menos dos veces la intensidad en comparación con el mismo  
50 revestimiento expuesto a la radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia, excepto sin el pigmento o tinte fluorescente al infrarrojo.

Cláusula 4: La composición de revestimiento de la cláusula 2 o 3, en donde la fluorescencia emitida por el pigmento fluorescente al infrarrojo es detectable por un sensor.

55 Cláusula 5: La composición de revestimiento de la cláusula 4, en donde el sensor tiene sensibilidad en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Cláusula 6: La composición de revestimiento de cualquiera de las cláusulas 1 a 5, en donde la composición de  
60 revestimiento está sustancialmente libre de un componente absorbente de infrarrojos.

Cláusula 7: La composición de revestimiento de cualquiera de las cláusulas 2 a 6, en donde la radiación que comprende radiación de excitación de fluorescencia se produce a partir de la luz solar, luz incandescente, luz fluorescente, luz de xenón, láser, luz LED o una combinación de las mismas.

65 Cláusula 8: La composición de revestimiento de cualquiera de las cláusulas 1 a 7, que comprende además un

colorante.

5 Cláusula 9: La composición de revestimiento de cualquiera de las cláusulas 1 a 8, en donde el pigmento reflectante del infrarrojo se refleja en una primera longitud de onda y el pigmento o tinte fluorescente al infrarrojo fluoresce en una segunda longitud de onda, y en donde el equilibrio de la composición de revestimiento es transparente en la primera longitud de onda y la segunda longitud de onda.

10 Cláusula 10: La composición de revestimiento de cualquiera de las cláusulas 1 a 9, en donde el pigmento fluorescente al infrarrojo comprende morado Han, azul Han, azul egipcio, rubí, pigmento de cadmio, compuestos de CdSe y CdTe, circonia roja, índigo, verditer azul, azul cobre, azurita, seda azul, smalt, o una combinación de los mismos.

15 Cláusula 11: La composición de revestimiento de cualquiera de las cláusulas 1 a 10, en donde el pigmento o tinte fluorescente al infrarrojo comprende un pigmento o tinte orgánico.

20 Cláusula 12: Un revestimiento multicapa que comprende: (i) una primera capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento reflectante del infrarrojo curada; y (ii) una segunda capa de revestimiento que recubre al menos una porción de la primera capa de revestimiento, comprendiendo la segunda capa de revestimiento una composición de revestimiento curada de acuerdo con cualquiera de las cláusulas 1 a 11.

Cláusula 13: Un sustrato al menos parcialmente revestido con el material de cualquiera de las cláusulas 1 a 12.

25 Cláusula 14: El sustrato de la cláusula 13, en donde el sustrato comprende al menos una porción de un objeto en el entorno de un vehículo.

30 Cláusula 15: Un método para detectar un artículo que comprende: (a) exponer una superficie de un artículo a radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia, estando la superficie recubierta al menos parcialmente con una composición de revestimiento que comprende: (i) una resina formadora de película, (ii) un pigmento reflectante del infrarrojo y (iii) un pigmento o un tinte fluorescente al infrarrojo diferente del pigmento reflectante del infrarrojo; y (b) detectar la fluorescencia emitida por la superficie recubierta en el espectro infrarrojo.

35 Cláusula 16: El método de la cláusula 15, en donde la composición de revestimiento, cuando se cura para formar un revestimiento y se expone a la radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia, emite fluorescencia en el espectro infrarrojo a una intensidad mayor en comparación con el mismo revestimiento expuesto a la radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia, excepto sin el pigmento o tinte fluorescente al infrarrojo.

Cláusula 17: El método de la cláusula 15 o 16, en donde la fluorescencia se detecta por un sensor que tiene sensibilidad en la región infrarroja del espectro electromagnético.

40 Cláusula 18: El método de cualquiera de las cláusulas 15 a 17, en donde la radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia se produce a partir de la luz solar, luz incandescente, luz fluorescente, luz de xenón, láser, luz LED o una combinación de las mismas.

45 Cláusula 19: El método de cualquiera de las cláusulas 15 a 18, en donde el artículo comprende al menos una porción de un objeto en el entorno de un vehículo.

Cláusula 20: El método de la cláusula 19, en donde la fluorescencia se detecta por un sensor en el vehículo.

50 Cláusula 21: La composición de revestimiento de cualquiera de las cláusulas 1 a 11, en donde el pigmento fluorescente al infrarrojo comprende  $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Sr}(\text{La}, \text{Li})\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ba}(\text{La}, \text{Li})\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$  o una combinación de los mismos.

55 Cláusula 22: La composición de revestimiento de cualquiera de las cláusulas 1 a 11, que comprende además un pigmento transparente infrarrojo.

Cláusula 23: La composición de revestimiento de cualquiera de las cláusulas 1 a 11, en donde el pigmento fluorescente al infrarrojo fluoresce en la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético cuando se excita por radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia.

60 Aunque se han descrito anteriormente características particulares de la presente invención para fines de ilustración, resultará evidente para los expertos en la materia que pueden realizarse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de revestimiento que comprende:
  - 5 una resina formadora de película;  
un pigmento reflectante del infrarrojo; y  
un pigmento o un tinte fluorescentes al infrarrojo diferentes del pigmento reflectante del infrarrojo.
2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la fluorescencia emitida por el pigmento fluorescente al infrarrojo es detectable por un sensor, en donde el sensor tiene preferentemente sensibilidad en la región infrarroja del espectro electromagnético.
3. La composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde la composición de revestimiento está sustancialmente libre de un componente absorbente de infrarrojos y/o comprende además un colorante.
4. La composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en donde la radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia se produce a partir de luz solar, luz incandescente, luz fluorescente, luz de xenón, láser, luz de LED o una combinación de las mismas.
5. La composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el pigmento reflectante del infrarrojo se refleja en una primera longitud de onda y el pigmento o el tinte fluorescentes al infrarrojo fluorescen en una segunda longitud de onda, y en donde el equilibrio de la composición de revestimiento es transparente en la primera longitud de onda y la segunda longitud de onda.
6. La composición de revestimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el pigmento fluorescente al infrarrojo comprende morado Han, azul Han, azul egipcio, rubí, pigmento de cadmio, los compuestos de CdSe y CdTe, circonia roja, indigo, verditer azul, azul cobre, azurita, seda azul, smalt o una combinación de los mismos y/o en donde el pigmento o el tinte fluorescentes al infrarrojo comprenden un pigmento o un tinte orgánicos.
7. Un revestimiento multicapa que comprende:
  - 35 una primera capa de revestimiento que comprende una composición de revestimiento reflectante del infrarrojo curada; y  
una segunda capa de revestimiento que recubre al menos una porción de la primera capa de revestimiento, comprendiendo la segunda capa de revestimiento una composición de revestimiento curada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Un sustrato al menos parcialmente revestido con el material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. El sustrato de la reivindicación 8, en donde el sustrato comprende al menos una porción de un objeto en el entorno de un vehículo.
10. Un método para detectar un artículo que comprende:
  - 45 exponer una superficie de un artículo a radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia, estando la superficie recubierta al menos parcialmente con una composición de revestimiento que comprende: (i) una resina formadora de película, (ii) un pigmento reflectante del infrarrojo y (iii) un pigmento o un tinte fluorescentes al infrarrojo diferentes del pigmento reflectante del infrarrojo; y  
50 detectar la fluorescencia emitida por la superficie revestida en el espectro infrarrojo.
11. El método de la reivindicación 10, en donde la fluorescencia se detecta mediante un sensor que tiene sensibilidad en la región infrarroja del espectro electromagnético y/o en donde la radiación que comprende radiación excitante de fluorescencia se produce a partir de luz solar, luz incandescente, luz fluorescente, luz de xenón, láser, luz de LED o una combinación de las mismas.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en donde el artículo comprende al menos una porción de un objeto en el entorno de un vehículo, en donde la fluorescencia se detecta preferentemente mediante un sensor en el vehículo.

