

**DESARROLLO DE UN BARNIZ DE SECADO POR LUZ ULTRAVIOLETA PARA
EL SECTOR DE LAS ARTES GRÁFICAS EN COLOMBIA**

MAURICIO DÍAZ GÓMEZ

CÉSAR AUGUSTO SABOYÁ CALLEJAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
INGENIERÍA QUÍMICA
MANIZALES, NOVIEMBRE DE 2003

**DESARROLLO DE UN BARNIZ DE SECADO POR LUZ ULTRAVIOLETA PARA
EL SECTOR DE LAS ARTES GRÁFICAS EN COLOMBIA**

MAURICIO DÍAZ GÓMEZ
CÓDIGO 397513
LÍNEA DE PROFUNDIZACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL

CÉSAR AUGUSTO SABOYÁ CALLEJAS
CÓDIGO 397055
LÍNEA DE PROFUNDIZACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Modalidad
PASANTÍA

Director
Luis Ignacio Rodríguez Varela
Ingeniero Químico
Profesor Ingeniería de Procesos U.N. Sede Bogotá

Director Ad Hoc
Milton Andrade Giraldo
Ingeniero Químico
Director Línea Gráfica Química Vulcano S.A.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
INGENIERÍA QUÍMICA
MANIZALES, NOVIEMBRE DE 2003

Nota de aceptación

Jurado

Jurado

Manizales, Noviembre de 2003.

A Dios.

A Nuestros Padres.

AGRADECIMIENTOS

Mauricio Díaz Gómez y César Augusto Saboya Callejas autores del trabajo, expresan sus agradecimientos a:

Ingeniero Luis Ignacio Rodríguez Varela, Director del Trabajo de Grado.

A la Universidad Nacional de Colombia.

A Química Vulcano S.A.

Personas que con su trabajo y dedicación hicieron posible la realización de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

1. <u>RESUMEN</u>	1
2. <u>INTRODUCCIÓN</u>	2
3. <u>MARCO TEÓRICO</u>	3
3.1. Generalidades	3
3.2. Polimerización por radicales libres	6
3.3. Polimerización catiónica	7
3.4. Entrecruzamiento	8
4. <u>ANTECEDENTES</u>	9
5. <u>DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CURADO QUE PERMITE LA MAS ADECUADA DOSIFICACIÓN DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA</u>	13
5.1. Calibración de la banda de curado	13
5.2. Selección de los sustratos	15
5.3. Máxima velocidad de curado	18
5.4. Determinación de la mejor dosificación de radiación UV sobre el sustrato	31
6. <u>PREPARACIÓN DE FORMULACIONES</u>	33
6.1. Revisión bibliográfica que permite conocer los componentes de los barnices UV	33
6.1.1. Oligómeros	33
6.1.1.1. Epoxi-acrilatos	34
6.1.1.1.1. Epoxi-acrilatos difuncionales aromáticos	35
6.1.1.1.2. Epoxi-acrilatos acrilatados en aceite	35
6.1.1.1.3. Epoxi-acrilatos novolac	35
6.1.1.1.4. Epoxi-acrilatos alifáticos	36
6.1.1.1.5. Epoxi-acrilatos varios	36
6.1.1.2. Acrilatos Uretánicos	36

6.1.1.2.1. Funcionalidad	37
6.1.1.2.2. Tipo de isocianato	37
6.1.1.2.2.1. Monoisocianatos	37
6.1.1.2.2.2. Diisocianatos	38
6.1.1.2.2.3. Isocianato polimérico	38
6.1.1.2.2.4. Tipo de modificante polioliol	39
6.1.1.2.3. Peso molecular	39
6.1.1.3. Poliéster acrilatos	39
6.1.1.4. Poliéter acrilatos	40
6.1.1.5. Amino polieter modificados acrilatos	41
6.1.1.6. Acrilatos acrílicos	41
6.1.1.7. Acrilatos varios	41
6.1.2. Monómeros	42
6.1.2.1. Corta descripción de los monómeros	42
6.1.3. Fotoiniciadores	44
6.2. Parámetros necesarios para conocer una buena formulación	44
6.3. Formulaciones existentes de barnices ultravioleta	47
6.3.1. Barniz sobreimpresión para papel no penetrante y de baja irritación	48
6.3.2. Recubrimiento base para papel melamina	50
6.3.3. Barniz de acabado final resistente al rasguño para madera	51
6.3.4. Barniz final de bajo brillo para madera	52
6.3.5. Barniz para PVC de baja irritación	53
6.3.6. Barniz para policarbonato recubierto con poliuretano blanco	54
6.3.7. Barniz para poliestireno resistente al impacto	56
6.3.8. Barniz para poliolefinas	56
6.3.9. Barniz resistente a químicos para acero	57
6.3.10. Formulación base solvente para aluminio y acero	58
6.4. Proveedores de materia prima	59
6.5. Selección del proveedor de materia prima	60
6.6. Compra de materia prima	61

6.7. Alternativas de formulación	62
6.8. Preparar el barniz UV con las materias primas y formulaciones seleccionadas	64
7. <u>SELECCIÓN DE LA FÓRMULA QUE CUMPLE LA RELACIÓN COSTO CALIDAD MAS ADECUADA AL MERCADO COLOMBIANO</u>	66
7.1. Selección de las formulaciones que superaron los controles de calidad	66
7.2. Establecer la formulación que hace posible la mejor relación costo – calidad	79
8. <u>ANÁLISIS DE RESULTADOS</u>	81
9. <u>CONCLUSIONES</u>	83
10. <u>SUGERENCIAS</u>	85
11. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	86
12. <u>ANEXOS</u>	88

INDICE DE GRAFICAS

<u>Gráfico 5.1. Curva de calibración de la banda UV</u>	15
<u>Gráfico 5.2. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre pp a 4μm</u>	21
<u>Gráfico 5.3. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre pp a 8μm</u>	21
<u>Gráfico 5.4. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre pp a 12μm</u>	22
<u>Gráfico 5.5. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre pe a 4μm</u>	25
<u>Gráfico 5.6. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre pe a 8μm</u>	25
<u>Gráfico 5.7. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre pe a 12μm</u>	26
<u>Gráfico 5.8. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre aluminio a 4μm</u>	28
<u>Gráfico 5.9. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre aluminio a 8μm</u>	28
<u>Gráfico 5.10. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre aluminio 12μm</u>	29
<u>Gráfico 5.11. Dosificación de radiación en función de la velocidad</u>	32
<u>Gráfico 7.1. Curva de amarillamiento del barniz #3 sobre pp a 12μm</u>	67
<u>Gráfico 7.2. Curva de amarillamiento del barniz #3 sobre pe a 12μm</u>	69

INDICE DE FIGURAS

<u>Figura 3.1. Síntesis por radicales libres</u>	6
<u>Figura 3.2. Polímeros sin entrecruzamiento</u>	8
<u>Figura 3.3. Polímeros con entrecruzamiento</u>	8
<u>Figura 4.1. Consumo por sectores de productos UV</u>	10
<u>Figura 4.2. Consumo por año de productos UV</u>	11
<u>Figura 4.3. Consumo de barniz UV</u>	11
<u>Figura 5.1. Vista lateral equipo de curado</u>	13

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Tipos de radiación	3
Tabla 5.1. Datos de calibración de la banda UV	14
Tabla 5.2. Tensión superficial de los substratos utilizados	17
Tabla 5.3. Pruebas de calidad sobre polipropileno	20
Tabla 5.4. Pruebas de calidad sobre polietileno	24
Tabla 5.5. Pruebas de calidad sobre lámina de aluminio	27
Tabla 5.6. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min	30
Tabla 5.7. Dosificación de radiación en función de la velocidad	31
Tabla 6.1. Criterios de selección de proveedores	60
Tabla 6.2. Posibles formulaciones de barniz UV	63
Tabla 6.3. Formulaciones seleccionadas para preparar el barniz UV	65
Tabla 6.4. Propiedades físicas de cada formulación.	65
Tabla 7.1. Prueba de calidad sobre pp para la fórmula #3	66
Tabla 7.2. Prueba de calidad sobre pe para la fórmula #3	67
Tabla 7.3. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min	69
Tabla 7.4. Pruebas de calidad sobre pp para la fórmula #5	70
Tabla 7.5. Pruebas de calidad sobre pe para la fórmula #5	71
Tabla 7.6. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min	72
Tabla 7.7. Pruebas de calidad sobre pp para la fórmula #8	73
Tabla 7.8. Pruebas de calidad sobre pe para la fórmula #8	74
Tabla 7.9. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min	75
Tabla 7.10. Pruebas de calidad sobre pp para la fórmula #10	76
Tabla 7.11. Pruebas de calidad sobre pe para la fórmula #10	77
Tabla 7.12. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min	78

1. ABSTRACT

The objective of this process is to obtain a ultraviolet varnish for the graphic arts sector with the Chemical Company Vulcano S.A.

All the industrial activities are focused on the production of the graphic arts which is its general name. This covers the preparation, execution, finish and presentation of the product.

A varnish is said to be a substance that correctly applied on a compatible surface, produces a thin protecting coating. The creative mechanism of coating in the UV varnish is made by a chemical union under the irradiation of UV rays at a wave length between 250-400nm, which is obtained in seconds fractions. When the substances in the varnish do not receive enough UV irradiation, it remains soft and sticky, emitting an intense and irritating smell. The features after drying it are even better, producing a caring, hard, and shiny finish which is normally well pasted to the substrate and doesn't emit any smell. The UV varnish produces a higher shine than the normal varnish that it seems to be plastified and it's not so expensive.

In the case of wood the varnishes are used to avoid the insects attack and mainly wet, in the automovil sector it is used to generate shine and protection to the painting because of the sun action against the pigments which are degraded, on the other hand in graphic arts it is used to improve the colors aesthetics and beauty in the different printing products. In some special cases the varnishes are used to tolerate specific Chemical Substances.

1. RESUMEN

El objeto de éste trabajo, es desarrollar un barniz de curado ultravioleta para el sector de las Artes Gráficas con la compañía Química Vulcano S.A.

Todas las actividades industriales encaminadas a la producción de los impresos, se comprenden hoy bajo el nombre de Artes Gráficas; nombre general, que abarca así la preparación, ejecución, acabado y presentación de todo trabajo y obra impresa.

Un barniz se denomina como una sustancia que aplicada correctamente sobre una superficie compatible, forma una fina película protectora. El mecanismo de formación de la película en el barniz UV se realiza mediante un enlace químico bajo la irradiación de rayos UV a una longitud de onda entre 250-400nm, que se logra en fracciones de segundo. Cuando las sustancias del barniz no reciben suficiente radiación UV, permanece pegajoso y blando, emitiendo un olor intenso e irritante. Las características después del secado son aún mejores, produciendo un terminado suave, duro y brillante que está normalmente bien adherido al substrato y no emite olor. El barniz UV produce un brillo más alto que el barniz normal tanto que parece una plastificación y no es tan costoso.

En el caso de las maderas los barnices se emplean para evitar el ataque de insectos y la humedad principalmente, en el sector automotor se utiliza para generar brillo y protección a la pintura por la acción del sol hacia los pigmentos que son degradados, y por otro lado en las artes gráficas se utiliza para realzar la estética y belleza de los colores en los diferentes productos de impresión. En casos especiales los barnices son utilizados para resistir sustancias químicas específicas.

2. INTRODUCCIÓN

La tecnología de luz ultravioleta fue desarrollada a mediados de los años Sesenta y es usado con éxito en la industria desde los Ochenta¹, como un método revolucionario para curar tintas de impresión. Desde ahí ésta tecnología se ha desarrollado extendiéndose al área de los barnices y los adhesivos entre otros. Actualmente un barniz se utiliza con dos propósitos: proteger superficies de ataques químicos y/o físicos, embellecer y realzar la estética del producto final terminado.

En Colombia los barnices UV son utilizados por el sector maderero y de artes gráficas principalmente. En el primer sector no hay producción nacional y en el último es insuficiente, dado que el 80 % de éste es importado. Por lo tanto, se desarrolló un barniz de curado ultravioleta, dadas las favorables² condiciones del mercado Colombiano para la producción, distribución y comercialización de éste, y ante la ausencia de productores nacionales representativos que ofrezcan un barniz UV poseedor de una calidad y costo favorable a las necesidades de los consumidores nacionales.

Se obtuvo un producto con una adecuada relación costo–beneficio frente al barniz UV importado debido a que la fabricación nacional infiere una mano de obra más barata que en países desarrollados y los aranceles de importación de las materias primas individuales con respecto al barniz terminado son inferiores.

Éste trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Tintas de Química Vulcano S.A, ubicado en la ciudad de Bogotá D.C. y contó con los recursos técnicos, humanos y económicos necesarios para la ejecución del proyecto en mención.

¹ R.J. Greenslade, Coates Lorilleux International

² Según datos suministrados por la Línea Gráfica de Química Vulcano S.A.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Generalidades.

La impresión de barnices para el sector de las artes gráficas esta basada en dos tecnologías de curado, Ultravioleta y Haz de Electrones, las cuales pueden ser aplicadas en la mayoría de los procesos de impresión. La principal característica de estos barnices es su secado instantáneo pasando de una fase líquida a una fase sólida por medio de una reacción química que bien puede ser iniciada por energía Ultravioleta o Haz de Electrones.

El término radiación es el termino usado para describir el paso de la energía desde de una fuente transmisora hacia un cuerpo receptor sin intervención de ninguna otra materia. Cuatro tipos de radiación han encontrado lugar en el campo del curado de barnices y son:

Tabla 3.1. Tipos de Radiación

Tipo de Radiación	Partícula Radiante
Microondas y Radiofrecuencia	Fotón
Infrarrojo	Fotón
Ultravioleta	Fotón
Haz de Electrones	Electrón

La radiación UV se ha conocido para iniciar procesos de curado desde hace mucho tiempo y se han reportado resultados desde antes de 1960. Los materiales de curado UV se polimerizan cuando se exponen a una fuente de radiación la cual actúa sobre cadenas moleculares de monómeros, oligómeros y fotoiniciadores para formar polímeros. Los oligómeros son creados por uniones de tres a cinco moléculas de monómeros los cuales forman cadenas que tienen entrecruzamientos. Estas cadenas de polímeros pueden ser miles de oligómeros y monómeros.

La polimerización es iniciada por un componente incluido en la formulación llamado fotoiniciador. Un fotoiniciador absorbe la energía UV y forma radicales libres o cationes y aniones. El fotoiniciador debe recibir suficiente energía UV para romper en radicales libres, cationes o aniones, iniciando de este modo una reacción en cadena. Estos radicales libres y cationes poseen la suficiente energía para crear un polímero a partir de monómeros y oligómeros.

Una reacción por radicales libres genera una reacción muy rápida que ocurre casi instantáneamente (milisegundos) y por propósitos prácticos se considera que la reacción es completa. Solo cantidades muy pequeñas de monómeros, oligómeros y fotoiniciadores permanecen sin reaccionar instantáneamente y deben reaccionar muy lentamente a medida que se difunden a través del polímero formado.

Por otro lado una reacción catiónica es más lenta y debe tomar algunos segundos hasta que se completa. Afortunadamente los cationes son más estables que los radicales libres y por ende duran mucho más tiempo.

Al inicio de la reacción las moléculas de monómeros y oligómeros son suficientemente pequeñas para moverse, y por ello el estado es líquido. A medida que la polimerización progresa las cadenas de polímeros crecen en longitud y comienzan a moverse menos, formando un gel. En el estado de gel el polímero se solidifica pero no tiene suficiente fuerza mecánica. A medida que la polimerización continua el entrecruzamiento ocurre y el polímero gana resistencia mecánica. El material esta completamente curado cuando los procesos de polimerización y entrecruzamiento están virtualmente completos. El entrecruzamiento interconecta cadenas de carbono y como resultado provee a los polímeros de una gran resistencia a la abrasión, temperatura y deterioro entre otros.

Los recubrimientos de tipo UV secan por polimerización y entrecruzamiento formando una película sólida. Hay muchos mecanismos de polimerización, sin embargo actualmente solo dos mecanismos de polimerización son usados en el curado UV: polimerización por

radicales libres y polimerización catiónica. La radiación UV rompe la molécula fotoiniciadora por fisión homolítica (para obtener radicales libres), o fisión heterolítica (para obtener cationes y aniones). La fisión se refiere al rompimiento de una molécula mas que a un átomo (éste caso no corresponde con las reacciones nucleares). Estos radicales libres y cationes se combinan con moléculas de monómeros y oligómeros para formar un polímero.

Las propiedades de un polímero dependen de las siguientes características:

- a. Las interacciones entre las moléculas de monómero y oligómero que hacen parte de la cadena polimérica, las cuales dependen de las características del oligómero.
- b. El tipo de entrecruzamiento que es logrado por los dobles enlaces.
- c. La longitud de la cadena del polímero antes de la etapa terminación. Un polímero logra su etapa de terminación por los siguientes medios:
 - Cuando una cadena se enlaza con otra, se crean dos electrones apareados los cuales no reaccionan.
 - La reacción de un electrón libre de un átomo de oxígeno con un radical libre, crea un par de electrones apareados que no reaccionan. La presencia de moléculas de oxígeno genera cadenas poliméricas cortas y de este modo se limita el entrecruzamiento.
 - A medida que el polímero crece, la movilidad del monómero disminuye y la reacción se detiene. Por otro lado el agotamiento de los reactantes hacen que los radicales libres alcancen el final de su ciclo.

Los tipos de monómeros y oligómeros usados en una formulación, definen la estructura del polímero y por lo tanto sus propiedades básicas, que son modificadas molecularmente por el entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas.

3.2. Polimerización por radicales libres.

Este proceso comienza con una molécula llamada iniciadora, la cual posee la capacidad de fragmentarse (así esto sea inusual debido a que los electrones tienden a estar apareados). A estos fragmentos formados se le llaman radicales libres y poseen un electrón libre. Éstos electrones libres tratarán de aparearse de modo tal, que su configuración sea más estable, y por ello buscan a las moléculas monoméricas. A las moléculas iniciadoras que se activan por medio de la luz ultravioleta se le llaman fotoiniciadoras y son moléculas insaturadas (anillos aromáticos) que forman radicales libres muy fácilmente. Los electrones valentes no son reactivos cuando están apareados; sin embargo, un electrón desapareado siempre busca un segundo electrón. Un electrón libre es formado por fisión homolítica gracias a la suficiente cantidad de energía UV absorbida por el fotoiniciador. Los radicales libres existen por un tiempo determinado y ellos deben encontrar los monómeros y oligómeros para reaccionar dentro de su periodo de vida.

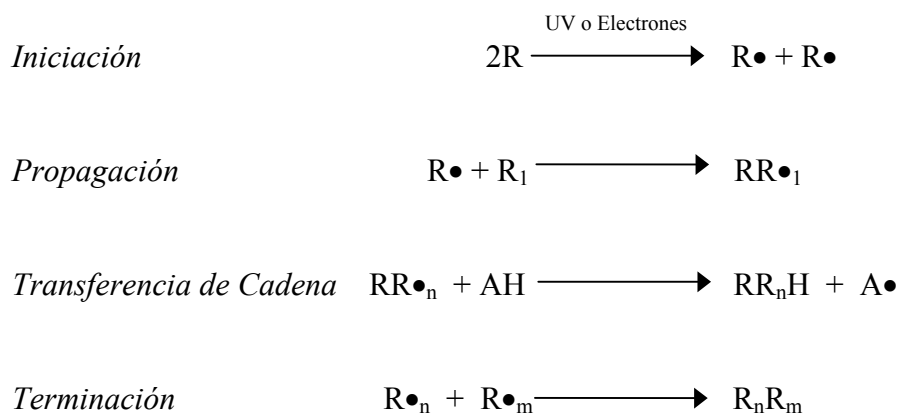


Figura 3.1. Síntesis por radicales libres

Cuando un radical libre captura un electrón de un monómero o un oligómero, ese monómero o ese oligómero se convierte en parte del radical libre. Un electrón valente desapareado siempre se enlaza en una reacción por radical libre otra y otra vez, hasta que

este forma un polímero; a esto se le denomina una reacción en cadena. De este modo monómeros y oligómeros forman polímeros que contienen largas cadenas de moléculas.

La velocidad de formación de radicales libres y por ende la velocidad de curado, es proporcional a la intensidad de la radiación UV y la concentración del fotoiniciador. Para un barniz aplicado con un espesor cercano a 10 μ m la ecuación de Lambert-Beer provee una descripción aproximada del cambio en intensidad (I) con el espesor y la concentración.

$$I=I_0.e^{(-K.C.L)}$$

Donde,

I_0 = La intensidad de radiación en la superficie

L = La intensidad a la profundidad L desde de la superficie

K = Coeficiente de absorción de las especies absorbidas de la radiación

C = La concentración de las especies absorbidas

3.3. Polimerización Catiónica.

Los fotoiniciadores catiónicos son moléculas insaturadas que se rompen por fisión heterolítica bajo la acción de la radiación UV para formar cationes y aniones. En la fisión heterolítica los fragmentos son diferentes. Los fragmentos catiónicos inician y mantienen el proceso de polimerización, mientras que los aniones no contribuyen mucho. Los cationes son por lo general, ácidos de Bronsted o ácidos de Lewis. Estos ácidos fuertes orgánicos son iones positivos que donan protones o reciben electrones. Los cationes también causan fisión para continuar hasta que todas las moléculas del fotoiniciador sean ionizadas. Por lo tanto una vez arrancada la polimerización esta tomará toda la superficie disponible de la película recubierta para lograrlo.

