

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

Desarrollo de fondo transparente para madera curado con UV-LED de 395 nm.

Autor/a: Iker Hidalgo Gallardo

Dirigido por: Mariló Gurruchaga
Tutora en la empresa: Aitziber Muguerra

San Sebastián, junio de 2023

INDICE

1. RESUMEN.....	3
2. OBJETIVOS.....	5
2. 1 OBJETIVOS SECUNDARIOS.....	5
3. INTRODUCCIÓN.....	6
3.1 EQUIPOS DE APLICACIÓN.....	8
3. 2 TIPOS DE CURADO	9
3. 3. TIPOS DE LINEA DE CURADO.....	13
3. 4 CURADO UV	15
3. 4. 1 Emisiones de las lámparas.....	16
3. 4. 2 Química del proceso fotoquímico.....	18
3. 4. 3 Factores que afectan a la reactividad y curado.....	23
4. CURADO UV MEDIANTE LÁMPARAS DE LED	27
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	33
5. 1 MATERIALES	33
5. 1. 1 Lámparas y líneas de secado	33
5. 1. 2 Fotoiniciadores.....	35
5. 1. 3 Monómeros.....	36
5. 1. 4 Oligómeros.....	37
5. 1. 5 Aditivos	38
5. 2 MÉTODOS.....	39
5. 2. 1 Evaluación de la irradiación.....	39
5. 2. 2 Desarrollo de fórmulas y preparación de las muestras	40
5. 2. 3 Medición del porcentaje de curado.....	41
5. 2. 4 Ensayo seco al toque marcado de huella.....	42
5. 2. 5 Marcado de uña	42

5. 2. 6 Prueba de papel de lija.....	42
5. 2. 7 Medición de amarilleo y blancura	42
5. 2. 8 Viscosidad.....	43
5. 2. 9 Ensayo <i>Persoz</i>	43
5. 2. 10 Ensayo de adherencia (<i>cross-cut</i>).....	44
5. 2. 11 Sangrado y ampollamiento del tinte.....	45
5.3 Función de las capas de producto aplicadas.....	46
6. RESULTADOS.....	48
6. 1 EVALUACIÓN DE LA RADIACIÓN.....	48
6. 2 DESARROLLO DEL PRODUCTO.....	49
6. 2. 1 Sistema transparente.....	49
6. 2. 1. 1 Estudio de fotoiniciadores tipo ii.....	72
6. 3. SISTEMAS PIGMENTADOS.....	80
7. CONCLUSIONES.....	84
8. BIBLIOGRAFÍA.....	87

1. RESUMEN

Esta investigación consistió, principalmente, en el desarrollo y/o adaptación de barnices transparentes para madera 100 % sólidos para curado, mediante lámparas UV-LED de 395 nm, con el objetivo de sustituir las lámparas habituales de alta presión de mercurio y galio, anticipándose a la posible prohibición de las mismas por la CEE. Las LED se están convirtiendo en una técnica prometedora y revolucionaria en el mercado, ya que ofrecen un proceso de fotocurado de alta velocidad con una serie de ventajas adicionales, como son: la emisión baja de calor, la portabilidad, un menor consumo de energía, poco o ningún contenido de COV, libre de ozono y acabados de alta calidad. Sin embargo, no todo son ventajas, ya que existen ciertos inconvenientes como el *tacking* en superficie, debido a la inhibición de la reticulación provocada por el oxígeno y el alto amarilleo.

Para solucionar estos problemas, se realizó un estudio tanto bibliográfico como mediante *flayers* y reuniones con diversos proveedores, aconsejando la utilización de monómeros de mayor funcionalidad, resinas de mayor funcionalidad, combinación de fotoiniciadores tipo I (óxidos de acilfosfina) y tipo II (tioantonas y derivados de estas junto a coiniciadores amínicos), y con sistemas de curado LED, sobre todo para el caso de lámparas LED de 395nm y 405 nm. En este trabajo se han estudiado estas diferentes opciones.

Finalmente, se decidió utilizar resinas más convencionales, como son las resinas epoxi acrílicas y los poliéter acrílicos, debido su coste. Además, con objeto de minimizar el amarilleo, se intentó utilizar, en primer lugar, la combinación de óxidos de acilfosfina con otros fotoiniciadores de tipo I para conseguir un buen curado en superficie y evitar el amarilleo provocado por las tioantonas. Sin embargo, se terminó recurriendo a fotoiniciadores de tipo II y, para la eliminación del amarilleo, se usó un blanqueador óptico.

Finalmente, cabe añadir que, en todo momento de la investigación, se tuvo en cuenta el precio del producto final, la composición y el etiquetaje.

1. ABSTRACT

This research consisted mainly in the development and/or adaption of 100 % solid transparent varnishes (UV primers) for wood, using 395 nm UV-LED lamps, with the aim of replacing the usual high-pressure mercury and gallium lamps, anticipating the possible ban on them by the ECC. LED are currently becoming a promising and revolutionary technique in the market, since they offer a high-speed light-curing process with a series of additional advantages such as: low heat emission, portability, lower energy consumption, little or no VOC content, ozone free and high quality finishes. However, not all are advantages, since there are certain drawbacks such as tacking on the surface, due to cross-linking inhibition by the oxygen and high yellowing.

To solve these problems a study was carried out, either through bibliography or flayers and meetings with various suppliers, advising the use of higher functionality monomers, higher functionality resins, combination of type I (acylphosphine oxides) and type II (thioxanthenes and their derivatives together with amine co-initiators) photoinitiators, and with LED curing systems, especially in the case of 395 nm and 405 nm LED lamps. In this work these different options have been studied.

Finally, it was decided to use more conventional resins, such as acrylic epoxy resins and acrylic polyether, due to their cost. In addition, in order to minimize yellowing, it was first tried to use the combination of acylphosphine oxides with other type I photoinitiators to achieve good surface cure and avoid yellowing caused by thioxanthenes. However, finally, type II photoinitiators had to be utilized, and for the elimination of yellowing, an optical brightener was used too.

Finally, it should be added that at all times of the investigation, the price of the final product, the composition and the labeling were considered.

2. OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en el desarrollo y/o adaptación de barnices para madera 100 % sólidos curados mediante UV a curado con lámpara LED de 395nm y aplicación a rodillo liso.

Estudiaremos, principalmente, barnices transparentes en los que busquemos un curado (secado) perfecto tanto en profundidad como en superficie, con un bajo amarilleo y una viscosidad adecuada a la aplicación.

En la última fase de nuestro trabajo, veremos la posibilidad de ampliarlo a barnices pigmentados, en los cuales es importante el curado en profundidad, y no tanto en superficie, manteniendo la premisa de bajo amarilleo.

Este trabajo se ha desarrollado en la empresa *Industrias Químicas Irurena*, S. A. con el objetivo de dar respuesta a clientes que quieren sustituir las lámparas habituales de alta presión de mercurio y galio por lámparas LED en sus líneas de barnizado, anticipándose a la posible prohibición de las mismas por la CEE.

2.1 OBJETIVOS SECUNDARIOS

Dentro del desarrollo de este tipo de barnices, debemos tener en cuenta su precio, su composición y su etiquetaje.

En recubrimientos para madera el precio del producto final es muy importante, por lo que deberemos tenerlo en cuenta, intentando evitar resinas de alta funcionalidad con elevado precio.

Algunos clientes finales también imponen restricciones de composición, como, por ejemplo, productos libres de estaño, prohibición del uso de benzofenona y fotoiniciadores derivados de benzofenona con un peso molecular inferior a 500 g/mol.

Dentro de este trabajo intentaremos no usar el TMPTA en la formulación final, ya que su etiquetaje, clasificación de peligrosidad, ha cambiado, y debido a tener que incluir la frase H351(se sospecha que provoca cáncer) con el correspondiente pictograma, a partir de un 1 % de este compuesto. Si bien

dentro del estudio trabajamos con él, lo hacemos con el objetivo de ver su efecto en la reactividad del producto de curado LED y si puede ser sustituido por uno o varios monómeros menos peligrosos.

3. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos hoy en día los podemos encontrar en cualquier espacio de nuestra vida cotidiana, como por ejemplo, en las paredes, pinturas de los automóviles, puertas, muebles, suelos, etc. Normalmente, se aplican con el fin de proporcionar, apariencia decorativa y barrera protectora de los materiales.

Por tanto, las principales funciones de un recubrimiento son, por un lado, garantizar la protección de la superficie a largo plazo, y por otro, modificar su aspecto estético aportando color, brillo, etc. Así, dependiendo del sustrato y su finalidad, los recubrimientos pueden proteger frente a la corrosión en el caso de metales, o dar resistencia al rayado, a la abrasión, o protección antibacteriana, entre otros, a muebles, suelos y paredes.

Hoy en día, existen recubrimientos de diversa naturaleza, siendo los recubrimientos poliméricos los más importantes en muchas aplicaciones industriales. En ellos, la parte fundamental es lo que se denomina comúnmente ligante y es el material macromolecular de la formulación. Los ligantes pueden ser termoplásticos o termoestables. Estos últimos forman el film por reacción entre sus componentes.

Entre las propiedades esenciales de un recubrimiento se pueden destacar la adherencia, la facilidad de aplicación y la integridad y uniformidad de la película. Además, hoy en día es también esencial la repercusión medioambiental, tanto de la formulación como del proceso de obtención del producto pintado. Esto ha llevado a intentar una disminución drástica del contenido en disolventes desarrollando recubrimientos en base agua o de alto contenido en sólidos.

Los recubrimientos con alto contenido de sólidos son materiales que están formulados con una baja concentración de compuestos orgánicos volátiles (COV). Fueron desarrollados en respuesta a las normas de protección

ambiental. [1] Los recubrimientos con alto contenido de sólidos generalmente se consideran más amigables con el medio ambiente que los recubrimientos convencionales porque se emite menos o ningún solvente, a medida que se secan o curan. Este tipo de recubrimiento en nuestro caso nos dará un film reticulado termoestable, cuyas propiedades finales pueden ser diferentes según la composición de la formulación.

Generalmente la composición de una fórmula de un recubrimiento de alto contenido en sólidos (curado UV) suele estar formada por los siguientes componentes y proporciones aproximadas (tabla1):

Tabla 1.

Componentes que contiene la fórmula de un recubrimiento.

Compuesto	(%)	Función
Resina oligomérica (acrilatos)	25-90	Formación del film y propiedades básicas.
Diluyentes monoméricos (acrilato o metacrilato)	15-60	Ajuste de viscosidad, densidad de reticulación y propiedades.
Aditivos (cargas, fotoiniciadores, tensoactivos, etc.)	1-50	Color, matizado, brillo, mejora de propiedades

Los oligómeros, también conocidos como prepolímeros, constituyen el esqueleto del barniz, es el componente que nos marcará propiedades de adherencia, dureza, elasticidad, etc. Suelen ser de naturaleza epoxi acrilato, poliéster acrilato, uretano acrilato y poliéter amino acrilato entre otros. [2]

Los monómeros son los diluyentes reactivos del sistema. Son componentes de bajo peso molecular, cuya función es aportar densidad de reticulación, reactividad y regular la viscosidad de la formulación. [3,4,5,6] A mayor funcionalidad (Figura 1) y/o mayor peso molecular, menor poder de dilución, pero mayor densidad de reticulación, lo cual nos afecta a propiedades finales del barniz como: dureza, brillo, resistencias al rayado, etc. [7,8,9]

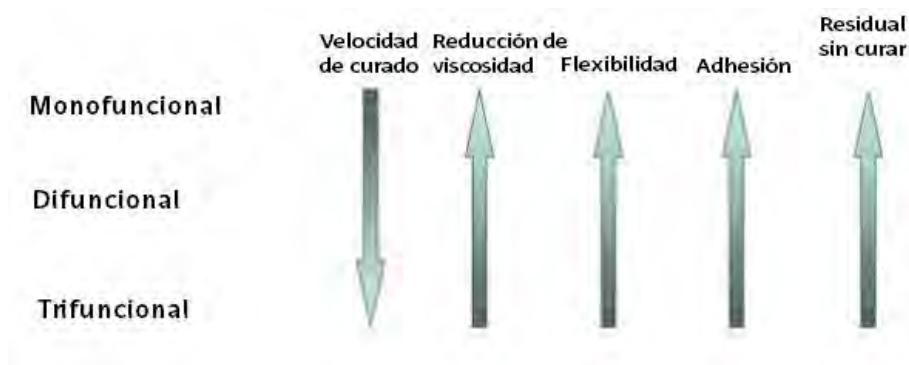


Figura 1. Desempeño general versus monómero.

Los fotoiniciadores son el tercer componente indispensable en este tipo de recubrimientos o barnices. Son los que inician la reacción para la formación del recubrimiento termoestable. Absorben la energía emitida por la lámpara utilizada en determinadas longitudes de onda (diferentes para cada tipo de fotoiniciador) formando radicales que inician la reacción de polimerización, tal y como explicamos en el apartado 3. 4. 2). [10]

Y, por último y no menos importante, los aditivos ayudan a mejorar las propiedades tanto físicas como mecánicas del recubrimiento, como opacidad, brillo, rayado, etc, pero también ayudan a la aplicación del producto en el sustrato, evitando la formación de cráteres y otros defectos del film. [11]

3. 1 EQUIPOS DE APLICACIÓN

Los equipos de aplicación de recubrimientos son variados, debiendo adaptar el producto al método de aplicación.

La tecnología de curado UV permite una elevada velocidad de producción, usando habitualmente líneas de aplicación automatizadas.

En madera, la mayoría de los productos de curado UV se aplican sobre piezas planas, mediante pistola, cortina o rodillo liso y/o ranurado. Existen también equipos de aplicación a vacío y terraja para piezas no planas, como puede ser el marco de un cuadro.

Los tipos de pistolas habituales son *airless*, *airmix* o aerográficas, con diferentes boquillas de paso y /o abanicos.

Las cortinas son de 2 tipos: cortinas de alta viscosidad (60" copa Ford 4) y baja viscosidad (25-30" en copa Ford 4).

Rodillos para la aplicación superficies planas: rodillo liso, ranurado, espatulador, etc.

Equipos de vacío y terraja para la aplicación de otras superficies como molduras de cuadros, etc.

Las aplicaciones a pistola y cortina pueden darse tanto para productos de altos sólidos como de bajos sólidos, disponiendo normalmente de unos túneles de evaporación antes del curado por lámparas.

En las aplicaciones de vacío, terraja y rodillo, esta última es la que nos ocupa en nuestro trabajo los productos suelen ser 100 % sólidos, sin COV, lo cual garantiza una viscosidad estable durante la aplicación además de una perfecta recuperación y reutilización del barniz, no necesitando evaporación previa antes del curado UV. [12]

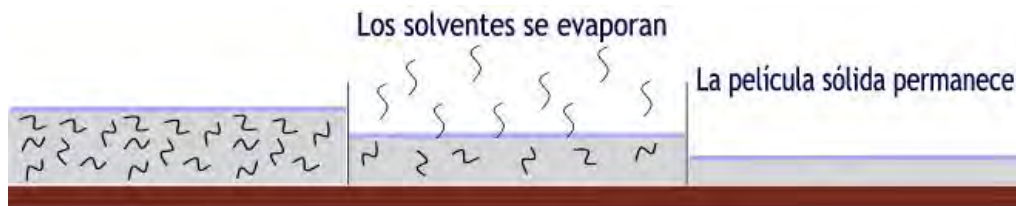
Tras la aplicación del producto necesitamos un sistema de lámparas de curado. Normalmente en esta tecnología se usan lámparas de Ga y Hg de alta presión (tal y como explicaremos más adelante) cuyo consumo energético es muy elevado, además de necesitar unos sistemas de extracción del ozono generado durante su uso. La utilización de lámparas LED en una línea de barnizado permitirá reducir los consumos energéticos, así como evitar el ozono, pues este tipo de lámparas no lo genera.

3. 2 TIPOS DE CURADO

El curado es simplemente el conjunto de transformaciones que dan lugar al cambio de un recubrimiento, de estado líquido a sólido. Esta transformación se puede realizar mediante, varios tipos de reacción, curado UV (polimerización radicalaria o catiónica por radiación UV), secado físico, secado por oxidación, secado a temperatura ambiente u horno (sistemas de 2 o 3 componentes como PU y poliésteres redox.), secado por infrarrojo, etc. [13]

- Secado físico

El curado mediante secado físico se basa en la evaporación (Figura 2) de los componentes volátiles del producto. Durante el proceso no se producen cambios químicos. De esta manera, secan los ligantes termoplásticos, como por ejemplo los sistemas nitrocelulósicos, acrílicas termoplásticas, productos en base agua (Figura 2).



Secado por Evaporación

Figura 2. Esquema de secado por evaporación.

- Secado por reacción química entre el producto y componentes externos.

En este secado, incluimos secados de oxidación, por humedad, reacciones por adición en PU 2k y reacciones radicalarias en el caso de poliésteres redox.

En el caso de los aceites, el secado se realiza mediante oxidación. Se denomina secado por oxidación, cuando la película del recubrimiento seca al reaccionar el ligante con el oxígeno del aire (Figura 3).



Secado por Oxidación

Figura 3. Esquema de secado por oxidación.

El secado o curado por humedad es cuando el recubrimiento seca por reacción de ciertos grupos funcionales con el agua presente en el aire, esto ocurre sobre todo con algunos isocianatos. No obstante, los PU 2K, a pesar de secar por la humedad ambiental, al mismo tiempo, está ocurriendo la evaporación del disolvente presente. Un caso particular es el que ocurre con los poliésteres redox. Estos poliésteres, cuando reaccionan con un peróxido, no logran realizar una reticulación eficiente a temperatura ambiente. Es por ello que se añade habitualmente el octoato de cobalto como acelerante. Entre otros, también pueden actuar como acelerantes el agua en formulaciones 2k y 2k UV.

- Secado por radiación UV

El secado por radiación o también conocido como curado UV, es extraordinariamente rápido y relativamente frío, comparado con el secado térmico. En este último el calor se aplica y se mantiene durante un periodo de tiempo relativamente largo, permitiendo que la temperatura de recubrimiento y sustrato se equilibren y posteriormente se enfríen lentamente juntas, permitiendo así la liberación de cualquier tensión residual de secado. Con el secado UV, la relación temperatura/tiempo es corta y localizada para permitir la creación de fuerzas adhesivas. Además, se crean tensiones internas, particularmente a través de la contracción cuando el recubrimiento está curado (Figura 4).



Secado por Polimerización

Figura 4. Esquema de curado por polimerización.

Como ya se ha explicado, este es el tipo de curado que se utiliza habitualmente para los barnices de madera. Estas serían las ventajas e inconvenientes del curado UV frente a otros tipos de curado. [14]

- Ventajas económicas:
 - Rápido curado a temperatura ambiente.
 - Alta velocidad de producción.
 - Posibilidad de 100 % sólidos y sin COV → Ventaja de emisiones y reutilización y recuperación de producto.
- Ventajas ecológicas:
 - Generalmente producto sin emisión de disolventes (COV).
 - No *pot-life*, reutilización del producto con la consiguiente reducción de residuos.
- Ventajas técnicas frente a otros tipos de curado o reacción:
 - Bajo calentamiento del sustrato.
 - Alta durabilidad del producto.
 - Versatilidad de aplicación.
 - Alta resistencia al rayado y resistencia química (dependiendo de la densidad de reticulación).
 - Resistencia a la abrasión, resistencia química, etc.
 - Tenacidad superior.
- Inconvenientes:
 - Mayor costo de materia prima.
 - Alto coste energético.
 - El curado disminuye en presencia de cargas opacas o absorbentes de radiación, como pueden ser los pigmentos.
 - Inhibición del curado en superficie por el O₂.
 - Generación de ozono por las lámparas de curado UV de Hg y Ga de alta presión.

3. 3 TIPOS DE LINEA DE CURADO

Para recubrir madera se utilizan como mínimo 2 capas, una de fondo y una de acabado. El fondo tiene como función sellar y cerrar la estructura de la madera. Tras el lijado de esta capa se aplica el acabado que es el que nos dará las propiedades químicas, mecánicas y decorativas. Este tipo de productos, habitualmente de bajos sólidos se aplican mediante robot de pistolas, o cortinas, necesitando normalmente largos túneles de evaporación, para conseguir un film seco al tacto antes del curado por lámparas UV.

En el caso de aplicación a rodillo, el barnizado consiste en la aplicación de varias capas, normalmente 3 o más con curado intermedio por lámparas entre las distintas capas. Los productos son 100 % sólidos, de entrada directa en lámparas, sin necesidad de túneles u hornos de evaporación o similar antes de las lámparas de curado.

Normalmente se aplica una imprimación que nos dará adherencia y sellará el substrato, un fondo transparente para ayudar a proporcionar una superficie lisa y uniforme, (es el producto que se lija), y un acabado que nos dé las propiedades y brillo. Adicionalmente podemos aplicar otras capas intermedias que nos aporten color u otras propiedades (Figura 5).

Si añadimos un tinte en ese caso, se podría hacer un dibujo llegando a lograr una imitación de la madera, aplicando el tinte justo antes del acabado (Figura 6).

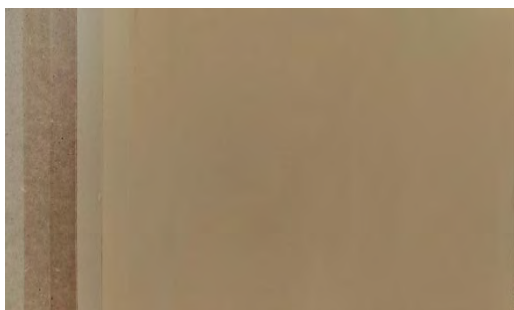


Figura 5. Aplicación capa a capa.

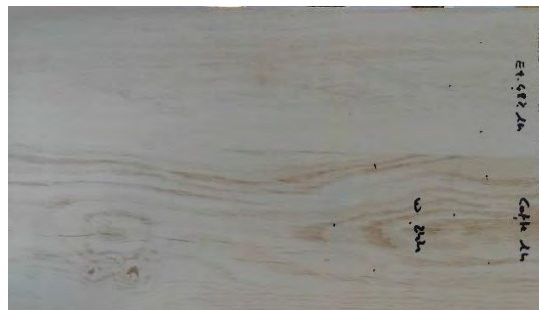


Figura 6. Aplicación de dibujo.

La primera capa o imprimación debe tener suficiente curado en profundidad, pero no un curado total en superficie para que la siguiente capa, la de fondo, adhiera sobre ella. El curado en superficie de la imprimación debe ser suficiente, "hablamos de que tiene *tacking*", para garantizar la adherencia del fondo, pero no tan pobre como para inhibir o reducir el curado de la capa aplicada sobre ella. Esta capa, sin embargo, debe tener un perfecto curado en profundidad y en superficie puesto que es la capa que vamos a lijar, para preparar la superficie lisa, es decir, acondicionar el sustrato antes de aplicar el acabado. Si el curado no es suficiente en la superficie de esta capa las lijas se llenarán de barniz impidiendo el lijado, acortando la vida de las mismas. El lijado correcto garantiza la adherencia del acabado sobre el fondo.