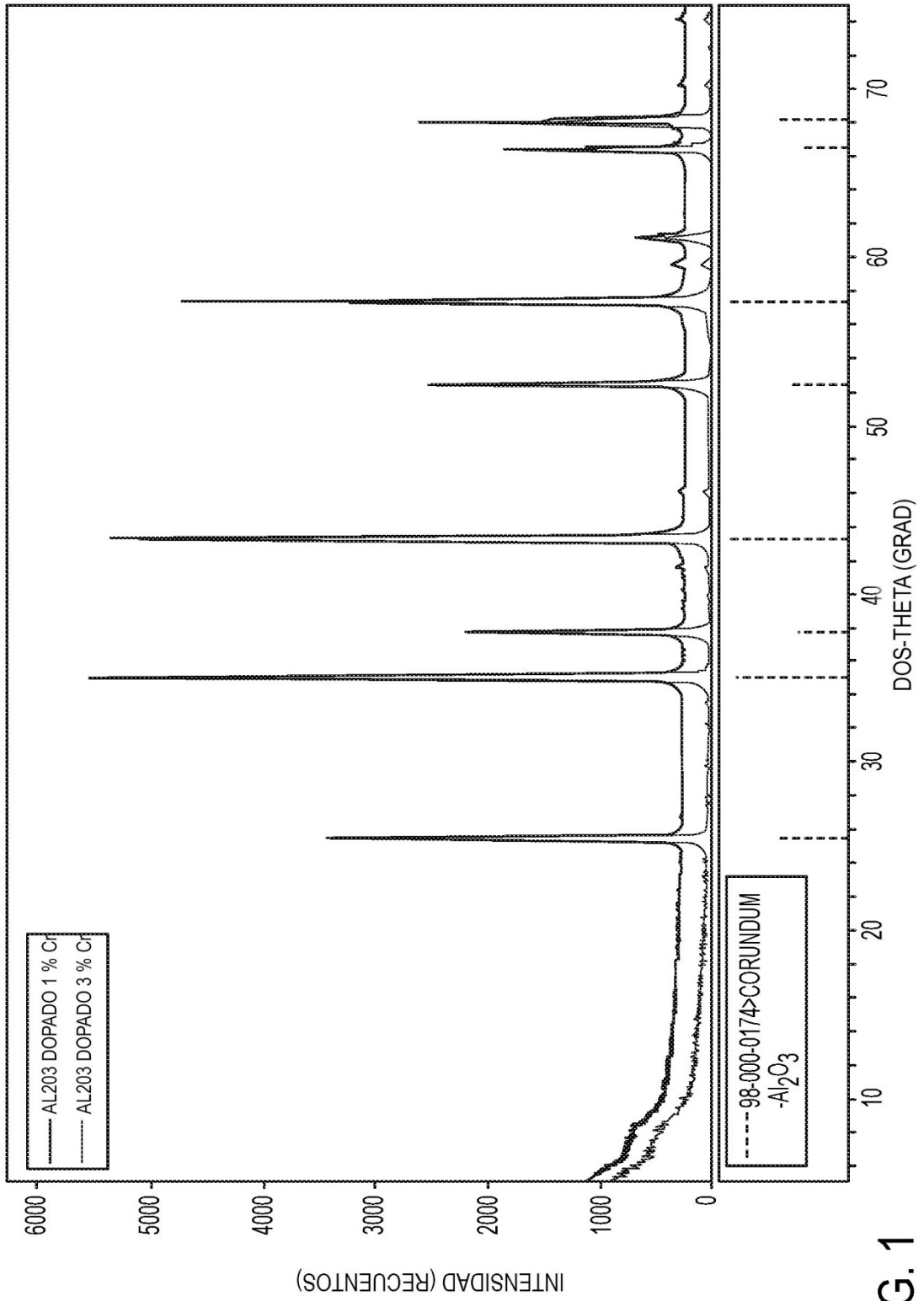


FIG. 1

MICROGRAFÍA A

MICROGRAFÍA B

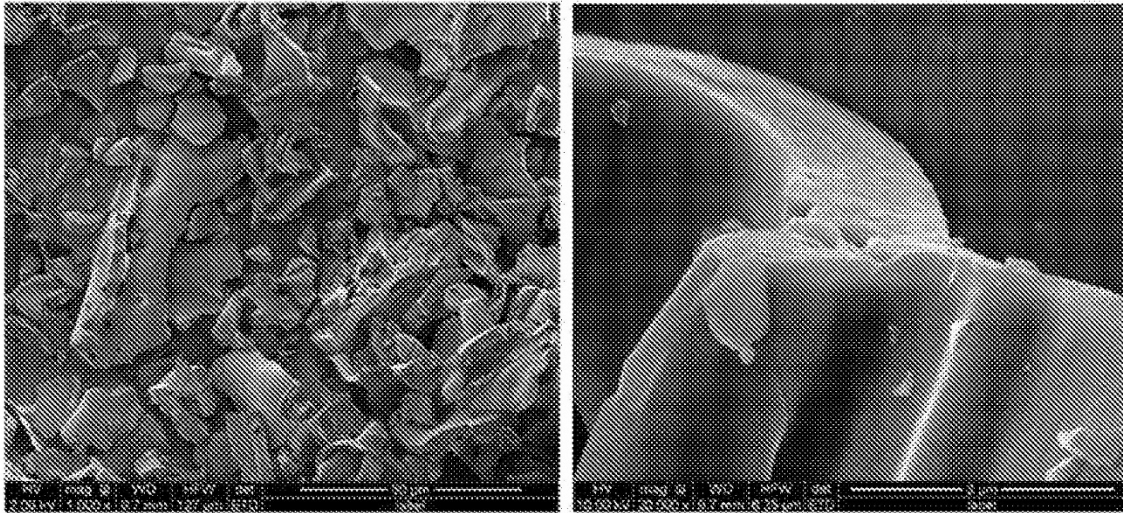


FIG. 2

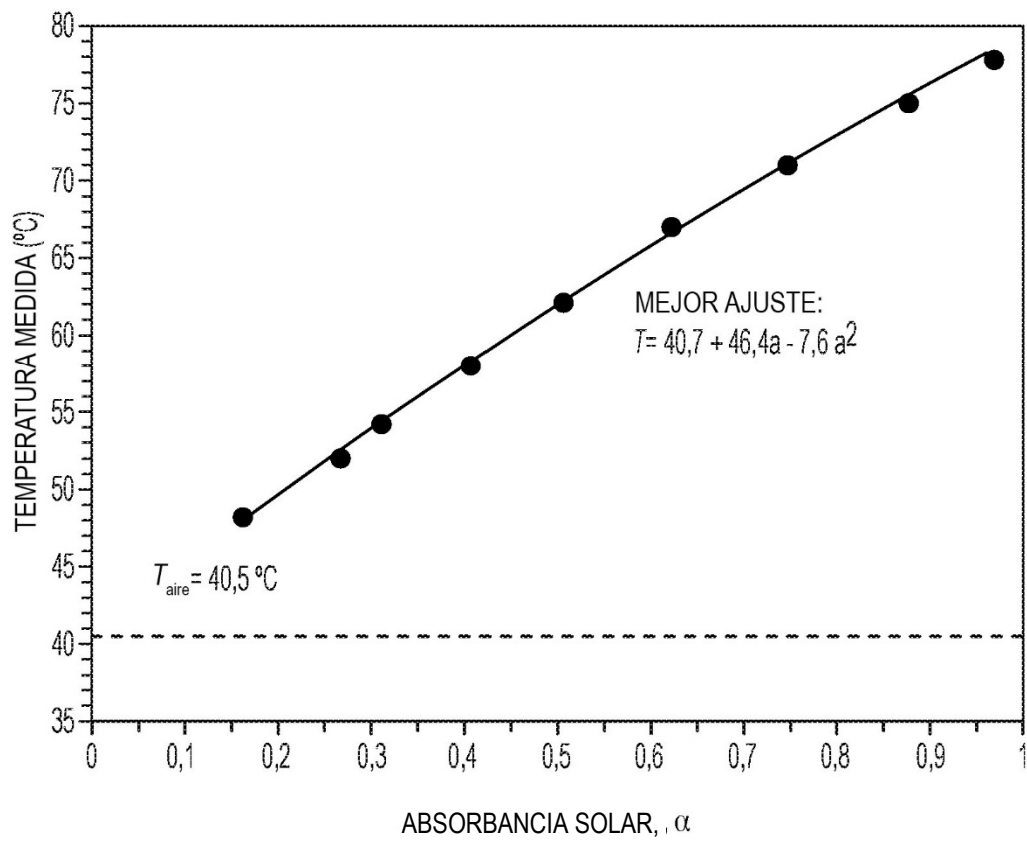


FIG. 3



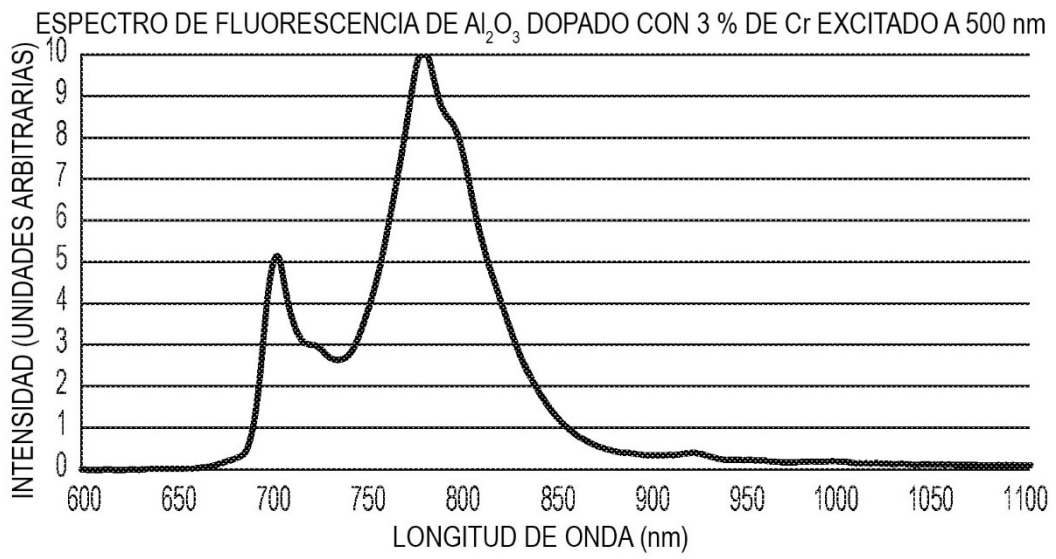


FIG. 4

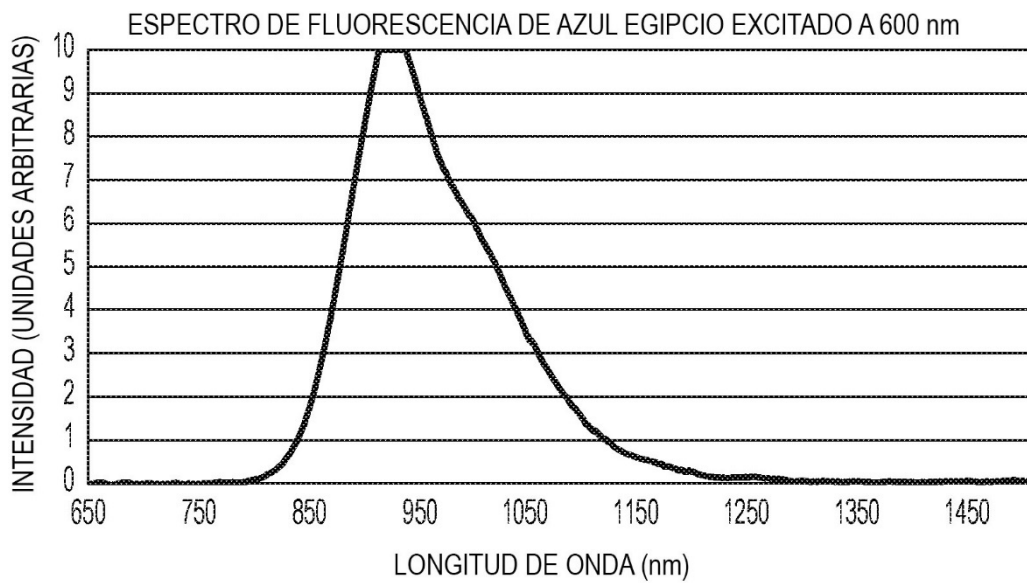