3.4. Entrecruzamiento.

El entrecruzamiento puede resultar en la polimerización por radicales libres o en la polimerización catiónica. Esto ocurre como parte de la polimerización cuando se unen los oligómeros mediante grupos reactivos, como los dobles enlaces, que hacen que incrementen su tamaño con el monómero adicional. El entrecruzamiento produce resistencia mecánica, al calor, a la deformación, al esfuerzo, y al deterioro. Las siguientes figuras ilustran las cadenas poliméricas con entrecruzamiento y sin entrecruzamiento.



Figura 3.2. Polímeros sin entrecruzamiento

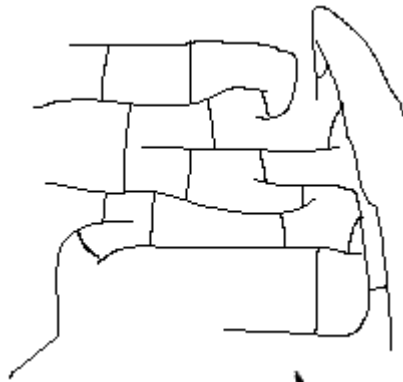


Figura 3.3. Polímeros con entrecruzamiento

4. ANTECEDENTES

Durante 1999 el mercado de la tecnología Ultravioleta creció³ un 10% en Estados Unidos, Europa y América Latina, y se proyecta como uno de los sectores económicos con más alto crecimiento productivo. En Estados Unidos las ventas de UV han crecido de 45000 toneladas métricas en 1995 a 70000 toneladas métricas en 1999, por ello el pronóstico de incremento en las ventas para el periodo 2000-2005 se supone será del 8% al 10 %. La tecnología de curado UV esta siendo usada en muchas aplicaciones industriales tales como tintas de inyección, instrumental medico y odontológico, fibra óptica, adhesivos, recubrimientos de automóviles, recubrimientos electrónicos, envases metálicos, discos compactos, productos de madera, etc. El crecimiento de consumo de barniz UV se debe al alto brillo, secado instantáneo, tiempo de curado reducido y principalmente a la disminución de los costos de éste con respecto a la laminación con películas plásticas, el cual actualmente cuesta \$0.08 dólares americanos por metro cuadrado de superficie aplicada⁴, lo cual es muy económico dadas las bondades de éste producto.

Algunos autores definen el crecimiento económico de un país de acuerdo al consumo por año de materiales de impresión en Artes Gráficas, pues ello define la capacidad financiera del sector industrial para realizar publicidad.

Hace 10 años en Colombia se consumían alrededor de 5 ton/mes de barniz UV, actualmente se consumen cerca de 12 ton/mes, distribuidas en las siguientes ciudades⁵:

Bogotá	6	Ton/mes
Cali	3	Ton/mes
Medellín	1.5	Ton/mes
Otros	1.5	Ton/mes

³ Kenneth Lawson, Study prepared for RadTech

⁴ Rainer Wagner, Revista Conversión edición 6 - 2001

De acuerdo al modo de impresión, los barnices UV pueden clasificarse en barnices para impresión Flexográfica, impresión Letterpress, e impresión Screen y por ello es importante conocer cual es la participación en el mercado Colombiano de cada uno de éstos. El consumo⁶ de barniz UV en Colombia de acuerdo al tipo de impresión, se divide así:

Flexografía 50 %

Letterpress 30%

Screen 20%

El crecimiento⁷ en la utilización de la tecnología UV en el año 2002 en las principales industrias de Estados Unidos se muestran a continuación, siendo el grupo Flexográfico el principal entre los sistemas de impresión existentes:

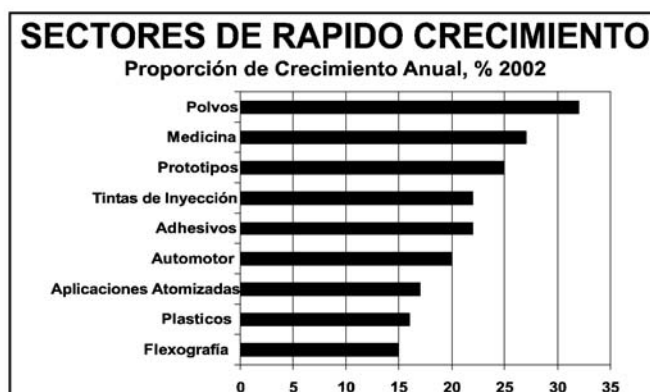


Figura 4.1. Consumo por sectores de productos ultravioleta

En los últimos siete años ha crecido el consumo de productos formulados con tecnología UV en Estados Unidos, como resultado de las diferentes clases de aplicaciones en la industria. El aumento y masificación de ésta tecnología ha disminuido los costos de los equipos y materias primas. El siguiente gráfico ilustra lo anterior:

⁵ Estudio de mercadeo realizado por Química Vulcano S.A.

⁶ Estudio de mercadeo realizado por Química Vulcano S.A.

⁷ Resultados encuesta preliminar “Status of UV/EB Curing in North America – 2002; RadTech”



Figura 4.2. Consumo por año de productos ultravioleta.

Por otra parte, el consumo de barniz UV en las artes gráficas ha aumentado en Estados Unidos como resultado de la utilización del producto en empaques de alimentos, representado así una buena oportunidad para el crecimiento de éste mercado⁸.

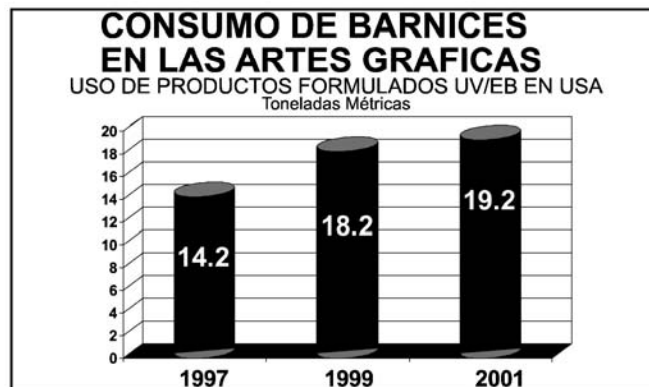


Figura 4.3. Consumo de barniz ultravioleta

Los anteriores datos se elaboraron de acuerdo a los datos suministrados por 83 empresas dedicadas a la manufactura y desarrollo de barniz UV en Estados Unidos, de los cuales los principales productores se citan a continuación⁹:

⁸ Resultados encuesta preliminar “Status of UV/EB Curing in North America – 2002; RadTech”

⁹ International Market Overview Session. Gary Cohen, Executive Director, RadTech International May 2002

- 3M
- Actinic Inc.
- Allied Photo Chemical Co.
- Buhler Inc.
- Ciba Specialty Chemicals
- Consolidated Research
- Dymax Corp.
- Elementis
- GE Silicones
- Hanovia
- INX International Ink Co.
- IST America Corp.
- Kustom Group Inc.
- Miltec UV.
- Nazdar
- Nicollet Tech Corp.
- Northwest Coatings
- R&D Coatings
- Red Spot Paint
- Rohm & Haas Company
- Sartomer
- UCB Chemicals Corp.
- UV III Systems, Inc
- UV Systems
- Xenon Corp.

5. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CURADO QUE PERMITE LA MAS ADECUADA DOSIFICACIÓN DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA

5.1. Calibración de la banda de curado.

La banda de curado UV del Laboratorio de Química Vulcano consta de las siguientes partes:

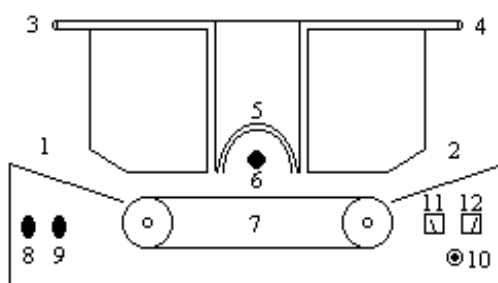


Figura 5.1. Vista Lateral Equipo de Curado

1. Entrada del sustrato.
2. Salida del sustrato.
3. Entrada de aire frío.
4. Salida de aire caliente.
5. Deflector o espejo que concentra la luz UV.
6. Lámpara UV.
7. Banda de curado.
8. Encendido y apagado de la banda.
9. Encendido y apagado de la lámpara UV.
10. Regulador de velocidad de la banda.
11. Voltímetro digital del motor de la banda.
12. Amperímetro analógico de la lámpara UV.

La calibración de la velocidad de la banda de curado se hace teniendo en cuenta la lectura del voltaje consumido del motor, frente a la medición de la velocidad de la banda. La velocidad de la banda se calcula midiendo la longitud de la banda (1.71 metros) y el tiempo que demora ésta en dar una vuelta.

$$\text{Velocidad} = \text{Distancia} / \text{Tiempo}$$

$$V = \frac{1.71m}{46.65s} * 60 \frac{s}{min} = 2.2m/min$$

Para lo anterior se toman los siguientes datos.

Tabla 5.1. Datos de Calibración de la Banda UV

Voltaje (v)	Tiempo (s)	Velocidad (m/min)
15	46.65	2.2
20	30.12	3.4
25	19.54	5.25
30	15.01	6.83
35	11.44	8.96
40	8.88	11.55
45	7.44	13.8
50	6.28	16.34
55	5.57	18.42
60	4.94	20.77
65	4.36	23.53
70	3.94	26
75	3.64	28.18

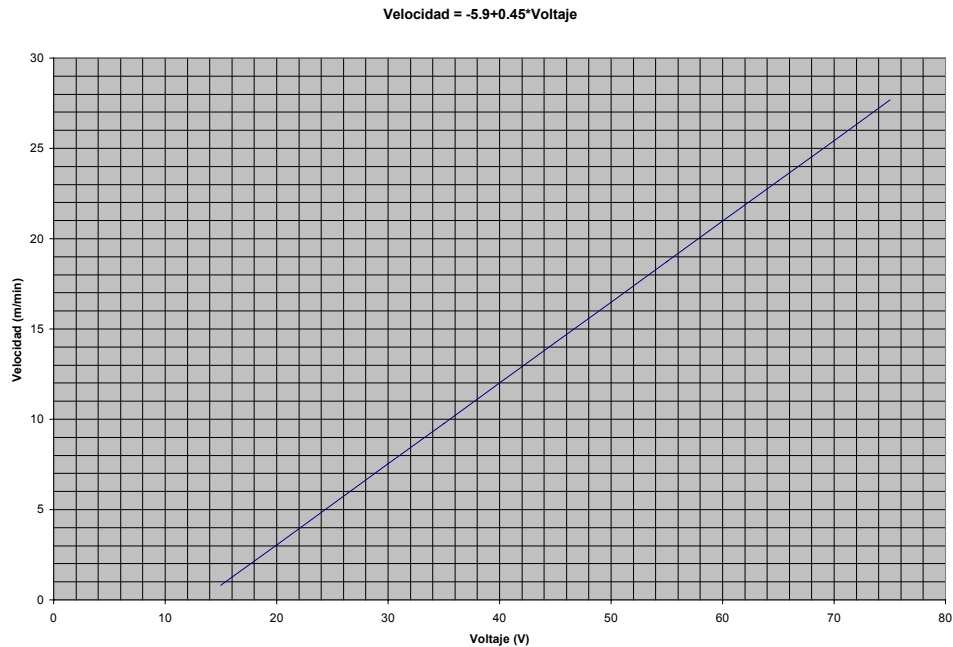


Gráfico 5.1. Curva de Calibración de la banda UV.

5.2. Selección de los substratos.

La adherencia de los barnices ultravioleta a los substratos depende en gran medida de la tensión superficial crítica del substrato, debido a que la unión entre los dos depende de un enlace físico mas no químico.

Los líquidos o los sólidos en la frontera de dos fases (líquido - vapor o líquido - sólido) poseen propiedades que son diferentes a aquellas contenidas dentro de la masa del líquido mismo. Esta diferencia resulta en un desbalance entre las fuerzas de atracción de la capa superficial de las moléculas y las moléculas contenidas dentro del líquido.

De manera simple las moléculas de solvente en el interior del líquido pueden rodearse entre ellas mismas en las tres dimensiones con los terminales de cargas opuestas de otras moléculas. Así como los lados opuestos de un magneto, la moléculas interiores se orientan para mantenerse unidas. Las moléculas que están en la superficie se comportan algo diferente porque no tienen moléculas de líquido arriba de ellas, consecuentemente, las

moléculas en la capa superficial compensan este desbalance de la carga ajustándose más apretadamente entre ellos, creando el fenómeno de tensión superficial.

Existen dos reglas básicas para predecir si una combinación de barniz/película tiene problemas relacionados con la tensión superficial:

- La óptima humectación o el máximo contacto superficial, es necesaria para la formación de una impresión estética y con las mejores propiedades de adhesión.
- Para obtener una humectación óptima, la tensión superficial del barniz debe ser menor o igual que la tensión superficial crítica de la película.

Para determinar la tensión superficial crítica de un sólido se examina el ángulo de contacto por medio de líquidos de tensión superficial conocida (*Ver anexo A.1.6*).

Para la selección de los substratos se tuvo en cuenta los materiales más utilizados por el mercado Colombiano¹⁰. Los Substratos sobre los cuales se imprimirán las muestras son:

- Papel Recubierto Blanco Propalcote 90-115g/m², que se utiliza para la elaboración de afiches, libros, volantes informativos, entre otros.
- Cartulina Recubierta Blanca Cartón de Colombia 240g/m², que se utiliza en la elaboración de cajas plegadizas.
- Polietileno y Polipropileno blanco, que se emplea para la impresión de etiquetas autoadhesivas.
- Lámina de Aluminio, que se destina para la elaboración de tapas de aguas, jugos y refrescos.
- Lámina de Poliestireno, para publicidad exterior.

¹⁰ Según Recomendación de Química Vulcano S.A.

A los substratos seleccionados se les mide la tensión superficial, porque de ello dependen las características finales de adherencia del producto impreso. Para conocer la tensión superficial de cada substrato se realizó el procedimiento adjunto en el *anexo A.1.6*.

Tabla 5.2. Tensión superficial de los substratos utilizados.

Propiedades Substratos	Espesor (mm)	Tensión Superficial (dinas/cm)
Papel Blanco Propal 90 g/m ²	0.1	44
Cartulina Blanca Cartón de Colombia 240 g/m ²	0.625	48
Polietileno Blanco	0.16	30
Polipropileno Blanco	0.12	32
Poliestireno Blanco	0.32	40
Lámina de Aluminio	0.047	33

Dado lo anterior, se deduce que entre mas elevada sea la tensión superficial del substrato, más fácil es la adherencia del barniz. La tensión superficial óptima de los substratos para la impresión debe ser mayor o igual a 38 Dinasc.

Las poliolefinas (polietileno, polipropileno y poliestireno) son por lo regular substratos de difícil adherencia debido a su baja tensión superficial. Según los datos de tensión superficial de la tabla 5.2, se deduce que el polipropileno, polietileno y la lámina de aluminio son los substratos de más difícil adherencia, mientras que el poliestireno es de fácil adherencia debido a que posee un tratamiento de corona que consiste en crear un campo eléctrico alrededor de la película para oxidarla y con ello elevar la tensión superficial. Por ello solo se imprimieron las formulaciones seleccionadas de barniz sobre estos substratos (baja tensión superficial crítica). Sin embargo los substratos de fácil

impresión se probaron también con las formulaciones que superaron los controles de calidad de los substratos difíciles.

5.3. Máxima velocidad de curado.

El conocimiento de la máxima velocidad de curado es importante, porque con ella se pueden representar las condiciones de operación en máquina, que hacen el proceso de manufactura más productivo. Para obtener la máxima velocidad de curado, tomamos como estándar el barniz de la compañía Industrial Innovation con referencia Arocoat 5132, que es nuestro punto de comparación para las formulaciones realizadas. Éste barniz es de reconocida calidad en el mercado de las Artes Gráficas y lo representa Química Vulcano en Colombia. (*Ver anexo A.4*).

Para conocer la máxima velocidad de banda a la cual se puede curar un barniz UV, se debe realizar el siguiente procedimiento:

- a. Tomamos 2 mL del barniz Arocoat 5132 y se aplica sobre la plancha del simulador de impresión, llamado Little Joe (*Ver anexo A.3*).
- b. Se escoge un tipo de substrato y se imprime la muestra de barniz UV. El simulador puede reproducir aplicaciones con tres tipos de películas (4 μ m, 8 μ m y 12 μ m), comunes en las máquinas de impresión.
- c. Se coloca la muestra impresa en la banda de curado a una velocidad determinada. No debe transcurrir más de 10 segundos entre la etapa de impresión y la de curado.
- d. Para comprobar la calidad de la muestra impresa, se realizan las siguientes pruebas a los tres tipos de espesores de película obtenidos:
 - Prueba de brillo: Lo realiza un equipo (Horiba IG 330), que mide la capacidad de una superficie para reflejar la luz (brillo). La medida de un brillo aceptable se estima en 60° como mínimo y puede llegar hasta 90° en excelentes casos¹¹. (*Ver anexo A.3*).

¹¹ Notas Sicpa. Ph.D. San Lee. Barnices base UV.

- Prueba de adherencia: Se realiza con la sujeción de cinta transparente Scotch a la superficie y luego se retira rápidamente en forma perpendicular al plano donde está el sustrato. (*Ver anexo A.1.1*).
 - Prueba de scratch: Se realiza un “raspado” de la superficie impresa con la uña por diez ciclos. No deben quedar residuos del barniz en la uña. (*Ver anexo A.1.2*).
 - Prueba de fricción: Se comprueba la resistencia del barniz al roce de una superficie impresa contra otra igualmente impresa. Estas superficies deben estar libres de grumos, rugosidades o cualquier material extraño que pueda rallar la superficie. (*Ver anexo A.1.3*).
 - Prueba de permanganato: Se mide el nivel de curado, gracias al amarillamiento producido por éste oxidante, que es medido con un Espectrodensitómetro (*Ver anexo A.1.4, A.2 y A.3*).
 - Prueba al choque térmico: Se evalúa la resistencia del barniz aplicado de los distintos sustratos a soportar los distintos cambios de temperatura. (*Ver anexo A.1.5*).
- e. Se repite el procedimiento anterior a otras velocidades de banda, hasta encontrar la velocidad máxima más adecuada.

Tabla 5.3. Pruebas de calidad sobre polipropileno.

Velocidad m/min Prueba		3.4	5.25	6.83	8.96	11.5	13.8	16.3	18.4	20.7	23.5	26
		4 μm	Brillo	92	97	96	97	93	98	96	98	96
Adhesión	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Scratch	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Fricción	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
KMnO₄	0.46		4.25	7.02	12.56	13.59	14.97	20.53	22.32	23.5	23.8	24.9
Choq Térm	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	96	98	92	99	97	97	97	97	98	96	97
	Adhesión	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	1.81	3.18	7.23	8.92	12.48	13.65	17.3	19.6	20.74	22.68	25.52
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
12 μm	Brillo	97	98	97	99	98	96	97	97	93	98	98
	Adhesión	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	1.1	3.41	10.25	12.37	13.16	17.98	19.41	21.67	22.41	23.6	25.54
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

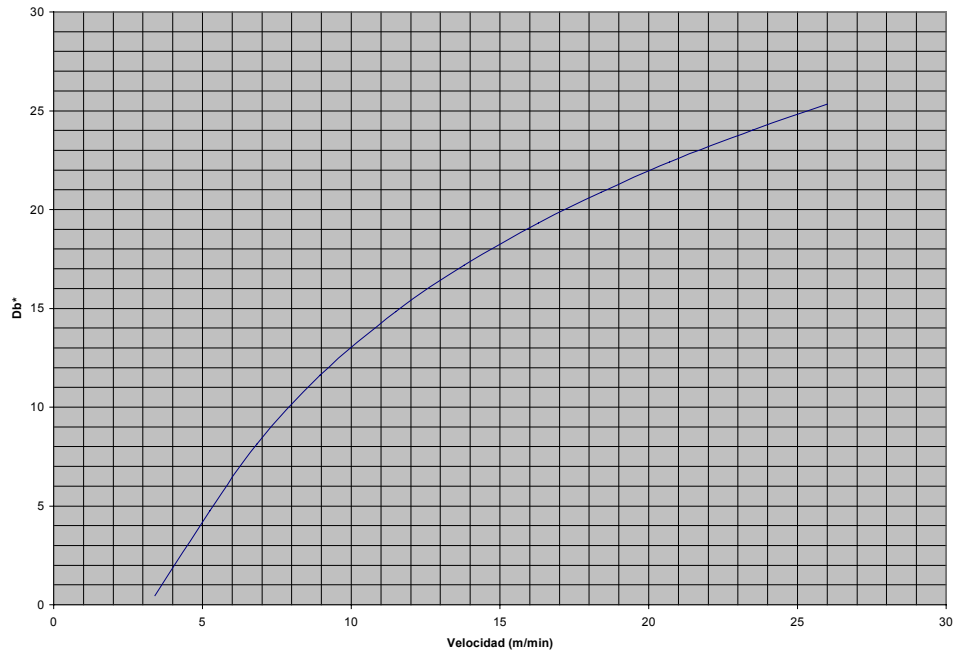


Gráfico 5.2. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre polipropileno a 4µm.