En la figura 7, se observa una línea de producción de piezas planas a rodillo y curado UV. Este tipo de línea se compone mínimamente de lijadora de madera, rodillo (liso o espatulador para la imprimación), lámpara de secado UV, rodillo de aplicación de fondo, lámpara de curado UV, lijadora de barniz, rodillo de aplicación de acabado, lámpara de curado UV. La velocidad de la línea varía entre 3 m/min y 50 m/min, teniendo que ajustar la reactividad de cada capa a la velocidad de la línea y el número y tipo de lámparas disponible para el curado de cada capa.

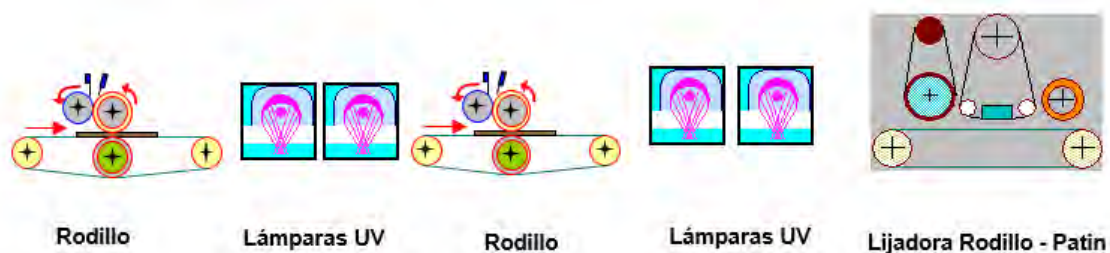


Figura 7. Ejemplo de una línea de producción.

Para sistemas pigmentados, tintados, ..., que requieren la aplicación de más capas deberíamos incluir más rodillos y lámparas en la línea de producción, pudiendo llegar la línea a dimensiones de más de 100 metros de largo (Figura 8).



Figura 8. Equipos de una línea de producción.

3. 4 CURADO UV

El secado UV es una tecnología alternativa al secado térmico. Históricamente este método ha sido utilizado en materiales como madera, papel y plástico. Este tipo de curado alternativo utiliza la energía de los fotones de fuentes de radiación de corta longitud de onda del espectro electromagnético para formar especies reactivas, que desencadenan una rápida reacción de polimerización radicalaria o catiónica. [15, 16, 17]

Las primeras aplicaciones mediante el curado UV fueron en sustratos sensibles al calor como papel, madera, plástico, etc. Sin embargo, a medida que han avanzado los años, su aplicación se ha extendido a otros campos como en el metal, la automoción, el vidrio, etc., debido a sus resistencias químicas, a la alta dureza y velocidad de producción. [18]

Viene determinado principalmente por las características de la aplicación deseada para el recubrimiento. Las propiedades propias de dicho recubrimiento como brillo, resistencia a la abrasión, color, flexibilidad, resistencia a los agentes químicos, disolventes, rayado, etc. Estas características se obtienen por la formulación, efectuando combinaciones entre diferentes oligómeros, monómeros y fotoiniciadores. La elección del fotoiniciador, nos vendrá marcada por el tipo de lámpara y tipo de recubrimiento a formular. En el caso de sistema transparentes, los cuales los curaremos con lámpara de mercurio, deberemos utilizar fotoiniciadores, cuyas longitudes de onda de escisión debe coincidir con

longitudes de onda de emisión efectivas de la lámpara. En el caso de los sistemas pigmentados, los cuales se curarán mediante lámpara de galio y o combinación de galio y mercurio, igualmente deberemos elegir un sistema fotoiniciador cuyas longitudes de onda de escisión coincidan con las longitudes de onda efectiva de las lámparas a utilizar, además de tener en cuenta las ventanas de absorción de los pigmentos utilizados. A fin de obtener un sistema eficiente y económico.

3. 4. 1 Emisiones de las lámparas UV

El papel de las fuentes de luz es crucial en un proceso fotoquímico, gracias a la luz ultravioleta que emiten en diferentes longitudes de ondas. Principalmente se utilizan los siguientes tipos de lámparas, aunque existen más tipos, como hierro, titanio, etc., siendo las siguientes las más habituales en la industria de la madera: [19]

- Lámpara de vapor de Hg, de baja presión.
- Lámpara de arco de Hg, media presión.
- Lámpara de arco de Hg, de alta presión.
- Lámpara de arco de Ga de alta presión.
- Lámpara de xenón.
- Fuentes laser.
- Lámparas de LED.

Las lámparas más utilizadas para el curado UV, y más aún en la industria que nos ocupa, barnices para madera, son lámparas de alta presión de Hg y lámpara de Hg dopada con galio. Normalmente podemos optar también con una potencia variable de las mismas que suele oscilar entre los 80 y 120 W/cm.

Dichas lámparas emiten varias longitudes de onda en 4 zonas del espectro (Figura 9): UV-C (190–290 nm), UV-B (290–320 nm), UV-A (320–400 nm)

y UV -V (400–700 nm), siguiéndole el infrarrojo cercano (NIR; 700–1200 nm). [20]

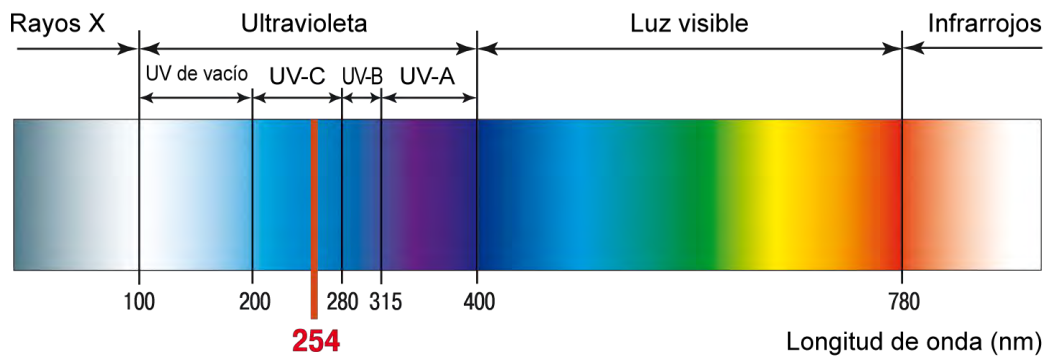


Figura 9. Esquema del espectro electromagnético.

Para los sistemas pigmentados son útiles los rangos UV-V y UV-A para el curado en profundidad y superficie y para sistemas transparentes el más importante es el UV-A.

Las lámparas de mercurio se caracterizan por la longitud de onda de 200-400 nm y tiempo de trabajo alrededor de 2000 horas (Figura 10). Mientras que las lámparas de galio irradian en el rango de 400-450 nm (Figura 11). [21] Las lámparas LED que normalmente se usan en industria emiten en una única longitud de onda, siendo las más usadas la de 365 nm, 395 nm y 405 nm (Figura 12). [22] Su tiempo de trabajo es de entre 30000-50000 horas según la información aportada por el fabricante.

Estas lámparas están siendo cada vez más utilizadas en sectores como composites, impresión 3D, si bien en barnices para madera por el momento su implantación es pequeña puesto que, a pesar de sus ventajas, el problema con la inhibición del oxígeno es mayor. Además, la instalación y maquinaria de una lámpara LED es mucho más cara. [23]

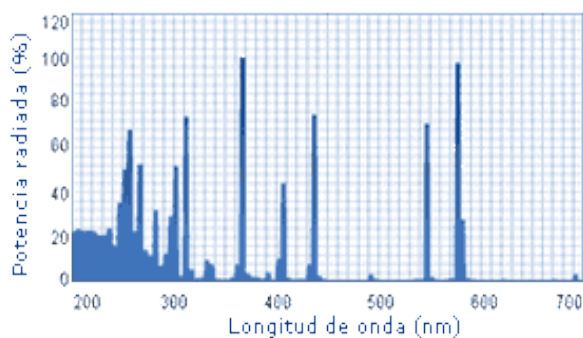


Figura 10. Picos de emisión de lámpara de Hg.

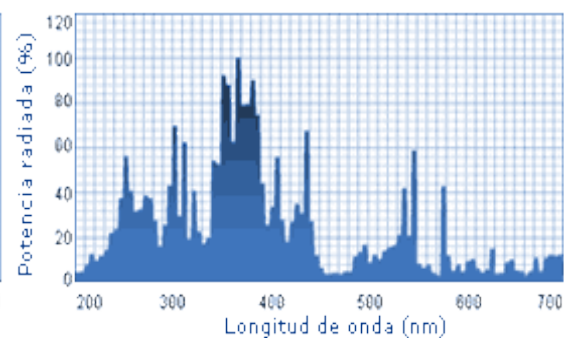


Figura 11. Picos de emisión de lámpara de Ga.

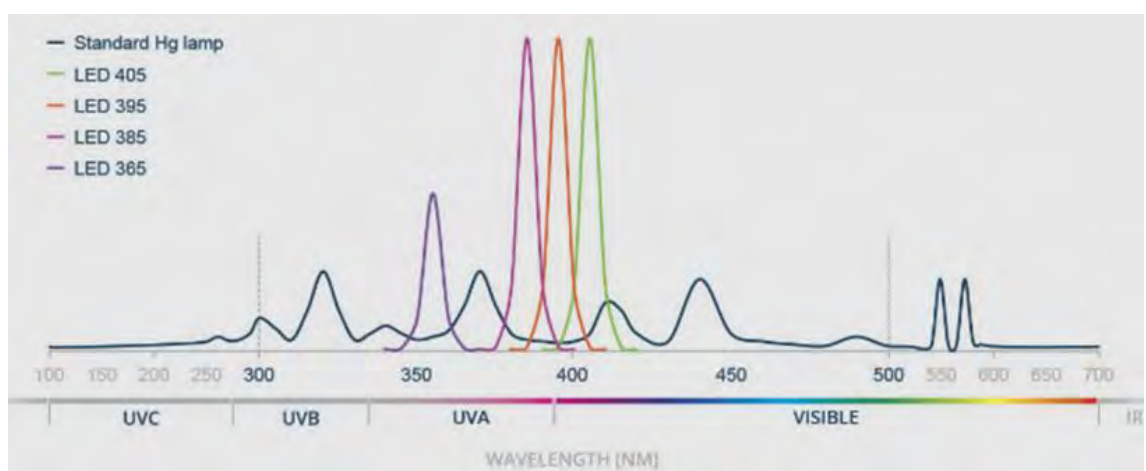


Figura 12. Picos de emisión de lámparas LED y Hg.

3. 4. 2 Química del proceso fotoquímico

La reacción de curado ultravioleta requiere de la excitación de un fotón para la escisión del enlace y la formación del radical que inicia la reacción. [24]

Uno de los componentes fundamentales de la formulación es el fotoiniciador. Es este compuesto el que al absorber la luz emitida por la lámpara y genera la excitación del fotón que lleva a dicha rotura de enlace y formación del radical que da lugar a la reacción radicalaria. [25]

Mediante la ecuación 1 se puede llegar a entender, el porqué es necesario hacer uso de un fotoiniciador para iniciar la reacción.

La energía de un fotón está definida por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

Ecuación 1. relación Planck-Einstein.

La ecuación nos dice que cuanto menor sea la longitud de onda, mayor será la energía de un fotón. Así el rango de los rayos X o haces de electrónicos, son suficientemente capaces de romper dichos enlaces y además los enlaces C-H, sin necesidad de utilizar fotoiniciadores, para desencadenar la reacción de iniciación. Sin embargo, en el proceso UV, es necesario el uso del fotoiniciador debido a que los procesos de rotura directa de enlace nos son lo suficientemente eficientes. [26]

La tecnología UV o también llamada fotopolimerización UV es típicamente un proceso de solidificación que transforma un monómero y/o un oligómero en un polímero reticulado por una reacción en cadena iniciada por especies reactivas (radicales o cationes y, en algunos casos, aniones), que se generan a partir de compuestos fotosensibles, llamados fotoiniciadores, bajo la irradiación de luz ultravioleta o visible (Figura 13). [27, 28]

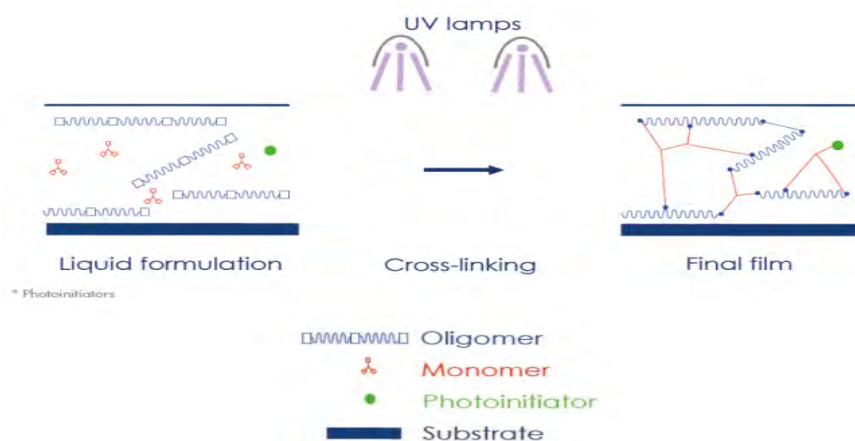


Figura 13. Formación del film mediante lámparas UV.

En el sector de recubrimientos para madera, el sistema de polimerización utilizado es el radicalario. Los productos más utilizados consisten en mezclas de oligómeros y monómeros de naturaleza acrílica, junto con fotoiniciadores que clasificaremos en 2 tipos: fotoiniciadores de fragmentación tipo I y

fotoiniciadores tipo II, los cuales necesitan la adición de un coiniador donante de protones para su correcto funcionamiento. [29]

Los tipo I sufren a partir de su estado excitado la fragmentación de uno de sus enlaces para dar lugar a la formación de radicales libres capaces de iniciar la polimerización. En estos compuestos existe un enlace con una energía de disociación más baja que la del estado excitado reactivo, aunque ha de ser lo suficientemente alta para que el producto sea estable térmicamente. [30]

Las reacciones principales que conducen a la formación de radicales para los fotoiniciadores de tipo II son: a) captura directa de hidrógeno, que puede ser intramolecular o intermolecular, y b) captura de hidrógeno en dos pasos. En el caso (a), las aminas y los alcoholes son los donadores de hidrógeno que se utilizan más frecuentemente como coiniadores en este tipo de fotoiniciación y, en especial, las aminas terciarias alifáticas. En el caso (b), la captura de hidrógeno en dos pasos supone una transferencia electrónica seguida de una transferencia protónica, a través del complejo donador-aceptor en el estado excitado (exciplexo). En cualquiera de los procesos anteriores se requiere la participación de un donador de hidrógeno (coiniador), que no absorbe luz, pero interviene de forma directa en la iniciación, transfiriendo un hidrógeno a la especie excitada. [31]

Existe también la polimerización catiónica iniciada con lámparas de curado UV, o con LED, pero la limitación de formulaciones disponibles (resinas, y monómeros) y el elevado precio de los materiales han hecho que no se utilicen en barnices para madera. Sin embargo, cada vez parece tener un mayor futuro en la fabricación de composites, siendo el mecanismo de curado el llamado sistema de *frontal polimerization* y extendiéndose su uso también en impresión 3D. En esta última aplicación, utilizando este único mecanismo o combinándolo con el sistema radicalario del que nosotros hablamos. [32]

Entre otras la principal diferencia entre el curado catiónico y el radicalario es que este último transcurre en segundos bajo la acción de la luz de la lámpara, pero si no irradiamos con la suficiente potencia o durante el suficiente tiempo la reacción se para, mientras que, en el sistema catiónico, aunque dejemos de

irradiar la reacción una vez empezada continua y además no se ve afectada por la inhibición del oxígeno. [33, 34]

La fotopolimerización iniciada por radicales se divide generalmente en tres pasos: iniciación, propagación y terminación. Para iniciar la reacción es necesario la ayuda de un fotoiniciador ya que, aunque la energía que emite la luz ultravioleta tiene la capacidad de romper los enlaces C-H y C-C, los monómeros y oligómeros utilizados por lo general, no tienen capacidad de producir un número suficiente de especies reactivas debido a su baja absorbancia y poca eficiencia de descomposición, es decir porque no son sensibles hacia la fuente de luz. [35]

Cuando un fotoiniciador absorbe la radiación (Figura 14), se excita formando radicales que comienzan la reacción de polimerización radicalaria, es decir, el fotoiniciador absorbe un fotón, por lo que un electrón pasa de un estado estable a un excitado, formando un singlete. A partir de esta excitación pueden suceder varias cosas. En primer lugar, una desactivación en la que el electrón vuelva al estado fundamental, desprendiendo calor o emitiendo radiación de fluorescencia. En segundo lugar, por inversión de *spin* da lugar a un estado triplete, que es un estado más estable y que permite la propagación mucho más fácilmente, ya que compite con otras reacciones de desactivación, como *quenching* por monómero o por inhibición del oxígeno. [36]

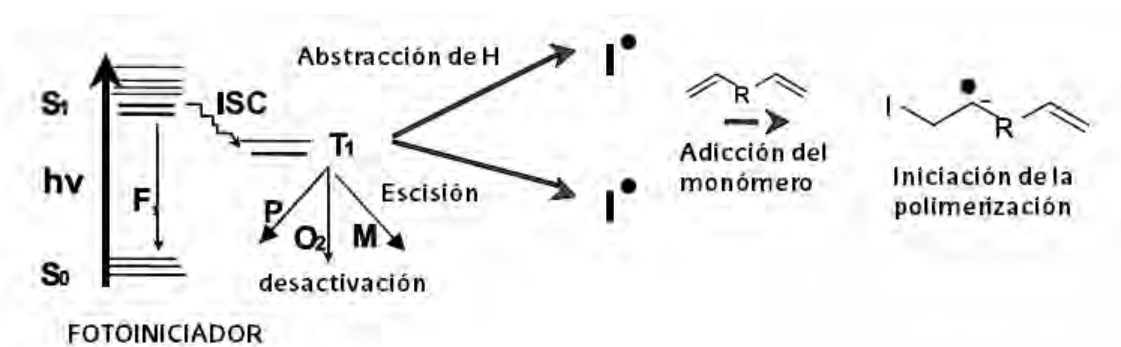


Figura 14. Esquema de fotopolimerización.

F = Fluorescencia.

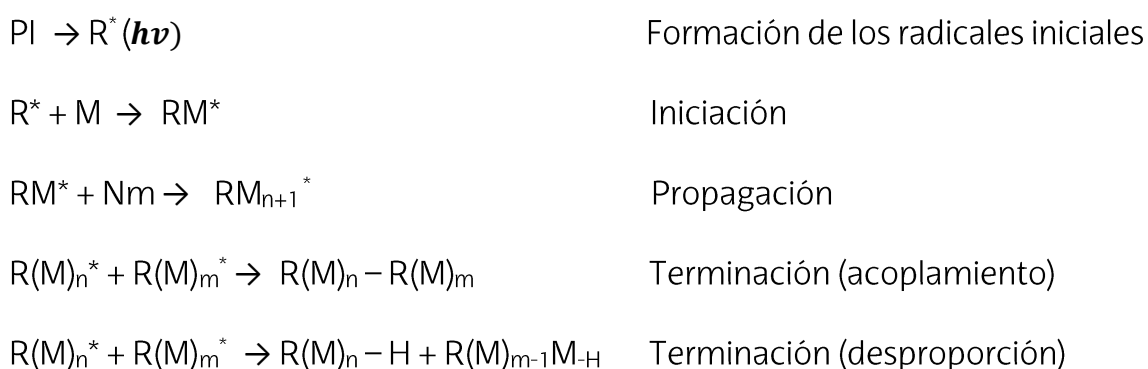
O_2 = Extinción del oxígeno.

ISC = Cruce del intersistema.

M = Extinción del monómero.

P = Fosforescencia.

Los diferentes pasos de una reacción de fotopolimerización se recuerdan en el esquema 1. bajo la irradiación ligera del fotoiniciador se crean radicales iniciadores R^* . Los radicales reaccionan con el monómero M para dar así un monómero radical. La propagación de la reacción tiene lugar a través de la posterior adición de unidades monoméricas. Finalmente, la última etapa es la reacción de terminación mono o bimolecular, dependiendo de las condiciones experimentales. La terminación bimolecular se produce a través de la recombinación de dos cadenas de polímeros y desproporción. La terminación unimolecular, surge cuando la resina fotopolimerizable se vuelve tan viscosa o rígida que evita la difusión del monómero restante en los centros reactivos. [37, 38]



1. Esquema. Reacciones de la fotopolimerización.

La eficiencia global (E) de la polimerización fotoiniciada puede expresarse como el producto de las siguientes eficiencias (Ecuación 3): (a): fracción de la luz incidente absorbida por el fotoiniciador, b) fracción del fotoiniciador en estado excitado que produce especies iniciadoras, c) fracción de iniciadores que inician la polimerización, y d) fracción de polímeros en crecimiento que se propagan.

Así, $E = a * b * c * d$

3. Ecuación. Eficiencia de la fotopolimerización.

Los procesos competitivos que reducen la eficiencia incluyen (a) la absorción de luz por especies, como pigmentos, b) desactivación espontánea y enfriamiento bimolecular del fotoiniciador en estado excitado, (c) reacciones radical-radical y radical-oxígeno (en polimerización radical), y (d) reacciones catión-anión, así como reacciones catión-nucleófilas (en polimerización catiónica). [39]

3. 4. 3 Factores que afectan a la reactividad y curado

En la cinética de la reacción hay que tener muchos factores en cuenta tanto de la formulación (composición) como de las lámparas utilizadas. Aunque las reacciones radicalarias se produzcan en fracciones de segundo, según la lámpara, la composición, gramaje aplicado y velocidad de la línea el resultado puede ser muy distinto. Las líneas de secado pueden variar desde 3 m/min hasta 50 m/min, y un número variable de lámparas tras cada máquina de rodillo. Si fijamos una composición, (una formulación determinada), a mayor velocidad de curado, mayor velocidad de la línea, menor curado del recubrimiento tendremos. Si a esto le sumamos una reducción de gramaje aplicado, aumentaremos la inhibición por el oxígeno, empeorando aún más la reactividad. Todo esto es ajustable a las condiciones deseadas variando composición y sistema fotoiniciador.

El curado de profundidad es una propiedad importante a tener en cuenta al evaluar el desempeño del curado.