FIG. 5

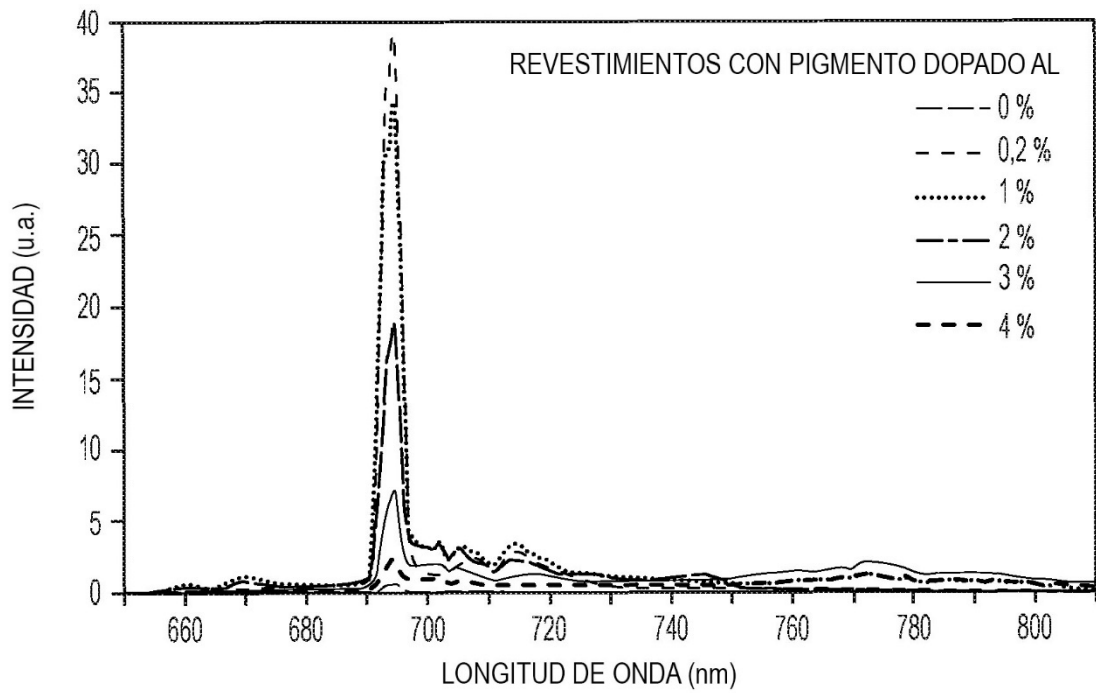


FIG. 6A

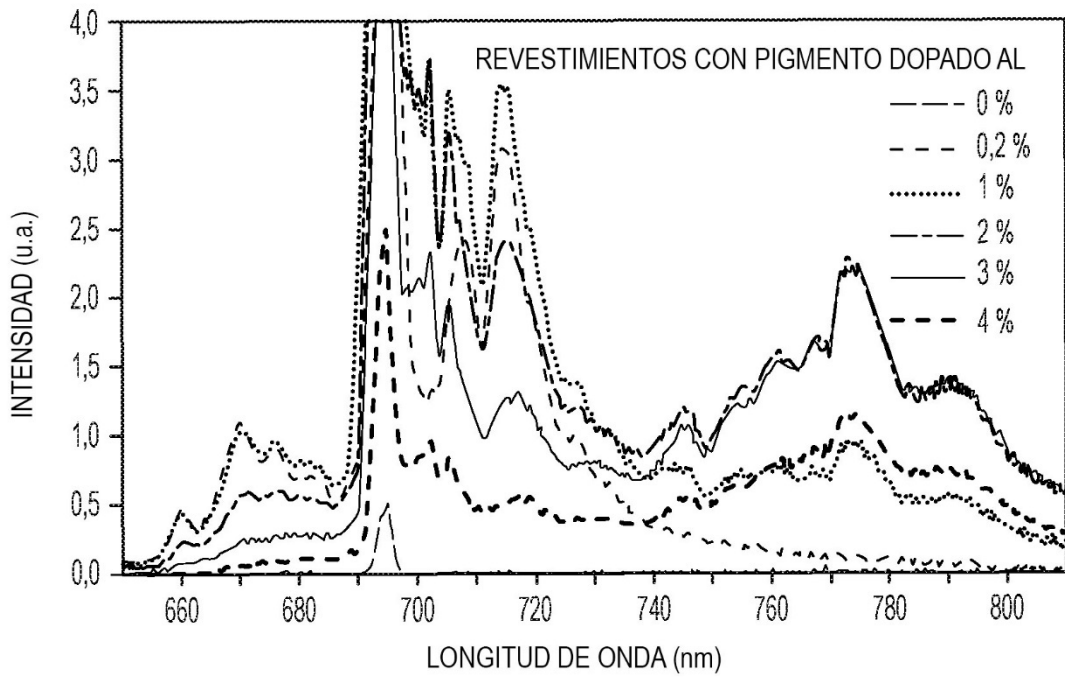


FIG. 6B

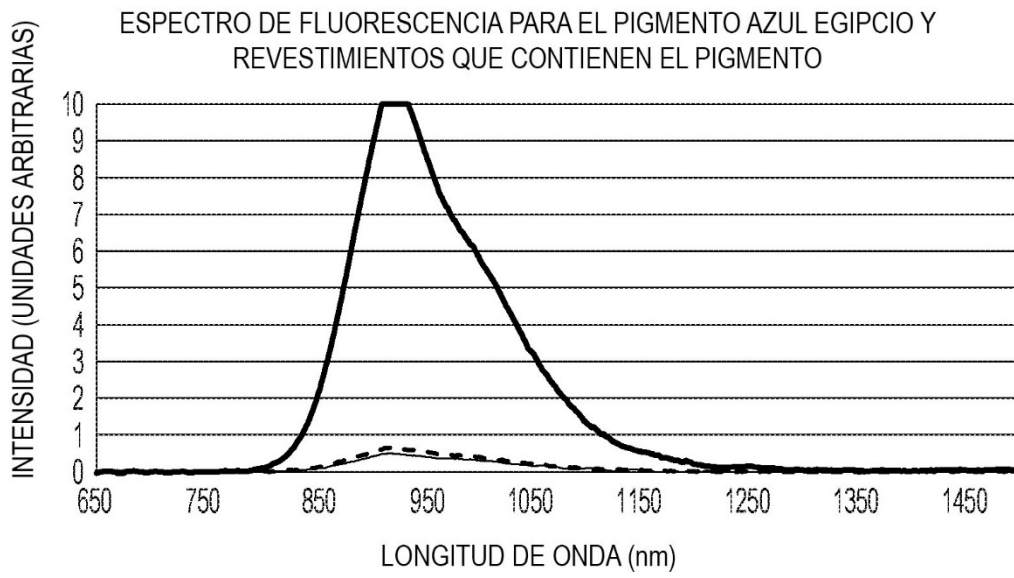


FIG. 7

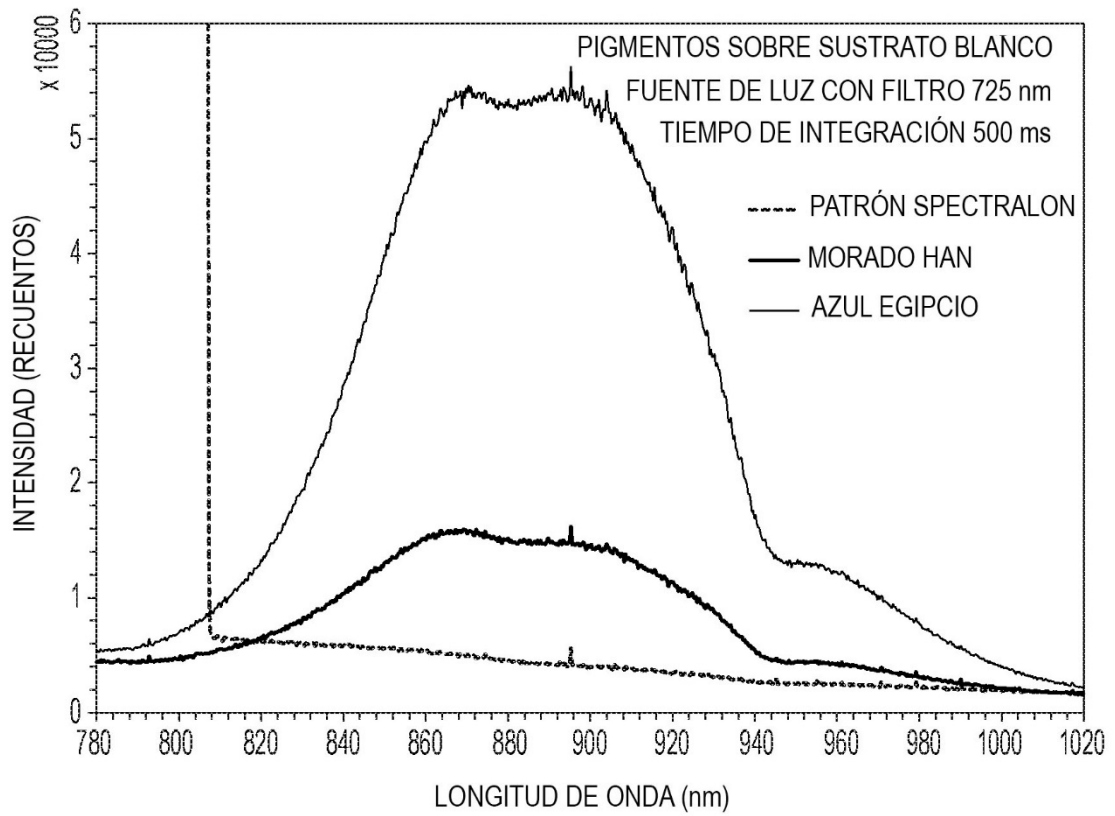


FIG. 8

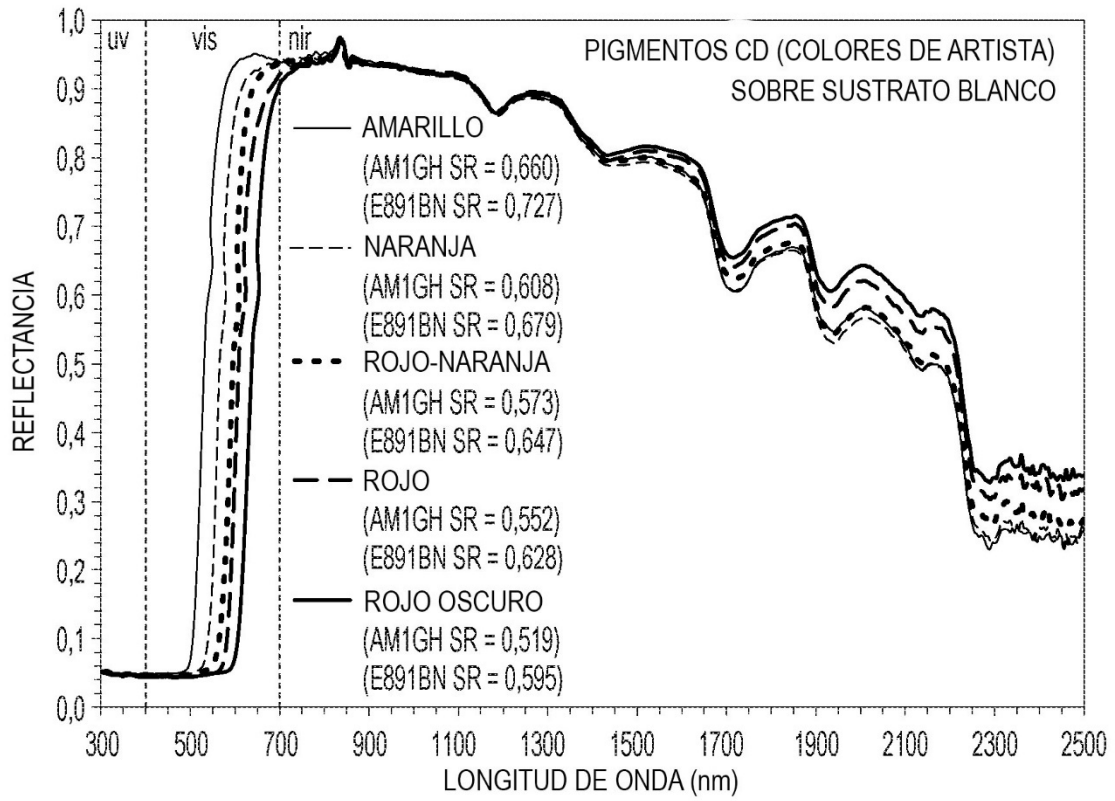