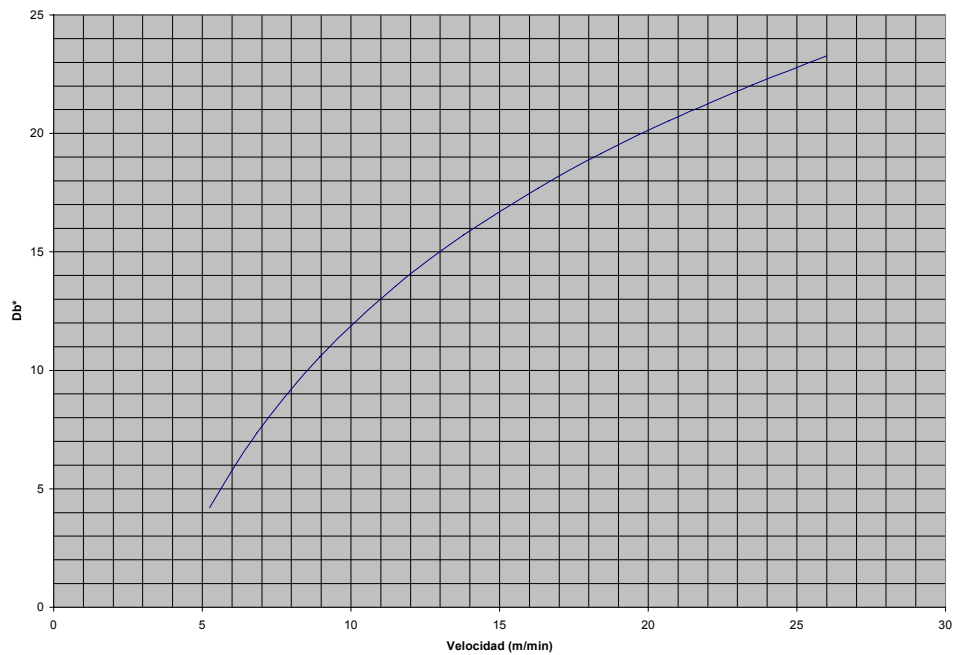


Gráfico 5.3. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre polipropileno a 8µm.

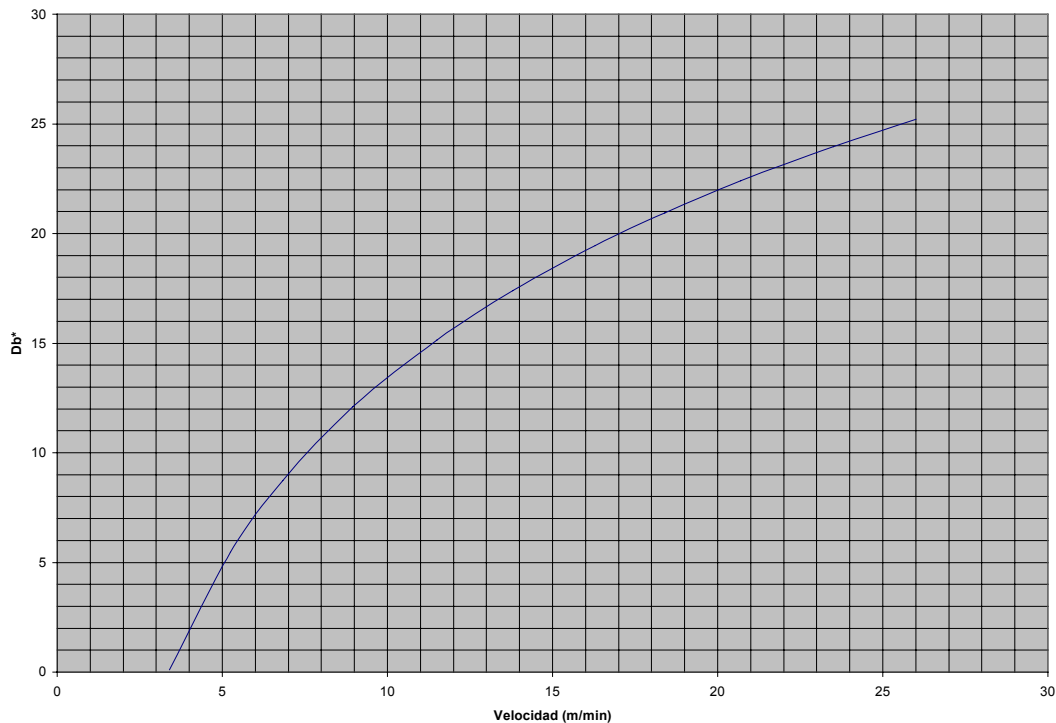


Gráfico 5.4. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre polipropileno a 12µm.

De acuerdo a las características de las curvas de amarillamiento para el polipropileno sobre los tres espesores de película, es evidente que el curado del barniz disminuye a medida que aumenta la velocidad de la banda, pues el tiempo de exposición a la energía ultravioleta es menor. Si quedan más enlaces sin reaccionar debido al poco tiempo de exposición al UV, entonces el permanganato tendrá más posibilidades de oxidar los enlaces que no se unieron y por ello el amarillamiento aumenta. A pesar de esto el barniz superó todos los controles de calidad, lo cual indica que el grado de curado está dentro de un rango permisible.

El barniz Arocoat 5132 (*Ver anexo A.4*), opera a una velocidad máxima de 25m/min (según recomendación del fabricante), sin embargo la máxima velocidad a la que se trabajó fue de 26m/min (velocidad máxima del equipo), velocidad a la cual el barniz superó todas las pruebas de calidad. En las gráficas 5.2, 5.3, y 5.4, se observa que el amarillamiento a 26m/min tiene un valor aproximado de 25, para los tres espesores de película. Aparentemente el curado del barniz no depende del espesor de película, pero lo que pasa es

que no se pudo reproducir condiciones límites, para evaluar ampliamente este punto. Debido a la limitación en la velocidad de la banda no se pudo conocer el valor límite de velocidad en el cual las pruebas de calidad del barniz comienzan a ser falentes. Entonces, para este caso la máxima velocidad de curado es la máxima velocidad de la banda. De todos modos las pruebas realizadas superan los valores de velocidad recomendados por el fabricante.

El brillo del barniz sobre polipropileno fue excelente, tanto que el valor mínimo fue de 92° y fue relativamente constante a las distintas velocidades de curado y espesores de película.

Tabla 5.4. Pruebas de calidad sobre polietileno.

Velocidad m/min Prueba		3.4	5.25	6.83	8.96	11.5	13.8	16.3	18.4	20.7	23.5	26
		4 μm	Brillo	65	82	83	84	75	68	77	74	74
Adhesión	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Scratch	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Fricción	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
KMnO₄	2.65		2.81	7.3	11.04	14.91	21.92	22.3	22.9	23.41	24.18	24.59
Choq Térm	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	79	75	84	83	79	80	67	75	73	74	67
	Adhesión	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	2.11	2.79	6.33	10.6	13.52	18.47	20.94	23.03	24.1	25.13	26.46
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
12 μm	Brillo	88	84	87	82	84	75	77	75	75	80	82
	Adhesión	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	2.41	2.76	6.88	9.45	13.9	17.37	18.35	24.33	24.5	24.7	25.21
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

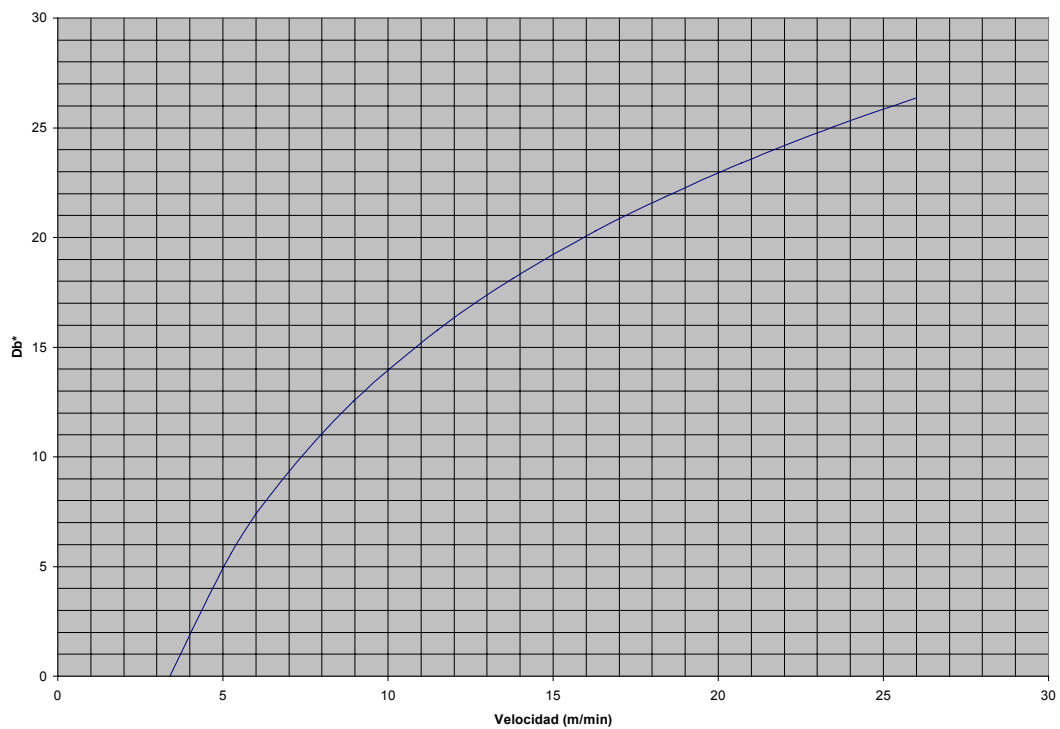


Gráfico 5.5. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre polietileno a 4µm.

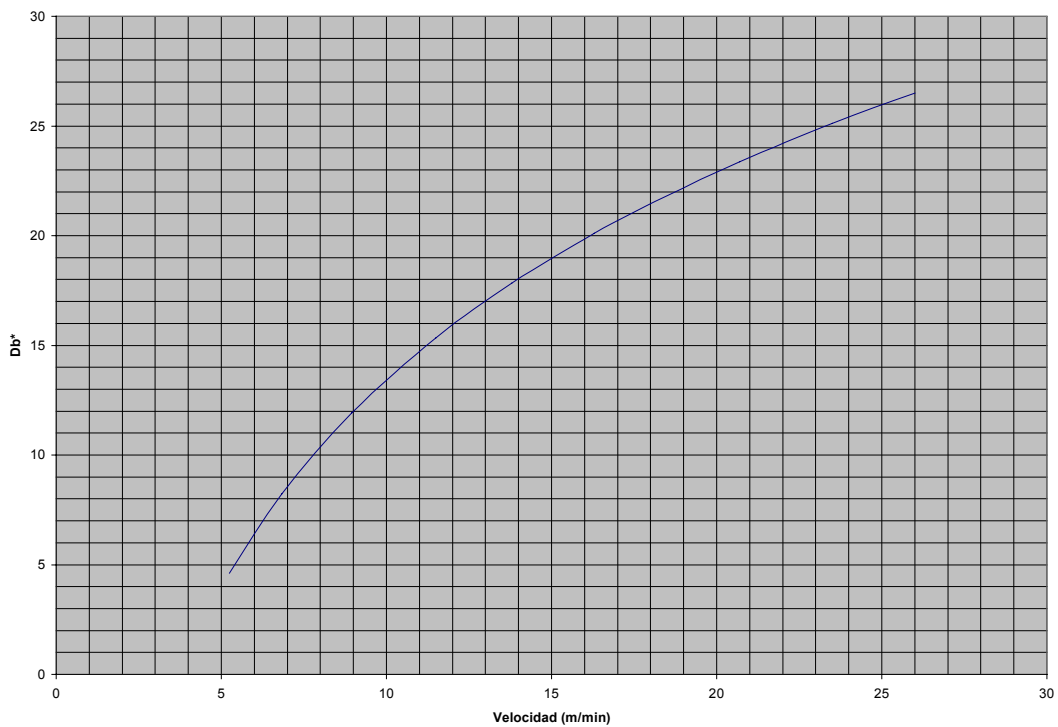


Gráfico 5.6. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre polietileno a 8µm.

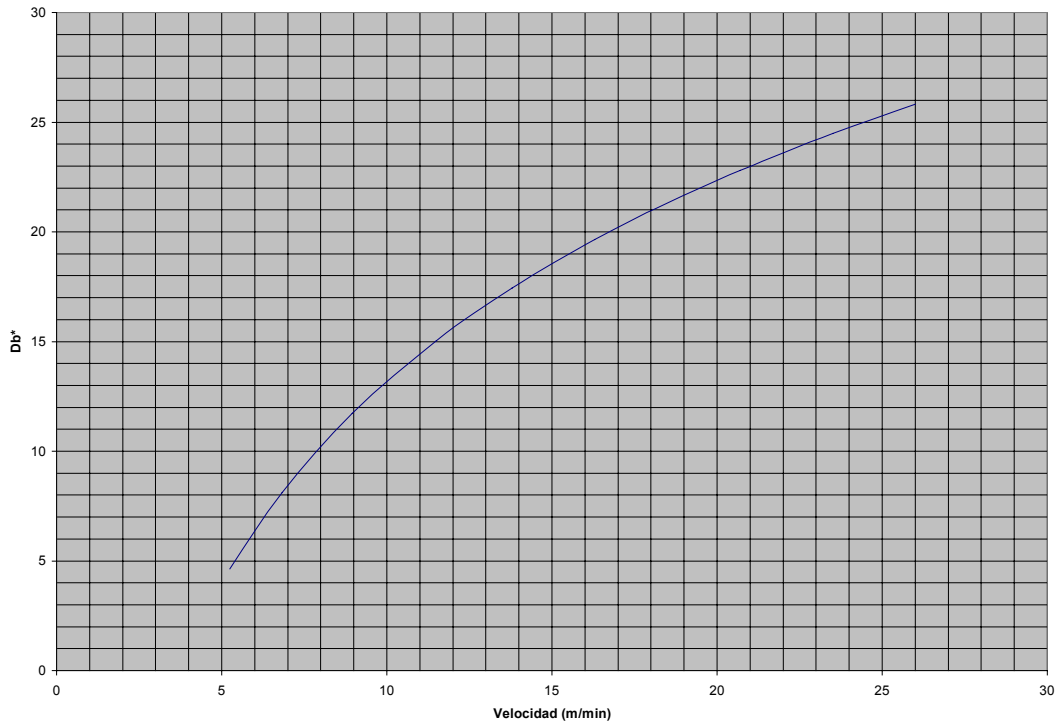


Gráfico 5.7. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre polietileno a 12µm.

Al igual que en el polipropileno, el amarillamiento del barniz sobre polietileno resultó de las mismas características, indicando así que el curado del barniz no depende del sustrato, sino de la naturaleza misma del barniz. El efecto de adherencia del barniz al sustrato se debe a una unión física y no a una unión química.

Con respecto al brillo se observó que los valores fueron aceptables, y el valor más bajo fue de 65°. La diferencia de brillo del polietileno con respecto al polipropileno se debe a dos motivos. En primer lugar el polipropileno tiene un brillo de 87° y el polietileno de 84° y el segundo, que la tensión superficial del polipropileno es de 32 dinas/cm y el polietileno de 30 dinas/cm (*Ver tabla 5.2*), lo que significa que el polipropileno es ligeramente más fácil de imprimir que el polietileno, y por ello en el momento de la impresión el barniz nivela mejor sobre el sustrato y el brillo es superior.

Tabla 5.5. Pruebas de calidad sobre lámina de aluminio.

Velocidad m/min Prueba		3.4	5.25	6.83	8.96	11.5	13.8	16.3	18.4	20.7	23.5	26
		4 μm	Brillo	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Adhesión	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Scratch	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Fricción	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
KMnO₄	-1.18		-2.15	0.61	3.22	-1.02	6.69	8.65	6.77	11.6	15.01	9.11
Choq Térm	O		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Adhesión	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	-1.36	1.21	0.49	-2.86	-0.17	5.82	0.54	4.97	6.9	8.68	6.93
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
12 μm	Brillo	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Adhesión	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	-1.86	2.05	0.7	1.65	3.36	5.6	4.65	4.87	12.13	3.56	17.73
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

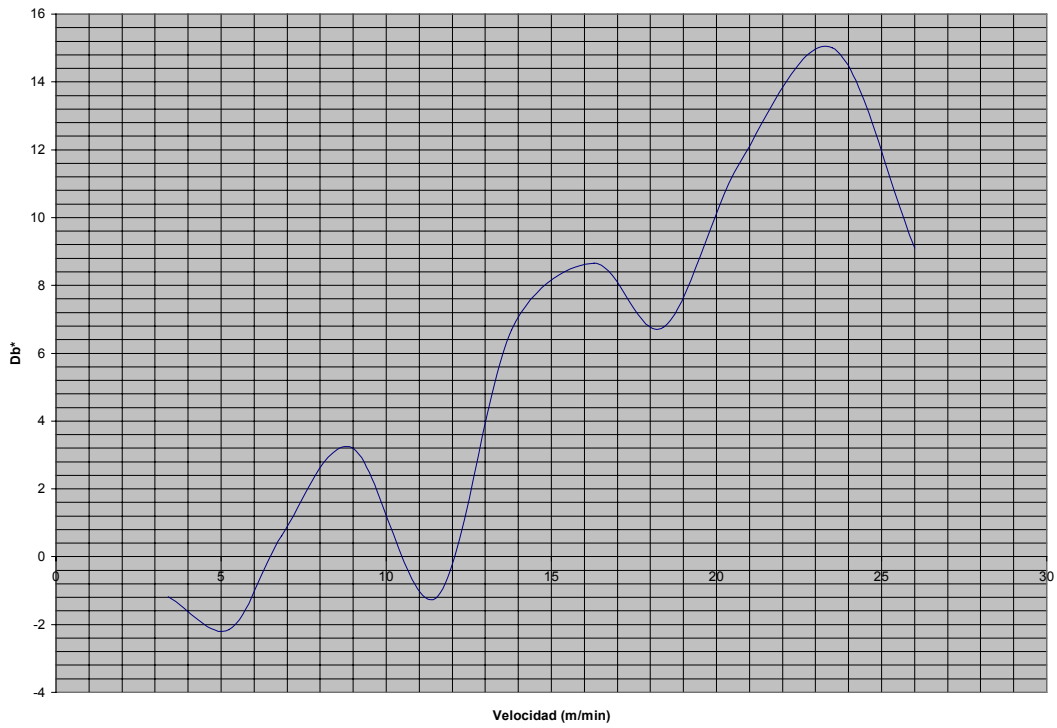


Gráfico 5.8. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre aluminio a 4µm.

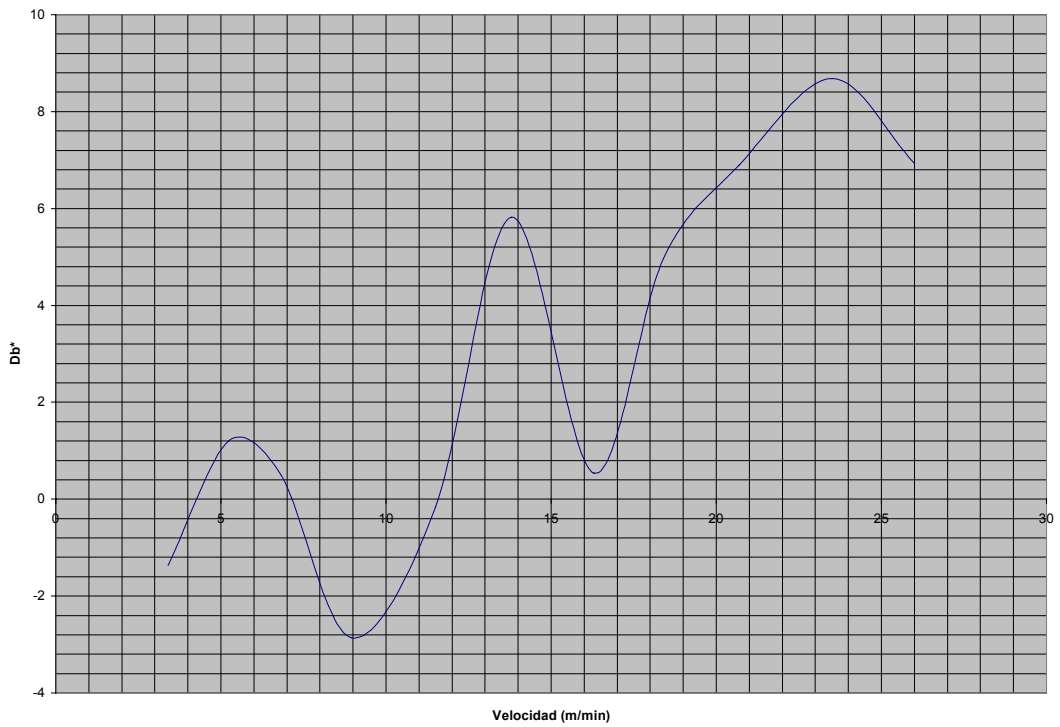


Gráfico 5.9. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre aluminio a 8µm.

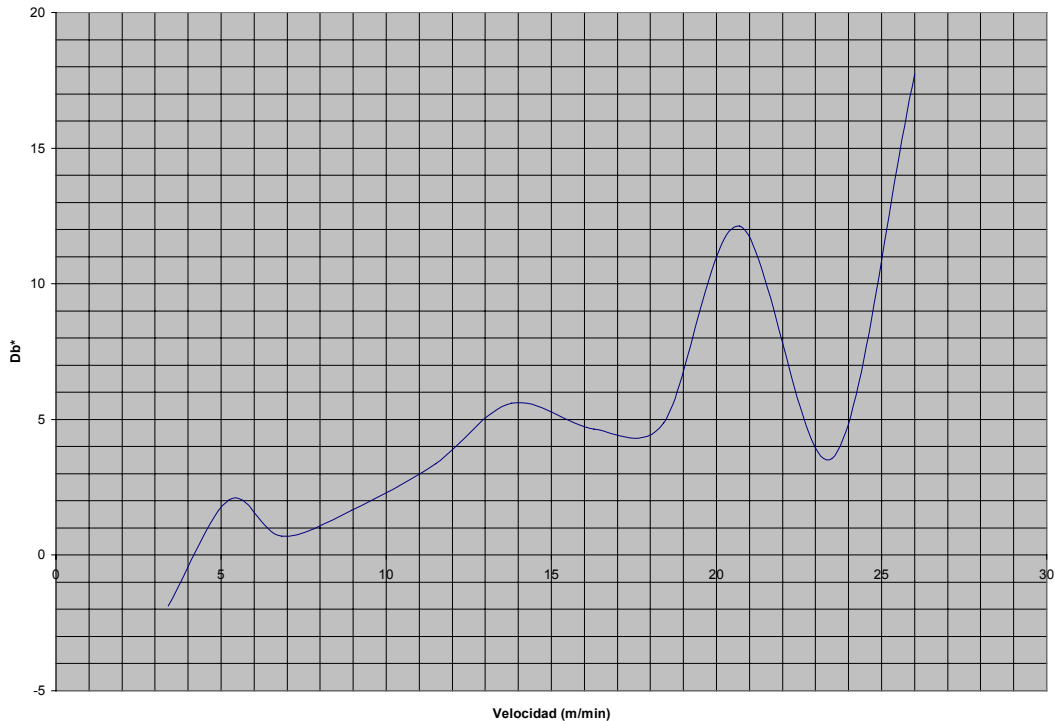


Gráfico 5.10. Curva de amarillamiento del barniz impreso sobre aluminio a 12µm.