Los parámetros que afectan al curado en profundidad y en superficie, incluyen: [40]

- 1. Intensidad de la luz: aumenta el curado.
- 2. Tipo de luz ultravioleta: con longitudes de onda por debajo de 365 nm curará la superficie extremadamente rápido, vitrificando la superficie, y evitando que el material de debajo se cure correctamente (falta de movilidad). La luz ultravioleta visible, con longitudes de onda de 385 nm o más, cura el material de manera más uniforme y permite que la luz ultravioleta penetre y cure el recubrimiento en profundidad, en secciones más gruesas. Cuanto más cerca esté la longitud de onda del rango visible, más fácil será curar en profundidad el recubrimiento.
- 3. Opacidad y color: Aumentando la opacidad y color, el curado en profundidad disminuyen, al dificultar el paso de la luz hasta el interior de la capa de recubrimiento aplicada (Figuras 15, 74-78). [41]

Desafortunadamente, la mayoría de los pigmentos exhiben una transparencia insuficiente en la región UV. Por lo tanto, no hay suficientes

fotones que puedan llegar a las capas más profundas de la película. En consecuencia, la cantidad de radicales que se forman es demasiado baja. El resultado es una película que se polimeriza en la superficie, pero no en el fondo.

Los pigmentos absorben radiación UV en distintas longitudes de onda. Cada pigmento tiene su propio espectro de absorción UV. Mayor cantidad de pigmento en formulación significa mayor absorción de radiación UV, lo cual disminuye la cantidad de radiación, de la emitida por la lámpara, que llega al film para comenzar la reacción.

Para cada pigmento es necesario realizar un estudio de que fotoiniciador o sistema de fotoiniciadores poseen el mayor coeficiente de extinción en el rango de longitudes de onda de menor absorción del pigmento.

Como hemos dicho esta competencia fotoiniciador-pigmento provoca una inhibición del curado de formulaciones UV, lo cual va en detrimento de las propiedades finales del film, pudiendo llegar a impedir completamente el curado en profundidad del recubrimiento, como suele ocurrir con los pigmentos metálicos, que además de poder absorber parte de la radiación también la reflejan, bloqueando y disminuyendo el paso de la radiación UV al interior del film.

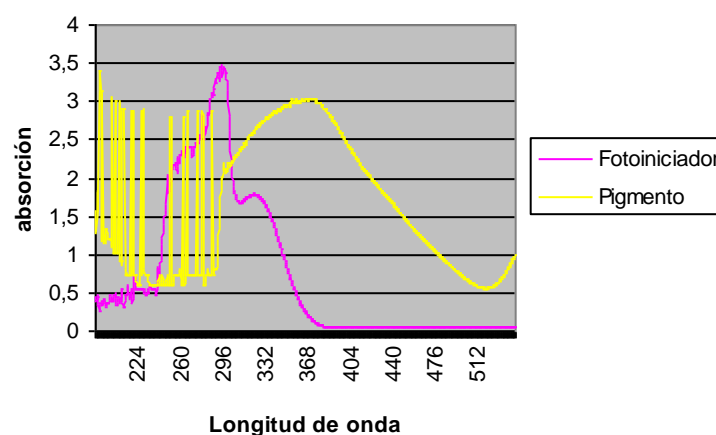


Figura 15. Absorción de fotoiniciador y pigmento de ftalocianina.

- 4. Elección de los fotoiniciadores (tipo I o tipo II): según el micraje aplicado necesitaremos el uso del tipo I o una combinación de ambos y el coiniador, sobre todo en las capas de acabado donde el gramaje aplicado es pequeño, unos 5 g/m², y la inhibición del oxígeno es muy importante. [42, 43]
- 5. Composición del recubrimiento líquido.

Los principales componentes de las formulaciones UV, basadas en la polimerización radicalaria son: [44, 45, 46]

 - Resinas reactivas (oligómeros): crean el recubrimiento mediante la reacción de polimerización y principalmente guían las propiedades finales del film. Varían en cuanto, a la naturaleza química y funcionalidad. Mayoritariamente en madera se utilizan la familia de las resinas acrílicas combinadas con otras resinas. Las resinas epoxi acrilato se caracterizan por su adherencia, los poliésteres acrilato por su dureza, mientras que los poliéter aminoacrilatos, también llamados *booster*, destacan por su elevada reactividad y su aporte a la disminución de la inhibición de oxígeno. Los uretanos acrilatos, en general se caracterizan por su mayor elasticidad, menor reactividad, y mejores resistencias al envejecimiento natural, en el caso de los uretanos acrilatos alifáticos.
 - Monómeros o diluyentes copolimerizables: son los responsables de reducir o ajustar la viscosidad de la formulación y modificar las propiedades del recubrimiento. A mayor funcionalidad menos poder de dilución tienen y mayor densidad de reticulación con lo que el recubrimiento tendrá mayor dureza y resistencia química entre otras propiedades. A menor funcionalidad peor reactividad y menor densidad de reticulación. El abuso de este tipo de monómero en la formulación puede impedir el curado del recubrimiento en determinadas circunstancias.
 - Fotoiniciadores: juegan un papel esencial en el curado. Cuando éstos absorben la luz UV emitida por una lámpara en una longitud de onda determinada pasan a un estado de excitación, generando un radical, que inicia la reacción de polimerización entre el monómero y el

prepolímero, hasta lograr un recubrimiento totalmente reticulado. Como antes se ha comentado, existen fotoiniciadores de tipo I y tipo II.

La reticulación avanza mientras la viscosidad del sistema de polimerización lo permita. Llega un punto de la reacción, en fracciones de segundo, en el que radicales, monómeros y oligómeros no tienen posibilidad de movimiento quedando atrapados en el recubrimiento sin haber reaccionado del todo. Existen métodos analíticos de extracción y cuantificación por cromatografía de la cantidad de monómero y fotoiniciador libre tras el curado de un recubrimiento. Si las cantidades de monómero y fotoiniciador libres son elevadas, pueden actuar a modo de plastificante en el interior del recubrimiento lo cual puede afectar a las propiedades finales del film, por lo que no es conveniente abusar de ellos en la formulación. Como veremos más adelante el aumento innecesario de fotoiniciador puede aumentar el amarilleo del film.

Además de estos componentes principales, en la formulación tenemos otra serie de sustancias como son los aditivos, por ejemplo, cargas, matizantes, siliconas, etc., que, si bien ayudan a la aplicación y la obtención de propiedades como el brillo, también nos afectan a la viscosidad y a la transparencia del recubrimiento a la luz UV. Los matizantes sobre todo aumentan considerablemente la viscosidad de la formulación, lo que nos obliga a aumentar el contenido de monómero y reducir el contenido de resina en la formulación.

En conclusión, nos afectan también finalmente al curado de la formulación.

Por tanto y de forma resumida, habrá que tener en cuenta:

- Sistema de lámparas:
 - Dosis UV.
 - Intensidad -de la luz (posibilidad o no de variar la potencia de la lámpara W/cm).
 - Longitud de onda de la lámpara.

- Fotoiniciador adecuado.
 - Inertización (Ausencia de O₂).
 - Reflector de la lámpara.
 - Tiempo de exposición.
- Composición del recubrimiento
- Reactividad: funcionalidad y naturaleza de los oligómeros, así como de los monómeros (diluyentes reactivos).
 - Espesor del recubrimiento e influencia de la inhibición del oxígeno.
 - Pigmentación.
 - Temperatura.
 - Interacciones recubrimiento sustrato.
 - Fotoiniciador: tipo I tipo II y combinaciones de ambos y coiniciadores.

4. CURADO UV MEDIANTE LÁMPARAS DE LED

Los UV-LED son un desarrollo relativamente reciente, que apareció por primera vez a fines de la década de 1990. Los primeros semiconductores tenían un rendimiento muy bajo, pero su desarrollo estaba impulsado por la industria de la iluminación visible. Gradualmente, se han vuelto más potentes a medida que se desarrollaban chips más grandes, capaces de funcionar a corrientes más altas y con mayores eficiencias de conversión de energía a fotones. El desarrollo serio de los sistemas de lámparas UV LED comenzó alrededor de 2002, con muchas patentes tempranas en 2000-2003. En 2005, las primeras matrices de UV-LED estaban disponibles comercialmente, aunque normalmente con intensidades de salida muy bajas, medidas en mW/cm² en comparación con W/cm² en la actualidad. [47]

Debido a las regulaciones del gobierno de la Unión Europea, con respecto a las fuentes de luz de alto consumo de energía y la prohibición del mercurio en dichos productos, [48, 49, 50], en estos últimos años se quiere aumentar el uso

de lámparas de UV-LED para reemplazar las convencionales lámparas de arco, como son las de mercurio y de galio, entre otras. Además, esto permite obtener otros beneficios como el menor consumo energético con el consiguiente ahorro económico a la larga en varias industrias como por ejemplo en los recubrimientos de madera, empresas de recubrimiento de tintas, etc. [51]

Decimos beneficios a la larga, pues el coste económico de una lámpara LED para una línea de planos, hoy en día, es muy superior al de una lámpara de Hg o Ga. Además, realmente hablamos de una máquina de curado LED que se compone de varias lámparas LED en línea. La inversión inicial es, por tanto, muy elevada y de momento mientras no se obligue al cambio, será difícil su inclusión en la industria de la madera, salvo en ciertas empresas pioneras que abogan por el futuro y el desarrollo y no solamente se fijan en el apartado económico.

UV-LED es la abreviatura de diodo emisor de luz ultravioleta. La fuente de luz UV-LED, utiliza el principio de conversión fotoeléctrica, el electrón y la carga positiva en el chip chocan y se unen emitiendo energía lumínica en el proceso de movimiento, lo que significa que cuando los electrones excitados se relajan, estos emiten energía en forma de fotones. Gracias a este método se ahorra más energía. [52, 53]

La longitud emitida por los fotones depende del material utilizado para la construcción del diodo. Por lo general la salida de los LED es una banda muy estrecha (± 10 nm) donde los picos de emisión suelen estar en torno a 365 nm, 385 nm, 395 nm y 405 nm, aunque en gran parte se suele centrar en las longitudes de onda (395~405 nm). [54]

Actualmente, los LED son capaces de cubrir todo el rango de longitud de onda de picos únicos desde el UV hasta el NIR, por ejemplo, 365, 395, 405, 477, 525 y 850 nm. [55] Por lo contrario, las lámparas de arco convencionales presentan varios picos distribuidos a través del espectro UV (UV-C, UV-B, UV-A, UV-V). Esto explica el por qué las UV-LED son más eficientes que las lámparas convencionales de mercurio, en una longitud de exacta (ver Figura 12). [56]

Sin embargo, el principal desafío cuando se utilizan lámparas UV-LED en lugar de lámparas convencionales de mercurio y/o de galio es buscar los

fotoiniciadores comercialmente disponibles con absorción eficiente para la formación del radical en la longitud de onda de la lámpara LED (menos bandas UV y más estrechas) y así lograr un curado efectivo y propiedades óptimas. [57]

Hoy en día, a pesar de que va aumentando su uso, todavía no hay demasiados productos en el mercado como fotoiniciadores y que absorban en unas longitudes de onda exactas a las emitidas por la lámpara LED, es por ello que conseguir un buen curado, tiene una gran dificultad a día de hoy. [58] A esto también hay que sumarle el problema principal en el LED, la inhibición del oxígeno, lo que hace que nos impida el curado superficial del recubrimiento. Esto supone un problema importante en los recubrimientos de fondo que han de ser lijados y en los acabados que deben darnos las propiedades finales, tal y como se explicará a lo largo de este trabajo.

Para lograr el curado de recubrimiento mediante lámparas UV, tanto en superficie como en profundidad, a menudo es necesario combinar distintos tipos de fotoiniciadores. [59]

Para el curado de un recubrimiento aplicado en pequeño espesor, debemos utilizar una combinación de fotoiniciadores de tipo I y tipo II además de un coiniador. Cuanto menor es el espesor mayor inhibición del curado por el oxígeno tenemos, por lo que estamos prácticamente obligados a utilizar ambos tipos de fotoiniciador.

En el caso de recubrimientos gruesos es posible curar el recubrimiento con un único fotoiniciador de tipo I, mientras que en el caso de sistemas pigmentados normalmente recurrimos a una combinación de pigmentos de tipo I y utilizamos una combinación de lámparas (Ga+ Hg) para lograr el curado en profundidad y en superficie. Combinamos fotoiniciadores que absorban en las zonas de emisión de las lámparas y coincidan con las zonas de menor absorción de los pigmentos.

Es posible en sistemas pigmentados el uso de fotoiniciadores de tipo II, pero sobre todo en casos de recubrimientos blancos se evita, puesto que este tipo de fotoiniciadores junto con sus coiniadores amarillean. Este amarilleo

puede no ser importante en sistemas transparentes y colores oscuros, pero no en un recubrimiento blanco.

Los beneficios del curado mediante lámparas UV-LED son las siguientes: (*Rahn, Igm, Arkema*) económicos, ambientales y avanzados. [60, 61, 62]

-Económicos:

- Ahorro en el coste energético.
- Larga vida útil de la lámpara.
- Bajo mantenimiento de la lámpara.
- Baja temperatura de funcionamiento.
- *On/off* instantáneo.

Gracias a esta tecnología, según *Arkema* se puede ahorrar hasta 250.000 euros al año, en comparación con las lámparas de mercurio. Teniendo en cuenta que, a día de hoy las líneas de curado creadas, han reemplazado dos lámparas de mercurio por una sola lámpara de LED, donde, el consumo de una lámpara LED es de 6 kW y el consumo de dos lámparas de Hg es de 18 kW x 2, ahorrando así un total de 30 kW de energía por cada sustitución realizada de las lámparas, la disminución del consumo energético es considerable. Cabe añadir que la sustitución necesaria de lámparas no es siempre igual, ya que según qué tipo de línea de producción sea, las modificaciones variarán (Figura 16). [63]

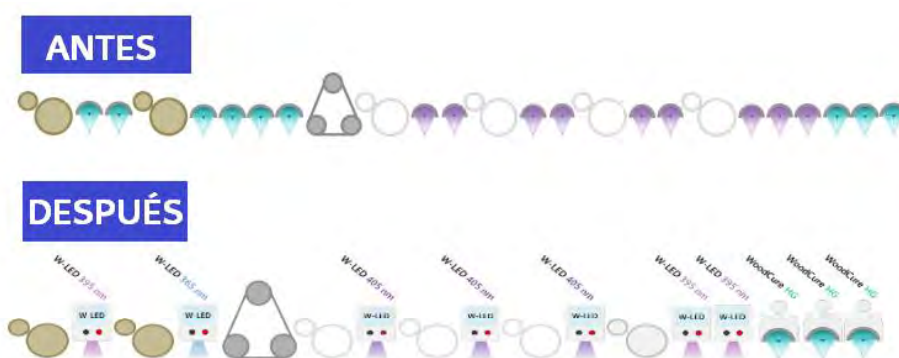


Figura 16. Prototipos de líneas de lámparas. a) lámparas Hg, b) combinación de lámparas LED y Hg.

- Ambientales:
 - Libre de ozono.
 - Seguridad en el lugar de trabajo.
- Capacidades avanzadas:
 - Intensidad de curado controlada.
 - Substratos sensitivos al calor.

También existen algunos inconvenientes:

- Inhibición del oxígeno.
- "fotoamarilleo".
- Aminas sinérgicas.
- Poca cantidad de fotoiniciadores en el mercado, adecuados al curado LED, y con bajo amarilleo.

En casi todas las aplicaciones de curado UV, el problema de la inhibición de oxígeno debe tratarse de una forma u otra. Como tal, las diferentes formulaciones UV deben optimizarse para contener un fotoiniciador apropiado y una fuente de luz UV para superar la inhibición del oxígeno. El estrecho espectro de emisión de longitud de onda de las luces LED inevitablemente tendrá un efecto tanto en las tasas de curado como en la inhibición del oxígeno.

La inhibición del oxígeno se produce en caso de curado de recubrimientos con UV-LED debido a que se dispone de una intensidad menor en comparación con las lámparas de arco de mercurio y un rango de emisión más pequeño que no muestra emisión en la región UV-B o UV-C. La mayoría de los sistemas iniciadores poseen una fuerte absorción por debajo de 300 nm, que de hecho también está en el rango de absorción de la mayoría de los monómeros, de modo que la radiación se absorbe totalmente en la capa superior. Son las longitudes de onda más efectivas para el curado en superficie.

El oxígeno inhibe la curación de los acrilatos difundándose en el recubrimiento, logrando que reaccionen mucho más lentamente que otros radicales y así evitar la polimerización. Este proceso se muestra en la figura 17. Cuando la velocidad de difusión de oxígeno en el recubrimiento es mayor que la

velocidad de iniciación, la inhibición del oxígeno no se puede superar. Cuando la tasa de iniciación es mayor que el flujo de oxígeno en el sistema, se puede lograr un curado sin *tacking* con tiempos de exposición suficientemente largos. [64, 65, 66] Los parámetros que influyen en el flujo del oxígeno son, la tasa de polimerización, la viscosidad de la resina y la densidad de reticulación de la fórmula. Así mismo, los parámetros que influyen en la tasa de iniciación son, intensidad de la radiación, la concentración del fotoiniciador y los solapamientos de los espectros de absorción y emisión. [67]

En cuanto al fotoamarilleo, una aplicación típica de un producto UV es un recubrimiento protector transparente de una foto o similar, realizada por impresión digital. El objetivo es proporcionar protección además de mejorar el aspecto estético. Por lo tanto, es de suma importancia que el proceso de curado UV produzca una película absolutamente clara, transparente y que la película no envejezca dando lugar a decoloración o agrietamiento.

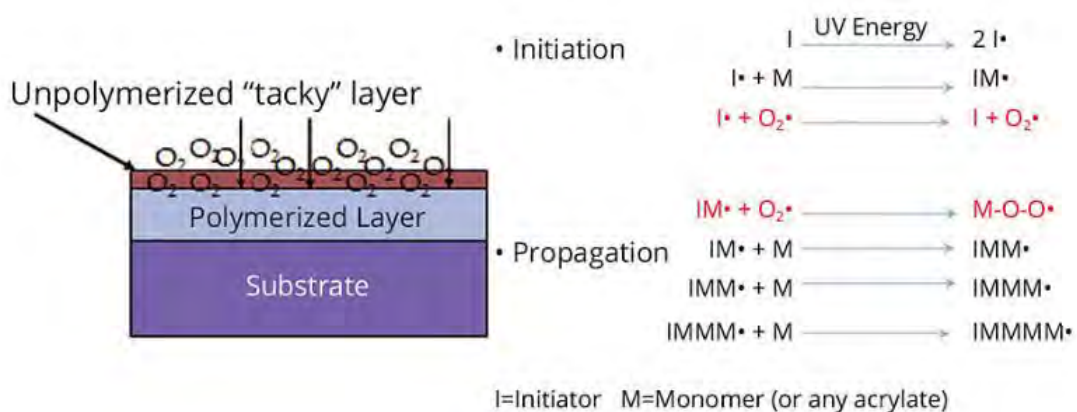


Figura 17. El oxígeno se difunde a través de una capa y crea radicales semiestables, que pueden dar como resultado una superficie pegajosa.

Por regla general los factores que suelen afectar son, el fotoiniciador y las aminas sinérgicas. Se sabe que algunos fotoiniciadores promueven el fotoamarilleo en mayor medida que otros. [68] Es bien sabido que la fotorreducción de benzofenona (un proceso que ocurre cuando este compuesto es reducido por una amina terciaria) conduce a la formación de subproductos coloreados. [69]

Las aminas terciarias, no tienen capacidad de iniciar la reacción por sí solas. Sin embargo, desempeñan un papel muy importante en las formulaciones UV como sinérgico (coinciador o donante de protones) para aumentar la reactividad actuando como reductor de la inhibición del oxígeno. El principal inconveniente es que aportan algo de amarilleo al film. [70, 71]

También podemos tener el efecto de blanqueamiento del fotoiniciador durante la exposición de luz. Por ejemplo, algunos iniciadores muestran un cambio hipsocrómico de la absorción debido a la escisión de la antigua molécula de color amarillento y aparecen incoloros después del curado por radiación. [72, 73, 74] Las capas profundas se curan gradualmente debido a la disminución de la densidad óptica en el rango de la emisión.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 MATERIALES

ADVERTENCIA: Para fines confidenciales, en el caso de las resinas y los aditivos no se mostrarán los nombres comerciales.

5.1.1 Lámparas y líneas de secado

La línea de secado que se utiliza es EVPBLUE LED CONVEYOR, la cual va acompañada de una lámpara UV-LED Firejet FJ200 300x20AC395-16W (Phoseon technology, Hillsboro, OR, USA) (Figura 18). La lámpara tiene un ancho de 150 mm. Emite en el espectro UV-A, longitud de onda 395 nm con una potencia de 16 W/cm². Para fines de comparación, se utilizó, una línea de secado HOK-6/2 (Barberán, Castelldefels, BCN, ESP), con una lámpara de mercurio HOK AM 2096 X, con una potencia de 80 W/cm² (Figura 19) y otra línea de secado NHOK-2/65-(80-120) (EneMaq, Catarroja, Val) con una lámpara de Ga parabólica AM4867 con una potencia variable de 80-120 W/cm² (Figura 20).



Figura 18. Lámpara LED (395 nm).



Figura 19. Lámpara de Hg.



Figura 20. Lámpara de Ga.

5. 1. 2 Fotoiniciadores

Los utilizados en las diversas formulaciones, se presentan en la tabla 2.

Tabla 2.

Nombres químicos y nombres comerciales de los fotoiniciadores.

Nombre comercial	Fotoiniciador (nombre químico)	Absorción UV (nm)	Norrish tipo.	Numero CAS.
TPO	Oxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina.	275, 379.	I	75980-60-8
TPO-L	Etil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil fosfinato.	230, 275, 370.	I	84434-11-7
Omnirad 819 DW (BAPO)	Oxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina.	237, 275, 380.	I	162881-26-7
Darocure 1173	2- Hidroxi-2- metilpropiofenona.	244, 330.	I	7473-98-5
Omnirad 379	2-dimetilamino-2-(4-metil-bencil)-1-(4-morfolin-4-il-fenil)-butan-1-ona.	233, 320.	I	119344-86-4
Omnirad 127	2-Hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil) bencil) fenil]-2-metilpropan-1-ona.	243, 332.	I	4751-57-1
Omnirad BDK	2,2 -Dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona.	252, 325.	I	24650-42-8
Omnipol 2702	Derivado polimérico de benzofenona.	240, 280, 330.	Fotoiniciador polimérico.	1246194-73-9
Omnirad BP	Benzofenona.	251, 333.	II	119-61-9
Omnirad ITX	2-Isopropil tioxantona.	255,384.	II	5495-84-1
Esacure 1001 M	Cetosulfona difuncional.	315.	II	272460-97-6
Speedcure XKM	Etil(3-benzoil-2,4,6-trimetilbezoil) (fenil) fosfinato.	247, 364.	I y II (híbrido)	1539267-56-5
Omnirad MBF	Metil benzoilformato.	255, 325.	II	15206-55-0
Omnirad DETX	2,4-Dietil-9H-tioxanten-9-ona.	261, 385.	II	82799-44-8
Omnipol TX	Tioxantona difuncional.	245, 280, 390.	Fotoiniciador polimérico.	813452-37-8
Omnipol BL 728	Compuesto polimérico de tioxantona.	250, 311.	Fotoiniciador polimérico.	Propietario.
Esacure 3644	Cetocoumarin.	325, 375.	II	Propietario.