FIG. 9

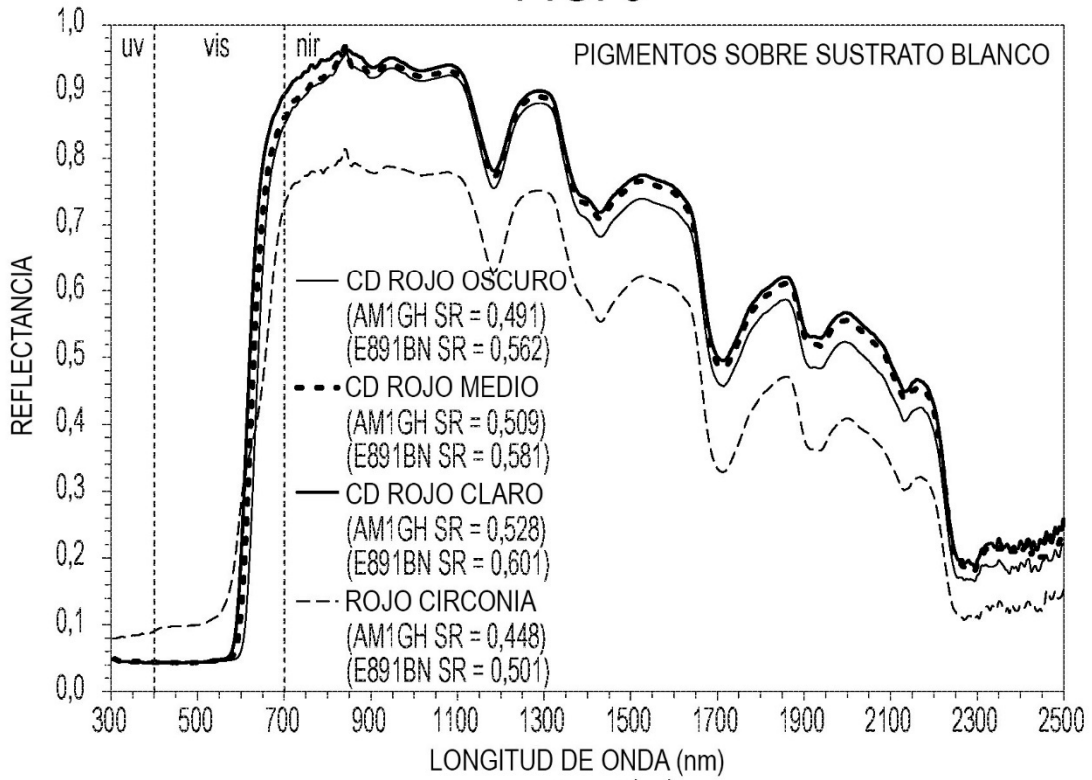


FIG. 10

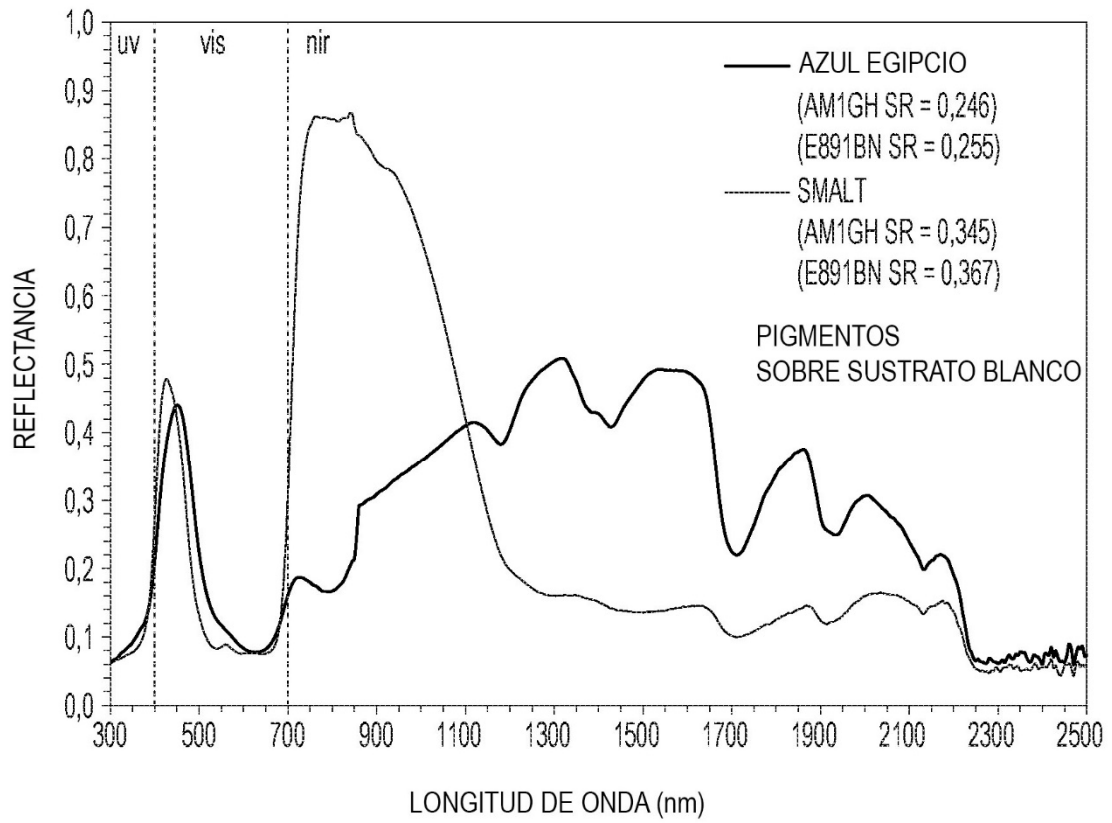


FIG. 11

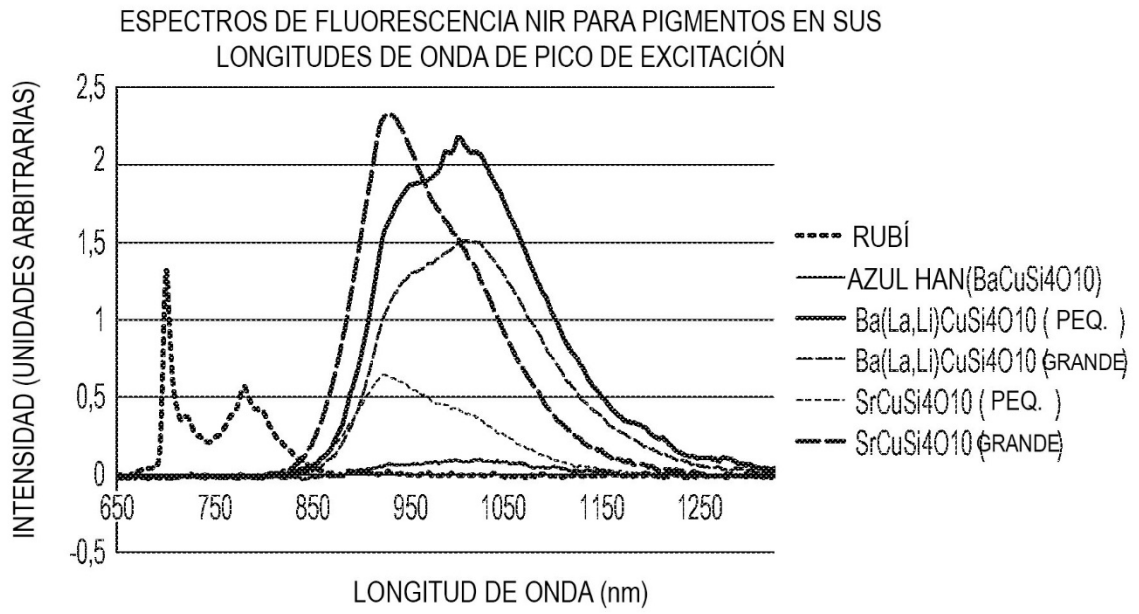


FIG. 12

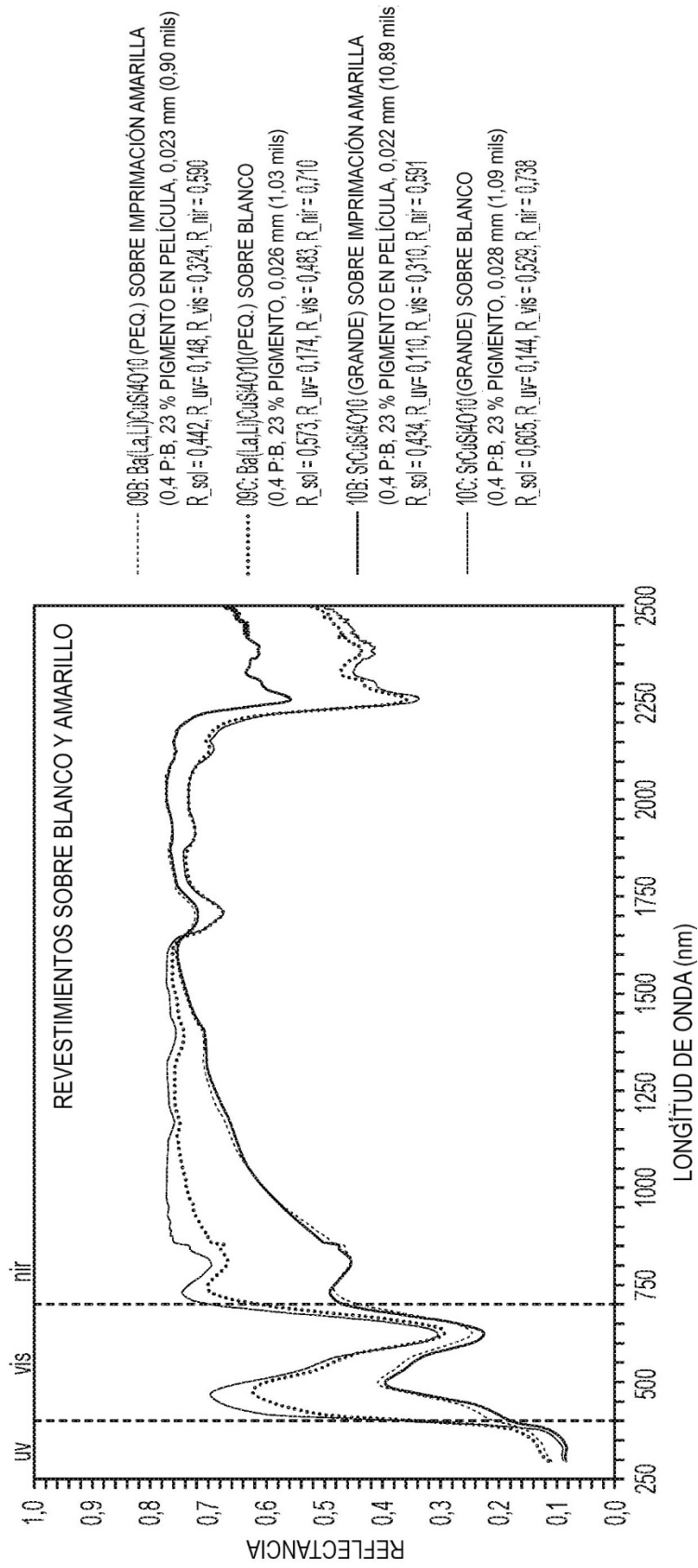


FIG. 13



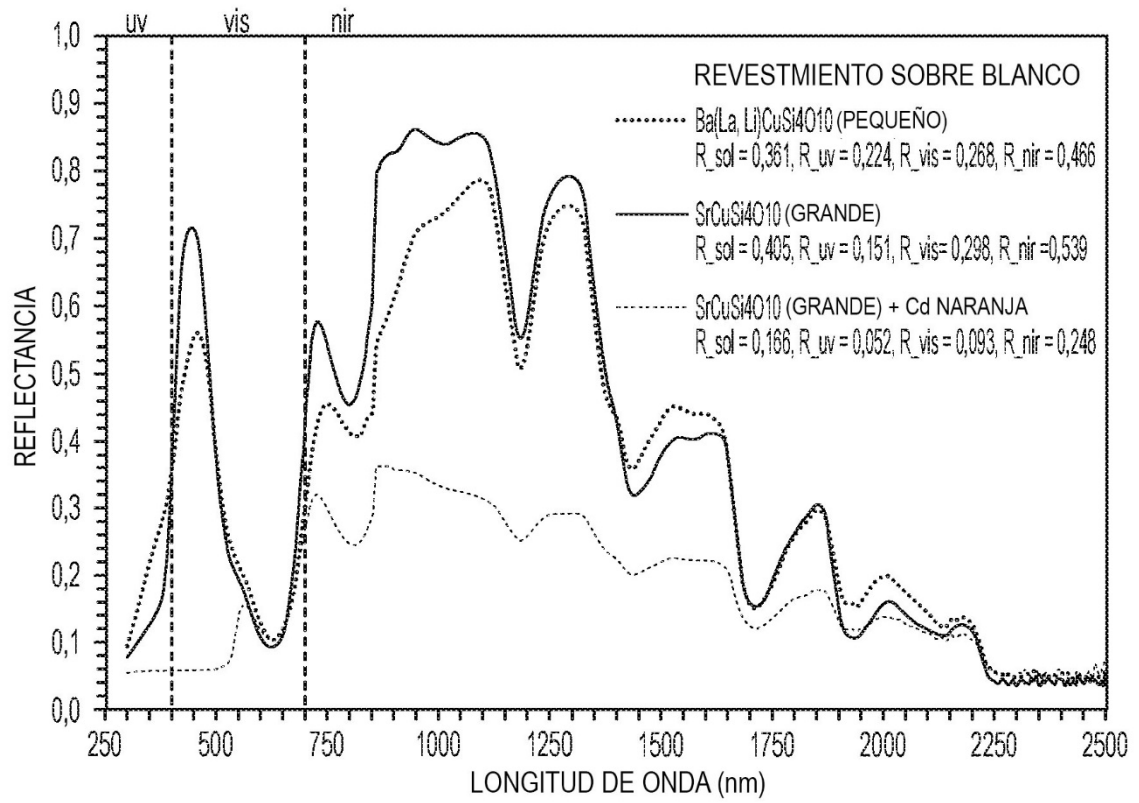