Los datos de amarillamiento sobre la lámina de aluminio no se pudieron determinar apropiadamente, debido a que el espectrodensitómetro no funciona bien sobre substratos metalizados y colores fluorescentes. Para la correcta medición se requiere un espectrodensitómetro de geometría esférica. Sin embargo, ya se comprobó con el polipropileno y el polietileno que el curado del barniz no depende del tipo de substrato.

Por otro lado la lectura de brillo sobre la lámina de aluminio en todos los casos fue de 100°, o sea el caso de brillo máximo, que se debe a que dicha lámina es prácticamente un espejo e idealmente refleja toda la luz.

Tabla 5.6. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min.

Substrato Prueba		Poliestireno	Papel 90 g/m ²	Cartulina 240 g/m ²
		4 μm	Brillo	88
Adhesión	O		O	O
Scratch	O		O	O
Fricción	O		O	O
KMnO ₄	21.57		19.33	30.88
Choq Térm	O		O	O
8 μm	Brillo	92	48	23
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO ₄	17.1	23.05	26.23
	Choq Térm	O	O	O
12 μm	Brillo	93	63	42
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO ₄	20.95	19.31	19.57
	Choq Térm	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

En la tabla 5.6. se muestran los sustratos de más fácil adherencia y se comprobó que los controles de calidad fueron satisfactorios a la máxima velocidad de la banda de curado. El

brillo en el poliestireno fue muy bueno, mientras que sobre el papel y la cartulina fue deficiente. Esto se debe a que estos sustratos poseen mucha porosidad y absorben el barniz aplicado, disminuyendo así el brillo.

5.4. Determinación de la mejor dosificación de radiación UV sobre el sustrato.

Para determinar la mejor dosificación de radiación UV sobre el sustrato, se mide con un Radiómetro (VersaProbe) la cantidad de energía entregada por unidad de área (mJ/cm^2) a distintas velocidades de banda.

Tabla 5.7. Dosificación de radiación en función de la velocidad.

Voltaje (v)	Velocidad (m/min)	Energía (mJ/cm^2)
20	3.4	336.3
25	5.25	215
30	6.83	157.67
35	8.96	124.33
40	11.55	103.33
45	13.8	86
50	16.34	73.33
55	18.42	62
60	20.77	54
65	23.53	48
70	26	43

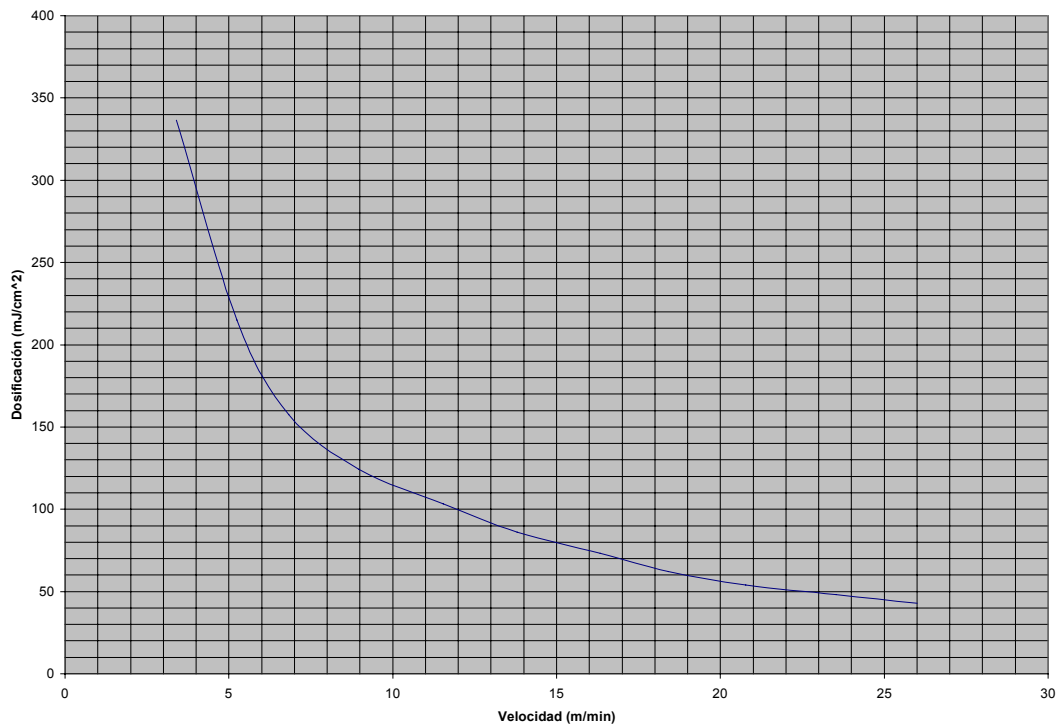


Gráfico 5.11. Dosificación de radiación en función de la velocidad.

Como se observa en el gráfico 5.11, la dosificación de radiación describe una curva exponencial decreciente, lo cual indica que existe una relación inversa entre la velocidad de la banda y la radiación absorbida por el sustrato. Entre mas baja sea la velocidad, mayor es la exposición a los rayos UV. Como no se encontró un punto óptimo (máximo o mínimo), entonces la mejor dosificación de radiación UV es aquella donde un barniz a su velocidad límite de curado supere los controles de calidad. Para éste caso la mejor dosificación es a 26 m/min que es la máxima velocidad de la banda y donde los controles de calidad fueron superados

6. PREPARACIÓN DE FORMULACIONES

6.1. Revisión bibliográfica que permite conocer los componentes de los barnices UV.

Como la gran mayoría de los sistemas Ultravioleta y Haz de Electrones comercialmente disponibles se basan en sistemas de curado por radicales libres, se hará énfasis en esta tecnología. En gran medida la mayoría de los recubrimientos UV, para una variedad de sustratos que se extienden desde papel y madera a plásticos y vidrio se basa en los acrilatos. El amplio rango de formulaciones de esta química origina principalmente que el formulador tiene una opción entre más de cincuenta diversos diluyentes reactivos (monómeros, oligoéteres-acrilatos etc.) y una amplia gama de oligómeros. Debido a esta amplia gama de materias primas para formular, no es siempre fácil seleccionar las materias primas que darán las características de funcionamiento deseadas. A continuación se describen oligómeros, monómeros, fotoiniciadores y aditivos utilizados en barnices de tipo ultravioleta.

6.1.1. *Oligómeros.*

Los oligómeros son las materias primas que pueden ser comparadas con la “resina” en un recubrimiento clásico. La selección del oligómero es crítica. Muy a menudo, el oligómero es el componente más importante de la formulación en peso. Debido a esto, su selección tiene un mayor impacto en el funcionamiento final del sistema. Las características de funcionamiento son:

- Reactividad
- Brillo
- Adherencia
- Resistencia química
- Resistencia al rayado
- Resistencia a la abrasión

- No amarillamiento

Se desea una combinación de estas características, teniendo en cuenta el *costo* del barniz, ya que es uno de los criterios más importantes a la hora de la selección.

En la química de los acrilatos, hay varias familias de oligómeros. Cada una de éstas tiene sus propias ventajas y desventajas. Las familias principales de oligómeros son:

- Epoxi- acrilatos.
- Uretano – acrilatos.
- Poliéster – acrilatos.
- Poliéter – acrilatos.
- Amino Poliéter modificados acrilatos.
- Acrílico – acrilatos.
- Oligómeros acrilatos varios

6.1.1.1. Epoxi-acrilatos.

El nombre de esta familia de oligómeros puede conducir a la confusión. En la mayoría de los casos, los epoxi-acrilatos no tienen ningún grupo epoxi libre remanente. Los llamados epoxi-acrilatos se derivan de la resina base para su síntesis, una resina de epoxi. Dentro de los oligómeros epoxi - acrilatos, hay esencialmente cinco grupos secundarios:

- Epoxi-acrilatos difuncionales aromáticos.
- Epoxi-acrilatos acrilatados en aceite.
- Epoxi- acrilatos novolac.
- Epoxi-acrilatos alifáticos.
- Epoxi-acrilatos varios.

6.1.1.1.1. *Epoxi-acrilatos difuncionales aromáticos.*

Los miembros más importantes de este subgrupo son los epoxi-acrilatos del Bisfenol A. Este tipo de oligómeros tienen un peso molecular muy bajo, que les da varias características atractivas tales como, alta reactividad, alto brillo, baja irritación. El costo de estos productos es bajo. Esto hace de este tipo de oligómeros recomendables para una amplia variedad de aplicaciones, desde barnices de sobreimpresión para papel y cartón, hasta recubrimientos de madera para muebles y pisos; pero también aplicaciones de alta tecnología como recubrimientos de discos compactos y recubrimientos de fibra óptica. Los epoxi-acrilatos difuncionales aromáticos tienen tres desventajas principales:

- Alta viscosidad.
- Flexibilidad limitada.
- Amarillamiento en cierto grado.

Debido a esto, son menos convenientes para aplicaciones en sustratos flexibles.

6.1.1.1.2. *Epoxi-acrilatos acrilatados en aceite.*

Estos oligómeros tienen propiedades de buena humectación de pigmento debido a la utilización de aceite de soya, y son flexibles conjuntamente con una viscosidad relativamente baja y un bajo costo siendo la principal desventaja su lenta velocidad de curado. Este tipo de oligómeros se utiliza principalmente en sistemas pigmentados o de costo reducido.

6.1.1.1.3. *Epoxi-acrilatos novolac.*

Son realmente productos especializados, usados principalmente en la industria electrónica para circuitos impresos (resistentes a la soldadura) debido a su alta reactividad y excelente

resistencia térmica. Las desventajas son la alta viscosidad, carencia de flexibilidad y costos relativamente altos.

6.1.1.1.4. Epoxi-acrilatos alifáticos.

Son también productos especializados. Hay varios tipos de epoxi-acrilatos alifáticos disponibles para el formulador, variando en funcionalidad, peso molecular y naturaleza química. Las características tales como flexibilidad (buena para difuncionales, pobre para trifuncionales o más), reactividad (buena para difuncionales, excelente para trifuncionales), viscosidad (muy bajo para difuncionales, medio para trifuncionales) y adherencia (buena a excelente para difuncionales) dependiendo de la funcionalidad. Algunos Epoxi-acrilatos alifáticos difuncionales tienen la interesante propiedad de ser compatibles con el agua, permitiendo formular sistemas diluibles en agua.

6.1.1.1.5. Epoxi-acrilatos varios.

Este grupo abarca esencialmente oligómeros especiales con ácidos grasos modificados, que dan buenas propiedades de humectación de pigmento y por lo tanto se utilizan en tintas de impresión y recubrimientos pigmentados. Debido a su peso molecular más alto y más baja funcionalidad (parte del grupo acrilato se ha sustituido por ácidos grasos) estos oligómeros no son absolutamente tan reactivos como por ejemplo los epoxi-acrilatos del bisfenol A.

6.1.1.2. Acrilatos Uretánicos.

La química de los acrilatos uretánicos es muy versátil y por lo tanto hay distintos tipos disponibles para el formulador. Esencialmente, hay cuatro parámetros que se pueden variar sintetizando los acrilatos uretánicos:

- Funcionalidad.
- Tipo de isocianato.

- Tipo de modificante poliol.
- Peso molecular.

6.1.1.2.1. Funcionalidad.

Para los acrilatos uretánicos la funcionalidad varía en la práctica, entre uno y seis. De modo general, cuanto más baja es la funcionalidad, más baja es la reactividad, mejor es la flexibilidad y más baja es la viscosidad.

Estos oligómeros que poseen funcionalidad dos y tres son buenos componentes para propósitos generales. Los acrilatos uretánicos monofuncionales son productos especializados, que se utilizan para mejorar adherencia a los substratos difíciles y mejorar flexibilidad. Estos productos son de muy baja viscosidad. Los acrilatos uretánicos de alta funcionalidad (funcionalidad 4 o más) son productos especializados usados para mejorar reactividad, resistencia al rasguño, resistencia química, etc. Porque tienden a ser muy altos en viscosidad, estos productos se utilizan típicamente en niveles bajos en la formulación, típicamente debajo del 15%.

6.1.1.2.2. Tipo de isocianato.

Esencialmente, cuatro tipos de isocianatos se usan para la síntesis de los acrilatos uretánicos: monoisocianatos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos aromáticos e isocianatos poliméricos.

6.1.1.2.2.1. Monoisocianatos.

Se utilizan solo para acrilatos uretánicos monofuncionales.

6.1.1.2.2.2. Diisocianatos.

Es en gran medida, usado en la síntesis de acrilatos uretánicos. Podemos dividirlos en diisocianatos alifáticos y aromáticos. Los diisocianatos aromáticos se utilizan para la fabricación de los acrilatos uretánicos aromáticos. La incorporación de un diisocianato aromático hace al acrilato uretánico más duro, le da una mejor resistencia al rasguño. Los acrilatos uretánicos aromáticos son también significativamente más baratos que los acrilatos uretánicos alifáticos. Esto los hace interesantes para estos usos, donde es necesario el buen funcionamiento de un acrilato uretánico (por ejemplo buena flexibilidad o resistencia a la abrasión), y la formulación tenga un costo más bajo. La principal desventaja de los acrilatos uretánicos aromáticos es que tienden al amarillamiento y por lo tanto son menos apropiados para aplicaciones de larga vida en sustratos blancos o coloreados claros. Los diisocianatos alifáticos se utilizan en acrilatos uretánicos alifáticos. Los acrilatos uretánicos alifáticos son levemente más flexibles que los acrilatos uretánicos aromáticos con la misma funcionalidad, un modificante polioliol y un peso molecular similar. La principal ventaja de los acrilatos uretánicos alifáticos es el hecho de que virtualmente no amarillean y por lo tanto pueden ser utilizados para usos de larga vida, en sustratos blancos o coloreados claros. Si el modificante polioliol se adapta bien, también es posible formular sistemas con buena resistencia del desgaste por la acción atmosférica. Ejemplos de aplicaciones de los acrilatos uretánicos alifáticos son: recubrimientos para pisos de madera, sustratos plásticos, fibras ópticas, tintas de Screen para empaques flexibles, etc.

6.1.1.2.2.3. Isocianato polimérico.

Se utilizan menos para los acrilatos uretánicos que los diisocianatos. Se emplean esencialmente para acrilatos uretánicos de alta funcionalidad (tres o más).

6.1.1.2.2.4. Tipo de modificante polioliol.

Es la base de los acrilatos uretánicos (si se utiliza uno). Los modificantes polioliol varían en tipo químico (esencialmente poliéter o poliéster), la funcionalidad (que se extiende típicamente de dos a cuatro) y el peso molecular. Los acrilatos uretánicos de poliéter son típicamente más flexibles que los acrilatos uretánicos de poliéster y con un costo a menudo más bajo. Además, un acrilato uretánico de poliéter tendrá una viscosidad levemente más baja que un acrilato uretánico de poliéster con la misma funcionalidad y aproximadamente el mismo peso molecular. La gran ventaja de los acrilatos uretánicos del poliéster (si el isocianato es alifático) es que tienen características de no amarillamiento excelentes, e igualan las muy buenas características de resistencia al desgaste por la acción atmosférica. La funcionalidad del modificante polioliol determina muy a menudo (no siempre) la funcionalidad del acrilato uretánico. Considere siempre la funcionalidad para la influencia del modificante polioliol en las propiedades.

El peso molecular del modificante polioliol tiene una gran influencia en características como reactividad, viscosidad y flexibilidad. En general, cuanto más alto es el peso molecular del modificante polioliol, más alta es la flexibilidad, más baja es la reactividad y más baja es la viscosidad del acrilato uretánico.

6.1.1.2.3. Peso molecular.

Para los acrilatos uretánicos difuncionales y trifuncionales, el modificante polioliol usado determina sobre todo esta característica. Para acrilatos uretánicos de más alta funcionalidad éste no es siempre el caso y por lo tanto las reglas generales para la correlación propiedades/peso molecular pueden ser diferentes.

6.1.1.3. Poliéster Acrilatos.

Al igual que los acrilatos uretánicos, la química de los poliésteres acrilatos es versátil. Debido a esto, una variedad de poliéster acrilatos está disponible para el formulador,

variando en funcionalidad, base química y peso molecular. La influencia de la funcionalidad en características tales como reactividad, viscosidad y flexibilidad es igual que para los acrilatos uretánicos: Cuanto más alta la funcionalidad, más alta es la reactividad, más alta es la viscosidad y más baja es la flexibilidad. La base química tiene una influencia grande en características como reactividad, flexibilidad, estabilidad de color, viscosidad, dureza etc. Como no se da ninguna información al formulador con respecto a estas características, es algo difícil usarla en la formulación. Una excepción son los poliésteres modificados con ácidos grasos que tienen excelentes propiedades de humectación de pigmento y que por lo tanto se utilizan ampliamente para tintas de impresión y recubrimientos pigmentados. La influencia del peso molecular en poliéster acrilatos es a menudo diferente de la de los acrilatos uretánicos: típicamente cuanto más alto es el peso molecular, más alta es la viscosidad. Como con los acrilatos uretánicos, la reactividad de poliéster acrilatos de peso molecular más alto es típicamente más baja y su flexibilidad más alta.

Los poliésteres acrilatos se hacen a menudo en un proceso solvente, que significa que el solvente tiene que ser extraído. Esto conduce a veces a productos más altamente coloreados. Otra desventaja de algunos tipos de poliéster acrilatos es su irritación. Esto es particularmente cierto para bajo peso molecular, productos altamente reactivos. En términos generales, los poliésteres acrilatos pueden ofrecer al formulador características de funcionamiento entre los acrilatos uretánicos y los Epoxi-acrilatos.

6.1.1.4. Poliéter acrilatos.

Son muy pocos los poliéter acrilatos disponibles para el formulador. Estos productos son típicamente “bajos a muy bajos” en viscosidad (puede ser tan bajo como un monómero de media viscosidad) y tienen a menudo una flexibilidad muy alta. Una característica interesante de algunos de estos oligómeros es que son compatibles con agua y por lo tanto pueden ser utilizados en formulaciones de sistemas diluibles del agua. Las desventajas son la pobre resistencia al agua y la pobre resistencia química. Para superar esto, los poliéter

acrilatos se utilizan sobre todo conjuntamente con otros tipos de oligómeros o monómeros especializados.

6.1.1.5. Amino poliéter modificados acrilatos.

Son una familia algo nueva de oligómeros. Varían en funcionalidad, base química, tipo y grado de modificación amina y de peso molecular. Estas variaciones hacen que ésta gama de productos exista desde una viscosidad muy baja (tan bajo como un monómero de media viscosidad) hasta media viscosidad. Todos tienen algo en común, tienen alta reactividad e irritación típicamente baja. Los Amino Poliéter modificados acrilatos se utilizan típicamente con muy poco monómero o diluyente reactivo (debido a su baja viscosidad) y sin las aminas libres o sinergistas amino acrilatadas. Aunque la resistencia al agua y la resistencia química de los amino poliéter modificados acrilatos es mucho mejor que la de los poliéter acrilatos, ellos todavía carecen de la flexibilidad y la dureza de los acrilatos uretánicos. Los usos principales están en los recubrimientos de madera (muebles) y de papel.

6.1.1.6. Acrilatos acrílicos.

Al igual que los acrilatos uretánicos, la química de los acrilatos acrílicos es muy versátil. Las variaciones son posibles en funcionalidad, la base química (monómeros usados) y el peso molecular. Hoy, pocos acrilatos acrílicos están disponibles para el formulador. Poseen buena adherencia a los sustratos difíciles.

6.1.1.7. Acrilatos varios.

Estos abarcan promotores de adherencia, acrilatos de melamina, acrilatos de silicona, etc. Típicamente, éstos son productos especializados.

6.1.2. Monómeros.

Los monómeros se utilizan como *diluyentes* reactivos (entrecruzantes) en las formulaciones. Por esto, son usados a menudo productos de bajo costo y multipropósito. Sin embargo, a veces las cantidades utilizadas en la formulación son bastante altas, especialmente en usos de la viscosidad baja. La influencia de los monómeros en las características de funcionamiento del sistema puede ser significativa y su selección llega a ser crítica. Los monómeros además de ser diluyentes reactivos, también son utilizados para alcanzar una variedad de características deseadas, como mejorar adherencia, reactividad, resistencia química, resistencia al rasguño, etc. Algunos monómeros no se utilizan como diluyentes reactivos, sino solamente para alcanzar un efecto deseado, como por ejemplo elevar la reactividad. Muchos monómeros están disponibles para el formulador; incluso muchos son a veces difíciles de seleccionar. Es importante conocer las siguientes propiedades en los monómeros a la hora de formular:

- Funcionalidad.
- Tipo de base química.
- Estructura química.
- Peso molecular.