5. 1. 3 Monómeros

Las conversaciones mantenidas con los proveedores de resinas y monómeros aconsejan aumentar la reactividad del sistema para conseguir un buen curado del recubrimiento, es decir aumentar la funcionalidad del monómero.

En nuestro caso hemos comparado la reactividad de formulaciones con composición de monómeros difuncionales y trifuncionales principalmente. Hemos buscado diferencias entre diversos monómeros trifuncionales además de buscar la mejor alternativa al TMPTA, cuya clasificación de toxicidad ha cambiado y en breve nos imposibilitará su uso en determinados clientes, con una estricta normativa de composición y etiquetaje de producto formulado, además de ser interesante su desuso en nuestra empresa por el bien de los trabajadores. Ha pasado a clasificación carcinógeno 2, según el Reglamento (CE) n° 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, incluyendo la frase H351 (se sospecha que provoca cáncer) en la etiqueta final del compuesto, en preparados que contengan más 1 % de la sustancia. Por debajo de esa concentración no. [75]

Los monómeros utilizados en las diversas formulaciones se presentan en la tabla 3.

Tabla 3.

Nombres químicos y nombres comerciales de los monómeros.

Nombres comerciales	Nombres químicos (monómero)	Funcionalidad	Número CAS
SR9020	Triacrilato de glicerol propoxilado (GPTA)	3	52408-84-1
SR351	Triacrilato de trimetilpropano (TMPTA)	3	15625-89-5
SR238	Diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA)	2	13048-33-4
SR508	Diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA)	2	57472-68-1
SR494	Tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (4) (PPTTA)	4	Propietario.
SR295	Tetraacrilato de pentaeritritol (PETTA)	4	1245638-61-2
SR9035	Triacrilato de trimetilpropano etoxilado (15) (TMP15EOTA)	3	Propietario.
AGISYN2836	Triacrilato trimetilpropano etoxilado (3) (TMP3EOTA)	3	68890-85-7

5. 1. 4 Oligómeros

Los oligómeros forman la columna vertebral de un film reticulado. Igualmente, a lo mencionado en apartados anteriores la información de investigaciones y de los proveedores nos indica la necesidad de aumentar la funcionalidad de las resinas y además de utilizar resinas amínicas, fotoiniciadores amínicos en incluso aminas puras para evitar la inhibición del oxígeno y lograr un correcto curado del film. En este estudio se utilizaron oligómeros de acrilatos, los más usados en la industria que nos concierne.

Dentro de la naturaleza química hemos restringido el estudio a resinas epoxi acrilato derivadas de bisfenol A como oligómero principal, diluido en el monómero TPGDA. No hemos trabajado con resinas de alta funcionalidad por tener un elevado costo, no asumible actualmente por los barnizadores, usuarios finales de nuestro producto, si bien hemos debido utilizar resinas amínicas para aumentar la reactividad de la formulación.

Así mismo hemos valorado el uso de una resina epoxi acrilato de soja, con alto contenido BIO, interesante para nuestros clientes hacia los que va dirigido este desarrollo de recubrimientos curado LED.

Los oligómeros utilizados en las diversas formulaciones se presentan en la tabla 4.

Tabla 4.

Nombres químicos de los oligómeros.

Nombre químico (oligómero)	Funcionalidad
Epoxi acrilato bisfenol A (20 % TPGDA)	2
Polieter acrilato con amina modificada	3
Epoxi acrilato (BIO)	3

5. 1. 5 Aditivos

Los aditivos de las formulaciones de los recubrimientos se emplean generalmente para optimizar y modificar las propiedades del producto final.

En nuestro caso hemos limitado el uso de aditivos a los estrictamente necesarios para la fabricación y aplicación del recubrimiento. Fundamentalmente aditivos de extensión y desaireado.

Si bien nuestro objetivo es desarrollar un recubrimiento transparente hemos comparado el curado, en las distintas lámparas, Hg, Ga y LED 395 nm, de varias formulaciones pigmentadas, cuya composición puede ser asimilable a las composiciones definidas en sistemas transparentes para curado LED. Cabe destacar que estos productos son productos reales de línea, utilizados por clientes y no en principio formulaciones optimizadas para el curado LED a 395 nm.

Además de pigmentos, aquí tenemos otros componentes, cargas para optimizar el lijado, la opacidad, etc.

Tabla 5.

Nombres químicos de los aditivos.

Nombre químico	Propiedades
Poliacrilato	Aditivo de superficie que mejora la nivelación y previene la creación de cráteres.
Polímero orgánico	Desireante, libre de silicona
Hidroquinona	Se utiliza como antioxidante, inhibidor y estabilizante.
N, N-Dimetiletanolamina (DMEA)	Aminas terciarias, que aumentan la reactividad y disminuyen la inhibición por oxígeno.
Metildietanolamina (MDEOA)	
2,5-tiofenodiilbis (5-terc-butyl-1,3-benzoxazol	Blanqueador óptico.

5. 2 MÉTODOS

5. 2. 1 Evaluación de la irradiación

Para medir la irradiación de las tres lámparas utilizadas, se empleó un radiómetro *UV Power Puck II* (EIT Inc., Sterling, VA, USA). Las mediciones se tomaron a diferentes velocidades y a diferentes alturas. Debido a las especificaciones de cada lámpara, la irradiación no se midió a las mismas alturas en cada lámpara. Para un curado óptimo, la lámpara UV-LED debe estar situada lo más cerca posible del sustrato, sin embargo, en las lámparas de mercurio-UV y galio-UV si usamos reflectores parabólicos, la energía es independientemente de la altura.

Resumidamente, los reflectores parabólicos, distribuyen la radiación de la lámpara en un área mucho mayor, por lo que la energía que llega a la pieza por cm^2 es menor que la recibida desde un reflector elíptico. No obstante, los reflectores parabólicos crean una elipse con un punto focal en el infinito, por lo que la energía es constante. Obviamente, esto se cumple para distancias pequeñas, ya que la absorción del aire y otros factores reducen la intensidad real rápidamente. Los reflectores elípticos, sin embargo, concentran la energía emitida en un área muy pequeña de 1-2 cm. En estos si es necesario tener en cuenta la altura de la lámpara y de la pieza para optimizar la energía que llega a la misma (Figuras 21 y 22). [76]

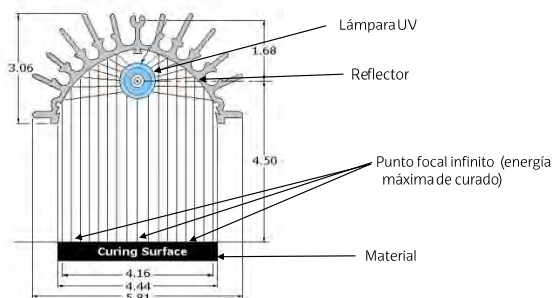


Figura 21. Reflector parabólico.

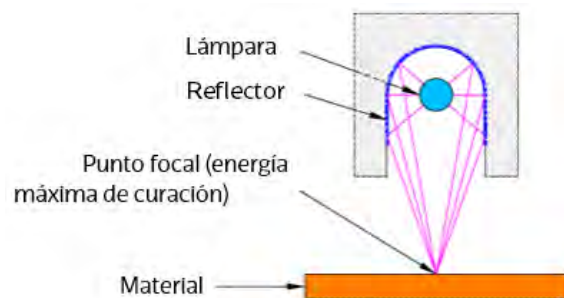


Figura 22. Reflector elíptico.

5. 2. 2 Desarrollo de fórmulas y preparación de las muestras

El desarrollo de las distintas formulaciones se realizó a partir de una formulación base que se fue modificando según los resultados observados, teniendo en cuenta los objetivos del presente trabajo.

Se realizaron pruebas preliminares para determinar las formulaciones que tienen un curado suficiente. Para las pruebas preliminares, se aplicó cada formulación en placas de vidrio estandarizadas. Las formulaciones UV con alto contenido de sólidos se aplicaron con un aplicador *Baker* cuadrangular (5 µm; 10 µm; 15 µm; 20 µm) (NEURTEK); se realizaron las aplicaciones entre 10-15 µm para ver los curados e inhibición del oxígeno. No obstante, para tomar medidas de *Persoz*, se utilizó un aplicador *Baker* cilíndrico (30 µm; 60 µm; 90 µm; 120 µm) (NEURTEK) y se aplicaron los espesores entre 30-120 µm.

Después de haber realizado la prueba preliminar en los vidrios y ver las formulaciones que mejor curado daban en superficie con la lámpara UV-LED junto al fondo que tiene Irurena en línea, estas fórmulas se aplicaron a rodillo liso (Figura 23), aplicando en una superficie de 15 x 60,20 g/m² (2 capas de 20 y otra prueba 2 capas de 20+10 con curado intermedio) en muestras de chapa de roble.

Las formulaciones UV-LED fueron curadas con la lámpara de UV-LED a una irradiación de 1070 mJ/cm² (UVA2), a una velocidad de 3,7 m/min (velocidad mínima que posee la cinta transportadora) y a una altura aproximada de 10 mm desde el substrato. En el caso de la lámpara de mercurio se curó a una irradiación de 591mJ/cm² (UVA) y a una velocidad de 3,7 m/min; la altura de la lámpara al substrato no se sabe con exactitud.

Hay que añadir que se trabajó sobre madera natural y madera teñida. Para teñir la madera se utilizó un tinte al agua de color rojo caoba aplicado a pistola, dejándolo secar y sobre él, se aplicaron las diferentes fórmulas para ver las diferencias de curado, que no se podían ver en madera natural.



Figura 23. Equipo de rodillos lisos.

5. 2. 3 Medición del porcentaje de curado

El porcentaje de conversión de las formulaciones UV transparentes de contenido alto en sólidos, con poco o nulo *tack* en superficie, se evaluó mediante un ensayo totalmente cualitativo, siguiendo la reacción del doble enlace C=C con el permanganato de potasio (KMnO₄). Para llevar a cabo dicha prueba se preparó una disolución de un 1 % de KMnO₄ en agua destilada. Seguidamente, se le añadió 1 mL, (aproximadamente media pulgada) a cada fondo aplicado, dejándolo reaccionar con el film durante 5 min aproximadamente (el área cubierta no es crítica, aunque un área más grande permitirá una lectura más fácil de la mancha).

Después, pasados los 5 minutos se quitó el sobrante del KMnO₄ enjuagándolo con agua y se vio la intensidad de la mancha, que dejó el propio fondo aplicado. La intensidad del color de la mancha resultante varía según el nivel de curado.

Esta prueba se basa en el color que posee el permanganato de potasio antes de reaccionar (morado) y después de reaccionar con el fotoiniciador (marrón). A medida que el color marrón va aumentando su intensidad, significa que ha reaccionado con más dobles enlaces residuales, es decir, enlaces dobles, los cuales no han reaccionado con el fotoiniciador, quedándose en la superficie del sustrato.

La reacción que sucede es la que se expresa en la figura 24. El KMnO_4 se reduce reaccionando con los dobles enlaces residuales, convirtiéndose en dos grupos alcoholes (OH), pasando de un color morado a un color de tono marrón debido a la reducción, que ha sucedido.

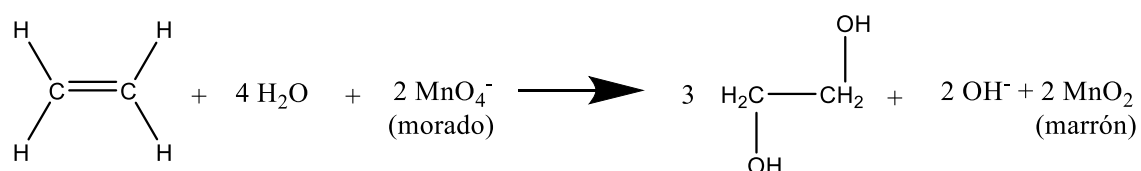


Figura 24. Reacción del permanganato con los enlaces dobles.

5. 2. 4 Ensayo seco al toque marcado de huella

Es un ensayo cualitativo en el que presionamos el dedo sobre la superficie aplicada tras su paso por lámparas.

Si el curado es correcto en superficie, no se nos marca la huella dactilar. Si el curado es pobre, la huella se marca más o menos en función del grado de curado. A este efecto se le llama *tack* en superficie.

Si el curado es prácticamente nulo en superficie tenemos film untuoso, y se puede arrastrar el producto con el dedo.

5. 2. 5 Marcado de uña

Es un ensayo también cualitativo en el que rayamos el producto aplicado y curado con la uña. Mediante este ensayo se observó el curado en profundidad, siendo orientativo, en los casos en los que el producto presenta poco o nulo *tack* en superficie.

5. 2. 6 Prueba de papel de lija

Nuestro objetivo es un barniz con buen curado en superficie y en profundidad, susceptible de ser lijado en la línea de producción antes de dar la última capa acabado. Al lijarse el recubrimiento ocurren dos situaciones: 1. se

crea un polvillo si está completamente curado, el cual se desprende con facilidad de la lija.

2. si está parcialmente curado, el polvillo no se desprende de la lija, disminuyendo el tiempo de vida de la misma. A este fenómeno se le llama embozamiento. La lija en poco tiempo queda llena de producto y pierde su función.

Para realizar la prueba se utilizó una lija *Siarex 1960* de 320.

5. 2. 7 Medición de amarilleo y blancura

Las pruebas se realizaron mediante el espectrofotómetro *Gretag Macbeth Color-Eye 7000A*.

5. 2. 8 Viscosidad

La viscosidad es un parámetro importante a conocer y controlar cuando en un proceso se presenta flujo de fluidos (como en el caso de los líquidos). Conocer el comportamiento de la viscosidad de un líquido permite predecir cómo será su comportamiento reológico cuando se manipula, procesa, bombea, derrama y también cuando se aplica, cuando se sumerge un sólido en él o cuando se trata de recubrir una superficie con un espesor concreto.

Se midió la viscosidad mediante el viscosímetro *VISCOLEAD ONE* (fungilab series).

5. 2. 9 Ensayo Persoz

Este ensayo de dureza superficial de pinturas y recubrimientos viene determinado por el número de oscilaciones realizadas por el péndulo sobre las superficies pintadas entre dos ángulos definidos por las normas. Además de determinar la dureza también determina si el film está bien curado. Se siguió la norma ISO 1522. Para ello se utilizó el péndulo de dureza *PERSOZ* (NEURTEK).

El principio de este método se basa en la oscilación del péndulo. Cuanto mejor curado y mayor dureza tiene el recubrimiento, mayor número de

oscilaciones tendremos, "más segundos". Si el producto está poco curado, blando, obtendremos pocas oscilaciones.

Previamente, se realizó la prueba de calibrado del péndulo sobre vidrio. Una vez hecho este paso, se utilizó la función pendular *Persoz* a 12°. Para la medición se usó la unidad de segundo.

Todos los ensayos fueron realizados con una aplicación de 120 μm sobre vidrio, a una velocidad de curado 3,7 m/min., para minimizar el impacto de la dureza del vidrio en el resultado final. Pequeños micrajés pueden dar resultados erróneos al primar la dureza del vidrio frente a la dureza del pequeño espesor aplicado.

Cabe destacar que este ensayo se realizó en todas las muestras posibles, pero debido a la falta de curado de estas, no se incluyeron los resultados obtenidos en la medición. Únicamente se añadieron los resultados válidos.

5. 2. 10 Ensayo de adherencia (cross-cut)

Este ensayo sirve para evaluar la adherencia de pinturas o recubrimientos a su sustrato, así como la adhesión de las capas entre sí. El recubrimiento se somete a un sistema de cortes rectangulares entrecruzados definidos que se examinan visualmente, evaluándolos mediante comparación con la escala de grabados, que diferencia los bordes de los cortes que han saltado o, en su caso, los cuadros en los que ha habido desconchamiento. Nos da una idea del curado en profundidad.

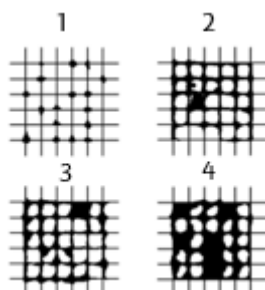


Figura 25. Escala de grabados.

La norma aplicada en este ensayo fue en la ISO 2409. Para la realización del ensayo se utilizó el aparato *NK2000* (NEURTEK) con una cuchilla con un paso de 2 mm con una capacidad de efectuar un corte con un espesor de 61-120 μm . Se practicaron en el fondeado 6 cortes a fondo, de modo que llegasen hasta el sustrato sin penetrar en él y en ángulo recto a aquellos se produjeron otros 6 cortes, de manera que se formase un enrejado con 25 cuadrados. Los cortes se produjeron con movimiento constante (no a tirones) con una velocidad de 2 a 5 cm/s. Después de efectuar los cortes se limpió el campo de cortes entrecruzados, pasando el cepillo suavemente en ambos sentidos en diagonal. Una vez cepillado se adhirió una cinta transparente y a través de la vista se observó el levantamiento del recubrimiento.

La clasificación de este ensayo se enumera del 0 al 4 según el desprendimiento y el área afectada. Mientras el área esté más afectada el número será mayor.

5. 2. 11 Sangrado y ampollamiento del tinte

La aplicación de un tinte, es decir, de color directamente a la madera, puede influir en el curado UV de la capa de barniz, que aplicamos sobre ella. Esto es debido a una inhibición del curado, sobre todo en profundidad.

Con el tinte podemos observar 2 fenómenos distintos:

Si el curado del producto es pobre, no es suficiente en profundidad, la aplicación de capas sucesivas y su paso por lámparas hacen que aparezcan ampollas. A más ampollas peor curado.

Si el curado en profundidad es suficiente y no tenemos ampollas, podemos valorar diferencias de curado mediante el llamado "sangrado de la madera".

En este método atacamos el recubrimiento con un disolvente como es la acetona durante unos 10 segundos. Secamos la zona atacada con un trapo o papel y valoramos el color que adquiere. Cuanto peor sea el curado, más

fácilmente atacaremos el recubrimiento, llegando a poder extraer más cantidad de tinte, es decir más manchado estará el trapo o papel.

5.3 FUNCIÓN DE LAS CAPAS DE PRODUCTO APLICADAS

Tal como se ha explicado, en esta investigación se trató de lograr un recubrimiento, fondo, con alto contenido de sólidos concretamente 100 % sólidos, con buen curado en superficie y en profundidad, bajo amarilleo y manteniendo un etiquetaje o clasificación de peligrosidad como el actual, es decir evitando monómeros de mayor peligrosidad como el TMPTA, y acorde a los materiales permitidos por nuestros clientes.

La madera es un material poroso, con mucho aire en su interior. Para obtener un recubrimiento de calidad y sin defectos primero debemos aplicar una o varias capas de fondo dependiendo del resultado que queramos obtener. La primera capa o mano, en nuestro sistema de aplicación que es el rodillo, tiene por objeto bloquear el aire del interior de la madera, y dar adherencia al conjunto final barnizado. Esta capa se denomina imprimación.

La segunda capa, llamada fondo o aparejo, es la capa que se lija antes de aplicar el acabado. Su objetivo es rellenar, garantizar la adherencia sobre la imprimación y proporcionar una superficie lisa y sin defectos antes de aplicar el acabado. Dependiendo del proceso, el sustrato y el resultado final deseado, puede ser posible utilizar el mismo producto como imprimación y fondo. En este caso deberemos curar la primera mano con un menor número de lámparas para que la superficie este con *tack* y garanticemos así la adherencia entre capas. Si curamos esta primera mano mucho, la segunda o fondo, aunque sea el mismo producto, no se adherirá y nos presentará una superficie no homogénea tras el lijado.

Adicionalmente, sobre el fondo, y antes de aplicar el acabado en algunos procesos podemos aplicar varias capas de producto pigmentado, que son las que aportaran el color final del sistema aplicado. Es necesario hacer hincapié en que estas capas pigmentadas no requieren de un curado total en superficie, puesto que no van a ser lijadas, y así garantizamos una buena adherencia.

Puesto que algunos fotoiniciadores aconsejados para el curado LED coinciden con los utilizados para el curado de sistemas pigmentados, mediante lámparas de Ga y Hg, en la última fase del proyecto aplicaremos productos pigmentados de línea, que se venden en el mercado, y compararemos su curado en las distintas lámparas y en la LED.

Los barnices convencionales, por lo general son unos productos con bajo contenido de sólidos, lo que significa que una proporción sustancial está compuesta por disolventes, los cuales pueden ser COV, agua, o una mezcla de ambos. El único propósito de esos solventes es facilitar la aplicación y formación del film mientras estos se evaporan.

En nuestro caso estos productos se aplican e inmediatamente pasan bajo las lámparas de curado, pudiendo ser reutilizados hasta su consumo total, no tienen *pot-life*. Además, las capas que se aplican son de menor espesor, para llegar a una cobertura similar a la de los productos convencionales con bajo contenido sólido. Hablamos de aplicaciones a rodillo de entre 5 a 40 g/m² por capa en aplicación a rodillo, mientras que en bajos sólidos lo habitual es aplicar 120-200 g/m² por capa, que con unos sólidos máximos de 40 % supone la emisión de 50 a 120 g/m² de COV en cada mano aplicada.

Los beneficios de aplicar fondos 100 % sólidos, son los siguientes:

- Reducir el uso de solventes.
- Reducir las emisiones de COV.
- Evitar túneles de evaporación en líneas de producción.
- Reutilización del producto hasta su consumo total.
- No generan residuos sólidos contaminantes.
- Permiten trabajar a altas velocidades de producción. Habitualmente 3-50 m/min en líneas de rodillos.

6. RESULTADOS

6.1 EVALUACIÓN DE LA RADIACIÓN

La irradiación de las lámparas UV-LED, UV-Hg y UV-Ga, se midió a diferentes alturas y diferentes velocidades de la cinta transportadora. La figura 27 presenta las curvas de irradiación (mJ/cm^2) obtenidas con las tres lámparas. Añadir que no se realizó ninguna medición con la lámpara UV-mercurio y UV-Ga a una altura diferente ya que los reflectores que llevan son parabólicos y en el caso de las lámparas LED a diferentes alturas y a máxima potencia.

Como se presenta en la figura 27, hay una diferencia importante de irradiación entre los tres tipos de lámparas, teniendo en cuenta que se estas medidas se tomaron en diferentes rangos como UV-A y UV-V.

En las lámparas UV-LED, a una altura de 2 cm (mínima altura), emitió $1070,599 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, a 6 cm de altura (altura mediana), $778,192 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ y a 10 cm de altura (máxima altura), $652,048 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Como se pudo comprobar a la altura de 2 cm, el UV-LED emitió una irradiancia casi 2 veces mayor en comparación con la irradiancia emitida a una altura de 10 cm, respectivamente. Cabe añadir que a medida que se aumenta la velocidad de la cinta transportadora la irradiación disminuye debido a que la luz UV incide durante menos tiempo en el sustrato.