FIG. 14

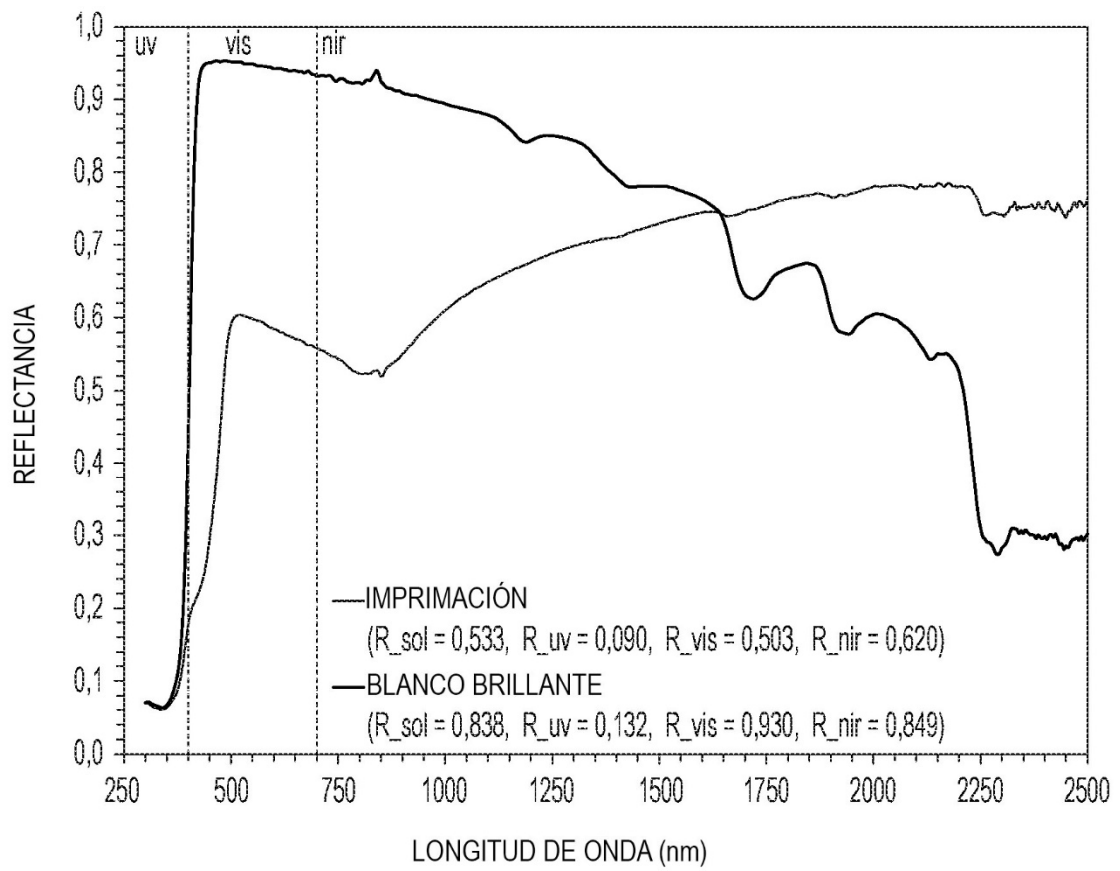


FIG. 15

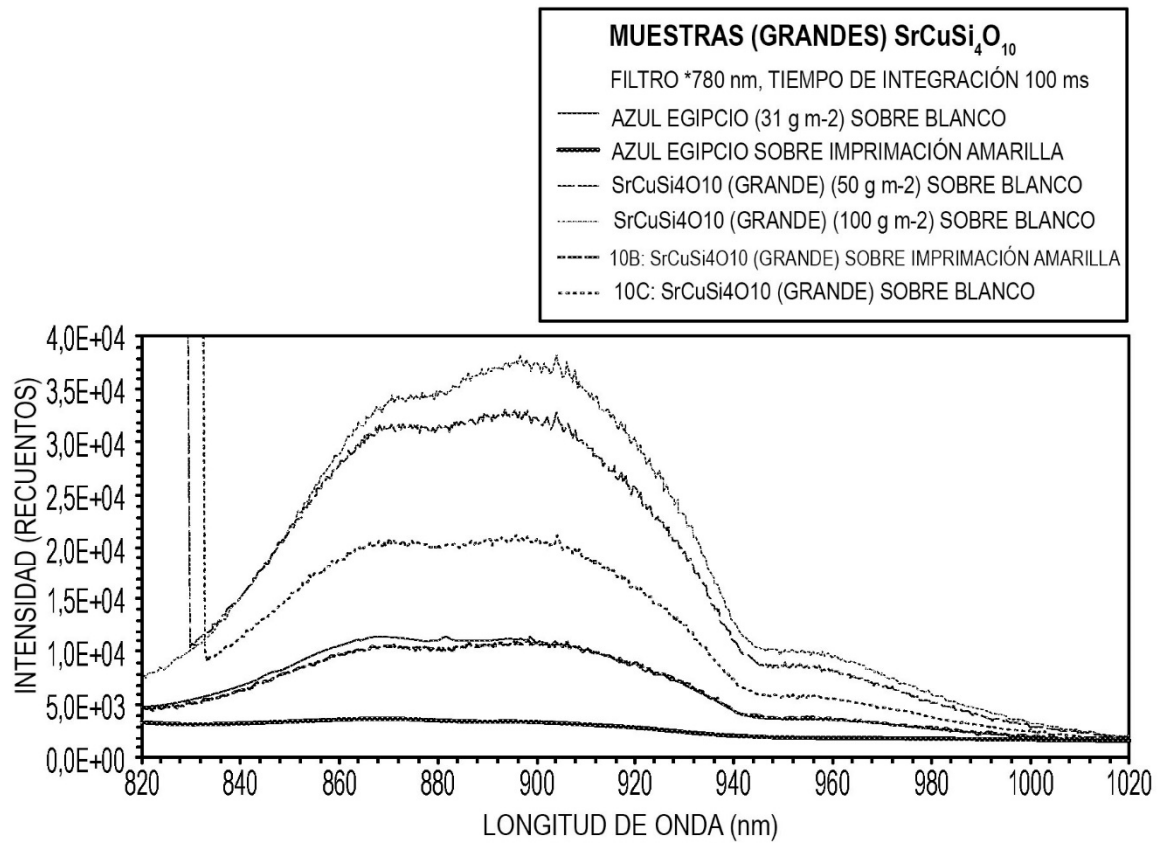


FIG. 16A

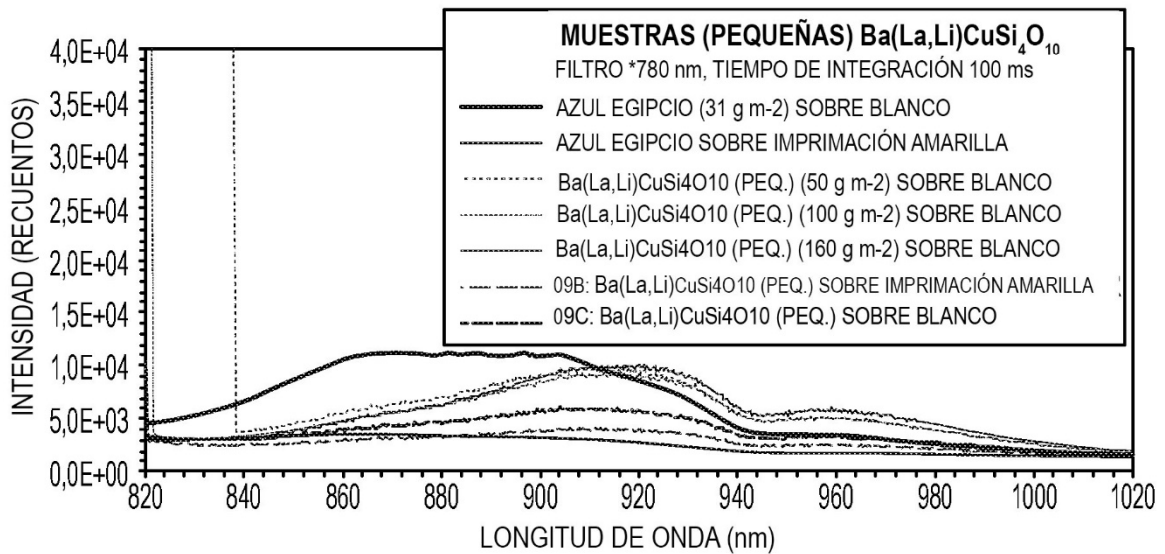


FIG. 16B

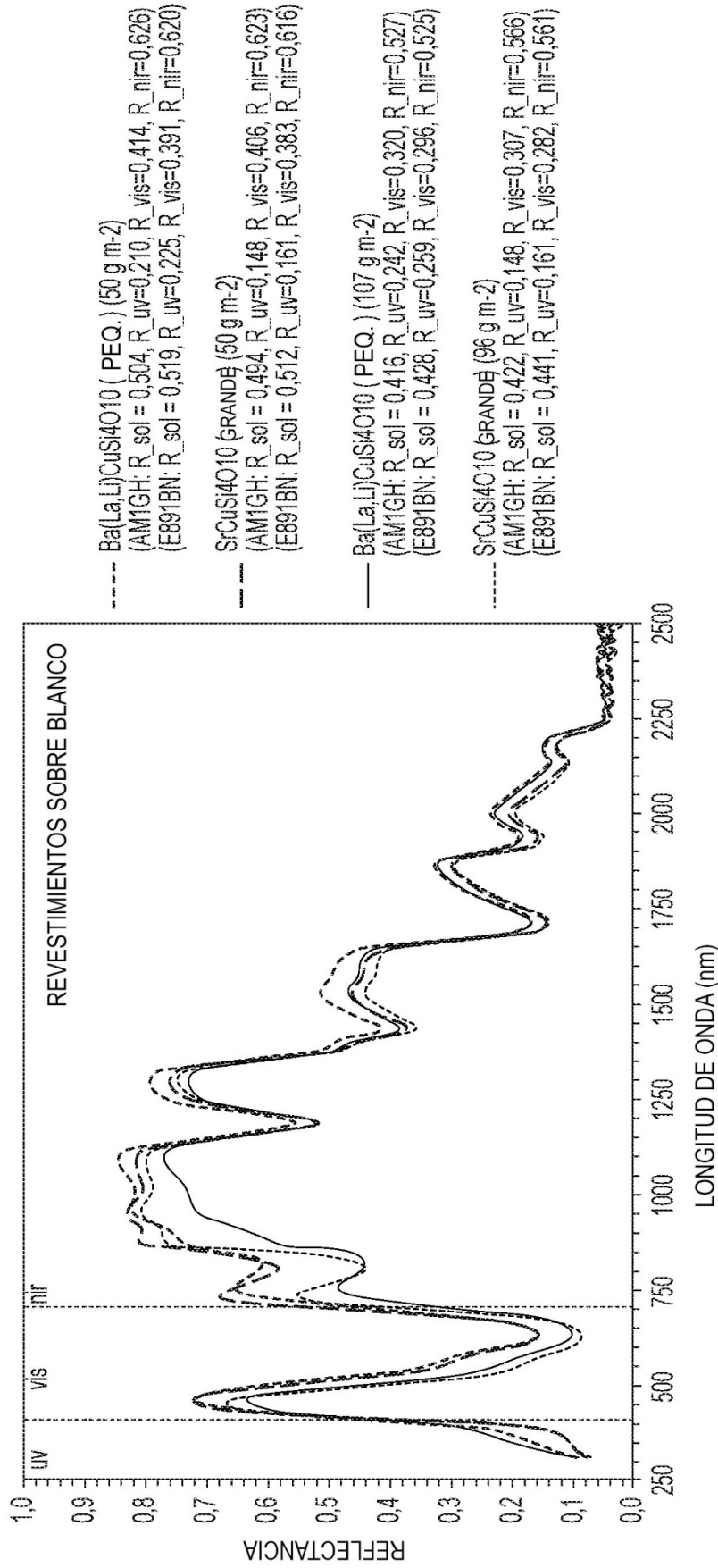


FIG. 16C

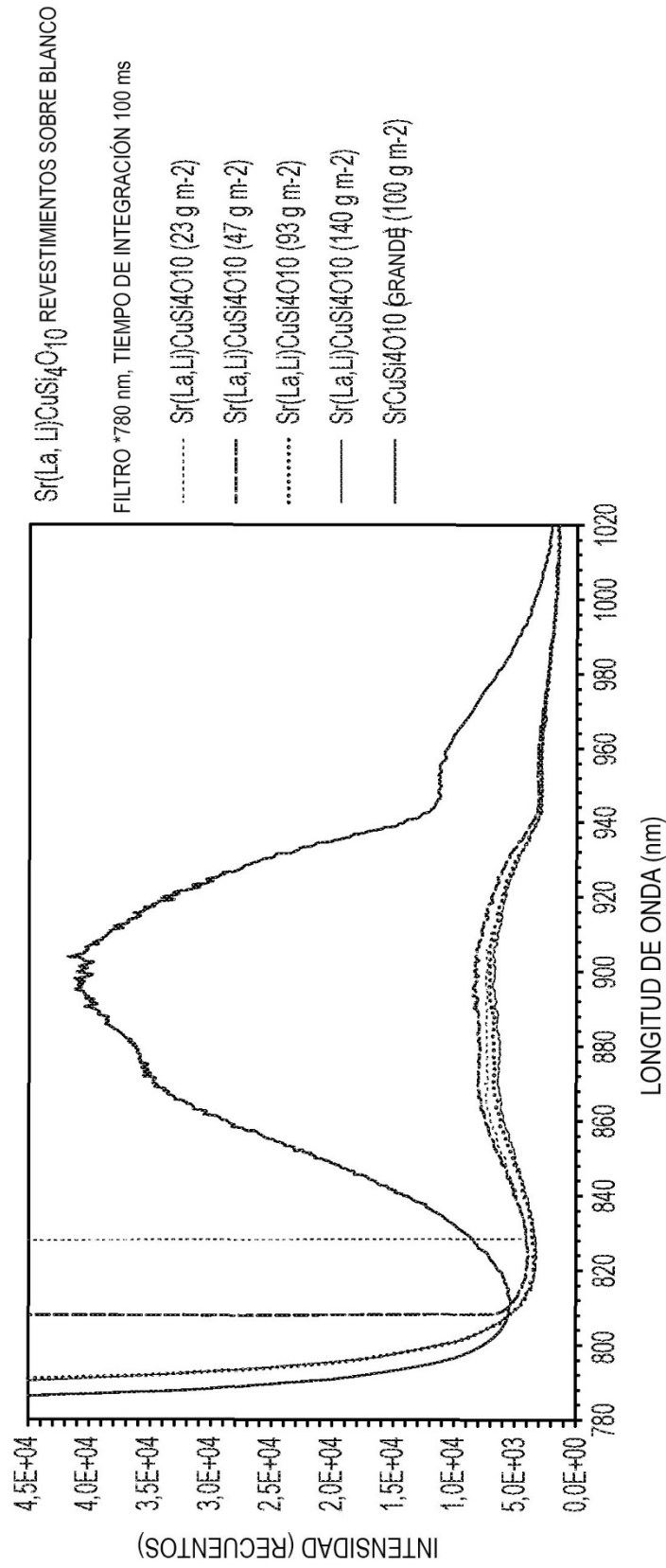