6.1.2.1. Corta descripción de los monómeros.

A continuación se describen algunos monómeros de uso frecuente en las formulaciones de barnices UV.

- 2-(2-Etoxi etoxi) etil acrilato. Es uno de los monómeros de más baja viscosidad. De los monómeros monofuncionales, tiene la más alta reactividad. Buena adherencia a plásticos.
- Nonil fenol etoxilado acrilato. Tensoactivo reactivo.
- Lauril acrilato. Monómero hidrofóbico de baja polaridad. Altamente flexible.

- Tridecil Acrilato. Altamente hidrofóbico, el monómero de más baja tensión superficial. Ayuda a solucionar problemas de espuma (1-3 %).
- Isodecil acrilato. Similar al tridecil acrilato, levemente más reactivo.
- 2-Fenoxi etil acrilato. Excelente diluyente reactivo, buena adherencia.
- Tetrahidrofurfuril acrilato. Mejora altamente la adherencia a los sustratos plásticos, por que hincha los plásticos
- Isobornil acrilato. Combina un alto Tg con baja viscosidad y flexibilidad. Muy irritante.
- Polietilenglicol 600. Diacrilato altamente flexible y diluible en agua.
- Polietilenglicol 400. Diacrilato altamente flexible y diluible en agua aunque menos que el anterior
- Neopentil glicol etoxilado diacrilato. Tiene bajo encogimiento, baja irritación, altamente flexible
- Neopentil glicol propoxilado diacrilato. Posee bajo encogimiento, baja irritación, muy baja tensión superficial.
- Tetraetilenglicol diacrilato. Alta reactividad, baja viscosidad. Alta irritación.
- Tripropilenglicol diacrilato. Diluyente reactivo de propósito general.
- Dipropilenglicol diacrilato. Alta reactividad, viscosidad baja. Alta irritación.
- 1,6 Hexanodiol diacrilato. Excelente adherencia, alta reactividad, buena flexibilidad. Alta irritación de la piel.
- Bisfenol A etoxilado diacrilato. Oligómero de baja viscosidad. Baja Irritación, buena dureza.
- Trimetilolpropano etoxilado triacrilato. La más baja viscosidad de todos los acrilatos trifuncionales. Alta reactividad y baja irritación.
- Gliceril triacrilato altamente Propoxilado. Baja tensión superficial, baja irritación.
- Gliceril triacrilato propoxilado. Alta reactividad, buenas propiedades de balance con el agua. Recomendado para impresión offset.
- Trimetehilolpropano triacrilato. Alta reactividad, excelente adherencia. irritación/sensibilizador de la piel.

- Pentaeritritol triacrilato. Alta reactividad, excelente resistencia al rasguño. Irritación de la piel.
- Tri (2-hidroxiethyl) isocianurato triacrilato. Alta reactividad, excelente resistencia al rasguño, especialmente para uso en sustratos plásticos sin la pérdida de adherencia.
- Pentaeritritol etoxilado tetracrilato. Baja viscosidad, alta reactividad y baja irritación
- Ditrimetilolpropano tetracrilato. Elevador de reactividad. Baja irritación
- Pentaeritritol tetracrilato. Altamente reactivo, excelente resistencia al rasguño. Alta irritación de la piel.
- Dipentaeritritol pentacrilato. Elevador de reactividad, baja irritación y excelente resistencia química y al rasguño.

6.1.3. Fotoiniciadores.

Los fotoiniciadores son compuestos aromáticos insaturados, como acrilatos amino funcionales y derivados de la benzofenona, que son más sensibles a la energía ultravioleta que los monómeros y los oligómeros. Los fotoiniciadores corresponden a un pequeño porcentaje de la fórmula en peso, con respecto a los oligómeros y los monómeros. La mayor cantidad de energía ultravioleta emitida es absorbida por el fotoiniciador quien dependiendo del tipo de reacción inicia una polimerización catiónica o por radicales libres, por ello la selección del fotoiniciador debe ser cuidadosa. La fuente de radiación ultravioleta debe ser suficientemente intensa para poder activar el fotoiniciador y formar radicales libres o cationes.

6.2. Parámetros necesarios para conocer una buena formulación.

Actualmente la gran variedad de compuestos poliméricos existentes en el mercado, hace de las formulaciones una tarea difícil, debido a que se tienen muchas opciones a la hora de formular. Existen más de cincuenta diversos tipos de monómeros y una amplia gama de oligómeros. Como se ha dicho anteriormente el oligómero es el compuesto que aporta las características fundamentales al barniz y por ello su alto costo en relación con el

monómero. La composición química exacta de los oligómeros no es revelada por los proveedores de materia prima por razones de *confidencialidad*, pero su selección se puede hacer basándose en varios criterios:

- Familia química del oligómero
- Funcionalidad
- Peso molecular

La familia química del oligómero normalmente es indicada con ciertas restricciones por el proveedor. Igual se aplica a la funcionalidad. El peso molecular es más difícil. Este se puede deducir fijándose en las características físicas (viscosidad, flexibilidad, etc) indicadas en la ficha técnica. De modo general, cuanto más baja es la funcionalidad, más baja es la reactividad, mejor es la flexibilidad y más baja es la viscosidad.

La composición química de los monómeros es indicada por los proveedores, debido a que éstos son utilizados como diluyentes reactivos, para alcanzar alguna propiedad adicional en el barniz (adherencia, nivelación, humectación, etc) y por ello no existe secreto alguno en el conocimiento de los monómeros.

En una formulación se pretende variar a los monómeros y no a los oligómeros. Existen cuatro parámetros que pueden variar en la química de los monómeros:

- ***Funcionalidad.***

Entre más alta sea la funcionalidad, más alta es la reactividad y por ende cuanto más alta es la funcionalidad, más alto es el número de los enlaces dobles del acrilato que está disponible para enlazar. Cuanto más baja sea la funcionalidad, más baja es la viscosidad. Por lo tanto, los monómeros monofuncionales son diluyentes reactivos excelentes. Los monómeros difuncionales son buenos diluyentes reactivos y los monómeros trifuncionales son favorablemente diluyentes reactivos y los monómeros de funcionalidad múltiple son

diluyentes reactivos pobres y son utilizados para alcanzar efectos especiales. Cuanto más baja es la funcionalidad, mas baja es la polimerización y por esto los monómeros de funcionalidad baja se utilizan a menudo para mejorar la adherencia a los sustratos difíciles tales como plásticos y metales.

- ***Tipo de base química.***

Esencialmente existen tres tipos de base química (hidrocarbonados, éteres, otros).

Los monómeros hidrocarbonados tienen típicamente baja tensión superficial y esto es particularmente cierto para los tipos mono y difuncionales. La tensión superficial baja es importante para la humectación del sustrato, que alternadamente se requiere para una buena adherencia. Los monómeros hidrocarbonados tienen típicamente buena flexibilidad (especialmente para los tipos mono- y difuncionales). Además, tienen muy bajo amarillamiento y buenas características de resistencia al desgaste por la acción atmosférica, pues son de naturaleza hidrofóbica. Los monómeros hidrocarbonados poseen una excelente resistencia al agua.

Los monómeros de tipo éter tienen más alta polaridad que los hidrocarbonados. Debido a esto, son a menudo mejores diluyentes reactivos, especialmente para acrilatos uretánicos, acrilatos poliéter y poliéster. Los hidrógenos alfa en el carbono adyacente al átomo del oxígeno-éter son removibles en reacciones de radicales libres. Debido a esto, los monómeros del tipo éter son más reactivos que los hidrocarbonados, pero son más pobres en características de no amarillamiento y desgaste por la acción atmosférica, pues ésta remoción del hidrógeno es un primer paso en el proceso de degradación de la película.

En monómeros alcoxilados (oligoéter acrilato), que se han desarrollado debido a su baja irritación, una base hidrocarbonada se combina con un grupo etoxi o propoxi. Esto normalmente brinda ambas propiedades de estos grupos a la base hidrocarbonada y se mejoran sus propiedades. Los monómeros etoxilados tienen más alta polaridad que los

hidrocarbonados, y por lo tanto son mejores diluyentes reactivos. Además, por la etoxilación removible son introducidos los hidrógenos alfa, conduciendo a una reactividad más alta a pesar del más alto peso molecular. Los monómeros propoxilados tienen tensiones superficiales bajas conjuntamente con una viscosidad más baja que la de los monómeros hidrocarbonados, conduciendo a una buena humectación del substrato y por lo tanto a una mejor adherencia a los substratos difíciles.

- ***Estructura química.***

En términos de estructura química, existen tres posibles tipos, cíclico, ramificado y lineal. El principal efecto de la estructura química se evidencia en la temperatura de transición vítrea (T_g) del homopolímero. Los monómeros cíclicos ayudan a formar polímeros que tienen una T_g mucho más alta que los formados, por monómeros lineales o ramificados.

- ***Peso molecular.***

El peso molecular es una característica importante de los monómeros. En términos generales, cuanto más bajo es el peso molecular, más baja la viscosidad, más alta la reactividad y más alta la temperatura de transición vítrea del polímero formado. Por supuesto, al cambiar la base química o la funcionalidad, el peso molecular cambia al mismo tiempo y el efecto total sobre las características del monómero es un equilibrio de varias tendencias.

La selección del barniz final debe tener en cuenta la relación de la más adecuada calidad teniendo en cuenta el costo y el mercado.

6.3. Formulaciones existentes de barnices ultravioleta.

Los siguientes proveedores hacen parte del mercado de barniz ultravioleta a nivel mundial y por ende las formulaciones de éste numeral hacen parte de ellos:

- Cray Valley (1)
- Ciba (2)
- Rheox (3)
- Bayer (4)
- Elf Atochem (5)
- Basf (6)
- Byk Chemie (7)
- 3M (8)
- Goldschmidt (9)
- Dow Corning (10)

A continuación, se exponen diez formulaciones desarrolladas por los anteriores proveedores y se estudian los principales componentes de cada aplicación, valorando sus ventajas y desventajas.

6.3.1. Barniz sobreimpresión para papel no penetrante y de baja irritación.

CN104180 (¹)	Bisfenol A epoxy acrilato, 80 % en	44.0%
	NPGPODA	
SR9003 (¹)	Neopentil glicol propoxilado diacrilato	30.9%
SR355 (¹)	Ditrimetilopropano tetracrilato	3.2%
CN385 (¹)	Benzofenona	6.0%
CN386 (¹)	Sinergistas amino acrilatados	9.9%
Irgacure 184 (²)	Fotoiniciador	2.0%
Bentone 27 (³)	Aditivo Tixotrópico	0.4%
ZnO (⁴)	Oxido de zinc transparente	3.6%
Viscosidad a 25 °C	420 mPa.s.	
Espesor:	6 μ	

Velocidad de curado (1 lamp., 120 50 m/min.

W/cm.):

Brillo 60 °: 77 %

Los barnices de sobreimpresión son uno de los usos principales para trabajar UV en las artes gráficas. En este uso, la ventaja completa se toma de algunas de las características del curado-UV:

- Alto brillo
- Rápida velocidad de curado
- Ninguna emisión de solventes

Típicamente, esta clase de barnices son aplicadas por barnizadoras y por lo tanto son de baja viscosidad. Uno de los problemas encontrados a veces es el uso de papel altamente poroso y por lo tanto absorbente. Esto conduce a la absorción del barniz de baja viscosidad en el papel resultando en bajo brillo. Usando aditivos especiales se puede solucionar el problema: La bentonita da al barniz un cierto grado de tixotropía, que reduce la absorción en el papel. El óxido de zinc transparente tiene un tamaño de partícula que iguala el tamaño de los poros del papel y reduce también la absorción. El óxido de zinc transparente tiene poco efecto en el brillo y la transparencia del barniz. Como los acrilatos irritan la piel y los ojos, se debe tener cuidado en la higiene industrial de los impresores que no está siempre como debe ser y los trabajadores no utilizan a menudo los guantes protectores que deben utilizar cuando se trabaja con barnices UV. El oligómero usado aquí es el bisfenol A diacrilato, diluido en Neopentil glicol propoxilado diacrilato. Se utiliza este oligómero por que tiene excelente reactividad, alto brillo y baja irritación de la piel y los ojos. El Neopentil glicol propoxilado diacrilato se usa como un diluyente reactivo, que tiene baja irritación de la piel y los ojos, buenas propiedades de dilución, y excelente humectación del sustrato debido a su baja tensión superficial. El Dimetilolpropano tetracrilato se utiliza para mejorar la velocidad de curado y tiene baja irritación de la piel y los ojos. La benzofenona se usa como fotoiniciadora de curado superficial y tiene que ser utilizada en

combinación con una amina para superar la inhibición del oxígeno, que conduciría a una superficie pegajosa, incluso cuando está completamente curada. CN386 es un sinergista amino-acrilatado, que evita los problemas encontrados a menudo al usar aminas libres en barnices de sobreimpresión encima de las tintas de impresión: blanqueamiento o floración de pigmento. Irgacure 184 se utiliza para asegurar el curado interno apropiado.

6.3.2. Recubrimiento base para papel melamina.

CN704 (¹)	Promotor de adhesión poliéster acrilato	49.9%
CN131 (¹)	Oligómero monoacrilato aromático de baja viscosidad	9.6%
SR9003 (¹)	Neopentil glicol propoxilado diacrilato	32.6%
SR9051 (¹)	Promotor de adhesión triacrilato ácido	4.0%
Irgacure 184 (²)	Fotoiniciador	3.9%

Viscosidad a 25°C	1530 mPa.s.
Espesor de película	12 μ
Velocidad de curado (1 lamp., 120 W/cm.):	11.5 m/min.

El papel de melamina, es usado extensamente para aplicaciones de los muebles, es un substrato donde es muy difícil conseguir buena adherencia con un barniz UV. Hay dos razones para esto:

- La baja tensión superficial del substrato.
- El encogimiento del barniz UV durante la polimerización.

La formulación anterior se trabaja porque la selección de estos acrilatos trata directamente estos dos problemas. El CN704 es un promotor de adherencia acrilatado para substratos no porosos, que mejora la adherencia porque reduce ampliamente el encogimiento en la polimerización del barniz. Para alcanzar este efecto, la cantidad de este producto en la

formulación tiene que ser alta: La reducción del encogimiento trabaja solamente si los componentes principales por porcentaje en la formulación son de bajo encogimiento. El CN131, es Epoxi-acrilato monofuncional, que también tiene bajo encogimiento, pero mejora la velocidad de curado de la formulación, pues es de más rápido curado que el CN704. El Neopentil glicol propoxilado diacrilato se utiliza por que es de bajo encogimiento y mejora aún más la adherencia y la humectación del sustrato, un elemento vital para conseguir buena adherencia a un sustrato. El promotor de adherencia ácido es usado para mejorar aún más la adherencia a este sustrato tan difícil.

6.3.3. Barniz de acabado final resistente al rasguño para madera.

CN550 ⁽¹⁾	Oligómero poliéter amino modificado acrilato	53,2%
CN501 ⁽¹⁾	Oligómero poliéter amino modificado acrilato	22.8%
CN976 ⁽¹⁾	Diacrilato uretánico aromático	20%
CN385 ⁽¹⁾	Benzofenona	2.0%
Irgacure 184 ⁽²⁾	Fotoiniciador	2%

Viscosidad a 25 °C	2000 mPa.s.
Espesor:	12 μ
Velocidad de curado (1 lamp., 120 W/cm.):	8 m/min.
Dureza Persoz (100 μ, panel Q Acero):	70 s
Resistencia al impacto reverso (24 μ, panel Q Acero):	> 100 cm
Dureza Lápiz (100 μ, panel de vidrio):	1H-2H

Los barnices UV se utilizan ampliamente en los sustratos de madera, especialmente para muebles y pisos. En esta aplicación, las velocidades de curado no son tan altas como en la industria gráfica. Las ventajas principales del UV en estos casos son:

- Ninguna emisión de solventes.
- Curado inmediato que permite apilar o lijar inmediatamente.

- Baja temperatura de curado.
- Alto brillo.
- Alta resistencia química.
- Alta resistencia a la abrasión.

Este ejemplo es un punto inicial de formulación para un recubrimiento final para madera, resistente al rasguño y a la abrasión, para muebles o pisos. Para muebles, es importante tener resistencia al rasguño y, para pisos de madera resistencia al rasguño y la abrasión. En esta formulación, la resistencia al rasguño es alcanzada usando los oligómeros de poliéter amino modificados acrilatos, que dan excelente curado y dureza superficiales. El CN550 es el oligómero base. El CN501 se utiliza para reducir la viscosidad a la viscosidad de aplicación (rodillo), sin perder la dureza superficial. El acrilato uretánico aromático es un acrilato uretánico tipo poliéter de alto peso molecular y gracias a esto, es un producto suave que brinda flexibilidad. La buena resistencia a la abrasión es una característica que puede ser alcanzada usando oligómeros suaves y flexibles. Esta es la razón por la que el acrilato uretánico aromático se utiliza en esta formulación. Como fueron usados dos poliéter amino modificados acrilatos en esta formulación, el valor amino es suficiente para no tener que usar ninguna amina libre, ni sinergistas en combinación con la benzofenona para obtener un buen curado superficial. El Irgacure 184 (fotoiniciador) se utiliza en esta formulación pero probablemente el Irgacure 651 (bencil dimetil cetal), funcione similarmente con menor costo.

6.3.4. Barniz final de bajo brillo para madera (aplicado en vacío).

CN502 ⁽¹⁾	Poliéter amino modificado acrilato	61%
SR9003 ⁽¹⁾	Neopentil glicol propoxilado diacrilato	20%
CN385 ⁽¹⁾	Benzofenona	3%
Irgacure 184 ⁽²⁾	Fotoiniciador	1%
Orgasol 3501EXD NAT1 ⁽⁵⁾	Agente mateante	15%

Viscosidad a 25 °C (Copa Din 4)	47 s
Espesor de película	12 μ
Velocidad de curado (1 lamp, 120 W/cm.)	10 m/min.
Brillo 60 °	25% (medido en cartón negro)

El principal oligómero usado en esta formulación, es un poliéter amino modificado acrilado, que es el oligómero de viscosidad más baja disponible para el formulador. Este tipo de oligómeros dan excelente reactividad, especialmente en el curado superficial y esto hace que se alcancen bajos niveles de brillo, pues el brillo es el resultado de micro-rugosidad en la superficie. Esto se logra por las partículas del agente mateante que migran a la superficie durante el curado. Esto es más difícil si el curado superficial es alto. Por lo tanto, más agente mateante debe ser usado, que conduce a una viscosidad más alta, que es indeseado en esta formulación. La solución de este problema es el uso de un agente mateante especial, que se puede utilizar en concentraciones más altas, sin resultar en una viscosidad más alta. El Neopentil glicol propoxilado diacrilato se utiliza en esta aplicación porque tiene una tensión superficial baja.

6.3.5. *Barniz para PVC de baja irritación.*

CN965 ⁽¹⁾	Acrilato uretánico alifático	36%
SR355 ⁽¹⁾	Dimetilolpropano tetracrilato	19%
SR9003 ⁽¹⁾	Neopentil glicol propoxilado diacrilato	29.9%
SR285 ⁽¹⁾	Tetrahidrofurfuril acrilato	8%
CN385 ⁽¹⁾	Benzofenona	4%
N-metildietanolamina ⁽⁶⁾	Coiniciador	2%
Irgacure 184 ⁽²⁾	Fotoiniciador	1%
DC57 ⁽¹⁰⁾	Agente de deslizamiento	0.1%

Viscosidad a 25 °C: 480 mPa.s.

Espesor de película:	12 μ
Velocidad de curado (1 lamp, 120 W/cm.)	20 m/min.
Resistencia al raspado con uña:	Buena

La buena adherencia al PVC flexible es normalmente difícil de alcanzar debido a la migración del plastificante. Se obtienen buenos resultados de adherencia si se logra lo siguiente:

- Buena humectación del sustrato.
- Bajo encogimiento de la película.
- Utilización de monómeros que hinchan el sustrato.

El bajo encogimiento se alcanza por medio de acrilatos uretánicos poliéster alifáticos de alto peso molecular, que no presentan amarillamiento y que hacen posible el uso en PVC blanco o de colores claros. Obviamente, para un sustrato flexible, es necesario un barniz flexible para evitar el rompimiento y esto se logra usando el acrilato uretánico alifático, que no es irritante. El Dimetilolpropano tetracrilato se utiliza para mejorar la reactividad y resistencia química y tiene baja irritación. El Neopentil glicol propoxilado diacrilato posee baja tensión superficial y por ello es un buen humectante del sustrato, requisito vital para la buena adherencia. El Tetrahidrofurfuril acrilato es un monómero que ataca levemente el PVC, dando por resultado la formación de una red de interpenetración del polímero en la superficie del sustrato, mejorando ampliamente la adherencia. Se debe utilizar poca benzofenona debido a que ésta aumenta el amarillamiento, y por ello se recomienda el Irgacure 184 que es un fotoiniciador que no amarillea.

6.3.6. Barniz para policarbonato recubierto con poliuretano blanco.

CN965 (¹)	Diacrilato uretánico alifático	10%
------------------------	--------------------------------	-----

SR368 (¹)	Tri (2-hidroxi etil) isocianurato triacrilato	27%
SR295 (¹)	Pentaeritritol tetracrilato	19%
SR238 (¹)	1,6 hexanodiol diacrilato	23%
SR285 (¹)	Tetrahidrofurfuril acrilato	14%
Darocur 1173 (²)	Fotoiniciador	4%
Irgacure 184 (²)	Fotoiniciador	1%
Byk 306 (⁷)	Tensoactivo	2%

Viscosidad DIN CUP 4 a 25°C 25 s

Espesor de película 16 m/min.