Para la lámpara UV-mercurio, el factor que más influye en la irradiación es la velocidad del transportador. Registrando así una irradiación máxima de $591,722 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ en la región UV-A con una velocidad de la cinta transportadora de 3,7 m/min. Para la lámpara UV-Ga, la irradiación máxima obtenida fue de $1942,948 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ en la región UV-V, siendo la máxima energía emitida entre los tres tipos de lámparas.

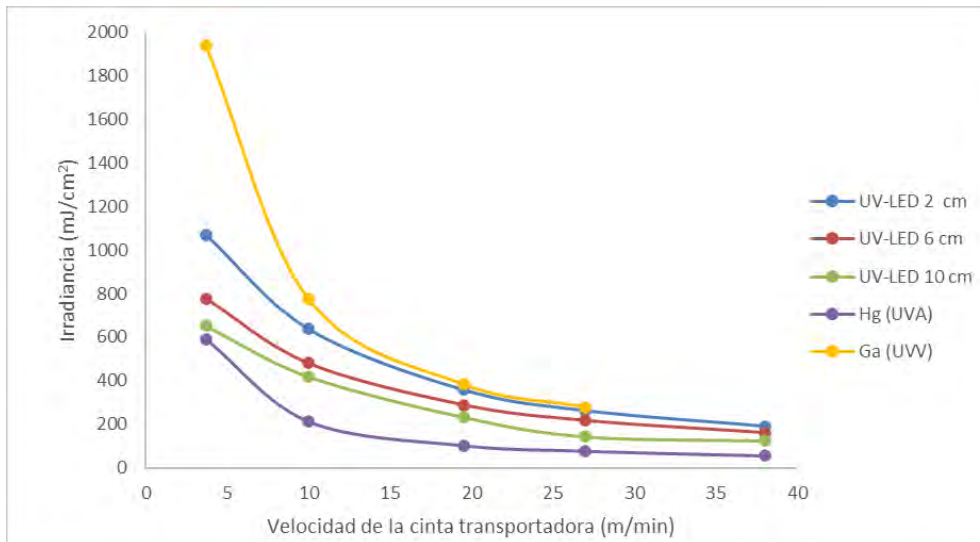


Figura 27. Irradiación de lámparas UV-LED, Hg y Ga en función de altura y velocidad de la cinta transportadora.

6. 2 DESARROLLO DEL PRODUCTO

6. 2. 1 Sistema transparente

Primeramente, se tomó una formulación transparente, sencilla en composición, de línea (cuando hablamos de línea, hablamos de productos de uso real en algún cliente) para curado UV con lámpara de Hg, que se denominó A-1 (tabla 6). La formulación se compone de resina, monómeros y fotoiniciador adecuado para el curado en lámparas de Hg. La resina es de tipo epoxi acrilato derivado de bisfenol A, que viene ya diluida en monómero, en este caso TPGDA, por lo que finalmente en formulación contamos con dos monómeros diluyentes difuncionales de similar reactividad y fotoiniciador tipo alfa hidroxiacetofenona, usado habitualmente para el curado en lámpara de Hg, y cambiamos el fotoiniciador para ver el comportamiento en lámpara LED. En concreto estudiamos el BAPO, TPO y TPO líquido. Ellos 3 son derivados de óxidos de acilfosfina, y normalmente aconsejados para el curado en LED de 395 y 405 nm, por tener una cierta absorción de luz con ruptura de enlace eficiente en dichas longitudes de onda.

Tabla 6.
Formulación A-1.

Reactivos	Porcentaje (%)
Resina al 80 % en TPGDA	75
Diluyente DPGDA	25
Fotoiniciador	5

En la lámpara de Hg a una velocidad de curado 3 m/min se obtuvo un buen curado tanto en profundidad como en superficie, ya que no se apreció ningún rayón y tampoco *tack*, sin embargo a medida que se fue subiendo la velocidad de la cinta se logró un menor curado, debido a un menor tiempo de exposición a la luz del sustrato. En la lámpara de Ga se obtuvo el mismo resultado que en la de Hg. No obstante, en la lámpara de LED, con una velocidad de curado 3,7 m/min (velocidad mínima posible de la cinta transportadora) y a máxima intensidad, la formulación conteniendo BAPO es la que mejor resultado dio. En profundidad, se apreció un ligero curado que no pasó el test de rayado con la uña, además de presentar un *tack* importante en superficie .

Viendo los resultados que se obtuvieron, se utilizó como base para las nuevas formulaciones (formulaciones B) la formulación A-1, manteniendo el BAPO pero cambiando el monómero, pasando de uno difuncional a otro trifuncional para intentar aumentar la reactividad. Los monómeros que se probaron fueron, TMPTA (fórmula B-1) y GPTA (fórmula B-2). El cambio de monómeros obligó a modificar el porcentaje de los productos, debido al menor poder de dilución de los monómeros trifuncionales, con objeto de que las viscosidades del sistema no fueran excesivamente elevadas (tabla 7).

Tras ver que la modificación supone un incremento de la reactividad, pero el curado no era suficiente, siguiendo la información obtenida de proveedores y bibliografía, probamos a añadir una resina (fórmula B-3), polieter acrilato amínico, de baja viscosidad, ya que la resina amínica debería ayudarnos a disminuir la inhibición del oxígeno y con ello mejorar el curado en superficie.

Tabla 7. Formulaciones B.

Reactivos	B-1 (%)	B-2 (%)	B-3 (%)	B-4 (%)	B-5 (%)	B-6 (%)	B-7 (%)	B-8 (%)	B-9 (%)
Bisfenol epoxi									
acrilato difuncional	50	50	50	50	50	50	50	50	50
TMPTA	45			45		45		45	
GPTA		45			45		45		45
Polieter acrilato modificado con amina			45			10	10		
BAPO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Omnirad 379				2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Amina sinérgica acrilada								5	5

A pesar de que el resultado obtenido no fue el deseado, ya que tenían *tack* en B-1 y B-2, se vio que en la formulación que llevaba el polieter acrilato (B-3) modificado con amina, la película no presentaba *tack*, aunque el contenido de resina era muy elevado y el film muy rígido.

Visto que esta resina amínica mejoró el curado, se procedió a probar el efecto de un fotoiniciador amínico, Omnirad 379 (formulas B-4 a B-9), utilizado para el curado de sistemas pigmentados, y que en algunos casos ha ayudado a curar en superficie algunas formulaciones de barnices. Comparamos, además, con este fotoiniciador el efecto de añadir la resina de polieter amínico (B-6 y B-7), y también el efecto de un fotoiniciador amínico, una amina acrílica con mayor contenido de amina que la resina (B-8 y B-9), con objeto de llegar al curado del B-3 pero con menos resina.

De estas 4 formulas todas curaron en profundidad, pero en superficie solo consiguieron curar más la B-6 y B-7. La B-6 tenía menor *tack* que la B-7, el TMPTA tiene una mayor movilidad por lo que a la hora de reticular llega a ser más reactivo y proporciona mayor dureza al film.

Visto que hasta el momento lo que mejor resultado dio fueron las formulaciones B-3, B-6 y B-7 que contenían la resina polieter acrilato modificada con amina, se decidió igualar la proporción de epoxi y polieter amino acrilato, aumentando la proporción de monómero trifuncional en fórmula, de forma que su influencia marcara claramente las propiedades finales del film. El objetivo fue realizar un barrido de monómeros de diferentes funcionalidades, preferentemente tri y tetrafuncionales. Algunos de estos monómeros son derivados etoxilados del TMPTA, con diferente número de etoxilaciones, para ver cual era la mejor opción de sustitución de dicho monómero. Estas nuevas formulaciones están recogidas en la tabla 8.

Cabe destacar que a la formula creada para el barrido de monómeros se le añadió aditivos como el desaireante para eliminar las burbujas y el surfactante para bajar la tensión superficial y así tener una mejor mojabilidad en el sustrato y aplicación de la formulación sin defectos (cráteres), estos problemas se pueden apreciar en la aplicación en vidrio de formulaciones como la C-2 (Figura 27).

Tabla 8. Formulaciones C.

Reactivos	C-1 (%)	C-2 (%)	C-3 (%)	C-4 (%)	C-5 (%)	C-6 (%)
Resina epoxi	20	20	20	20	20	20
Polieter aminoacrilato	20	20	20	20	20	20
TMPTA	54,8					
AGISYN 2836		54,8				
SR-9035			54,8			
SR-295				54,8		
SR-494					54,8	
GPTA						54,8
BAPO	5	5	5	5	5	5

En cuanto al barrido realizado con los diferentes monómeros no se vio una gran diferencia en cuanto a la reactividad, comparándolos con el TMPTA. El que dio el resultado más parecido fue el TMP3EOTA (Agisyn 2836) debido a que

es el que posee menos etoxilaciones, por lo que tiene el menor peso molecular de entre los probados, menor tamaño y, por lo tanto, mejor movilidad y reactividad.

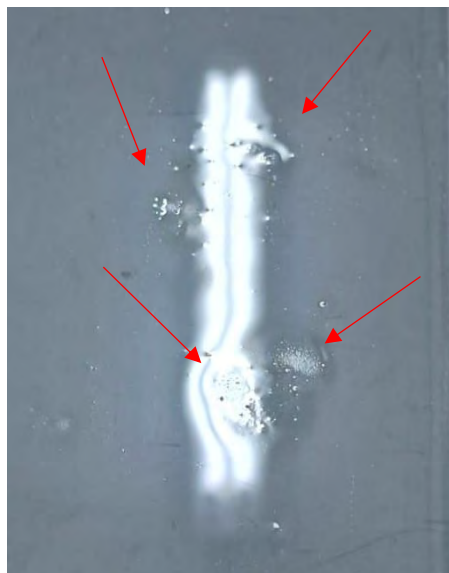


Figura 27. Formación de cráteres.

En estas formulaciones apreciamos que la solubilidad del fotoiniciador, BAPO, no era suficiente. También se vio que aun llevando la fórmula C-1 a C-6, con diferentes monómeros, el BAPO en un 5 % no era capaz de disolverse totalmente, quedando partículas en el fondo del recipiente, a pesar de que en la hoja técnica apareciera que a una temperatura de 20 °C en TMPTA se disolvía un 5 % aproximadamente. Por ello se realizó una prueba de solubilidad para ver en qué porcentaje era capaz de disolver el monómero. Se cogió una muestra aleatoria de la C-1 y se le fue añadiendo BAPO desde un 2 % hasta un 4 %. El resultado obtenido fue que hasta el 3.5 % de fotoiniciador se disolvía correctamente. Por lo que se disminuyó la cantidad de BAPO hasta un 3,5 % y no más, dado que, aunque en profundidad se obtenía un buen curado, no era del todo perfecto ya que seguía rayando.

Visto que no podíamos añadir más de un 3,5 % de BAPO, a la fórmula C-1 con TMPTA, y que no era una cantidad suficiente para el curado de la formulación, intentamos mejorar la reactividad añadiendo TPO líquido con el

que evitamos los problemas de solubilidad, si bien anteriormente lo habíamos probado frente al BAPO, con peor resultado.

De modo que, se volvió a añadir desde un 6 % hasta un 10 % de TPO líquido para ver si era efectivo o no, en el curado de superficie. Nuevamente se observó que en LED curaba en profundidad, pero en superficie nos empeoró, pasando de una *tack* con BAPO a un tacto aceitoso con el TPO líquido. Sin embargo, en la lámpara tanto de Ga como de Hg, en ambas tenían un curado perfecto. Se sacó la conclusión de que hasta ahora el fotoiniciador más eficiente era el BAPO y que seguía habiendo dificultad en cuanto al curado de superficie se refiere.

En consecuencia, decidimos bajar el BAPO al 3,5 %, su límite de solubilidad y hacer un barrido de fotoiniciadores tanto de tipo I como de tipo II. Este barrido se llevó a cabo con la referencia de la fórmula C-1 (con menos BAPO), con TMPTA, por ser el más reactivo y tener mejor acceso a esta materia prima que a las versiones etoxiladas anteriormente probadas.

Se añadió un 3 % de cada fotoiniciador. Los fotoiniciadores que se testearon fueron los siguientes: Omnirad BDK (D-1), Omnirad 127 (D-2), Omnirad 379 (D-3), Omnipol 2702 (D-4), Benzofenona (D-5), Speedcure XKM (D-6), Omnirad ITX (D-7), Esacure 1001 M (D-8) y Omnirad BP (D-9); (tabla 9).

Tabla 9. *Formulaciones D.*

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10
Reactivos	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Epoxi acrilato	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Polieter acrilato	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
TMPTA	53,3	53,3	53,3	53,3	53,3	53,3	53,3	53,3	53,3	53,3
BAPO	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	
Omnirad BDK	3									
Omnirad 127		3								
Omnirad 379			3							
Omnipol 2702				3						
Benzofenona					3					
Speedcure XKM						3				6,5
Omnirad ITX							3			
Esacure 1001 M								3		
Omnirad BP									3	
Desaireante	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Surfactante	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

En este barrido de fotoiniciadores los que destacaron por encima de los otros fueron los fotoiniciadores D-1; D-3; D-6; D-7 e D-8. Entre estos fotoiniciadores el que mejor curado presentó fue el D-7, ya que hasta ese momento era el único que había logrado curar perfectamente en superficie, no había *tack* en superficie ni rayado en profundidad. El único inconveniente fue que el amarilleo del film, muy alto. El amarilleo del film tras el paso por lámparas con algunos fotoiniciadores como el BAPO, es habitual, pero este disminuye pasado un tiempo, es decir se recupera la coloración transparente. Con este fotoiniciador ITX, formulación D-7, derivado de tioxantona, esto no ocurre, el film se queda permanentemente con este color amarillento (Figuras 28 y 29). Esto es un problema importante ya que nos cambia el tono de la madera, sustrato de aplicación final de nuestro trabajo. Los demás fotoiniciadores de las formulaciones indicadas mejoraron algo el curado en superficie, pero sin llegar al resultado obtenido con la ITX.

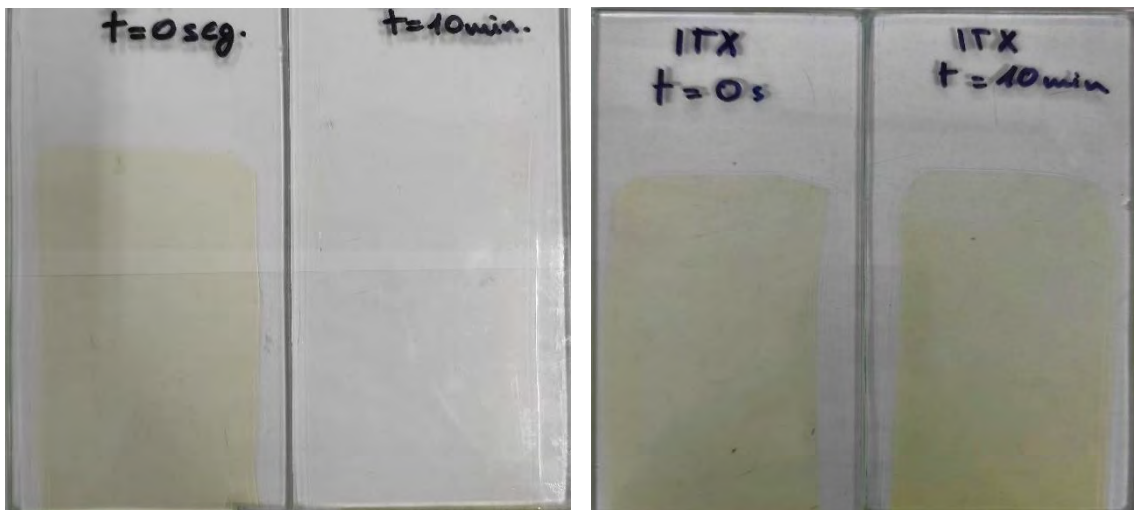


Figura 28. Recuperación del amarilleo del BAPO.

Figura 28. Recuperación del amarilleo del ITX.

Ante la insistencia de unos de nuestros proveedores del funcionamiento igual o mejor al BAPO presentado por el Speedcure XKM, además de probarlo en la formulación D-6 en combinación con el BAPO, lo estudiamos el solo en la formulación D-10. El resultado no fue bueno, en el sistema de la empresa el BAPO funcionaba mejor. En la presentación aseguraron obtener buen resultado con Speedcure XKM y Omnirad MBF, tanto en profundidad como en superficie. Por lo que se añadió un 3 % de Omnirad MBF a la formulación D-10, pero seguíamos sin conseguir un buen curado.

Visto esto, se prepararon unas nuevas formulaciones tipo E aumentando epoxi y eliminando el poliéter amino acrilato como base para adicionar a posteriori dicho poliéter y una amina acrilada, con objeto de comparar la efectividad de ambas como coiniciadores con los fotoiniciadores que mejor resultado dieron anteriormente entre en los estudiados (Tabla 10).

Añadimos separadamente a cada formulación un 5 % de amina acrilada o un 10% de poliéter amino acrilato. Respecto a la eficiencia de los fotoiniciadores, vimos de mejor a peor Omnirad ITX> Esacure 1001M> Omnirad 379, pero el curado con el poliéter amino acrilato era mejor que con la amina acrilada.

Tabla 10. *Formulaciones E.*

	E-1	E-1	E-2	E-2	E-3	E-3	E-4	E-4	E-5	E-5
Reactivos	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Epoxi acrilato	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
TMPTA	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
BAPO	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Omnirad BDK	3	3								
Omnirad 379			3	3						
Speedcure XKM					3	3				
Omnirad ITX							3	3		
Esacure 1001 M									3	3
Poliéter aminoacrilato	10		10		10		10		10	
Amina acrilada		5		5		5		5		5
Desaireante	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Surfactante	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

A estas alturas de la investigación tuvimos claro que el aumento de funcionalidad del monómero ayuda, el poliéter amino acrilato ayuda y al aumentar la resina la reactividad es mejor, pero salvo en el caso de la Tioxantona, en ningún caso conseguimos el curado en profundidad y superficial deseado.

Visto esto, optamos por coger una formulación similar a un producto de línea (F-ref) que contiene resina epoxi, poliéter amino acrilato, con cargas, si bien en vez de TMPTA contiene DPGDA y fotoiniciador tipo I, fenilpropanona (Darocure 1173), para lámpara de mercurio.

A partir de la fórmula (F-ref) aquí modificamos a monómero trifuncional y bajamos porcentaje de BAPO en formula puesto que la proporción de resina y monómeros es inferior a las fórmulas anteriores, al ser un producto con cargas, pretendiendo así evitar problemas de solubilidad del fotoiniciador, ya detectados anteriormente, y probamos las distintas combinaciones de fotoiniciadores. Esto dio lugar a las formulaciones F (tabla 11).

Tabla 11. *Formulaciones F.*

	F-ref	F-0	F-1	F-2	F-3	F BIO-1	F BIO-2	F BIO-3
Reactivos	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Epoxi acrilato	45	40	40	40	40			
Polieter acrilato	10	10	10	10	10	10	10	10
Epoxi BIO						40	40	40
DPGDA	10	15				15		
TMPTA			15				15	
GPTA				15				15
TMP3EOTA					15			
DAROCURE1173	5							
BAPO		2	2	2	2	2	2	2
Cargas	20	20	20	20	20	20	20	20
Pasta estearato	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Aditivos	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Además de cambiar estos sustituimos la resina epoxi por una resina contenido BIO (% C14 según norma ASTM D6866). (F-BIO-1 a 3).

Las pruebas se realizaron tanto en lámpara de Hg y Ga como en UV-LED. Todas las formulaciones en lámpara de Hg y Ga a baja velocidad curaron bien, sin embargo, esto no ocurrió con la lámpara LED.

A pesar de que respecto a formulaciones anteriores aumentamos resina y bajamos monómero, con lo cual la inhibición del oxígeno debería ser menor, en lámparas LED vimos algo de mejor curado, más con monómero trifuncional, pero seguía siendo insuficiente en superficie. La peor formulación es la que contiene la resina BIO, queda untuosa, lo cual indica que su reactividad es muy inferior a la resina epoxi estándar que estábamos utilizando en este trabajo.

Realizamos la prueba de valoración de dobles enlaces residuales de los productos, para corroborar los resultados obtenidos en las aplicaciones curadas tanto en Ga como en UV-LED. El tono que tomó cada aplicación afirmó que el que mejor curado en galio lo obtuvo fue el producto estándar (F-ref) y en el UV-LED fueron F-1, F-2 y F-3, como se puede comprobar en la figura 30 ya que son

los que menos intensidad de color tenían. Cabe añadir que en la figura 30 se muestra como el producto estándar en UV-LED tiene un curado alto, esto es erróneo debido a que se pasó el papel por encima más de lo debido eliminando así casi por completo la mancha (Figuras 29 y 30).



Figura 29. Inicio de prueba de dobles enlaces residuales.

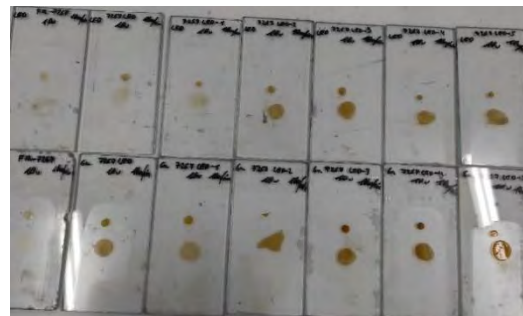


Figura 30. Final de prueba de dobles enlaces residuales.

Viendo estos resultados, las formulaciones BIO se descartaron por completo. Asimismo, se añadió un 1 % más de BAPO y 1,5 % de polieter acrilato modificado con amina a la fórmula F-1, para ver si aumentaba la reactividad, pero no se vio ninguna mejoría al respecto.

En nuestro empeño de evitar fotoiniciadores amarilleantes a la fórmula F-1 se le añadió entre un 0,5 % y 1,5 % de unas aminas llamadas DMEA y MDEA por separado, para intentar aumentar la reactividad y lograr un correcto curado de la superficie del film. Sorprendentemente en las aplicaciones en vidrio, como hemos trabajado hasta ahora, vimos una notable mejoría obteniendo films sin *tack* en superficie. Vemos que el mejor resultado se obtiene con un 1 % de DMEA. Con estas aminas, y sobre todo la DMEA, conseguimos flms en vidrio sin apenas *tack*, y perfectamente lijables.

En este punto, visto ya un curado aceptable, procedemos a medir viscosidades de los productos y a aplicar en film de 120 μm , para comparar la reactividad de los 3 monómeros trifuncionales estudiados (tabla 13). Vemos que los resultados de Persoz (tabla 12) son similares, y en viscosidades son más similares el TMPTA y el TMP3EOTA, presentando el GPTA mayor tixotropía,

aunque con los 3 tenemos un importante aumento de viscosidad respecto a la formulación standard LED-0.

Tabla 12.