FIG. 16D

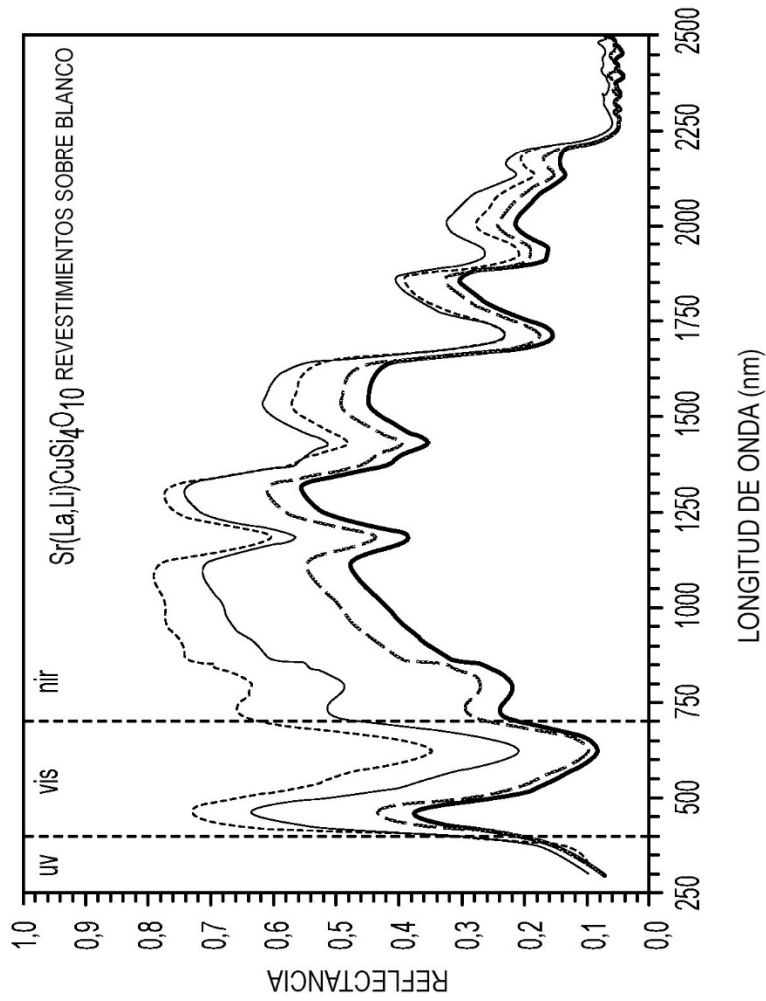


FIG. 16E

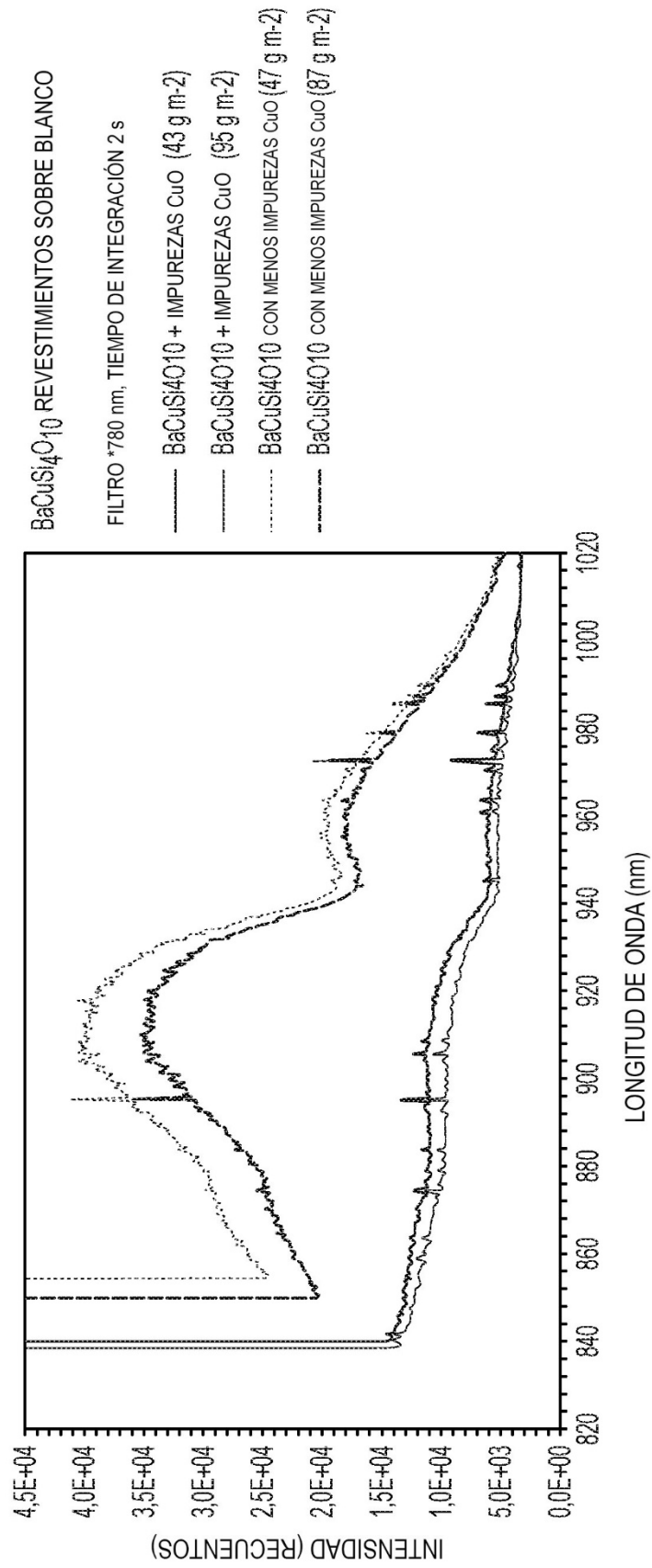


FIG. 16F

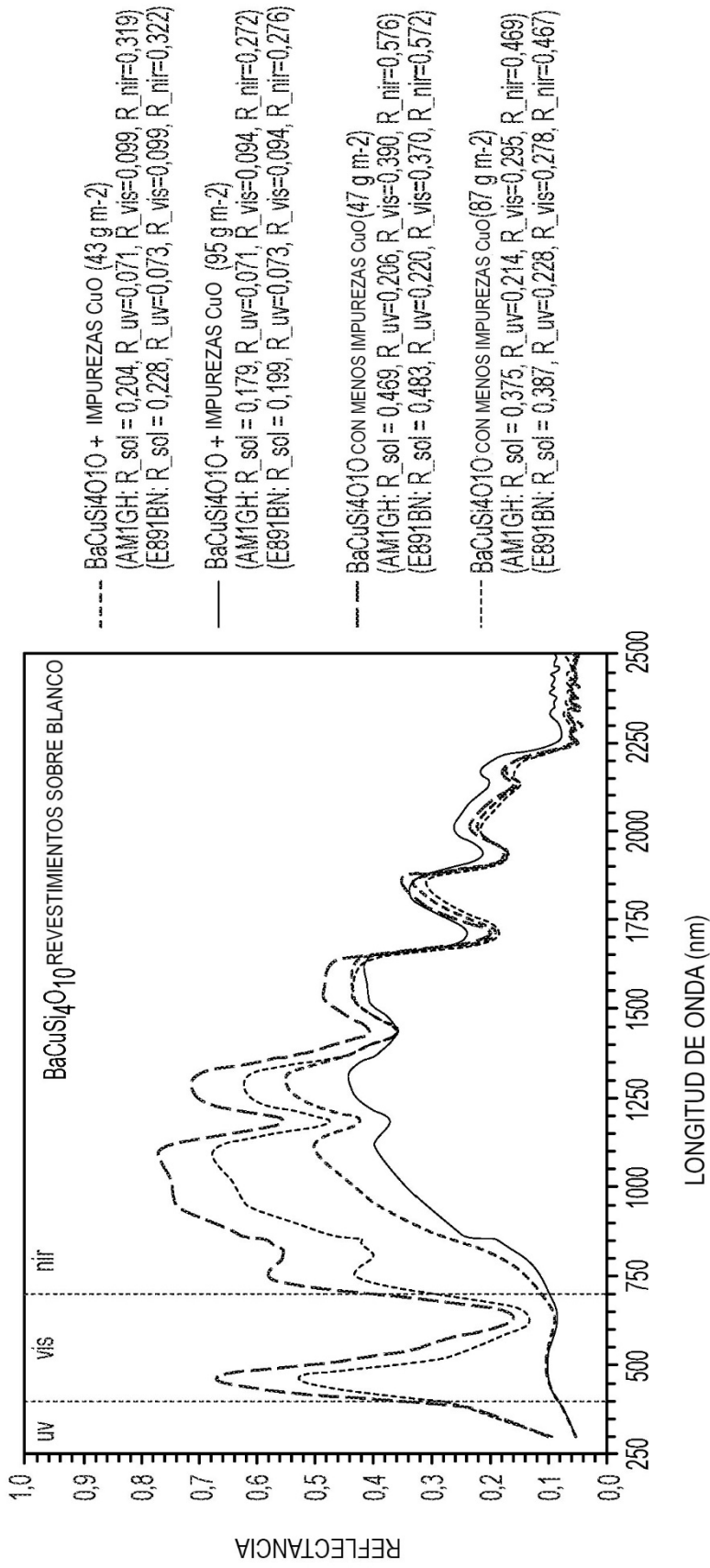


FIG. 16G



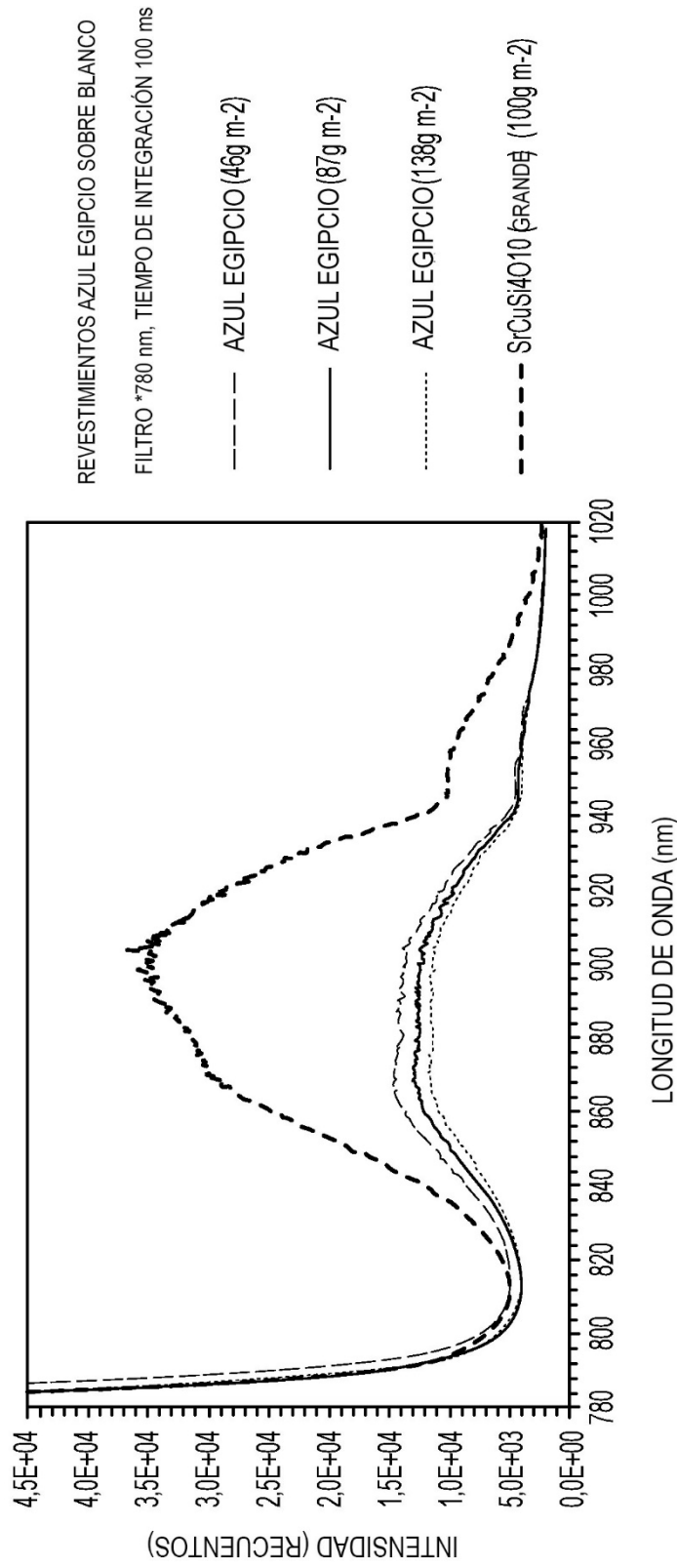


FIG. 16H

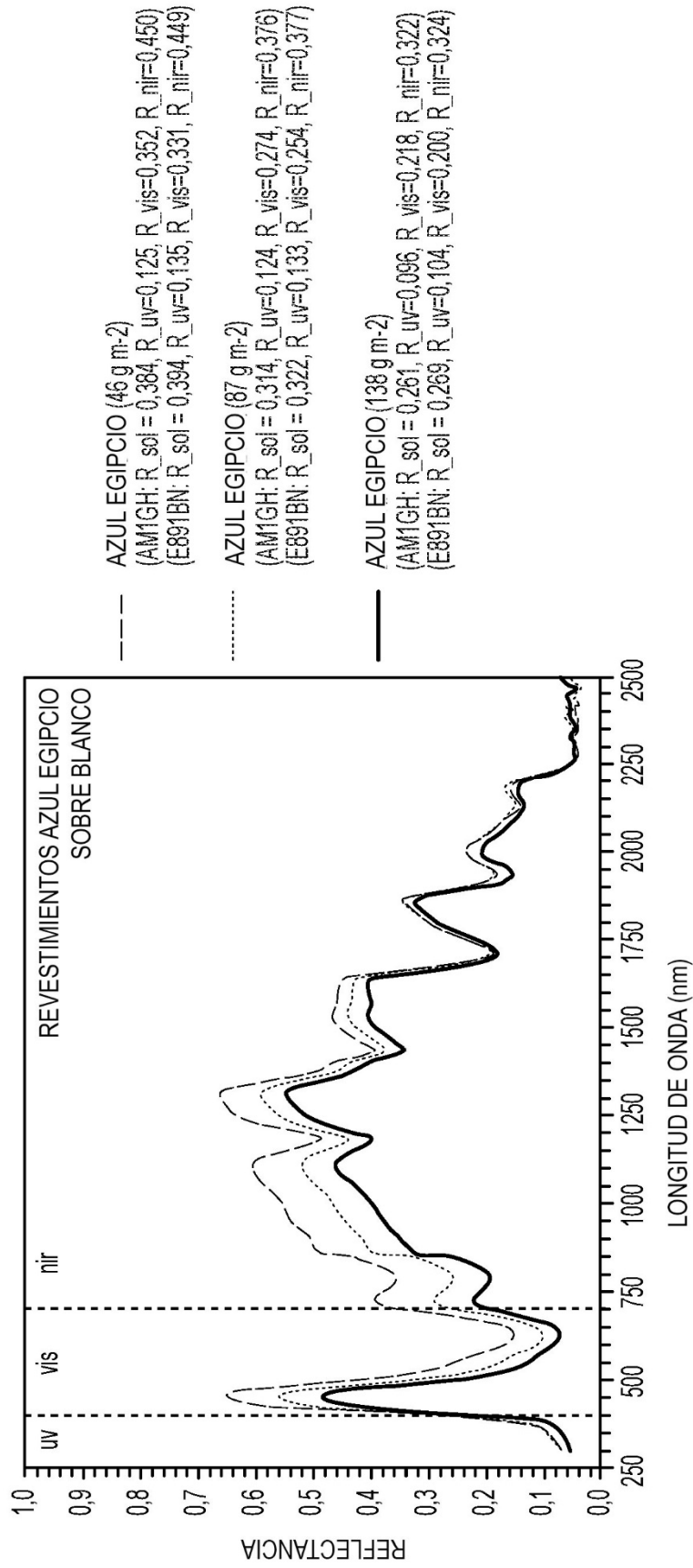