Resistencia al impacto (T = 30°C/1 Buena
kg/altura = 40 cm.):

Los barnices UV son también usados como recubrimientos finales para los cascos de motocicletas. Además de las ventajas obvias como la no emisión de solventes, rápida velocidad de curado, los barnices UV también brindan ventajas técnicas adicionales como: excelente resistencia química y al rasguño. Estos barnices son normalmente aplicados por aerosol. Las dificultades principales en impresión son la baja adherencia, baja viscosidad, no amarillamiento, y resistencia al impacto. El bajo encogimiento y el no amarillamiento se obtiene usando un oligómero acrilato uretánico basado en poliéster alifático de alto peso molecular. 1,6-Hexanodiol diacrilato y el Tetrahidrofurfuril acrilato son monómeros que atacan el recubrimiento de poliuretano para dar excelente adherencia. El Pentaeritritol tetracrilato ofrece excelente resistencia al rasguño y alta reactividad. La alta reactividad y baja viscosidad sin perder la adherencia se alcanzan usando el THEIC triacrilato, que mejora aún más la resistencia al rasguño. Se utilizan dos fotoiniciadores que no amarillean. La combinación de fotoiniciadores mejora a menudo la adherencia, pues modifica la relación de curado a través de la superficie y por lo tanto el rendimiento del curado en la formulación.

6.3.7. *Barniz para poliestireno resistente al impacto.*

SR454 (¹)	Trimetilol propano etoxilado triacrilato	85.5%
SR238 (¹)	1,6 hexanodiol diacrilato	9.5%
CN385 (¹)	Benzofenona	3%
N metil dietanolamina (⁶)	Coiniciador	2%
Darocur 1173 (²)	Fotoiniciador	1%

Viscosidad a 25°C:	80 mPa.s.
Espesor de película:	24 μ
Velocidad de curado(1 lamp., 120 W/cm.):	8 m/min.
Resistencia al raspado con uña:	Buena

El poliestireno es otro sustrato difícil de adherir para los barnices UV. La adherencia en esta formulación es alcanzada por el uso de dos acrilatos que hinchan, un oligoéter Trimetilolpropano etoxilado triacrilato y un 1,6-hexanodiol diacrilato. Debido a esto, la adherencia es excelente y el barniz es de muy baja viscosidad.

6.3.8. *Barniz para poliolefinas.*

CN704 (¹)	Promotor de adherencia poliéster acrilatado	39.9%
CN965 (¹)	Diacrilato uretánico alifático	15%
SR9003 (¹)	Neopentil glicol propoxilado diacrilato	31%
CN386 (¹)	Sinergista amino acrilatado	9%
CN385 (¹)	Benzofenona	4%
Irgacure 184 (²)	Fotoiniciador	1%
Fluorad FC430 (⁸)	Tensoactivo	0.1%

Viscosidad a 25°C	1800 mPa.s.
-------------------	-------------

Espesor 6 μ
Velocidad de curado (1 lamp., 120 W/cm.): 8 m/min./L

Las poliolefinas (*polietileno y polipropileno*) son los substratos plásticos más difíciles para la adherencia de los barnices UV, pues tienen tensiones superficiales muy bajas y son totalmente inertes, que hace imposible el ataque de los acrilatos a la superficie. Por ello, las poliolefinas (típicamente usadas para empaques flexibles) son normalmente tratadas con flama o corona antes de barnizarse. Incluso entonces, es extremadamente difícil alcanzar la buena adherencia. Los únicos parámetros que pueden ser utilizados son:

- Humectación del substrato reduciendo la tensión superficial.
- Bajo encogimiento en la polimerización.

El bajo encogimiento se aplica a todos los componentes en esta formulación. El Neopentil glicol propoxilado diacrilato se utiliza como un diluyente reactivo con muy baja tensión superficial.

6.3.9. Barniz resistente a químicos para acero.

CN704 (¹)	Promotor de adherencia poliéster Acrilatado	15%
CN132 (¹)	Oligómero diacrilato alifático de baja viscosidad	30%
CN104 (¹)	Oligómero Epoxi diacrilato Bisfenol A	5%
SR256 (¹)	2-(2-Etoxi etoxi) etil acrilato	18.9%
SR454 (¹)	Trimetilolpropano etoxilado triacrilato	16.1%
SR9051 (¹)	Promotor de adherencia éster trifuncional ácido	7%
CN385 (¹)	Benzofenona	2.5%
Irgacure 184 (²)	Fotoiniciador	5%
Tego Rad 2200 (³)	Aditivo de deslizamiento	0.5%

Viscosidad a 25°C:	205 mPa.s.
Espesor:	12 μ
Velocidad de curado (1 lamp, 120 W/cm):	8 m/min.
Resistencia a solventes (etanol, MEK, metil cloruro):	50 roces
Resistencia al agua:	1 hora en agua hirviendo
Flexibilidad:	Buena

La adherencia a metales es también muy difícil de alcanzar con los barnices UV. La mejor adherencia se alcanza usando promotores de adherencia ácidos, que atacan la superficie del metal y proporciona un vínculo químico entre la superficie metálica y el barniz. El encogimiento adicional tiene que limitarse tanto como sea posible. El 2-(2-Etoxi etil acrilato) se utiliza en esta formulación por ser el monómero monofuncional acrilato de más baja viscosidad y más alta reactividad. El Trimetilolpropano etoxilado triacrilato se utiliza porque es el acrilato trifuncional de más baja viscosidad, y como es trifuncional se usa para mejorar la adherencia. El promotor de adherencia poliéster acrilatado reduce el encogimiento. La baja viscosidad del Epoxi acrilato alifático mejora la adherencia y la reactividad, sin aumentar la viscosidad.

6.3.10. Formulación base solvente para aluminio y acero.

SB400 (¹)	Oligómero Carboxil funcional multifuncional metacrilato, 70 % in metoxi propanol	43.6%
SR399 (¹)	Dipentaeritritol pentacrilate	29.2%
SR9051 (¹)	Promotor de adherencia triacrilato acidificado	4%
CN385 (¹)	Benzofenona	4%
Irgacure 184 (²)	Fotoiniciador	4%
MEK	Solvente	12.2%
Etil acetato	Solvente	3%

Condiciones de curado:

Evaporación del Solvente:	5 min. A 70 °C
UV:	8 m/min., 1 lamp, 120 W/cm
Viscosidad a 25 °C:	260 mPa.s
Espesor de película:	24 μ
Porcentaje de no volátiles:	71.7%
Resistencia al rayado con uña:	Buena

Este es un ejemplo de una formulación que contiene solvente, que puede ser aplicado por aerosol. La adherencia se obtiene combinando un promotor de adherencia acidificado con un oligómero funcionalizado carboxílico. El Dipentaeritritol pentacrilato es un oligoacrilato con la funcionalidad OH- libre, que también mejora la adherencia. Este producto es esencialmente usado para mejorar reactividad: es el acrilato disponible de curado más rápido. Adicionalmente mejora la resistencia al rayado.

6.4. Proveedores de materia prima.

Se investigaron las diferentes compañías productoras de materias primas para barnices UV, gracias a la ayuda de Química Vulcano S.A y sus contactos comerciales. Los proveedores que se estudiaron fueron:

- AGI.
- UCB Chemicals Corporation.
- SARTOMER.
- BYK CHEMIE.

La selección de estos proveedores entre muchos otros, se realizó teniendo en cuenta las relaciones comerciales de Química Vulcano con ellos y su alto prestigio en el mercado por la calidad y los precios.

6.5. Selección del proveedor de materia prima.

Esta selección se realiza teniendo en cuenta la localización geográfica, el tiempo de entrega, la reputación y los costos.

Tabla 6.1. Criterios de selección de proveedores.

Proveedor	Industrial Innovation	AGI	UCB	Sartomer	Byk Chemie
Localización geográfica	México	Taiwan	Bélgica	USA	Alemania
Tiempo de entrega	8 días	30 días	10 días	8 días	10 días
Tipo de transporte	Marítimo	Marítimo	Marítimo	Marítimo	Marítimo
Reputación	Excelente	Buena	Buena	Excelente	Excelente
Costo en puerto de origen	US\$4.7/Kg	US\$4.5/Kg	US\$4.2/Kg	US\$3.8/Kg	US\$25/Kg
Flete y seguro de transporte por 15 Toneladas	US\$0.1/Kg	US\$0.08/Kg	US\$0.08/Kg	US\$0.1/Kg	US\$0.08/Kg
Flete y seguro de transporte menos de 15 Toneladas	US\$0.2/Kg	US\$0.2/Kg	US\$0.2/Kg	US\$0.2/Kg	US\$0.2/Kg
Impuesto de entrada a Colombia (Nacionalización)	US\$0.71/Kg	US\$0.23/Kg	US\$0.21/Kg	US\$0.19/Kg	US\$1.25/Kg
Tiempo Nacionalización	8 días	8 días	8 días	8 días	8 días

Costo total para menos de 15 Toneladas	<i>US\$5.61/Kg</i>	<i>US\$4.93/Kg</i>	<i>US\$4.61/Kg</i>	<i>US\$4.19/Kg</i>	<i>US\$26.5/Kg</i>
Costo total para mas de 15 Toneladas	<i>US\$5.51/Kg</i>	<i>US\$4.81/Kg</i>	<i>US\$4.49/Kg</i>	<i>US\$4.09/Kg</i>	<i>US\$26.3/Kg</i>

Los costos de transporte marítimo fueron suministrados por Transborder, firma naviera, la cual presta sus servicios a Química Vulcano S.A.

Los impuestos de entrada al país (nacionalización) para materias primas tales como acrilatos y aditivos para tintas y barnices, pagan un impuesto del 5% sobre el costo en puerto de origen, mientras que para el barniz terminado (el caso de Industrial Innovation) el impuesto es del 15%. En la tabla 6.1. se muestran los costos del barniz de referencia (Arocoat 5132) y los de los proveedores de materias primas.

Byk Chemie es el proveedor de un aditivo siliconado necesario en los barnices para su nivelación a la hora de imprimir, por ello su alto costo.

Todas las variables evaluadas en la tabla 6.1, son favorables a Sartomer, por ello su selección.

6.6. Compra de materia prima.

Para la realización de las formulaciones, se seleccionaron las materias primas, de acuerdo a recomendaciones del proveedor (Sartomer) y al estudio de las formulaciones y experiencia de otros formuladores. El tiempo de entrega de las muestras fue de ocho días y se relacionaron los siguientes componentes:

- CN104B80 (Oligómero) 1Kg
- CN978 (Oligómero) 1Lb
- SR492 (Monómero) 1Lb
- SR238 (Monómero) 2Lb
- SR256 (Monómero) 2Lb
- CN372 (Aminosinergista) 1Lb
- Benzofenona (Fotoiniciador) 1Lb
- Sarcure 1122 (Fotoiniciador) 4oz
- Byk Chemie (Aditivo Siliconado) 0.1Kg

6.7. Alternativas de formulación.

De acuerdo a la necesidad de Química Vulcano en desarrollar un barniz de baja viscosidad (tipo flexográfico), baja irritación, buena reactividad, buen curado y un buen brillo, el proveedor ha recomendado utilizar nueve componentes con las características necesarias para lograr nuestro objetivo. De acuerdo a las propiedades de cada uno de ellos se trata de encontrar las formulaciones que harán posible desarrollar un barniz de muy buena calidad con un costo atractivo para el mercado.

Para el desarrollo de alternativas de formulaciones del barniz, hay que tener en cuenta las propiedades de cada uno de los componentes, el precio y la manera como interactúan al combinarse. Por ejemplo la viscosidad va a depender de cuanto oligómero pongamos en la formulación; si aumentamos el porcentaje de oligómero, aumentará la viscosidad (*Ver anexo A.4*).

Con base en los anteriores criterios (y a las recomendaciones del proveedor) se procedió a calcular varias formulaciones, para hacer un análisis y seleccionar las más indicadas de acuerdo al conocimiento de cada uno de los componentes:

Tabla 6.2. Posibles formulaciones de barniz UV.

<i>Componentes</i>	<i>Mezclas</i>									
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
<i>CN104B80</i>	60	50	45	45	40	50	40	42.75	35	45
<i>CN978</i>	5	8	10	12	8	10	15	9.8	10	8
<i>SR492</i>	5	9	8	10	12	8.5	10	9	15	10
<i>SR238</i>	10.5	12	12.5	10	9.5	10	12.5	12.35	15.5	12.5
<i>SR256</i>	5	8.5	10	7.5	16	7	8	11.6	10	10
<i>CN372</i>	8	6	8	5	8	8	8	8	8	8
<i>Benzofenona</i>	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<i>Sarcure 1122</i>	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<i>Byk 333</i>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Nota: Las formulas que aparecen en la tabla 6.2. están expresadas en porcentajes en peso. Todas las formulaciones mostradas en la tabla 6.2 son recetas que cumplen con las recomendaciones del proveedor de acuerdo a los efectos que se quiere lograr con cada uno de ellos.

Como se observa en la tabla 6.2, se calcularon diez formulaciones que se evaluaron de acuerdo a las propiedades de cada componente. Una recomendación muy importante es no incrementar el porcentaje del CN104B80 en más del 60% ya que este oligomero es muy rígido y el barniz puede presentar problemas de flexibilidad.

En el análisis de la mezcla número uno, se tiene un porcentaje del 60% del CN104B80 el cual es un oligómero rígido, pero que es ayudado por el CN 978, el cual es un oligómero de muy buena flexibilidad. A pesar de esto hay una desproporción muy grande, en donde el barniz preparado con esta formulación, es un barniz muy viscoso con respecto a lo requerido, además de presentar problemas de flexibilidad y curado por la cantidad disminuida de oligómeros en la formulación.

En el análisis de la mezcla número dos, sigue existiendo un porcentaje un poco alto de oligómero CN104B80, aunque el porcentaje de monómeros es bueno, hay una disminución del aminosinergista CN372 el cual es un componente muy importante para el curado del barniz, y se recomienda que esté entre un 8%-10%. Las posibles fallas de esta formulación es que seguramente se obtendrá un barniz con una viscosidad media, y con posibles fallas en el curado.

En un análisis general de todas las mezclas se puede decir que las formulaciones que posiblemente den un resultado positivo, son aquellas que contengan un porcentaje de oligómeros entre un 45% a un 55%, dadas las condiciones de viscosidad y rigidez de estos. Al mismo tiempo que los porcentajes recomendados para los fotoiniciadores están entre un 4% a un 6%. Y para los diluyentes reactivos o monómeros se recomienda que se encuentren en la formulación en un 30% a un 40%.

Con base a estos criterios generales, las formulaciones escogidas para preparar en forma experimental el barniz, fueron las mezclas número 3, 5, 8 y 10.

6.8. Preparar el barniz UV con las materias primas y formulaciones seleccionadas.

Para preparar el barniz con las formulaciones seleccionadas se deben tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

- Los fotoiniciadores Sarcure 1122 y benzofenona deben ser mezclados aparte, calentándolos hasta una temperatura de 70°C, en donde la mezcla se vuelve homogénea, éstos se deben agregar al final.
- Mezclar los componentes de menor viscosidad primero (monómeros) y luego los de mayor viscosidad (oligómeros).
- Las preparaciones de cada fórmula se hacen para obtener una muestra de 100 gramos.
- La mezcla de todos los componentes debe ser intensa y suficiente para alcanzar una buena homogenización, dado que las fases de los reactivos involucrados son diferentes.

Tabla 6.3. Formulaciones seleccionadas para preparar el barniz UV

<i>Componentes</i>	<i>Mezclas</i>			
	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>8</i>	<i>10</i>
<i>CN104B80</i>	45	40	42.75	45
<i>CN978</i>	10	8	9.8	8
<i>SR492</i>	8	12	9	10
<i>SR238</i>	12.5	9.5	12.35	12.5
<i>SR256</i>	10	16	11.6	10
<i>CN372</i>	8	8	8	8
<i>Benzofenona</i>	4	4	4	4
<i>Sarcure 1122</i>	1.5	1.5	1.5	1.5
<i>Byk 333</i>	1	1	1	1

Tabla 6.4. Propiedades físicas de cada formulación.

<i>Mezclas</i>	<i>Densidad</i>	<i>Viscosidad (cp)</i>
<i>3</i>	1.19	522
<i>5</i>	1.02	451
<i>8</i>	1.08	476
<i>10</i>	1.17	489

7. SELECCIÓN DE LA FORMULA QUE CUMPLE LA RELACIÓN COSTO CALIDAD MAS ADECUADA AL MERCADO COLOMBIANO.

7.1. Selección de las formulaciones que superaron los controles de calidad.

A continuación se presentan los controles de calidad realizados a las formulaciones de barniz seleccionadas.

Tabla 7.1. Prueba de calidad sobre polipropileno para la fórmula tres.

Velocidad m/min		3.4	6.83	11.5	16.3	20.7	26
Prueba							
4 μm	Brillo	93	92	96	98	93	94
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	1.9	3.72	7.19	7.51	8.51	9.26
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	92	96	93	92	93	93
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	3.7	3.48	6.09	9.39	10.46	10.64
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
12 μm	Brillo	90	90	96	98	94	94
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	3.47	4.16	5.24	7.55	7.83	9.7
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada
 X = Prueba de calidad no superada

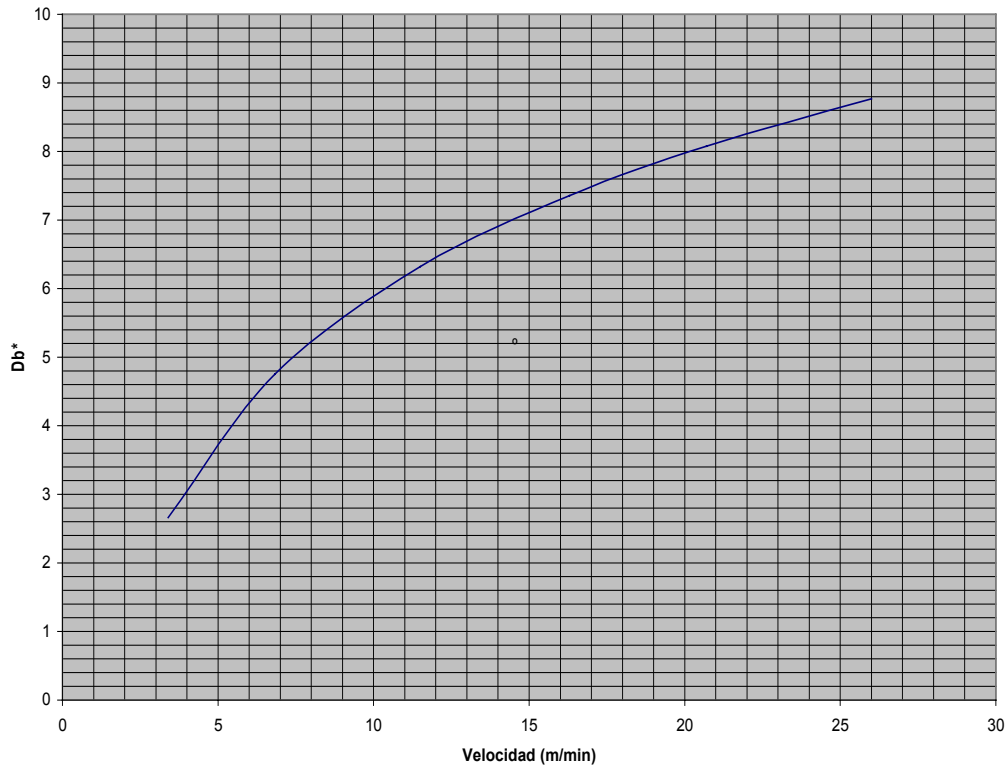


Gráfico 7.1. Curva de amarillamiento del barniz #3 sobre polipropileno a 12µm.

Tabla 7.2. Prueba de calidad sobre polietileno para la fórmula tres.

Velocidad m/min		3.4	6.83	11.5	16.3	20.7	26
4 µm	Prueba						
	Brillo	88	84	79	82	77	83
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	3.2	4.62	8.4	10.28	10.88	11.64

	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	85	83	75	80	82	87
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	3.67	4.11	7.71	9.26	11.58	13.58
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
12 μm	Brillo	82	80	79	80	78	83
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	3.41	4.89	7.01	10.1	11.58	12.13
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

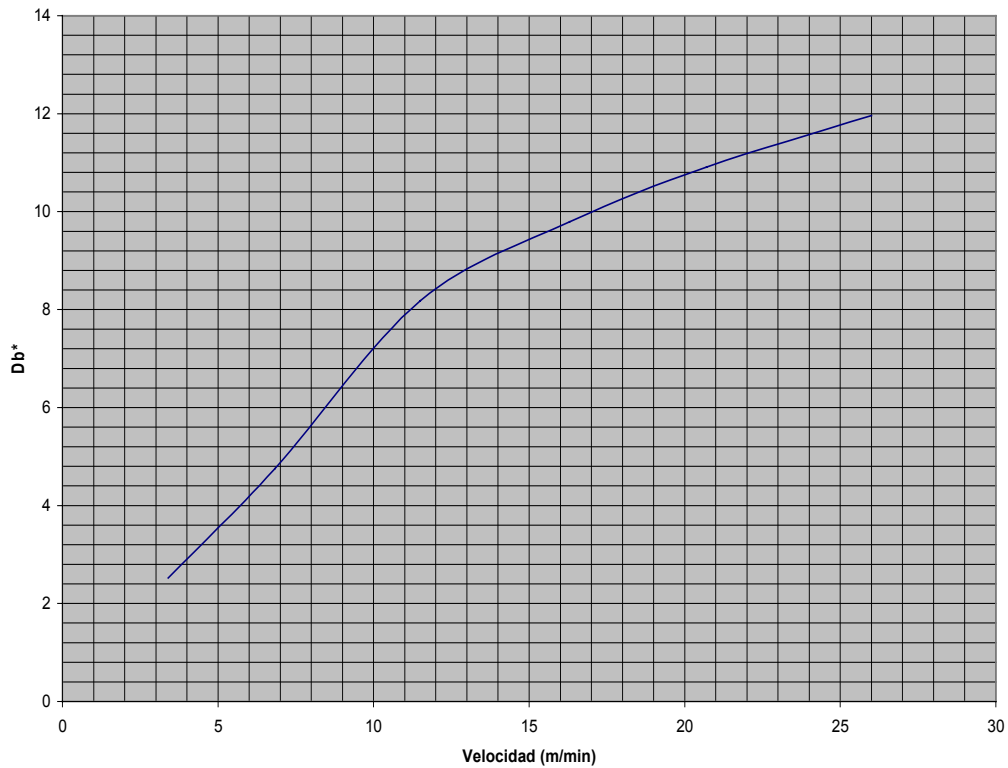


Gráfico 7.2. Curva de amarillamiento del barniz #3 sobre polietileno a 12µm

Tabla 7.3. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min para la fórmula tres.