Medición de peso en fórmulas F-1, F-2 y F-3

	TMPTA	TMP3EOTA	GPTA
Amina DMEA (1 %)	202''	208''	197''

Tabla 13.

Medición de viscosidad a 20 °C en fórmulas F-0, F-1, F-2 y F-3

	DPGDA (referencia)	TMPTA	TMP3EOTA	GPTA
10 rpm (cp)	5690	11374	12530	14872
100 rpm (cp)	4120	8247	8723	6500

Logrado el curado en vidrio, preparamos nuevamente producto para aplicar a rodillo liso. Las viscosidades más elevadas de los monómeros trifuncionales nos hacen modificar parámetros de máquina respecto a la formulación de referencia, para lograr la aplicación de los gramajes correctos.

A pesar de las viscosidades más elevadas y este ajuste de máquina, no hemos detectado problemas de extensión de producto en la aplicación en madera por lo que podrían ser válidos para nuestros objetivos.

Aplicamos las formulaciones en chapa de roble teñida, con un colorante rojo caoba y chapa de roble sin teñir, usando el mismo producto como imprimación y como fondo (Figura 31).



Figura 31. Chapa de roble natural y teñida.

En ambas chapas las aplicaciones se efectuaron de dos modos diferentes. Por un lado, se aplicó una primera capa y segunda capa con un gramaje de 20 g/m² la primera capa se curó a una velocidad de 27 m/min y la segunda capa se curó a 3 m/min. Por otro lado, se hizo otra aplicación primeramente aplicando una capa de 20 g/m² y una segunda capa de 10 g/m². Las pruebas se realizaron con esa diferencia de gramaje para que así de esta manera, poder ver diferencias de curado en la segunda mano por diferencia de gramaje y asegurar adherencia entre capas siempre y cuando el curado sea bueno.

La cantidad de gramaje en superficie se calculó mediante peso y balanza y aplicación de la siguiente formulación (ecuación 4):

$$\frac{\text{Ancho} \times \text{Largo} \times \text{cantidad que se desea en la superficie aplicada}}{10000}$$

Ecuación 4. Cálculo del gramaje.

El primer fondo que se aplicó fue la referencia. Este producto se sabe que cura a la perfección en la lámpara Hg, y Ga y no nos ha dado problemas en las velocidades de trabajo antes mencionadas tanto en chapa teñida como en chapa sin teñir. No está preparada para el curado LED por lo que no aplicamos para esta lámpara.

A continuación de igual manera aplicamos las formulaciones con los distintos monómeros en madera, tanto teñida como sin teñir. Vemos que en lámparas de Hg y Ga podemos tener buen curado, pero en la lámpara LED ni aun

reduciendo la velocidad a 3,7 m/min en ambas manos conseguimos un curado correcto.

En el fondo LED monómeros trifuncionales, se observó que en las chapas teñidas tenían un peor curado debido a la inhibición que ejerce el colorante, en el curado del producto, absorbiendo parte de la luz de la lámpara y en consecuencia afectando al curado en profundidad, menor reticulación. Este fenómeno se ha hecho visible por la aparición de ampollas en las piezas teñidas.

Cuanto menor es el curado en profundidad de la primera capa y mejor el de la segunda, por la contracción al pasar de líquido a sólido, más ampollas aparecen. Cuanto mejor cura la segunda capa, más contracción o más tira de la primera capa desprendiéndola de la madera y provocando las ampollas (Figura 32).

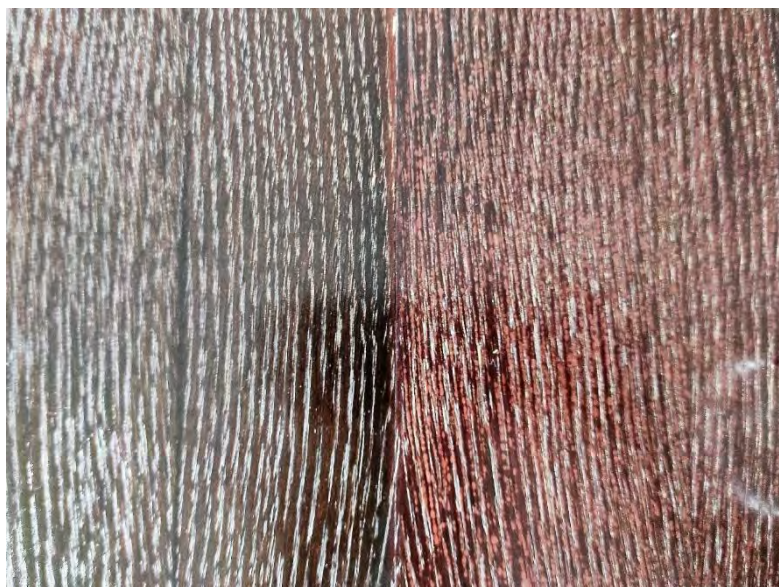


Figura 32. Efecto del ampollamiento.

En la figura 32 se aprecia a la derecha un color más claro, aunque las ampollas no son muy apreciables vemos que el color más blanquecino y con puntitos se debe a las ampollas, un cambio de color que nos indica el ataque de una mano sobre otra.

En estas piezas realizamos los ensayos abajo mencionados para comparar el resultado en distintas lámparas.

-Cross cut

No se logró hacer dicha prueba, ya que resbalaban todas las superficies por falta de curado (ampollas).

-Sangrado

Se pudo observar que a pesar de que no tuvieron un buen curado, la aplicación que se curó Ga no sangraba sin embargo las que fueron curadas tanto en Hg como en LED sí (LED, Hg, Ga de izquierda a derecha) se aprecia con una gran diferencia que la aplicación que menos sangrado tuvo fue la chapa que se curó con la lámpara de Ga (Figuras 33, 34, 35 y 36).



Figura 33. Sangrado en LED.



Figura 34. Sangrado en Hg.



Figura 35. Sangrado en Ga.



Figura 36. Sangrado de los tres tipos de curado. (Ga, Hg, LED de izquierda a derecha).

Intentamos añadir más fotoiniciador, un 2 % más de BAPO a estos productos para mejorar el curado. Efectivamente mejoramos en profundidad, como se ve en la imagen no hay ampollas en la LED, aunque el color sigue más

claro por peor curado y más removido. Y nuevamente en curado Ga (izqda.) tenemos mejor curado y menos removido (Figura 37).

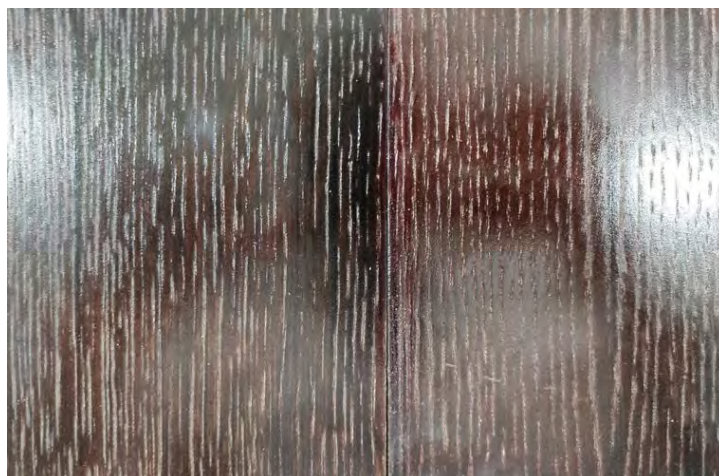


Figura 37. Mejora de curado en LED.

En cuanto al sistema transparente, se contempló que los fondos curados estaban pegajosos en superficie, por lo que eso solo valdría para formar una adherencia entre capas, pero no para un lijado.

-Cross cut

Con este ensayo se demostró que el film que fue curado con la lámpara de Ga curó bien profundidad, pero no en UV-LED y Hg. Ya que cuando se procedió al hacer el ensayo fue la única se adhirió bien a la superficie del roble, apenas levantando la capa de arriba de la corteza.

Según la norma ISO 2409, la clasificación de los resultados de ensayo sería de la siguiente manera:

El curado realizado en la lámpara de Ga estaría clasificado como el número 1, ya que se observaron ligeros desprendimientos en el revestimiento en las intersecciones de las incisiones. El área afectada no es mucho mayor al 5 %. En cambio, el curado obtenido mediante la lámpara de LED estaría clasificado como el número 4, porque el revestimiento se desprendió en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. El área afectada fue el 35 % al 65 % aproximadamente. Para terminar, el curado en Hg estaría clasificado en el número 3. En este

revestimiento se desprendió parcialmente en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y se desprendió parcialmente partes de los cuadrados. El área afectada es del 15 % al 35 % aproximadamente (Figura 38).



Figura 38. Desprendimientos del fondo. (Ga, Hg, LED de izquierda a derecha)

Visto que en madera ninguna de las formulaciones termina de curar a pesar del aumento del BAPO y la presencia de la amina, decidimos probar la formulación G (tabla 14), con ITX, fotoiniciador de tipo II, puesto que es el único fotoiniciador que nos ha dado buen curado en superficie, aun sabiendo que el amarilleo que nos da es elevado. En este caso incluimos el DPGDA difuncional junto a los 2 trifuncionales, TMPTA y GPTA, por estudiar su comportamiento al suponer menor modificación frente a la formulación de referencia.

Tabla 14. *Formulaciones G.*

	G-1	G-2	G-3
Reactivos	(%)	(%)	(%)
Bisfenol epoxi acrilato difuncional	40	40	40
Polieter acrilato con amina modificada	10	10	10
TMPTA	15		
DPGDA		15	
GPTA			15
BAPO	2	2	2
ITX	0,5-2	0,5-2	0,5-2
Cargas	20	20	20
Pasta estearato	9,5	9,5	9,5
Aditivos	0,5	0,5	0,5

Primeramente, pasamos a realizar aplicaciones en leneta de las distintas formulaciones con y sin ITX para realizar lecturas de amarilleo en el espectrofotómetro.

Para ver la intensidad de amarillo que obtenía cada aplicación, se recopilaron muestras a distintas velocidades de curado y se les hizo una espectrofotometría. Antes de mirar el color amarillo, se empezó por medir la blancura (ΔL^*) (tabla 15; Figura 39) que daba el producto estándar F-ref y la fórmula F-1 (TMPTA).

Tabla 15.

Medición de blancura y amarilleo en F-ref y F-1 (TMPTA).

Nombre del producto	Est. CIE L	Est. CIE b
<i>F-ref</i> (estándar Irurena) 3,7 m/min (12 μ m)	93.03	1.48
<i>F-ref</i> 10 m/min (12 μ m)	0,26	-1,29
<i>F-1</i> (TMPTA) 3,7 m/min (12 μ m)	0,35	-2,02
<i>F-1</i> (TMPTA) 3,7 m/min (12 μ m)	0,45	-2,02

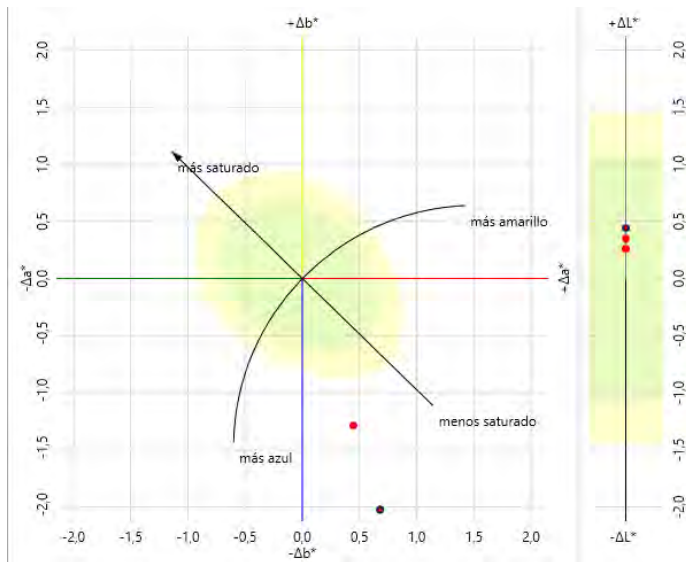


Figura 39. Gráfico cromático de las muestras F-ref y F-1.

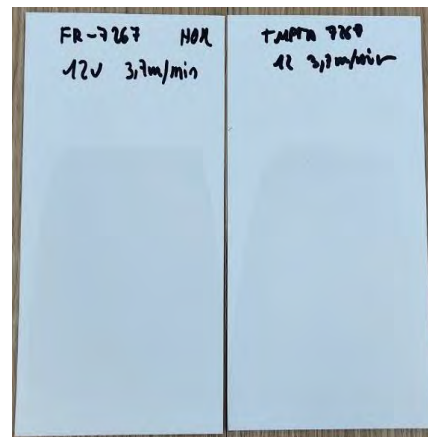


Figura 9. Aplicación en leneta de F-ref y F-1.

Se vio que el fotoiniciador Darocur 1173 que contenía la F-ref amarilleaba más que el fotoiniciador BAPO de la F-1 (TMPTA). A parte de, también se observó que a mayor velocidad de curación el producto amarilleaba menos debido a que está menos tiempo expuesto a la luz UV. (tabla 15; Figuras 39 y 40)

A fin de cuentas, para conseguir un menor amarilleo se necesita el BAPO, no obstante, en cuanto a blancura y amarilleo se refieren son muy similares, por lo que sería más recomendable utilizar el Darocur 1173, ya que es más barato, es más, es el fotoiniciador el que se utiliza en línea en Irurena, ya que para lo que trabajan ellos da buen curado en superficie como en profundidad. Aunque en este caso no valdría para UV-LED, por lo tanto, se continuó realizando pruebas con el BAPO.

Después de haber visto que el F-1 (TMPTA), contenía más blancura, esta vez se cogió como referencia, y se tomaron las lecturas junto a las aplicaciones de fórmula G (TMPTA, DPGDA, GPTA), para localizar las diferencias de blancura y amarillo (tabla 16).

Tabla 16.

Medición de blancura y amarilleo en F-1 (TMPTA) y G.

Nombre del producto	Est. CIE L	Est. CIE b
F-1 (TMPTA) (estándar) 3,7 m/min (12 μ m)	93.46	-0.46
F-1 (TMPTA) 10 m/min (12 μ m)	-0,02	-0,09
G-1 (TMPTA) 3,7 m/min (12 μ m)	-0,41	6,16
G-1 (TMPTA) 10 m/min (12 μ m)	-0,39	6,70
G-2 (DPGDA) 3,7 m/min (12 μ m)	-0,50	6,26
G-2 (DPGDA) 10 m/min (12 μ m)	-0,63	5,73
G-3 (GPTA) 3,7 m/min (12 μ m)	-0,43	6,38
G-3 (GPTA) 10 m/min (12 μ m)	-0,38	5,98
<i>Cambio de tono amarillo durante el tiempo.</i>		
G-3 (GPTA) 20 m/min (12 μ m) (t=0 seg.)	-0,95	11,17
G-3 (GPTA) 20 m/min (12 μ m) (t=5 min.)	-0,72	8,86
G-3 (GPTA) 20 m/min (12 μ m) (t=10 min.)	-0,50	6,64

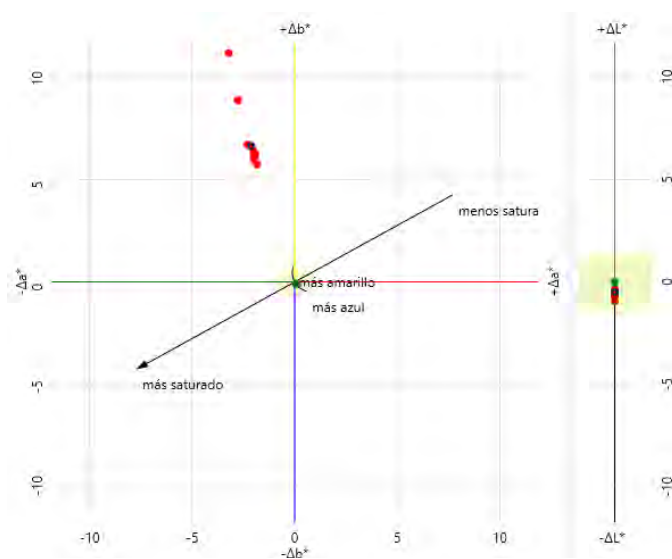


Figura 41. Gráfico cromático de las muestras F-1, G-1, G-2 y G-3.

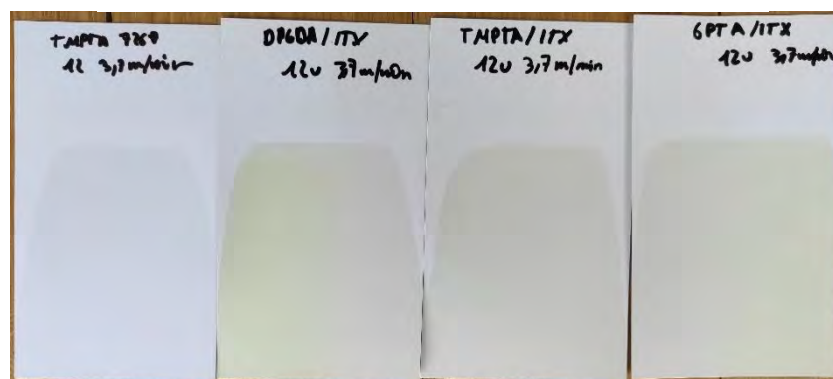


Figura 42. Aplicación en leneta de F-1, G-1, G-2, G-3.

Después de haber efectuado las aplicaciones y las mediciones, se alcanzaron los siguientes resultados. En cuanto al amarilleo, se apreció claramente que la G-3 tiene un mayor amarilleo que la F-1 (TMPTA) y, por ende, menos blancura. En cuanto a los monómeros no hay ninguna gran diferencia en el amarilleo, ya que apenas varía el tono (tabla 16; Figuras 41 y 42). También se vio que a medida que pasa el tiempo el tono amarillo va disminuyendo constantemente, aunque en la tioxantona siempre queda más tono residual. Visto esto, se decidió aplicar a rodillo liso en roble para ver que tono tomaba la madera después de aplicar y curar el fondo, ya que el producto en si daba un curado perfecto. (Para ver mejor las diferencias ir a la figura 43, para ver los resultados en maderas).

A pesar de este problema decidimos comprobar el curado en la aplicación en madera. En este caso solo aplicamos dos capas de 20 g/m² y pasando cada aplicación realizada por la lámpara UV-LED. Solo se trató en un sistema transparente, ya que, en este caso, lo que más nos interesaba era curado en superficie y cuanto amarilleaba la madera una vez curados los fondos. Probamos a añadir entre un 0,5 y un 2 %, viendo ser necesaria esta cantidad del 2 % para el curado a pesar del aumento de amarilleo del film.

Observamos que con la tioxantona el curado es correcto tanto en superficie como en profundidad con los tres monómeros diferentes probados. A parte de eso, se observó, que donde más tono amarillo cogía la madera era en el caso del GPTA, desvirtuando mucho el color de la misma e imposibilitando su uso como producto transparente, sobre todo a velocidades de 10 m/min y 20 m/min. En el resto de los monómeros, aunque la foto es difícil de apreciar tenemos más amarilleo que la referencia, pero no apreciamos lo observado con el GPTA.

Una teoría del porqué de este fenómeno es que al tener menor movilidad el GPTA que el TMPTA por ejemplo a velocidades de 10 y 20 m/min nos queda mucho fotoiniciador sin reaccionar, mientras que a 3,7 m/min, reacciona todo (menos amarilleo) y a 3 m/min, por el contrario, no tenemos suficiente escisión de enlaces de fotoiniciador para ver ese amarilleo. Sin más métodos analíticos no podemos verificar esta teoría (Figura 43).



Figura 43. Aplicaciones en madera de los fondos F-1(abajo), G-1, G-2 y G-3 a diferentes velocidades de curado. (izq. a drcha.: 3,7; 10; 20 y 38 m/min.

En estas aplicaciones se realizó el ensayo de permanganato para ver dobles enlaces residuales. Se aprecia que con TMPTA y sobre todo a la velocidad más baja tenemos menos mancha, indicativo de mejor curado. También apreciamos que la mancha en el caso de DPGDA es algo menor al TMPTA en algunos casos y en general menor que a del GPTA, pero probablemente sea debido a que en formulación partimos de un menor número de enlaces (Figura 44).



Figura 44. Prueba de dobles enlaces residuales. (de arriba abajo G-3, G-1 y G-2; de izq. A drcha. 3,7; 10; 20; 38 m/min)

Seguidamente, se realizó otro ensayo para comprobar el curado que obtuvieron los fondos a diferentes velocidades de curado. Para ello, se lijó el fondo, obteniendo algunos restos o ningún resto sobre la lija. A medida que va subiendo la velocidad de curado, quedó más resto de producto en la lija, sino de menor reticulación y por lo tanto curado insuficiente. (Figura 48, 49 y 50)



Figura 45. Lijado de G-1.



Figura 46. Lijado de G-2.

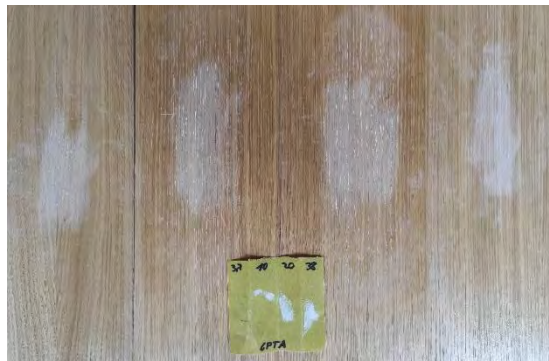


Figura 47. Lijado de G-3.

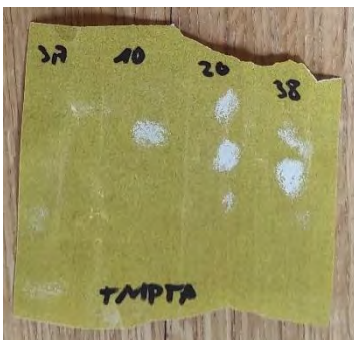


Figura 48. Resultados de lijado de G-1 (3,7; 10; 20 y 38 m/min).

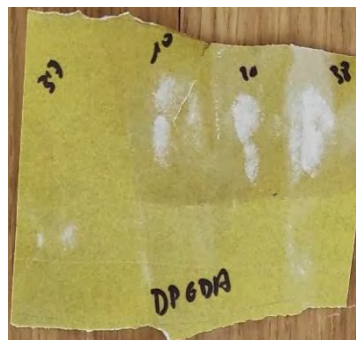


Figura 49. Resultados de lijado de G-2 (3,7; 10; 20 y 38 m/min).

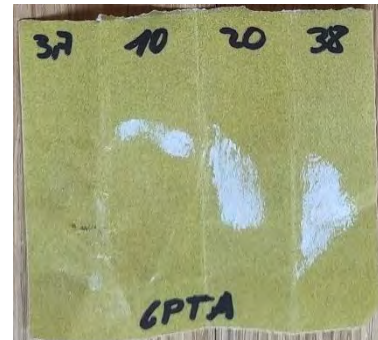


Figura 50. Resultados de lijado de G-3 (3,7; 10; 20 y 38 m/min).