FIG. 16I

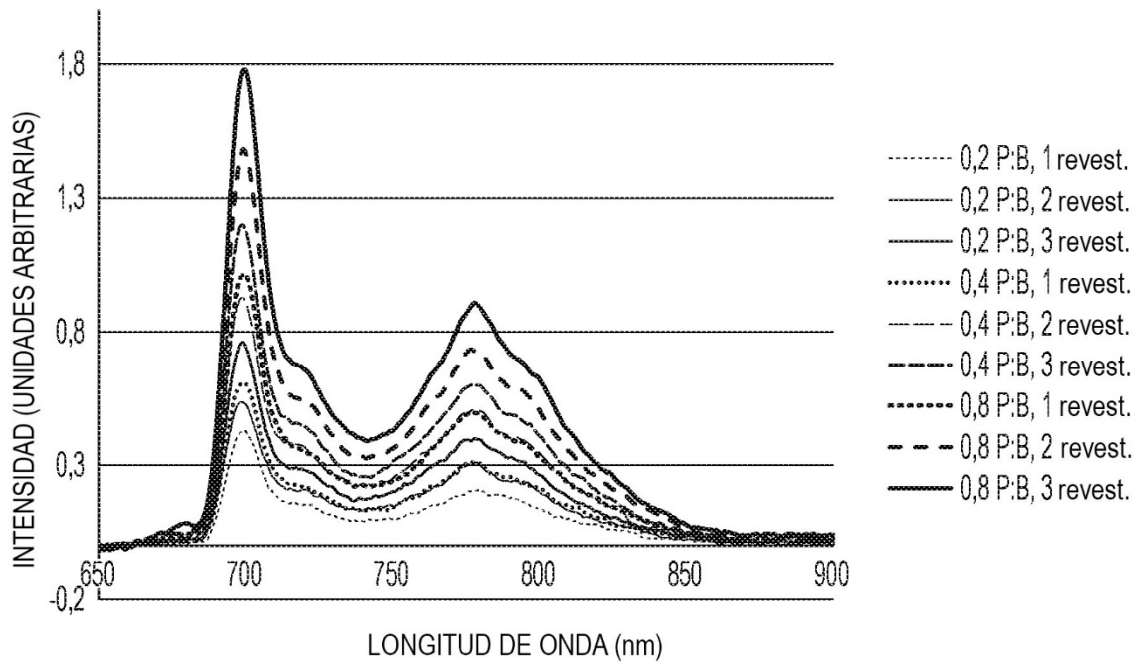


FIG. 17

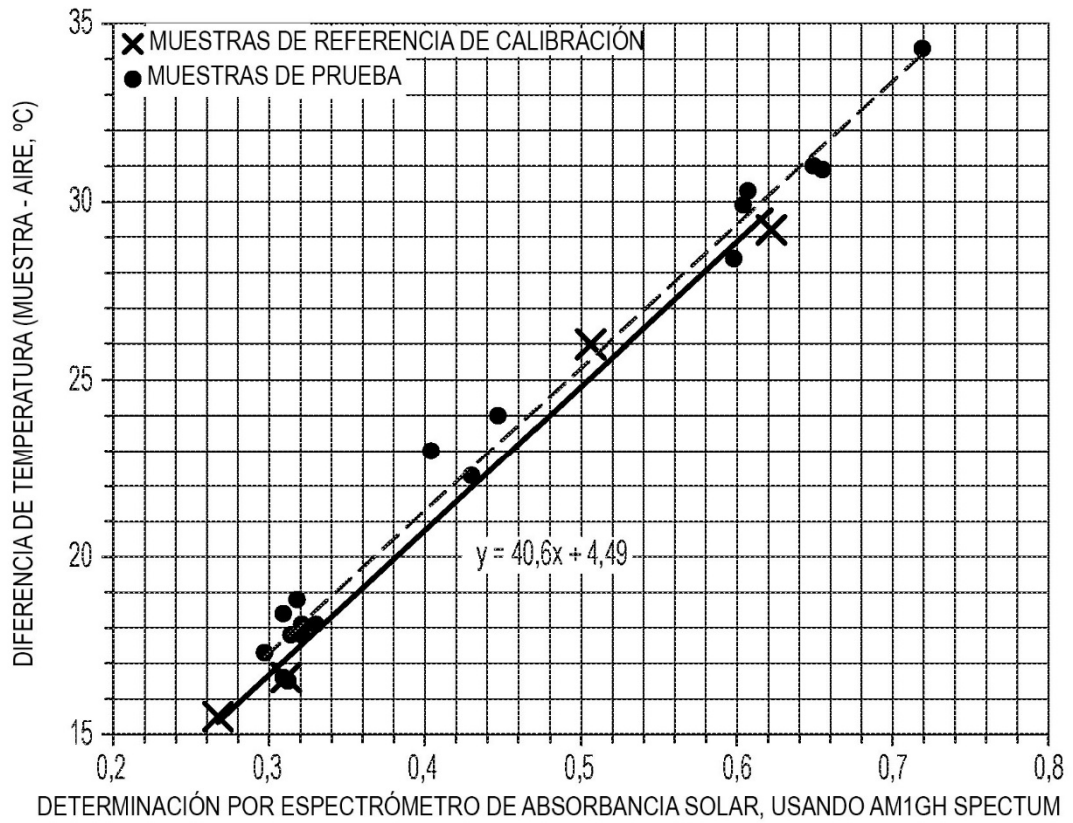


FIG. 18

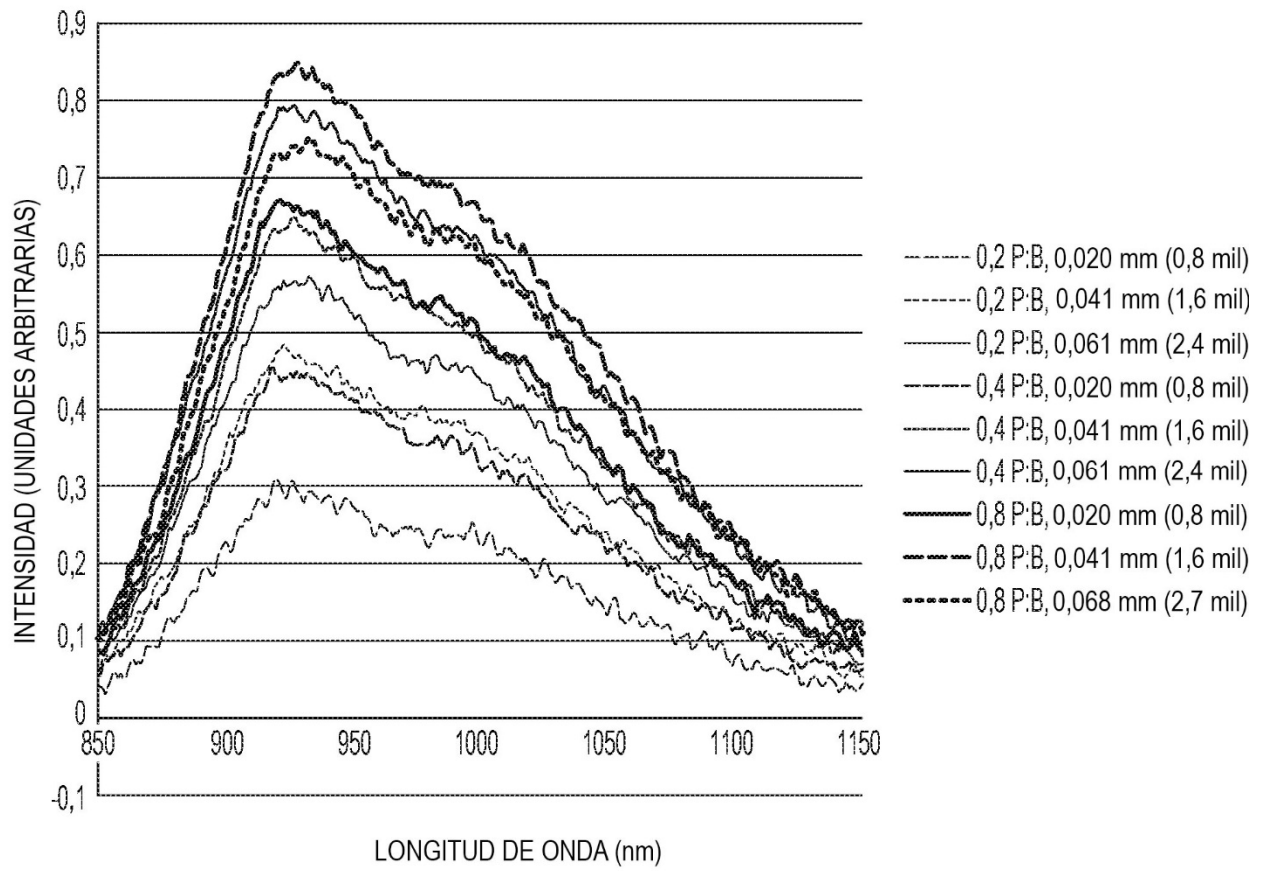


FIG. 19

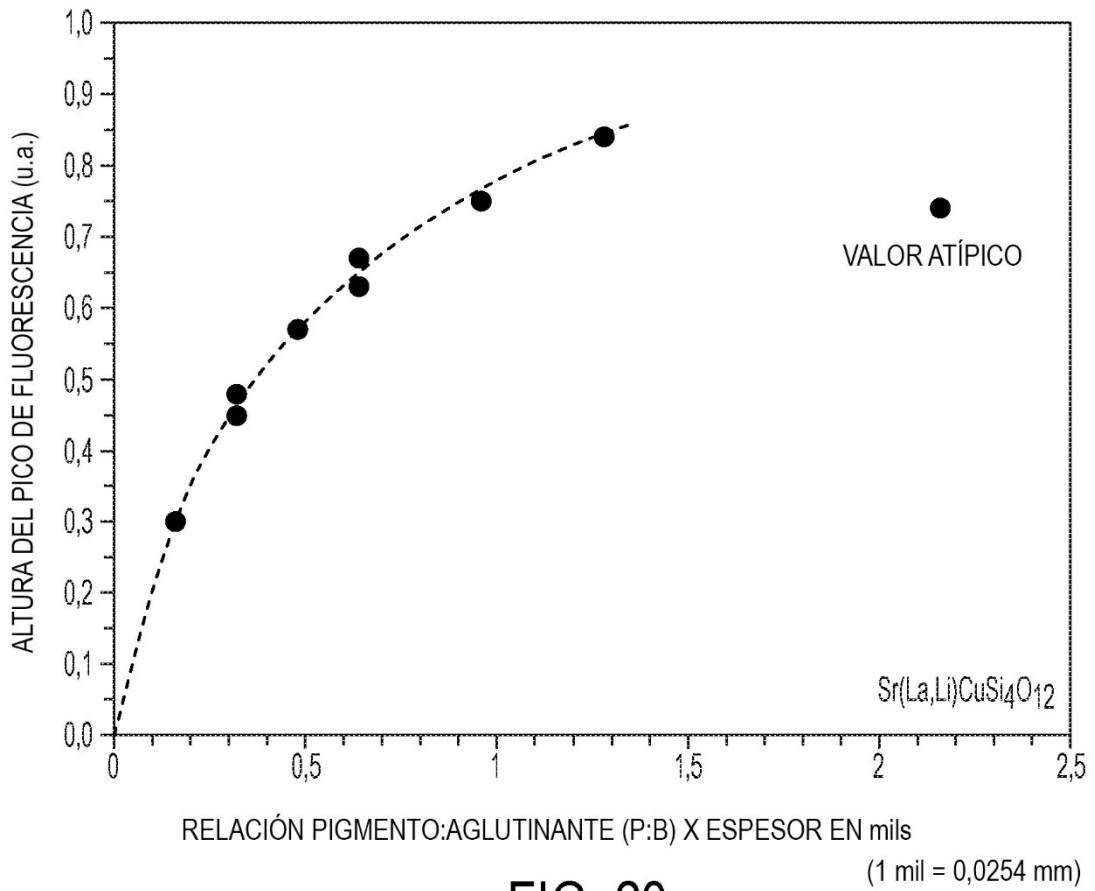


FIG. 20

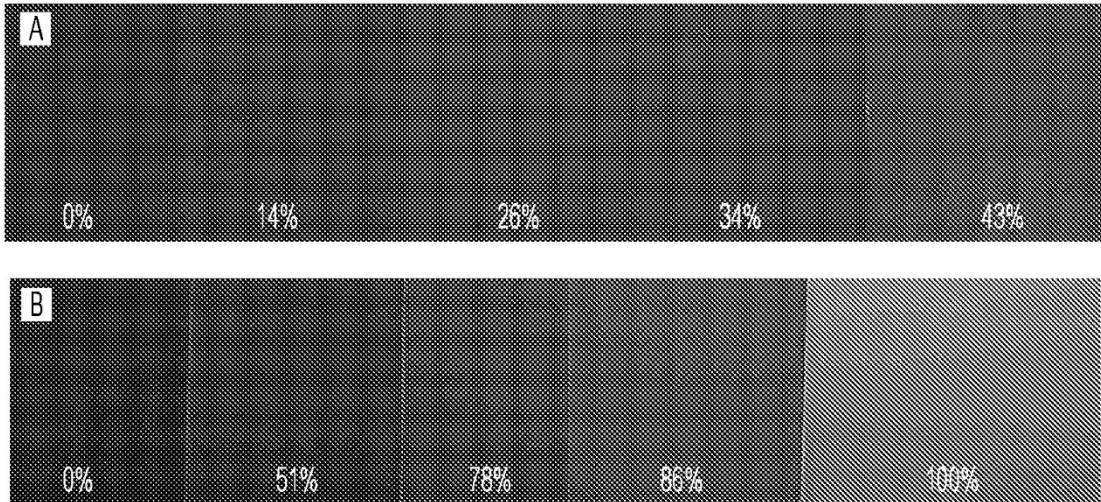