Substrato Prueba		Poliestireno	Papel 90 g/m ²	Cartulina 240 g/m ²
		4 µm	Brillo	78
Adhesión	O		O	O
Scratch	O		O	O
Fricción	O		O	O
KMnO₄	9.65		30.56	32.32
Choq Térm	O		O	O
8	Brillo	78	66	38
	Adhesión	O	O	O

	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	15.72	9.17	14.06
	Choq Térm	O	O	O
12 μm	Brillo	80	77	54
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	11.95	8.86	11.41
	Choq Térm	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Tabla 7.4. Prueba de calidad sobre polipropileno para la fórmula cinco.

Velocidad m/min		3.4	6.83	11.5	16.3	20.7	26
Prueba							
4 μm	Brillo	95	93	96	92	90	90
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	2.36	3.71	7.35	7.95	9.72	13.06
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	93	92	97	93	96	96
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	3.91	4.32	6.62	10.54	12.29	13.27
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O

12 μm	Brillo	94	94	94	93	96	94
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	4.72	6.43	7.15	10.18	10.43	13.1
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Tabla 7.5. Prueba de calidad sobre polietileno para la fórmula cinco.

Velocidad m/min		3.4	6.83	11.5	16.3	20.7	26
Prueba							
4 μm	Brillo	82	89	85	79	85	80
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	3.49	5.95	9.5	13.31	14.85	15.18
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	89	82	85	84	85	82
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO₄	3.12	7.55	9.21	12.31	15.38	19.37
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
1	Brillo	83	93	85	85	84	80
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O

Fricción	O	O	O	O	O	O
KMnO₄	4.27	8.68	9.96	12.38	13.68	15.86
Choq Térm	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Tabla 7.6. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min para la fórmula cinco.

Substrato		Poliestireno	Papel 90 g/m²	Cartulina 240 g/m²
		Prueba		
4 μm	Brillo	79	46	18
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	14.14	31.44	31.29
	Choq Térm	O	O	O
8 μm	Brillo	82	62	27
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	18.25	16.35	18.41
	Choq Térm	O	O	O
12 μm	Brillo	88	67	48
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	11.7	7.95	12.49
	Choq Térm	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Tabla 7.7. Prueba de calidad sobre polipropileno para la fórmula ocho.

Velocidad m/min		3.4	6.83	11.5	16.3	20.7	26
Prueba							
4 μm	Brillo	90	88	92	85	78	91
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	2.26	2.91	6.98	9.18	9.67	11.98
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	92	99	96	94	88	90
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	3.43	3.59	5.49	8.37	11.09	12.75
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
12 μm	Brillo	88	94	97	93	93	95
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	3.2	3.57	6.34	8.21	13.15	13.65
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Tabla 7.8. Prueba de calidad sobre polietileno para la fórmula ocho.

Velocidad m/min		3.4	6.83	11.5	16.3	20.7	26
Prueba							
4 μm	Brillo	76	70	75	75	78	75
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	1.41	4.18	7.31	9.86	11.34	14.67
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	67	87	88	70	84	85
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	3.45	457	6.65	10.78	14.24	17.86
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
12 μm	Brillo	77	92	84	92	89	84
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	3.78	6.06	8.7	11.85	14.43	15.73
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Tabla 7.9. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min para la fórmula ocho.

Substrato		Poliestireno	Papel 90 g/m ²	Cartulina 240 g/m ²
Prueba				
4 μm	Brillo	84	38	20
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	12.16	34.37	28.2
	Choq Térm	O	O	O
8 μm	Brillo	85	57	40
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	17.38	16.76	15.18
	Choq Térm	O	O	O
12 μm	Brillo	89	66	62
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	14.23	12.75	15.4
	Choq Térm	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Tabla 7.10. Prueba de calidad sobre polipropileno para la fórmula diez.

Velocidad m/min		3.4	6.83	11.5	16.3	20.7	26
Prueba							
4 μm	Brillo	72	68	94	96	93	83
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	1.38	2.52	4.87	8.09	9.53	9.93
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	85	90	96	96	93	97
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	2.33	2.89	3.88	7.61	8.96	9.52
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
12 μm	Brillo	93	94	97	97	84	97
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	2.5	2.69	4.75	11.79	11.85	11.93
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Tabla 7.11. Prueba de calidad sobre polietileno para la fórmula diez.

Velocidad m/min		3.4	6.83	11.5	16.3	20.7	26
Prueba							
4 μm	Brillo	79	83	78	83	84	61
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	2.05	6.98	8.6	9.31	10.61	12.43
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
8 μm	Brillo	80	83	92	87	83	69
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	2.18	5.74	7.55	8.88	11.29	12.94
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O
12 μm	Brillo	88	90	89	88	77	78
	Adhesión	O	O	O	O	O	O
	Scratch	O	O	O	O	O	O
	Fricción	O	O	O	O	O	O
	KMnO ₄	2.94	6.25	7.66	8.41	13.53	14.11
	Choq Térm	O	O	O	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Tabla 7.12. Pruebas de calidad sobre poliestireno, papel y cartulina a 26m/min para la fórmula diez.

Substrato		Poliestireno	Papel 90 g/m ²	Cartulina 240 g/m ²
Prueba				
4 μm	Brillo	85	42	25
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	8.95	22.09	29.75
	Choq Térm	O	O	O
8 μm	Brillo	87	62	32
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	11.31	15.5	16.99
	Choq Térm	O	O	O
12 μm	Brillo	85	72	50
	Adhesión	O	O	O
	Scratch	O	O	O
	Fricción	O	O	O
	KMnO₄	10.31	9.34	10.1
	Choq Térm	O	O	O

O = Prueba de calidad superada

X = Prueba de calidad no superada

Como se describió al inicio de éste trabajo, el barniz Arocoat 5132 de Industrial Inovation, se tomó como punto de referencia en cuanto a la calidad. Como se puede ver, las cuatro formulaciones escogidas para realizar los ensayos, superaron satisfactoriamente las pruebas de calidad, incluso superando en algunos aspectos el barniz que se tomó como referencia. Si se observan los datos de amarillamiento de las cuatro formulaciones preparadas, son inferiores a los datos arrojados por el barniz Arocoat 5132.

El brillo logrado por los barnices formulados, alcanzaron valores semejantes a los obtenidos por el 5132, incluso en algunos casos superándolo. Ahora se define cual de las cuatro formulaciones es la mejor de acuerdo al costo, debido a que todas la formulaciones son de buena calidad.

7.2. Establecer la formulación que hace posible la mejor relación costo – calidad.

Para poder conocer la formulación que cumple una buena relación costo – calidad, se debe estudiar primero a los costos de las materias primas involucradas en la preparación del barniz. Los costos de los componentes del barniz desarrollado se presentan a continuación:

Tabla 7.13 Costos de las materias primas Sartomer

<i>Componentes</i>	<i>Costo \$U.S/Kg</i>
<i>CN104B80</i>	<i>2.13</i>
<i>CN978</i>	<i>4.09</i>
<i>SR492</i>	<i>4.33</i>
<i>SR238</i>	<i>3.01</i>
<i>SR256</i>	<i>5.15</i>
<i>CN372</i>	<i>3.94</i>
<i>Benzofenona</i>	<i>6.27</i>
<i>Sarcure 1122</i>	<i>25.54</i>
<i>Byk 333</i>	<i>25</i>

De acuerdo a esto, el costo de cada barniz es el siguiente:

Tabla 7.14 Costos de materias primas Sartomer

<i>Componentes</i>	<i>Costo Mezclas \$U.S</i>			
	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>8</i>	<i>10</i>
<i>CN104B80</i>	0.9585	0.852	0.9106	0.9585
<i>CN978</i>	0.409	0.3272	0.4008	0.3272
<i>SR492</i>	0.3464	0.5196	0.3897	0.433
<i>SR238</i>	0.3763	0.2859	0.3717	0.3763
<i>SR256</i>	0.515	0.824	0.5974	0.515
<i>CN372</i>	0.3152	0.3152	0.3152	0.3152
<i>Benzofenona</i>	0.2508	0.2508	0.2508	0.2508
<i>Sarcure 1122</i>	0.3831	0.3831	0.3831	0.3831
<i>Byk 333</i>	0.25	0.25	0.25	0.25
<i>Total</i>	<i>3.8</i>	<i>4.01</i>	<i>3.87</i>	<i>3.81</i>

Como se observa, la formula numero tres ofrece un mejor costo con respecto a las demás formulaciones. Aunque la formula diez solo difiere por 0.01 \$U.S , es mejor la formulación numero tres, ya que esta contiene un poco mas de CN978 que es el oligómero que le da la propiedad de flexibilidad al barniz.

Inspeccionando detenidamente las cuatro formulaciones, se puede afirmar que los cuatro barnices obtenidos son buenos, y son semejantes en sus propiedades fisicoquímicas, por ende la formulación que cumple la mejor relación costo calidad es la numero tres.

8. ANALISIS DE RESULTADOS

- Cuando la velocidad de la banda aumenta, el curado disminuye debido a que también disminuye el tiempo de exposición de radiación UV.
- El brillo de un barniz depende del espesor de película aplicado, y del sustrato donde se aplique.
- El curado de un barniz, es independiente del sustrato donde se aplique; ya que el barniz puede tener un buen curado, pero puede no ser compatible con el sustrato por fenómenos físicos (tensión superficial).
- Al comparar las características del barniz formulado frente al barniz de referencia, se nota en la medida del amarillamiento que el barniz desarrollado con las materias primas de Sartomer es de mejor calidad, ya que la diferencia en el grado de curado es de un 30% aproximadamente.
- La razón por la cual la formulación número tres fue la mejor, se debe al balance que hay en la proporción de cada uno de los componentes mezclados gracias a unos parámetros recomendados por el proveedor que hizo un poco más fácil la ejecución de éste.
- El barniz Arocoat 5132 obtuvo un valor máximo de amarillamiento de 25 para los tres espesores de película sobre polietileno y polipropileno, mientras que para el barniz formulado se obtuvieron valores de amarillamiento entre 10 y 15 sobre los mismos sustratos. Por ello el curado del barniz formulado fue superior al barniz de referencia.
- El brillo de los barnices sobre polipropileno fueron siempre superiores que sobre polietileno, debido a que la superficie del polipropileno es de mayor brillo. Por otro lado el brillo sobre papel y cartulina fue muy inferior debido a la alta porosidad de estos sustratos.

- El amarillamiento sobre papel y cartulina fue siempre superior que sobre las poliolefinas debido a que el permanganato oxido el substrato por la alta porosidad que no permitió al barniz desarrollar una película uniforme que sellara dichos poros.
- El brillo sobre la lámina de aluminio fue siempre máximo debido a que ésta actúa como un espejo y reflecta idealmente toda la luz.
- El amarillamiento debido al permanganato no se pudo detectar sobre la lámina de aluminio debido a que el espectrodensitómetro no es apto para leer sobre substratos metalizados, pues su diseño es 0°/45°. Para obtener un valor correcto es necesario utilizar un espectrodensitómetro de geometría esférica.

9. CONCLUSIONES

- La velocidad óptima de curado de un barniz depende de la calidad del barniz y del espesor de película que se esté trabajando. Ya que si el espesor de película es “grande” necesitará absorber mas radiación ultravioleta.
- El brillo es una propiedad del barniz que depende del espesor de película aplicado al sustrato y del tipo de sustrato que se está trabajando.
- El amarillamiento de un barniz medido con la prueba de permanganato nos indica que el barniz no ha curado completamente, pero esto no quiere decir que el grado de curado obtenido este dentro del rango donde este puede cumplir todas las pruebas de calidad, ya que en el proceso de curado por UV solo se alcanza un curado en un rango del 90% hasta del 98%. El amarillamiento es una tendencia general de todos los barnices debido a la naturaleza de sus componentes que tienden a oxidarse y degradarse con la luz.
- El barniz formulado que cumple con la mejor relación costo – calidad, es de buenas características para el empleo en los distintos mercados de impresión, ya que es un 20% más económico que el Arocoat 5132 y que otros barnices del mercado.
- Las cuatro mezclas seleccionadas son de buena calidad para la utilización en el mercado, pero se selecciona la número tres como la formulación ideal debido a un criterio económico.
- En las formulaciones desarrolladas no se modifican los fotoiniciadores ni el aditivo, debido al alto costo de éstos.

- El Oligómero se mantiene en un porcentaje alto respecto al monómero, debido a que éste es el que proporciona las características fundamentales al barniz. La adición de monómero es necesaria para regular la viscosidad del barniz.
- Las características fisicoquímicas de los oligómeros nunca son revelados por los productores, debido a que en éste componente se encuentran las características finales del producto.
- La mejor dosificación de UV es aquella donde el barniz a su velocidad límite de curado, supere los controles de calidad.
- El amarillamiento es una tendencia general de todos los barnices debido a la naturaleza de sus componentes que tienden a oxidarse y degradarse con la luz.
- El costo de los aditivos es cinco veces mas alto que el de los monómeros y oligómeros.
- Las poliolefinas son substratos de difícil adherencia, debido a su baja tensión superficial.
- El brillo sobre substratos no porosos (poliolefinas) fue excelente.
- Los objetivos del trabajo realizado fueron cumplidos a cabalidad.

10. SUGERENCIAS

- Se deben buscar condiciones más críticas para realizar los ensayos de velocidad de curado del barniz ya que el equipo con que se cuenta es de bajas características. Se debe buscar un equipo más veloz para encontrar condiciones límite de curado.
- Trabajar con otros proveedores, para tener una dimensión real de todas las materias primas utilizadas en la elaboración de barnices, y escoger entre muchos cual es el mejor, sin tener que recurrir a contratos de exclusividad con las empresas productoras.
- Lograr hacer más ensayos de impresión con un rango más alto de substratos.
- Utilizar sólo un tipo de fotoiniciador, para con ello poder conocer el alcance en el curado superficial y en el curado interno.
- Variar en un rango más amplio el oligómero y el monómero y determinar como se afectan las pruebas de calidad. Entre mas oligómero se añade, más rigidez se aplica al barniz.

11. BIBLIOGRAFÍA

1. GREENSLADE, R.J. Coates Lorilleux Internacional. Recubrimientos Flexo UV: Una tecnología en desarrollo. Revista Flexo en español. 1993.
2. ANDRADE, Milton. Estudio de mercadeo para Química Vulcano S.A.
3. LAWSON, Kenneth. Study prepared for RadTech “Status of UV curing in North America”, USA, 2002.
4. WAGNER, Rainer. Revista Conversión. Sexta edición, 2002.
5. COHEN, Gary. Executive Director, International Market Overview Session – RadTech International May 2002.
6. LEE, San. Características básicas de los Barnices base UV. Sicpa. 1993.
7. WALD, Jack. La rentabilidad de la Flexografía UV en banda angosta y en banda ancha. Revista Flexo en Español. Enero 1997.
8. AUSTIN, George T. Manual de procesos Químicos en la industria. Primera Edición en español. McGraw Hill. 1983.
9. Introducción a los barnices de Artes Gráficas, los materiales y sus características. GAFT – Graphic Arts Technical Foundation. RCC report. Julio 1994.
10. High – Volume security Printer Masters UV curing. Revista UV Printing. Junio 2002.
11. Features and Component of Varnish UV. AGI Corporation. 2000.

12. Ultraviolet and electron beam cured coatings, inks and adhesives. Prepared by EPA.
13. Guía para entender la comunicación del color. X-Rite Incorporated. 2002.
14. www.uvprocess.com, Página electrónica de un proveedor de equipos para aplicaciones UV.
15. www.epa.gov, Página electrónica de la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos.
16. www.aninks.com, Página electrónica del proveedor de tintas y barnices de Química Vulcano S.A.
17. www.gain.net, Página electrónica de la fundación técnica de Artes Gráficas.
18. www.sartomer.com, Página electrónica del proveedor de materias primas UV utilizado en las formulaciones.

12. ANEXOS

<u>A.1.</u> <u>Pruebas de calidad</u>	89
<u>A.2.</u> <u>Teoría del color</u>	103
<u>A.3.</u> <u>Equipos</u>	110
<u>A.4.</u> <u>Fichas técnicas</u>	114

ANEXO 1

PRUEBAS DE CALIDAD

A.1.1. PRUEBA DE ADHERENCIA

1. Objetivo.

Determinar la adherencia del barniz al sustrato.

2. Definiciones.

2.1. Adherencia: Unión de dos partes.

2.2. Sustrato: Material sobre el cual se imprime.

2.3. Intersección: Punto o línea donde se cortan líneas, planos o sólidos

3. Condiciones generales.

3.1. Se emplea la cinta estandarizada para la prueba:

- Poliolefinas: Scotch 3M referencia 602 de ½ in.
- Papel: Scotch 3M referencia 602 de ½ in.
- Lámina de aluminio: Tessa 1 in.

3.2. La cinta se debe colocar sobre el área impresa, sin tocar los bordes o corte del troquel.

3.3. La presión empleada para la realización de la prueba debe ser siempre constante (rodillo de 1Kg).

4. Equipos y materiales.

4.1. Cinta adhesiva de acuerdo al tipo de sustrato.

4.2. Cuchilla o bisturí.

4.3. Rodillo de caucho de 1 Kg.

5. Descripción.

5.1. Tomar una muestra representativa de la impresión a evaluar.

5.2. Pegar sobre la muestra un pedazo de cinta adhesiva (de acuerdo al sustrato) dejando un extremo libre.

5.3. Aplicar presión uniforme sobre el área cubierta por la cinta adhesiva empleando un rodillo de caucho de 1Kg.

5.4. Tomar la cinta por el extremo libre y retirar con un movimiento rápido formando un ángulo de 90. °

6. Resultados.

La adhesión del barniz al sustrato se evalúa apreciando la cantidad de barniz desprendido de la muestra y tasando la tinta arrancada de 0% a 100%.

- Calificar Excelente (E) al no desprendimiento.
- Calificar Bueno (B) a los desprendimientos menores del 5%.
- Calificar Malo (M) a los desprendimientos mayores del 5%.

A.1.2. PRUEBA DE SCRATCH

1. Objetivo.

Determinar la resistencia del barniz al rayado o desprendimiento al ser sometido al frote con la uña.

2. Definición.

Scratch: Rasguño.

3. Condiciones generales.

3.1. Los substratos deben colocarse sobre superficies planas, libres de rugosidades.

3.2. Se debe comprobar que la uña este libre de filos o puntas.

3.3. La uña se debe pasar de frente por la zona impresa a evaluar y no de lado.

4. Equipos y materiales.

No se requieren

5. Descripción.

5.1. Colocar la muestra sobre una superficie lisa

5.2. Rasguñar con la uña, la superficie impresa por 10 ciclos.

5.3. Registrar el porcentaje de tinta desprendida con base en el área total impresa.

6. Resultados.

Examinar la superficie rasguñada en busca de barniz corrido o desprendido. Registrar el porcentaje de tinta desprendida con base en el área total impresa

- Calificar Excelente (B) al no desprendimiento.
- Calificar Malo (M) al desprendimiento.

A.1.3. PRUEBA DE FRICCIÓN

1. Objetivo.

Determinar la resistencia del barniz al roce de una superficie impresa contra otra igualmente impresa.

2. Definiciones.

2.1. Fricción: Resistencia o roce en un mecanismo.

2.2. Rugosidades: Asperezas en la superficie.

2.3. Grumo: Material apiñado.

3. Condición General.

La superficie debe estar libre de grumos, rugosidades o cualquier material extraño o de la misma naturaleza que pueda rayar la superficie.

4. Equipos y materiales.

No se requieren.

5. Descripción.

5.1. Cortar el sustrato impreso en dos pedazos y verificar que la superficie esté totalmente limpia (libre de grumos o rugosidades).

5.2. Deslizar entre sí con fuerza moderada las dos superficies con las áreas impresas en veinte tiempos de lado a lado.

5.3. Verificar que el roce de la superficie impresa no presente rayas ni peladuras.

6. Resultados.

Calificar los resultados como porcentaje de barniz desprendido o rayado en la escala de 0% a 5%, tomando como referencia el área total impresa.

- Calificar Bueno (B) a los desprendimientos o ralladuras menores del 5%.
- Calificar Malo (M) a los desprendimientos o ralladuras mayores del 5%.

A.1.4. PRUEBA DE PERMANGANATO

1. Objetivo.

Determinar el grado de curado del barniz, mediante la oxidación de los enlaces sin reaccionar.