6. 2. 1. 1 Estudio de fotoiniciadores tipo II

Nuestro trabajo podría darse por finalizado puesto que hemos logrado transformar un producto de fondo de línea de curado en lámpara de mercurio a la lámpara de LED. Como vemos el amarilleo depende del monómero y las condiciones de curado, por lo que decidimos ver si con otros fotoiniciadores de tipo II llegamos a los mismos resultados, pero conseguimos minimizar este cambio de color puesto que hemos conseguido curar la formulación conteniendo el DPGDA, difuncional, más similar a nuestro producto inicial de referencia. Probamos los diferentes fotoiniciadores en las formulaciones tipo H que se recogen en la tabla 17.

Tabla 17. *Formulaciones H.*

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
Reactivos	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Bisfenol epoxi acrilato difuncional	40	40	40	40	40
Polieter acrilato con amina modificada	10	10	10	10	10
DPGDA	15	15	15	15	15
BAPO	2	2	2	2	2
TX	2				
DETX		2			
ITX			2		
3644				2	
BL 728					2
Cargas	20	20	20	20	20
Pasta estearato	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Aditivos	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Nuevamente comenzamos con aplicaciones en vidrio, a 10 μm y a 30 μm , a una velocidad de curado a 3,7 m/min, y a distintas intensidades de lámpara LED, para ver diferencias de amarilleo y curado.

En 10 μm el amarilleo no es elevado, pero sí en 30 μm . A mayor cantidad de capa aplicada, más fotoiniciador hay, por lo que mayor amarilleo da.

De más a menos amarilleo: Omnipol TX > DETX > ITX > 728 ≈ 3644 (Figura 51).

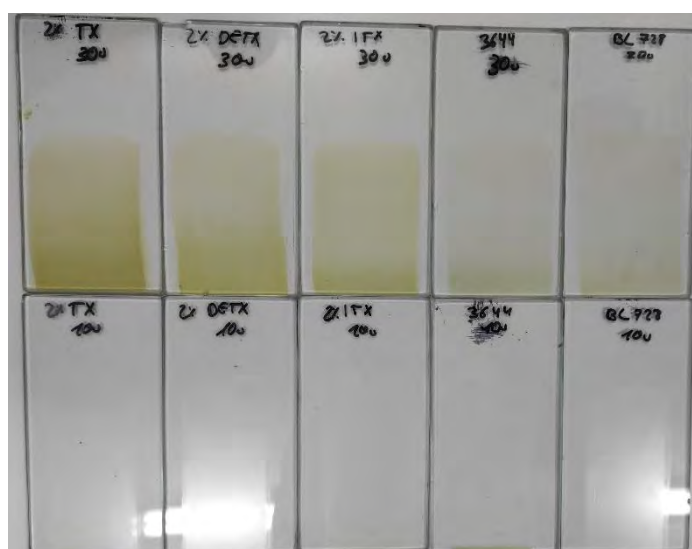


Figura 51. Aplicaciones de H-1, H-2, H-3, H-4 y H-5 de izq. a drcha. A 30 μm (arriba) y 10 μm (abajo).

Cabe señalar que según fue pasando el tiempo el tono amarillo disminuyó progresivamente, aunque no llega a desaparecer en las tioxantonas.

Para cuantificar dicho cambio de color con los fotoiniciadores se procedió a realizar aplicaciones en leneta y medir color por espectrofotometría. Se tomó como referencia el producto estándar F-ref. Una vez llevadas a cabo las lecturas se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 18; Figura 52).

Tabla 18

Medición de blancura y amarilleo en F-ref y formulaciones H.

Nombre del producto y fotoiniciadores	Est. CIE L	Est. CIE b
F-ref (estándar Irurena) 3,7 m/min (12 μm)	93,21	-0,10
H-1 (TX)	-0,23	7,26
H-2 (DETX)	-0,40	6,31
H-3 (ITX) (reciente)	-0,49	11,07
H-4 (3644)	0,03	1,77
H-5 (BL 728)	-0,21	6,31

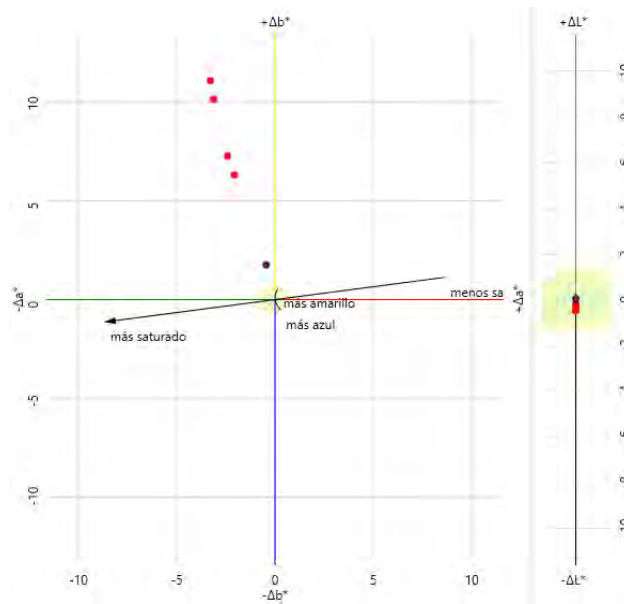


Figura 52. Gráfico cromático de las muestras F-ref, H-1, H-2 y H-3, H-4 y H-5.

Los resultados obtenidos en las lecturas corroboraron, que el que menos amarilleo daba era el Esacure 3644, es decir el más similar a F-ref, pero manteniendo unas coordenadas de Δb significativo.

Visto esto probamos con Esacure 3644 y Omnipol BL-728, a curar con distintas intensidades de la lámpara LED. A una intensidad del 75 % ambos curaban perfectamente en vidrio sin embargo a una intensidad del 50 % curaba mejor Esacure 3644, en cuanto a profundidad se refiere (micrajes de 10 y 30 μm en vidrio). Lógicamente a menor intensidad de lámpara se apreció un menor amarilleamiento del recubrimiento.

Puesto que estos fotoiniciadores curan más en superficie y pueden apantallar el curado en profundidad realizamos aplicaciones de 120 μm en vidrio para medir la dureza *Persoz* con cada uno de ellos. Como se ve en la tabla 19 no hay diferencias de dureza con los distintos fotoiniciadores, superando ligeramente el valor de la referencia estándar (tabla 19).

Tabla 19

Ensayo Persoz de formulaciones H, F-ref.

Fotoiniciadores	TX	DETX	ITX	Es.3644	BL 728	F-1	F-ref
	239''	243''	239''	245''	242''	215''	186''

Respecto a la viscosidad, todos los productos rondaron a 10 rpm entre 6000 cp -6400 cp y a 100 rpm entre 4000 cp – 4250 cp. Verificamos que las viscosidades son similares al estándar y por lo tanto apropiadas para la aplicación objetivo, rodillo liso.

Por último, habiendo contemplado todos los resultados que se obtuvieron, se decidió aplicar en madera y ver el curado y color de la madera, la fórmula G-1(Omnirad TX), G-4 (Esacure 3644) y G-5 (Omnipol BL-728). El TX se decidió aplicar por amarillear algo menos que la ITX y la DETX.

Aplicamos nuevamente en madera 2 capas de 20+20 g/m² y repetimos velocidades a máxima intensidad de LED de 3,7 m/min, 10 m/min, 20 m/min y 38 m/min

Se observó que todas las estaban curadas completamente, no tenían *tack*, tampoco rayaban en profundidad. Se realizó el ensayo con permanganato de potasio para ver si había alguna diferencia de dobles enlaces residuales entre los fondos curados. Todas las manchas fueron de un tono similar por lo que no nos da información diferencial de los distintos fotoiniciadores (Figura 53).



Figura 53. prueba de dobles enlaces residuales. (de izq. a drcha. TX, BL-728, 3644 y 3644 curado a intensidades de 75 % y 50 %. (de arriba abajo velocidades de curado de 3,7; 10; 20; 38 m/min)

Mirando el tono de la madera, se apreció que tanto el estándar (F-ref) como el F-1 dan un tono al mojar la madera, es decir cambian el color del roble en crudo, pero no van hacia tonos amarillos. Sin embargo, con el Omnipol TX se aprecia claramente el tono amarillo que lo invalida para su uso en sistemas transparentes, mientras que el Esacure 3644 da un ligero amarilleo, no apreciable en la foto, pero si visualmente, por lo que puede ser posible su uso en barnices transparentes. El inconveniente que presenta este fotoiniciador es que es sólido, con un punto de fusión de 66,7°C, lo cual nos obliga a fundirlo previamente, para poder incorporarlo al barniz de forma efectiva. (Figura 54).

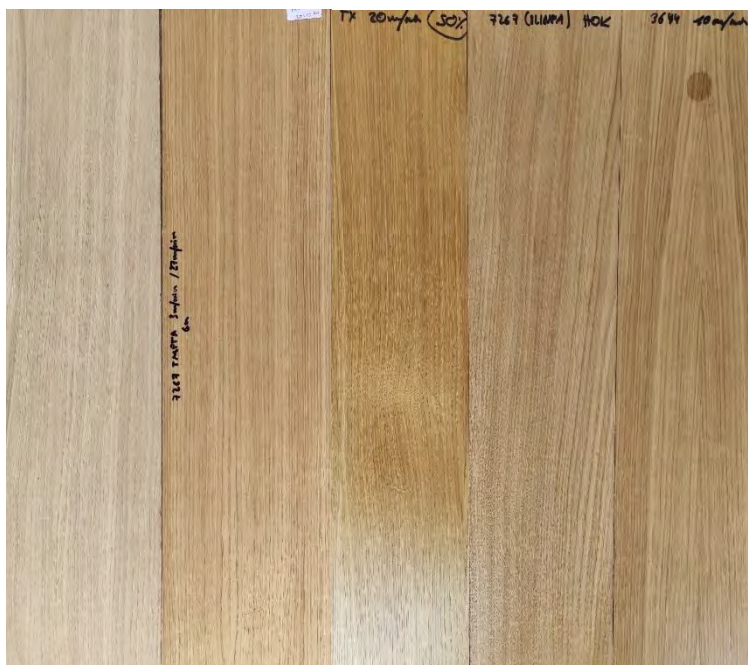


Figura 54. Tonos obtenidos una vez curado los fondos a 3,7 m/min (de izq. a drcha.), chapa de roble sin tratar, F-1, G-1, F-ref y G-4.

Una vez se tomaron los resultados como aceptables, se intentó rebajar todavía más el amarilleo, disminuyendo la intensidad de la lámpara al 75 % y 50 %, a una velocidad de curado de 10 m/min, 20 m/min y 38 m/min. También rebajando la cantidad del fotoiniciador Esacure 3644 de 2 % a 1,5 % y 1 %.

En cuanto al cambio de intensidad de la lámpara (con un 2 % de fotoiniciador) se vio que amarilleaban más por falta de más curado y

fotoiniciador residual, a pesar de que tanto al tacto como al rayado estuviesen bien curadas en superficie y profundidad. Como se aprecia en la foto al 50 % hay más residuo en la lija que al 75 %, lo cual indica peor curado en profundidad (Figura 56).



Figura 55. Lijado de H-4 a intensidad de 75 % y 50 % y velocidad de curado de 10 y 20 m/min.

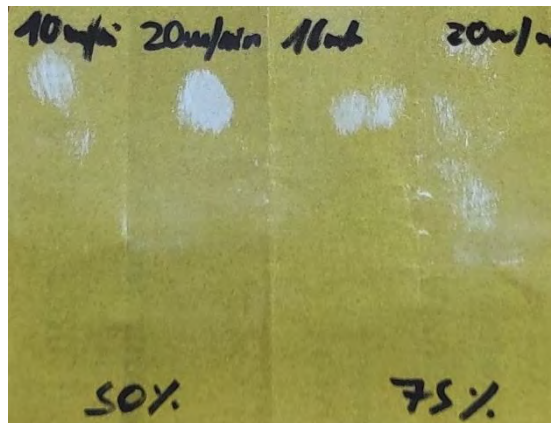


Figura 56. Resultados de lijado de H-4 a intensidad de 75 % y 50 % y velocidad de curado de 10 y 20 m/min.

En lo que se refiere a la disminución del fotoiniciador, se percibió que mínimamente necesitamos un 1,5 % de fotoiniciador, a intensidad máxima, y a velocidades moderadas, para obtener buenos resultados (Figuras 58, 60, 62, 64).



Figura 57. Lijado de H-4 con un 1 % de Esacure 3644 y velocidad de curado de 10, 20 y 38 m/min.

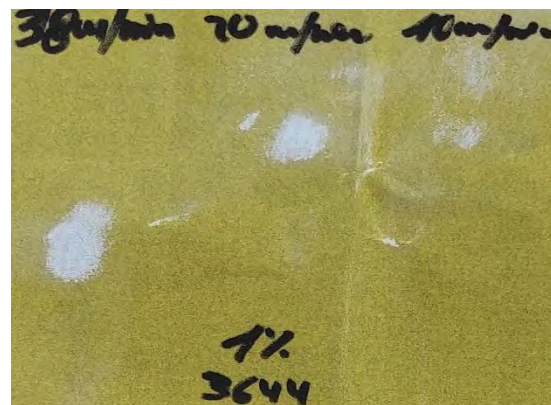


Figura 58. Resultados de lijado de H-4 con un 1 % de Esacure 3644 y velocidad de curado de 10, 20 y 38 m/min.



Figura 59. Lijado de H-4 con un 1,5 % de Esacure 3644 y velocidad de curado de 10, 20 y 38 m/min.

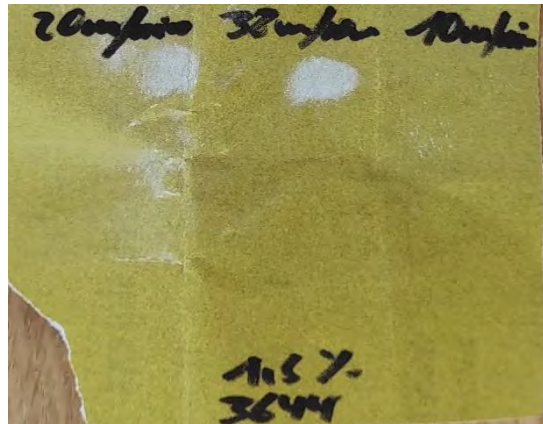


Figura 60. Resultados de lijado de H-4 con un 1,5 % de Esacure 3644 y velocidad de curado de 10, 20 y 38 m/min.



Figura 61. Lijado de H-4 con un 2 % de Esacure 3644 y velocidad de curado de 10, 20 y 38 m/min.

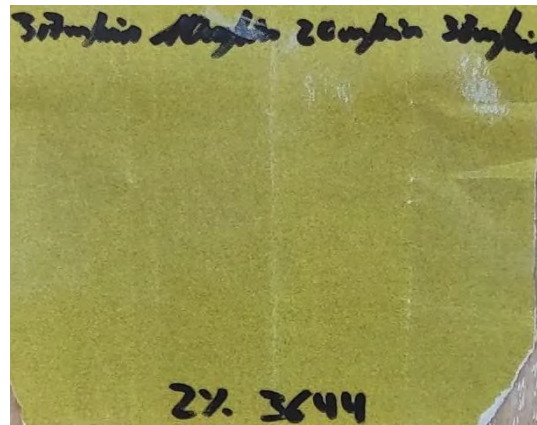


Figura 62. Resultados de lijado de H-4 con un 2 % de Esacure 3644 y velocidad de curado de 10, 20 y 38 m/min.

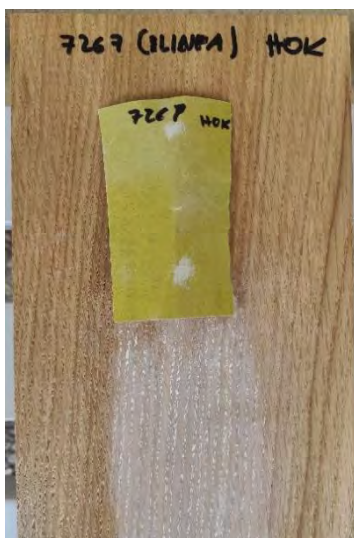


Figura 63. Lijado de F-ref.



Figura 64. Resultado de lijado de F-ref.

Por último y para terminar se podría decir que la fórmula H con el fotoiniciador Esacure 3644, a máxima intensidad y a velocidades de 3,7 m/min, 10 m/min, 20 m/min y 38 m/min se logra un film de calidad, que se asemeja al film que retícula el producto estándar F-ref, ya que, lijando las superficies, ninguno de los dos productos deja restos en la lija, dando por válida la fórmula H, para la creación de fondos UV-LED (Figuras 61, 62, 63 y 64).

En formulaciones de impresión 3D curado LED y en barnices para madera se suelen utilizar pigmentos en pequeña cantidad, como blanqueantes ópticos. Su función es enmascarar el tono amarillo. Uno de los más utilizados es el 2,5-tiofenodiilbis(5-terc-butil-1,3-benzoxazol) con número de CAS 7128-64-5, y nosotros lo hemos probado en cantidades de 0,3 y 0,6 %.

Para esta prueba hemos tomado la formulación con Esacure 3644 y con DETX, puesto que como hemos visto anteriormente amarillea mucho, más que el Omnipol TX. Hemos querido probar los 2 extremos.

Como se aprecia en la figura 66 el aditivo sí nos quita algo de amarilleo, aunque no suficiente en el caso del DETX. En el caso del Esacure 3644 también ayuda, aunque el efecto visual lógicamente es menor.



Figura 65. Curados. (de izq. a drcha.) F-ref. (Hg), H-4 (3644) (LED) y H-2 (DETX)(LED) con blanqueador óptico 0,3-0,6 %. (H-4 y H-2)

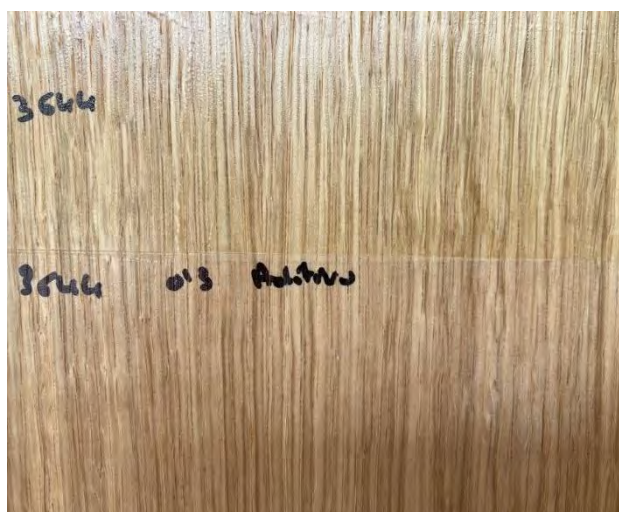


Figura 66. Efecto del blanqueador óptico en la fórmula H-4 (3644).



Figura 67. Diferencia entre F-ref., H-4 y H-4 (0,3 % blanqueador óptico)

6.3. SISTEMAS PIGMENTADOS

Hemos querido ampliar nuestro trabajo estudiando el comportamiento de algunas formulaciones pigmentadas, con estructura oligomérica, y monomérica similar al producto estandar, y contienen el BAPO como fotoiniciador principal, en las lámparas LED. Como veremos a continuación no será necesario el uso del blanqueador óptico pues el amarilleo del fondo transparente no es importante.

Aplicamos 3 productos de línea, denominados como *basecoat color*, en tonos, gris, anaranjado y negro. Las aplicaciones del color se hacen en 2 capas de 10 g/m² con curado por lámpara entre las de 2 capas, y sobre un sustrato ya sellado, como se pudo apreciar anteriormente en la figura 5.

Comparamos el curado tanto en lámpara de galio, como en LED y Lámpara de Hg a velocidades asimilables a las de su uso en línea industrial del cliente.

Tanto el producto anaranjado como el gris, vemos que el curado en superficie no es total, en ninguna de las lámparas, aunque el curado en profundidad es bueno, incluso en la LED o combinación de LED y galio.

Como se puede ver en la figura 68, tenemos *tack*, marcado huella, pero en el ensayo de corte y enrejado se ve en la cinta adhesiva poco residuo, lo cual nos indica buena adherencia y curado en profundidad (Figuras 69 y 70).

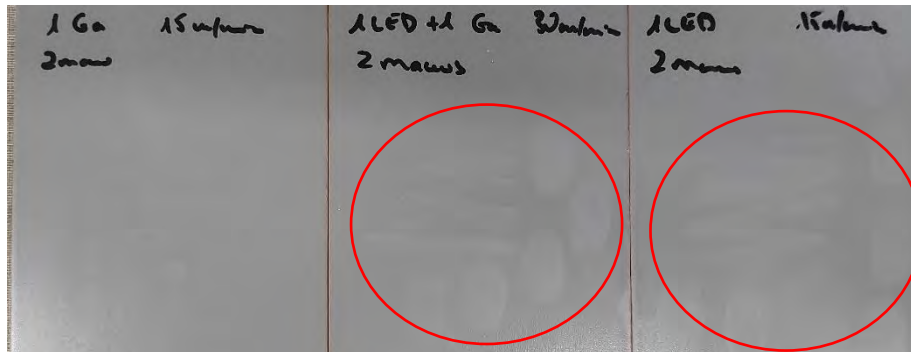


Figura 68. (de izq. a drcha.) Superficies con curado perfecto en Ga y curado leve en LED (*tack* y marcado de huella.)



Figura 69. Prueba cross cut.

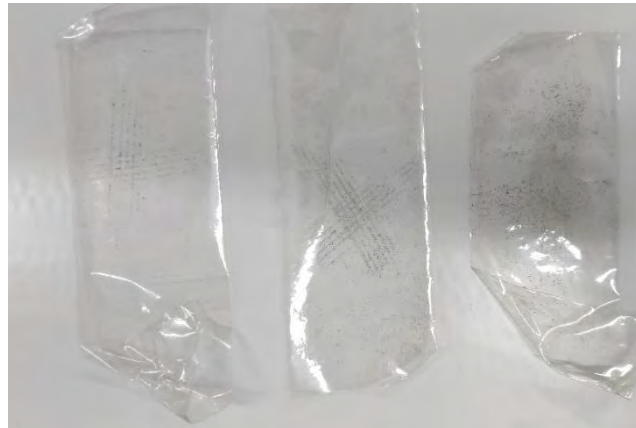


Figura 70. (de izq. a drcha.) De más a menos curado. Ga, LED+Ga y LED.

Por terminar el proceso completo hemos aplicado la última capa, el acabado a las piezas grises y anaranjadas, para realizar un ensayo de resistencias químicas y verificar la validez del conjunto usando LED para curar capas intermedias de color. Se han realizado ensayos de acetona 3' y ensayos para clasificación R2 según IOSMATT 0066, y EN12720 (Figura 71).