FIG. 21

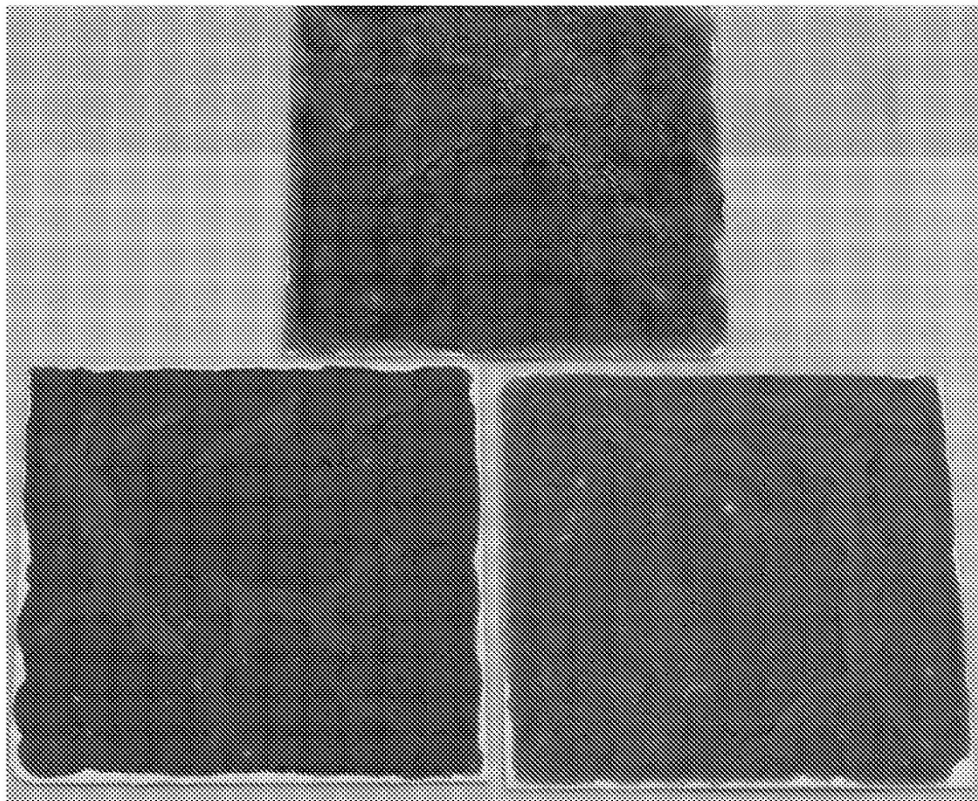


FIG. 22

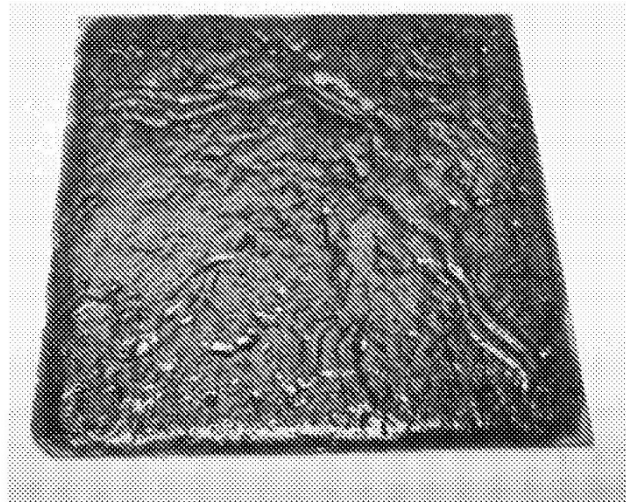


FIG. 23

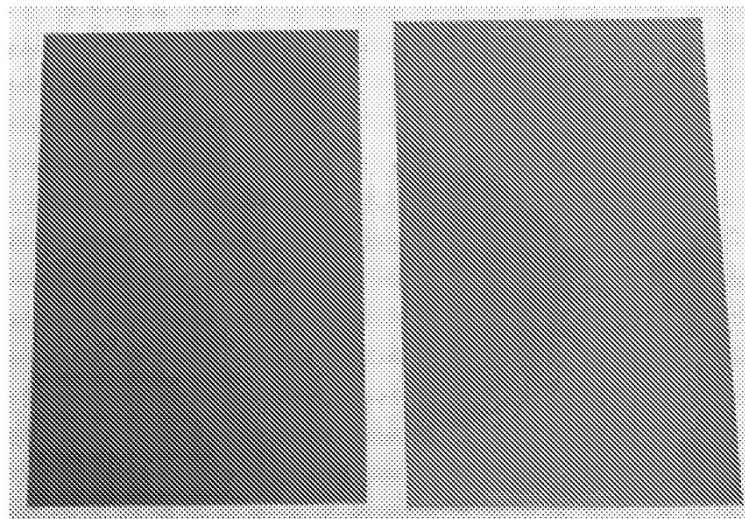


FIG. 24



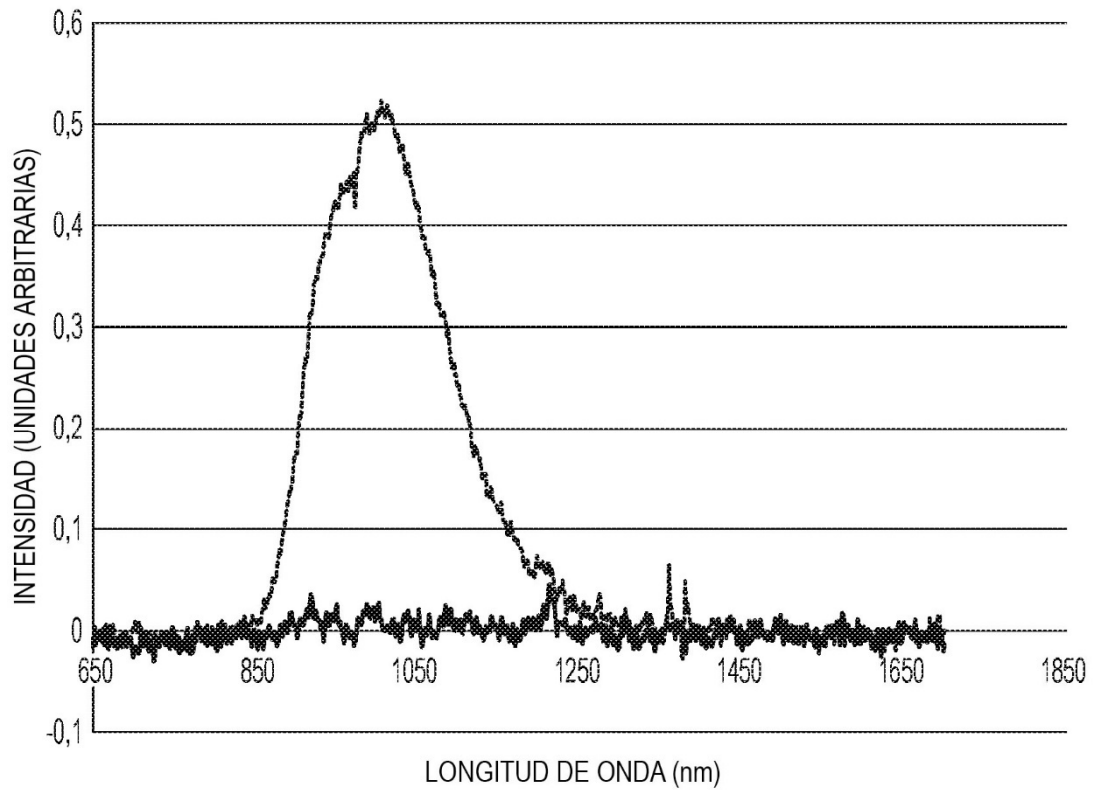


FIG. 25

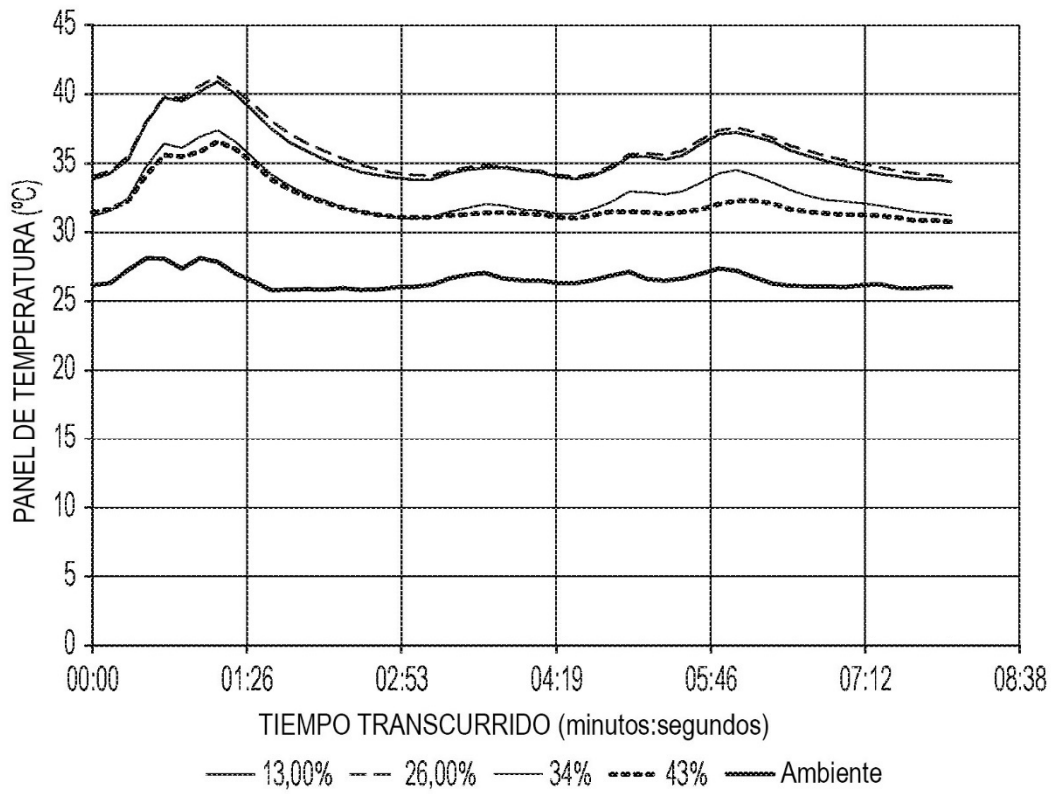


FIG. 26