2. Definiciones.

2.1. Curado: Proceso en el cual se pasa de una fase líquida a una sólida por una reacción química.

2.2. Amarillamiento: Tendencia de los barnices a tornarse de color amarillo por la naturaleza de los componentes o por una fuerte oxidación.

3. Condiciones Generales.

3.1. El reactivo utilizado en la preparación de la solución de KmnO_4 debe ser analítico.

3.2. La solución de KmnO_4 debe ser almacenado en un recipiente oscuro para evitar que la luz lo degrade.

3.3. Utilizar toallas absorbentes para la remoción de la solución de KMnO_4 aplicado sobre el barniz.

3.4. Realizar la prueba de permanganato inmediatamente la muestra impresa es curada.

3.5. Medir el amarillamiento después de lo anterior.

4. Equipos y materiales.

4.1. Beaker de 100mL.

4.2. Pipeta graduada de 10mL.

4.3. Agitador de vidrio.

4.4. Toallas absorbentes.

4.5. Espectrodensitómetro X-Rite 939.

5. Descripción.

- 5.1. Preparar una solución de KMnO_4 al 1%.
- 5.2. Se toma 1mL de la solución y se deja caer una gota sobre las películas de 4 μm , 8 μm y 12 μm de barniz impreso. La gota debe durar un minuto sobre el barniz.
- 5.3. Cuando se complete el minuto, se retira el KMnO_4 , con una toalla absorbente.
- 5.4. En el área donde la gota de KMnO_4 oxidó el barniz, se efectúa la lectura de color con el espectrodensitómetro X-Rite 939. (*Ver anexo A.2*).

6. Resultados.

- 6.1. Los resultados se expresan en diferencia de color, tomando solo el valor de b^* , que es la coordenada de amarillo – azul.
- 6.2. El valor Db^* es la diferencia de color en la coordenada amarillo – azul, entre la lectura de color del barniz luego de la oxidación del permanganato menos la lectura de color del barniz sin oxidar. Entre más alto sea el valor de Db^* , más enlaces hay sin reaccionar. (*Ver anexo A.2*).

A.1.5. PRUEBA AL CHOQUE TÉRMICO

1. Objetivo.

Evaluar la resistencia del barniz aplicado, a soportar los cambios bruscos de temperatura.

2. Definición.

Choque térmico: Variación brusca de la temperatura.

3. Condiciones Generales.

3.1. Las muestras a evaluar deben permanecer en reposo 5 minutos (después de secados) antes de ser sometidos a la prueba.

3.2. Los tiempos y las temperaturas de los baños (agua fría y Caliente) deben ser perfectamente controlados.

- Temperatura agua caliente: 90 °C, Tiempo inmersión en agua caliente: 5 minutos.
- Temperatura agua fría: 0 a 10° C, Tiempo inmersión en agua fría: 5 minutos.

4. Equipos y materiales.

4.1. Termómetro.

4.2. Cronometro.

4.3. Agua Caliente (90°C).

4.4. Hielo en cubos.

4.5. Recipiente metálico.

4.6. Recipiente de plástico.

5. Descripción.

- 5.1. Colocar el sustrato impreso dentro del recipiente con agua caliente y esperar 5 minutos.
- 5.2. Cumplido este tiempo pasar la muestra al recipiente de agua fría y esperar 5 minutos.
- 5.3. Tomar el sustrato impreso y frotar en las zonas impresas con una mota de algodón.
- 5.4. Verificar si hay desgaste o remoción de la impresión.

6. Resultados.

Reportar el resultado como porcentaje de tinta desprendida, tomando como estándar el área total impresa. No debe presentarse desprendimiento de la impresión (0%).

A.1.6. DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL

1. Objetivo.

Determinar el grado de tratamiento superficial de películas en contacto con soluciones de diferentes concentraciones de Formamida y Cellosolve en presencia de aire.

2. Definición.

2.1. Tensión superficial: Los líquidos en la frontera de dos fases (líquido – vapor o líquido – sólido) poseen propiedades que son diferentes a aquellas contenidas dentro de la masa del líquido mismo. Esta diferencia resulta de un desbalance entre las fuerzas de atracción de la capa superficial de las moléculas y las moléculas contenidas dentro del líquido (tensión superficial).

2.2. Tratamiento de corona: Es el método usado para alterar la tensión superficial crítica de una película ionizando las moléculas de aire en la vecindad de la película. Las moléculas ionizadas en forma de ozono y/o óxidos nitrosos oxidan la superficie de la película aumentando la tensión superficial crítica de la película.

2.3. Dinás: Unidad de medida de la tensión superficial.

3. Condiciones Generales.

3.1. Los reactivos empleados en la preparación de las soluciones deben ser analíticos.

3.2. Los envases empleados en el empaque de la solución deben ser oscuros para evitar el paso de luz.

3.3. Los envases deben permanecer herméticamente cerrados mientras no se empleen.

3.4. Nunca impregne el algodón con dos soluciones de diferente grado.

3.5. No emplear soluciones cuyo período de vida sea superior a un mes.

3.6. Al preparar las soluciones tener en cuenta los cuidados mínimos de manejo de solventes (inflamabilidad, volatilidad, toxicidad, afección en ojos y piel etc.).

4. Equipos y materiales.

- 4.1. Beaker 100mL.
- 4.2. Pipetas aforadas 50 mL.
- 4.3. Agitador de vidrio.
- 4.4. Peras para pipeta.
- 4.5. Formamida.
- 4.6. Cellosolve (Etilenglicol monoetil éter).
- 4.7. Metil Violeta o Azul de Metileno.

5. Descripción.

- 5.1. Preparación de las soluciones, teniendo en cuenta las concentraciones de la siguiente tabla:

FORMAMIDA (% Volumen)	CELLOSOLVE (% Volumen)	TENSION SUPERFICIAL (Dinas)
0	100	30
2.5	97.5	31
10.5	89.5	32
19.0	81.0	33
26.5	73.5	34
35.0	65.0	35
42.5	57.5	36
48.5	51.5	37
54.0	46.0	38
59.0	41.0	39
63.5	36.5	40
67.5	32.5	41

71.5	28.5	42
74.7	25.3	43
78.0	22.0	44
80.3	19.7	45
83.0	17.0	46
87.0	13.0	48
90.7	9.3	50

5.2. Adicionar 0,02 g de Metil Violeta o Azul de Metileno.

5.3. Determinación de la tensión superficial.

- 5.3.1. Colocar la superficie a examinar sobre una superficie horizontal con la cara tratada hacia arriba.
- 5.3.2. Humedecer el algodón con una de las soluciones. Usar solamente la mínima cantidad de la solución ya que el exceso de reactivo puede afectar el punto final de la prueba.
- 5.3.3. Esparcir el líquido ligeramente sobre un área de aproximadamente 6.5 cm² del material a examinar.
- 5.3.4. Observar el tiempo que el líquido forma una película continua sobre el sustrato.
- 5.3.5. Si la solución aplicada sobre la película se mantiene compacta durante más de 2 segundos, utilizar la mezcla siguiente más alta de tensión superficial, utilizando un nuevo algodón y hacer la aplicación sobre una nueva superficie del material. Si al hacer la aplicación de la mezcla esta se reticula antes de dos segundos, utilizar en próxima de tensión superficial mas baja.
- 5.3.6. Repetir los pasos anteriores hasta que sea posible seleccionar una mezcla que llegue a humectar la superficie del sustrato por espacio de dos segundos sin que sufra reticulación en este tiempo.
- 5.3.7. Repetir el paso 6 en diferentes áreas del sustrato.

6. Resultados.

Expresar los resultados en Dinis. El tratamiento óptimo en impresión de películas y envases plásticos debe ser mayor o igual a 38 Dinis.

ANEXO 2

TEORÍA DEL COLOR

1. Atributos del color.

Cada color tiene su propia apariencia basada en tres elementos; matiz, valor y croma. Al describir un color usando estos tres atributos se identifica con precisión un color específico y se distingue de cualquier otro.

1.1. Matiz.

Sencillamente el matiz es como se percibe el color de un objeto: rojo, anaranjado, verde, azul, etc. El anillo de color de la figura A.2.1, muestra la continuidad del color de un matiz al siguiente. Así como se muestra en el anillo, al mezclar pinturas de azul y verde se obtiene un verde azul. Al mezclar amarillo con verde se obtiene un verde amarillo.

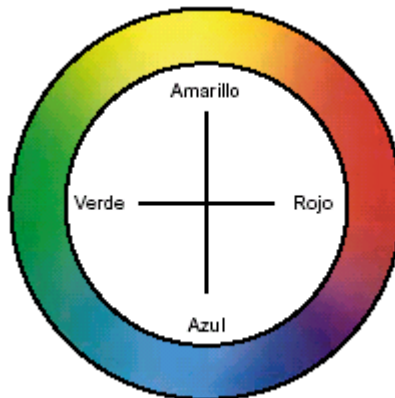


Figura A.2.1. Matiz

1.2. Croma.

El croma describe lo llamativo o lo apagado de un color; en otras palabras, qué tan cerca está el color ya sea al gris o al matiz puro. Por ejemplo, al comparar un tomate con un rábano, el rojo del tomate es mucho más llamativo mientras que el rábano parece más apagado. La figura A.2.2 muestra cómo cambia el croma conforme nos movemos del centro hacia la periferia. Los colores en el centro son grises (apagados o sucios) y conforme avanzamos hacia la periferia se vuelven más saturados (vivos o limpios). El croma también se conoce como saturación.

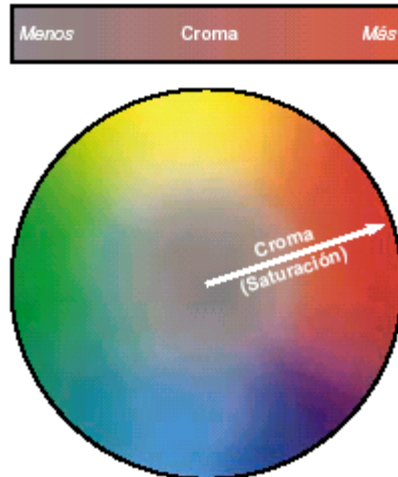


Figura A.2.2. Cromaticidad

1.3. Luminosidad.

Se llama valor a la intensidad lumínica; es decir, su grado de claridad. Los colores pueden ser clasificados como tenues u oscuros al comparar sus valores. Por ejemplo, cuando se colocan lado a lado un tomate y un rábano el rojo del tomate parece ser mucho más tenue. En contraste el rábano tiene un valor de rojo más oscuro. En la figura A.2.3 se representa la claridad o el valor en el eje vertical.

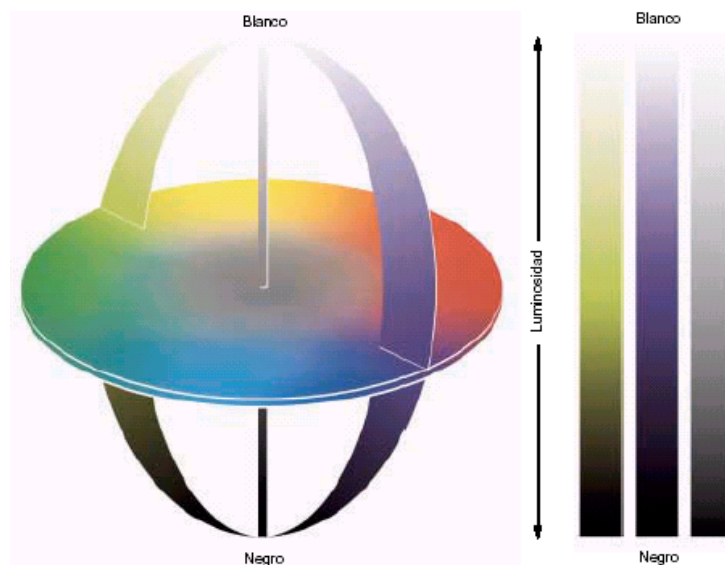


Figura A.2.3 Sistema de color tridimensional que muestra la luminosidad.

2. Escalas de medición de color.

2.1. La Escala Munsell.

En 1905 el artista Albert H. Munsell dio origen a un sistema de orden de color - o escala de color - que sigue en uso hoy en día. El sistema de notación de Color Munsell es significativo desde el punto de vista histórico dado que se basa en la percepción humana. Es más, fue inventado antes de que existieran instrumentos para medir y especificar color. El Sistema Munsell le asigna valores numéricos a las tres propiedades del color: matiz, valor y croma. Las muestras de color adyacentes representan intervalos iguales de la percepción visual. El modelo de la figura A.2.4. muestra el Árbol de Color de Munsell que contiene muestras físicas para evaluar el color visual. Los sistemas de color actuales se basan en instrumentos que utilizan las matemáticas para ayudarnos a evaluar el color.



Figura A.2.4. Arbol de color de Munsell.

Para ver el color se requieren tres cosas:

- Una fuente de luz (iluminante)
- Un objeto (muestra)
- Un observador / procesador.

Nosotros, los humanos, vemos el color debido a que nuestros ojos procesan la interacción de la luz que da sobre un objeto.

2.2. Sistemas de color CIE.

La CIE o Commission Internationale de l'Eclairage (que se traduce como Comisión Internacional de la Iluminación) es la institución responsable de las recomendaciones internacionales para la fotometría y colorimetría. En 1931 la CIE estandarizó los sistemas de orden de color especificando las fuentes de luz (o iluminantes), el observador y la metodología usada para encontrar los valores para la descripción del color. Los sistemas CIE usan tres coordenadas para ubicar un color en un espacio de color. Estos espacios de color incluyen:

- CIE XYZ
- CIE $L^*a^*b^*$
- CIE $L^*C^*h^\circ$

Para comprender estos valores se debe entender cómo se calcula. Tal como se mencionó anteriormente nuestros ojos requieren tres cosas para ver color: una fuente de luz, un objeto y un observador/procesador.

2.3. La expresión numérica del color.

La CIE recomendó dos escalas de color alternativas: la CIE 1976 (L^*,a^*,b^*) o CIELAB, y la CIELH ($L^*C^*h^\circ$). Estas escalas de color se basan en la teoría de los colores opuestos que establece que un color no puede ser verde y rojo al mismo tiempo. Como resultado se pueden usar valores sencillos para describir los atributos rojo/verde y amarillo/azul.

2.3.1. CIELAB ($L^*a^*b^*$).

Cuando un color se expresa en CIELAB, la L^* define la claridad, a^* denota el valor rojo/verde y b^* el valor amarillo/azul. Las figuras A.2.5. y la A.2.6. muestran el diagrama de graficación de color para $L^*a^*b^*$. El eje a^* corre de izquierda a derecha. Una medición de color en la dirección $+a^*$ muestra un desplazamiento hacia el rojo. ***En el eje b^* un movimiento hacia $+b^*$***

representa un cambio hacia el amarillo. Para el caso de la medida del amarillamiento debido al $KMnO_4$, el valor obtenido se basa en ésta teoría. El centro del eje L^* muestra $L=0$ (negro o absorción total) en el fondo. En el centro de este plano es neutral o gris.

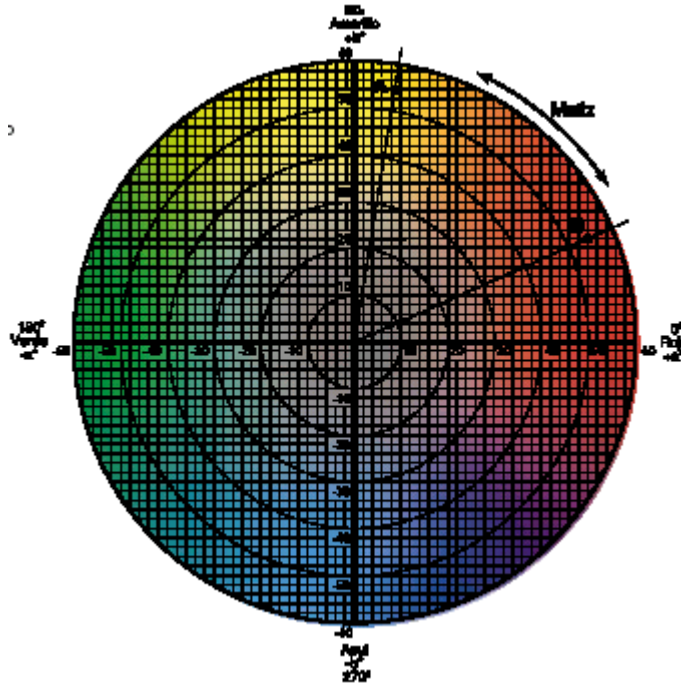


Figura A.2.5. Gráfica de color CIELAB.

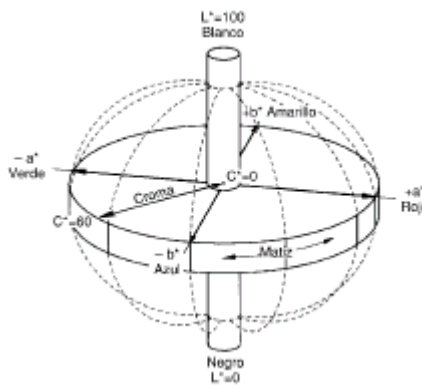


Figura A.2.6. Gráfico tridimensional de $L^*b^*a^*$.

2.3.2. CIELCH (L*C*h°).

Mientras CIELAB utiliza coordenadas cartesianas para calcular el color en un espacio el CIELCH emplea coordenadas polares. Esta expresión de color se puede derivar de CIELAB. La L* define la claridad, C especifica el croma y la h° denota el ángulo en una medición polar.

La expresión L*C*h° ofrece una ventaja sobre CIELAB ya que es fácil de correlacionar con los sistemas anteriores basados en muestras físicas como por ejemplo la Escala de Color Munsell.

2.3.3. Delta CIEL*a*b* y CIEL*C*H*.

El análisis de color es más que una expresión numérica. Normalmente es un análisis de la igualdad o diferencia de un color al compararlo con una norma establecida. CIELAB y CIELCH se emplean para comparar los colores de dos objetos. Las expresiones de esta diferencia de color son, DL* Da* Db* y DL* DC* Dh°. Dados DL* Da* Db* la diferencia total o distancia en el diagrama CIELAB puede ser expresado como un valor único conocido como DE*.

$$DE^{*ab} = [DL^2 + Da^2 + Db^2]^{1/2}$$

2.3.4. Notación del espacio de color CIELAB.

DL* = diferencia en el valor de claridad/obscuridad.

+ = más claro - = más oscuro

Da* = diferencia en el eje rojo/verde.

+ = más rojo - = más verde

Db* = diferencia en el eje amarillo/azul

+ = más amarillo - = más azul

DC* = diferencia en el croma

+ = más brillante - = más opaco

DH° = diferencia en el matiz

DE* = valor de la diferencia total de color

ANEXO 3

EQUIPOS

- Espectrodensitómetro X-Rite 939.



- Brillómetro Horiba IG-330.



- Radiómetro – VersaProbe.



- Simulador de impresión – Little Joe Modelo H02.



- Equipo de curado UV.

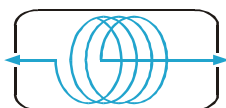


- Balanza – Mettler PG3001-S.



ANEXO 4

FICHAS TÉCNICAS



Química Vulcano S.A.

Servimos mejor a la industria en Colombia

INDUSTRIAL INNOVATION S.A. de C.V

Av. Eugenio Aguirre Benavides No. 117

Col. Moisés Sáenz Apodaca Nuevo León México

TEL 52 83 85 33 73,74 Fax 52 83 85 33 72

E-mail inchemical@infosel.net.mx

AROCOAT 5132

Tipo de aplicación: Barnizadoras Rodillo, Flexo y Offset para la Fuente
Acabado: Alto Brillo Deslizante y Doble Cara

Tipo de Viscosidad: Baja

Campos de Aplicaciones: Papel, Cartón, Plástico

Barniz para secado con luz ultravioleta. Este producto está diseñado para la aplicación con Barnizadoras automáticas de alta velocidad a rodillo. Puede ser aplicado con máquinas Flexo o Máquinas Offset modificadas desde los mojadores (fuente). Es ideal por su característica deslizante para trabajar en doble cara. Tiene un alto brillo, es de baja viscosidad, se puede aplicar con óptimo resultado de brillo hasta solo 3 gramos por m², no tiene olor residual, tiene un buen estiramiento, es menos amarillo y menos irritante que otro producto similar a la venta en el mercado, es reciclable.

ESPECIFICACIONES

ASPECTO:	Amarillento, líquido transparente
COLOR:	Escala Gardner < 2
VISCOSIDAD:	25 (+/- 5) Segundos medida a 25°C con Copa FORD #4)
GRAVEDAD ESPECIFICA:	1.0 (+- 0.1)
CONTENIDO SOLIDO:	99% arriba del peso
TIPO DE RESINA:	Epoxido Acrilado
ESPARCIMIENTO:	3 - 8 gramos por m ² dependiendo de la calidad de la superficie del papel

CAMPOS DE APLICACIÓN

Capa de alto brillo para papel liviano y cartón y para varios tipos de plásticos. Amplio rango de aplicación por ejemplo: etiquetas, postales, cajas de videos, fiches, libros, portadas de cuadernos, cartas, estuches, menú y trípticos.

VELOCIDAD DE SECADO: considerando lámparas U.V. de : 80-82 Watt / cm o 200 Watt / pulgada

- Una lámpara UV: aproximadamente 25 Metros por minuto
- Dos lámparas UV: aproximadamente 50 Metros por minuto
- Tres lámparas UV: aproximadamente 75 Metros por minuto

NOTAS:

- Almacenar a temperatura fresca, nunca exponer al calor o al sol.
- Una vez abierto, utilizar lo más pronto posible.
- Al contacto con la piel lavarse solo con agua y jabón
- Para limpiar la máquina Use alcohol (IPA Alcohol Isopropílico).

No. AR- 9705015132