Como se aprecia en la figura 72 en ambos colores y con las distintas lámparas los resultados son buenos. No hay ataque de disolvente ni mancha, por lo que el curado en lámpara LED es suficiente, al igual que en Ga y Hg (Figura 72).

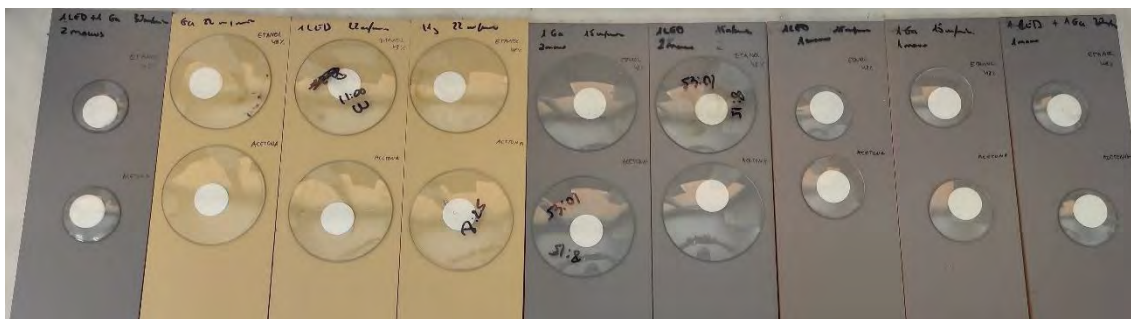


Figura 71. Realización de prueba de resistencias químicas.

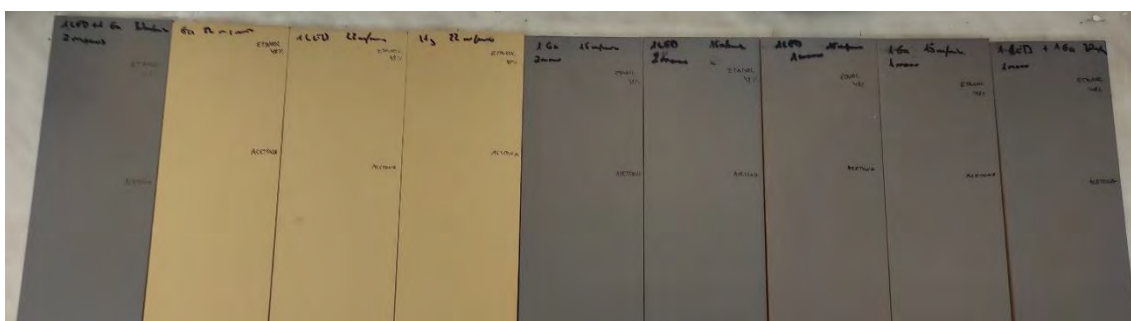


Figura 72. Resultado de resistencias químicas de etanol (arriba) y acetona (abajo).

Sin embargo, el producto de color negro no presentó curado alguno en profundidad con la lámpara LED. En la figura 73 se aprecia que arrastramos la capa de barniz con el dedo llegando a ver el sustrato.

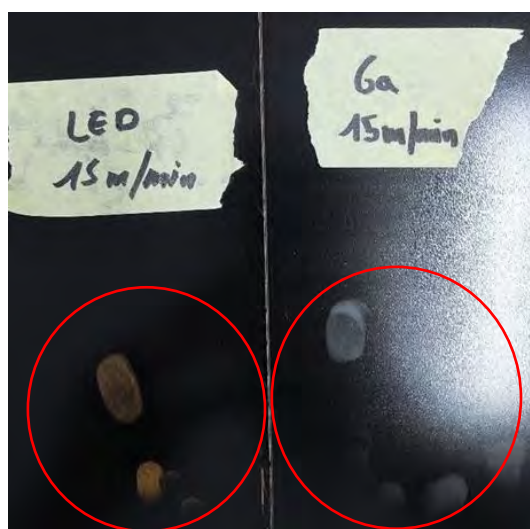


Figura 73. Curado del producto pigmentado en LED y Ga. Marcado de huella.

La formulaciones gris y naranja tienen bastante más contenido de pigmento que el producto negro, pero la absorción de luz de este último es muy superior a la del titanio y otros pigmentos que contienen los otros 2 productos. Esto hace que el producto no cure.

Como ilustración de la absorción de la luz por el pigmento hemos realizado un experimento con una formulación blanca a elevado micraje. Como se observa en las figuras 74, 75, 76, 77 y 78, el vidrio a elevados micrajes puede curar en superficie, pero el pigmento absorbe luz y esta no llega al sustrato quedando el interior del film líquido, sin curado. En las imágenes se puede apreciar como el film se arruga e incluso se rompe fácilmente y levanta. El film en contacto con el vidrio está líquido y en superficie seco.



Figura74. Efectos en los que influyen los pigmentos.

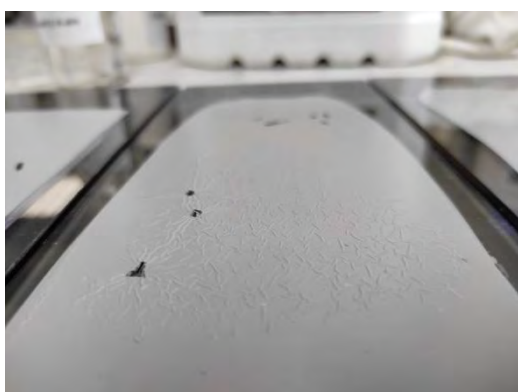


Figura75. Efectos en los que influyen los pigmentos.



Figura76. Efectos en los que influyen los pigmentos.



Figura 77. Efectos en los que influyen los pigmentos.



Figura 78. Efectos en los que influyen los pigmentos.

Es por esto que normalmente en sistemas de planos llegamos al color aplicando múltiples capas de pequeño espesor, garantizando un correcto curado y adherencia entre capas.

7. CONCLUSIONES

El estudio que se ha realizado para el desarrollo del producto ha sido complejo, ya que por un lado los sistemas UV-LED son muy recientes y están todavía en desarrollo, los picos de máxima emisión son muy estrechos y la falta de productos en el mercado, como pueden ser los fotoiniciadores para longitudes de onda exactas, es evidente. Por otro lado, también hay que sumar que lograr el curado con una lámpara centrada en rango de longitud de onda muy estrecho tiene más dificultad, debido a que aparecen problemas adicionales entre los que destacan el *tack*, la inhibición del oxígeno y el amarilleo.

Así, del estudio realizado se desprenden las siguientes conclusiones:

- Para lograr un curado en profundidad y en superficie la única vía posible ha sido la combinación de fotoiniciadores tipo I y tipo II, añadiendo finalmente un blanqueador óptico para así disminuir un poco el tono amarillo.
- Se ha logrado eliminar el TMPTA en la formulación final, sustituyéndolo por el DPGDA y evitando así problemas con las próximas restricciones medioambientales.

- Se ha observado que, añadiendo un pigmento al producto, lograr un buen curado es más difícil todavía.

A pesar de la dificultad para el curado fotoiniciado en los recubrimientos pigmentados, se ha conseguido obtener formulaciones pigmentadas con un buen curado UV-LED, adaptando el proceso de aplicación.

Definitivamente podemos concluir que hemos llegado completar nuestro objetivo, formulando un producto similar al estándar en aplicación, curado y tono, a un precio razonable, con fotoiniciador Esacure 3644 y la adición de un 0,3 % de blanqueante óptico, aunque es probable que, en algunos productos, dependiendo del sustrato no sea necesario utilizar blanqueante, por ejemplo, para sustrato MDF con capas pigmentadas.

7. CONCLUSIONS

The study that has been carried out for the development of the product has been complex, since on the one hand the UV-LED systems are very recent and are still in development, the maximum emission peaks are very narrow and the lack of products on the market, such as photoinitiators for exact wavelengths, is evident. On the other hand, it must also be added that achieving curing with a lamp focused on a very narrow wavelength range is more difficult, because additional problems appear, among which tack, oxygen inhibition and yellowing stand out.

Thus, the following conclusions can be drawn from the study carried out:

- To achieve deep and surface curing, the only possible route has been the combination of type I and type II photoinitiators, finally adding an optical brightener in order to slightly reduce the yellow tone.

- It has been possible to eliminate TMPTA in the final formulation, replacing it with DPGDA and thus avoiding problems with the upcoming environmental restrictions.
- It has been observed that by adding a pigment to the product, achieving a good cure is even more difficult.
Despite the difficulty for photoinitiated curing in pigmented coatings, it has been possible to obtain pigmented formulations with good UV-LED curing, adapting the application process.

We can definitely conclude that we have reached our goal, formulating a product similar to the standard in application, cure and shade, at a reasonable price, with Esacure 3644 photoinitiator and the addition of 0.3% optical brightener, although it is likely that, in some products, depending on the substrate, it may not be necessary to use whitener, for example, for MDF substrate with pigmented layers.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Byczyński, J., Dutkiewicz, M., Januszewski, R., & Rojewski, S. (2022). Polyurethane high-solids coatings modified with silicon-containing functionalized cyclotriphosphazene. *Progress in Organic Coatings*, 172, 107139.
- [2] Li, X., Luo, S., Xu, W., Mao, K., Huang, J., Xiao, Y., He, D., & Meng, R. (2016). Analysis of UV-LED curing technology and existing problems of varnish for printed matter. *Proceedings of the 2016 International Conference on Innovative Material Science and Technology (IMST 2016)*. <https://doi.org/10.2991/imst-16.2016.43>
- [3] Marasinghe, L., Croutxé-Barghorn, C., Allonas, X., & Criqui, A. (2018). Effect of reactive monomers on polymer structure and abrasion resistance of UV cured thin films. *Progress in Organic Coatings*, 118, 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.09.020>
- [4] Streitberger, H. J., & Goldschmidt, A. (2018). *BASF handbook basics of coating technology*. European Coatings.
- [5] Allonas, X., Croutxé Barghorn, C., Bögl, K. W., Helle, N., & Schreiber, G. A. (2000). Radiation chemistry. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [6] Schwalm, R. . (2006a). *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. (pp. 94-139). Elsevier Science.
- [7] Xinxin Cao, Ting hang. (2014). The Revolutionary Influence of LED Light Source on PCB Ink [J]. *Information Recording Materials*, 04:57-60.
- [8] Koleske, J. V. (2002). *Radiation curing of coatings* (No. 45). West Conshohocken, PA: ASTM international.
- [9] Fouassier, J. P., & Rabek, J. F. (Eds.). (1993). *Radiation curing in polymer science and technology: Fundamentals and methods* (Vol. 1). Springer Science & Business Media.
- [10] Rui Wang. (2013). Application of UV LED technology in the field of printing. (pp. 61-62).

- [11] Gârea, S. A., & Iovu, H. (2006). New epoxy coating systems which contain multipurpose additives based on organophilic montmorillonite. *Progress in organic coatings*, 56 (4), 319-326.
- [12] Belote, S. N., & Blount, W. W. (1981). Optimizing resins for low VOC. *J Coat Technol*, 53(681), 33-7.
- [13] ¿Cómo Secan los Recubrimientos? (2010, 9 septiembre). [WordPress.com. https://quimicasthai.wordpress.com/2010/09/10/%C2%BFco-mo-secan-los-recubrimientos/](https://quimicasthai.wordpress.com/2010/09/10/%C2%BFco-mo-secan-los-recubrimientos/)
- [14] Schwalm, R. . (2006b). *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. (pp. 11-12). Elsevier Science.
- [15] Scranton, A. B., Bowman, C. N., & Peiffer, R. W. (1997). *Photopolymerization: fundamentals and applications*. American Chemical Society.
- [16] Pappas, S. P. (1985). UV curing by radical, cationic and concurrent radical-cationic polymerization. *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, 25(4-6), 633-641. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(85\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0146-5724(85)90143-8)
- [17] Sangermano, M., Razza, N., & Crivello, J. V. (2014). Cationic UV-Curing: Technology and Applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(7), 775-793. <https://doi.org/10.1002/mame.201300349>
- [18] S. Davidson, (1999). Exploring the Science, Technology and Applications of UV and EB Curing, SITA Technol.
- [19] Schwalm, R. . (2006c). *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. (p 45). Elsevier Science.
- [20] International Organization for Standardization. (2007). ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories. *Environment*, 5, 6-7.
- [21] Borysiuk, P. I. O. T. R., Derda, M. A. T. E. U. S. Z., Auriga, R. A. D. O. S. . A. W., Boruszewski, P. I. O. T. R., & Monder, S. . A. W. O. M. I. R. (2015). Comparison of selected properties of varnish coatings curing with the use of UV and UV-LED approach. *Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Forestry and Wood Technology*, (92).

- [22] Akzo Nobel. (2013). Industrial varnishing of wooden surfaces https://www.akzonobel.com/wood/no/system/images/AkzoNobel_FF_pl_tcm86-19049.pdf
- [23] Salmi, H., Tar, H., Ibrahim, A., Ley, C., & Allonas, X. (2013). Ketocoumarin/triazine/thiol as new high speed photoinitiating system for free radical polymerization under visible light in aerated media. *European Polymer Journal*, 49(8), 2275–2279. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.05.012>
- [24] Schmitz, C., Poplata, T., Feilen, A., & Strehmel, B. (2020). Radiation crosslinking of pigmented coating material by UV LEDs enabling depth curing and preventing oxygen inhibition. *Progress in Organic Coatings*, 144, 105663.
- [25] Fouassier, J. P., & Lalevée, J. (2012). *Photoinitiators for polymer synthesis: scope, reactivity, and efficiency*. John Wiley & Sons. (pp. 1-5)
- [26] Schwalm, R. . (2006d). *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. (p. 7). Elsevier Science.
- [27] Tasdelen, M. A., Lalevée, J., & Yagci, Y. (2020). Photoinduced free radical promoted cationic polymerization 40 years after its discovery. *Polymer Chemistry*, 11(6), 1111–1121. <https://doi.org/10.1039/C9PY01903K>
- [28] Yoon, S., Zhang, W., Lim, H., Jang, G., Bae, W., Park, S., Kim, W., & Jang, H. (2022). Synthesis and characterization of cross-linked polymer with sulfonylimide group via UV-radical polymerization for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(95), 40491–40501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.247>
- [29] Senyurt, A. F., & Hoyle, C. E. (2006). Three component ketocoumarin, amine, maleimide photoinitiator II. *European Polymer Journal*, 42(11), 3133–3139. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.017>
- [30] Meereis, C. T. W., Leal, F. B., Lima, G. S., de Carvalho, R. V., Piva, E., & Ogliari, F. A. (2014). BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. *Dental Materials*, 30(9), 945–953. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.05.020>

- [31] Serrano Erlanz, J. (2015). *Estudio de las reacciones de polimerización fotoiniciada de monómeros (MET) acrílicos en matrices poliméricas*. Universidad Complutense de Madrid.
- [32] Valette, V., Lecamp, L., Astruc, J., Burel, F., & Kebir, N. (2023). Elaboration of epoxy foam by radical induced cationic frontal polymerization (RICFP): A proof of concept. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 442, 114811. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114811>
- [33] Mier, J., Artiaga, R., & García Soto, L. (1997). Síntesis de Polímeros. Pesos moleculares. Conformación y configuración.
- [34] Sangermano, M., Roppolo, I., & Chiappone, A. (2018). New Horizons in Cationic Photopolymerization. *Polymers*, 10(2), 136. <https://doi.org/10.3390/polym10020136>
- [35] Ribas-Massonis, A., Cicujano, M., Duran, J., Besalú, E., & Poater, A. (2022). Free-Radical Photopolymerization for Curing Products for Refinish Coatings Market. *Polymers* 2022, 14, 2856.
- [36] Lee, J. H., Prud'homme, R. K., & Aksay, I. A. (2001). Cure depth in photopolymerization: Experiments and theory. *Journal of Materials Research*, 16(12), 3536–3544. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0485>
- [37] Cai, Y., & Jessop, J. L. (2006). Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy. *Polymer*, 47(19), 6560-6566.
- [38] Bahri-Laleh, N., Hanifpour, A., Mirmohammadi, S. A., Poater, A., Nekoomanesh-Haghighi, M., Talarico, G., & Cavallo, L. (2018). Computational modeling of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts for olefins polymerization. *Progress in Polymer Science*, 84, 89-114.
- [39] Pappas, S. P. (1985). UV curing by radical, cationic and concurrent radical-cationic polymerization. *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, 25 (4-6), 633-641.

- [40] Jin, S., Kareliussen, E., & Cheng, C. M. (2020). Photoinitiator effect on depth of cure in visible light cure polymerization. *UV+ EB Technology*, (1), 30-40.
- [41] PCI-Paint and Coatings Industry. (2004). Formulating and processing pigmented UV coatings- Latest investigation. *PCI-Paint and Coatings Industry*.
- [42] An Overview of Free Radical Photoinitiators. Boletín técnico de Lambson.
- [43] Photoinitiators for LED curing. Boletín técnico de Lambson.
- [44] Allen, N. S. (Ed.). (1989). *Photopolymerisation and photoimaging science and technology*. London: Elsevier Applied Science. (pp. 40-44).
- [45] Czachor-Jadacka, D., & Pilch-Pitera, B. (2021). Progress in development of UV curable powder coatings. *Progress in Organic Coatings*, 158, 106355.
- [46] Lewarchik, R. (2016). UV-LED curable coatings- why wait when you can cure at the speed of light. *The Prospector Knowledge Center*.
- [47] Lockwood, A., Smith, J. (2013). Cooler crosslinking. *European Coatings Journal*, 03, 86-90.
- [48] E. Union, Directive 2009/125/EG of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009, Establishing a framework for the setting of ecodesign requirements for energy related products.
- [49] E. Union, Commission Regulation (EU) No 1194/2012, Implementing Directive 2009/125/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2012 with regard to ecodesign requirements for directional lamps, light emitting diode lamps and related equipment.
- [50] E. Union, Regulation (EU) 2017/852 of the European Parliament and of the Council of 17 May 2017 on mercury, and repealing Regulation (EC) No 1102/2008.
- [51] Hoge, S. (2014). UV LED technology. Phoseon technology. 04, 40-41.
- [52] Siegel, S. B. (2005). UV Commercialization of LED curing. *Proceedings of Rad Tech Asia*, 339-356.
- [53] Ji, D. (2010). Application and Development Trends of LED in UV Printing. *Printing Field*, 5, 56-58.

- [54] Zhang, L. (2015). Development Trend of UV-led Curing Techniques. *J. Electronic Components and Materials*, 6, 99.
- [55] Fouassier, J. P., & Lalevée, J. (2021). *Photoinitiators: Structures, Reactivity and Applications in Polymerization*. John Wiley & Sons. Chapter 1. 3. 1. 3. 3- Light-Emitted Diodes LED (p. 25)
- [56] Landry, V., Blanchet, P., Boivin, G., Bouffard, J. F., & Vlad, M. (2015). UV-LED curing efficiency of wood coatings. *Coatings*, 5 (4), 1019-1033.
- [57] Petry, V., Dale-Reed, T., Des Roches, S., Jaranilla, E., Vierecki, R., Gould, M. (2021). Lab report: raw material selection for UV LED. Rahn 02, 4.
- [58] Morone, M., Postle, S., Razzano, V., Deguines, C., & Allonas, X. (2022). 3-Ketoquinolones as new photoinitiators for free radical photopolymerization under LED. *Polymer Chemistry*, 13(18), 2659–2664. <https://doi.org/10.1039/D2PY00058J>
- [59] Lara, L., Rocha, M. G., Menezes, L. R. de, Correr, A. B., Sinhoretí, M. A. C., & Oliveira, D. (2021). Effect of combining photoinitiators on cure efficiency of dental resin-based composites. *Journal of Applied Oral Science*, 29. <https://doi.org/10.1590/1678-7757-2020-0467>
- [60] Página web de Rahn, <https://www.rahn-group.com/>
- [61] Página web de IGM, <https://www.igmresins.com/>
- [62] Página web de Arkema, <https://www.arkema.com/global/>
- [63] Arkema coatings rendez-vous. (2022). UV LED EB curable resins and additives innovations. (p. 4).
- [64] Shatalov, M., Jain, R., Saxena, T., Dobrinsky, A., & Shur, M. (2017). *Development of Deep UV LEDs and Current Problems in Material and Device Technology*(pp. 45–83). <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2016.08.002>
- [65] Christmann, J., Ley, C., Allonas, X., Ibrahim, A., & Croutxé-Barghorn, C. (2019). Experimental and theoretical investigations of free radical photopolymerization: Inhibition and termination reactions. *Polymer*, 160, 254-264.

- [66] Nomoto, R., Asada, M., McCabe, J. F., & Hirano, S. (2006). Light exposure required for optimum conversion of light activated resin systems. *Dental Materials*, 22(12), 1135–1142. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.10.011>
- [67] Cramer, N., Davenport, A., Idacavage, M., Vogelsberg, A. (2017). The effects of different curing methos on tack-free curing. *Paint & Coatings Industry*.
- [68] Arsu, N., Davidson, R. S., & Holman, R. (1995). Factors affecting the photoyellowing which occurs during the photoinitiated polymerization of acrylates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87(2), 169-175.
- [69] Allen, N. S., Lo, D., Salim, M. S., & Jennings, P. (1990). Influence of amine structure on the post-cured photo-yellowing of novel amine diacrylate terminated ultraviolet and electron beam cured coatings. *Polymer degradation and stability*, 28(1), 105-114.
- [70] Weldon, D. G. (2009b). *Failure analysis of paints and coatings*. (pp. 88–90). John Wiley & Sons.
- [71] Davidson, R. S. (1993). The role of amines in UV curing. *Radiation curing in polymer science and technology*, 3, 153-176.
- [72] Green, W. A. (2010). *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide* (3rd ed., pp. 153–176). CRC Press.
- [73] Asmusen, S., Arenas, G., Cook, W. D., & Vallo, C. (2009). Photobleaching of camphorquinone during polymerization of dimethacrylate-based resins. *dental materials*, 25(12), 1603-1611.
- [74] Radebner, J., Eibel, A., Leybold, M., Gorsche, C., Schuh, L., Fischer, R., Torvisco, A., Neshchadin, D., Geier, R., Moszner, N., Liska, R., Gescheidt, G., Haas, M., & Stueger, H. (2017). Tetraacylgermanes: Highly Efficient Photoinitiators for Visible-Light-Induced Free-Radical Polymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(11), 3103–3107. <https://doi.org/10.1002/anie.201611686>

[75] Reglamento delegado (UE) 2022/692 de la comisión de 16 de febrero de 2022 que modifica, a efectos de su adaptación al progreso técnico y científico, el reglamento (CE) No1272/2008 del parlamento europeo y del consejo, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas.

[76] Schwalm, R. . (2006e). *UV coatings: basics, recent developments and new applications*. (p. 48). Elsevier Science.