



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 352 750**

51 Int. Cl.:

C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/30 (2006.01)

C09C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06709614 .9**

96 Fecha de presentación : **02.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1856211**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54 Título: **Proceso de impresión para preparar productos particulados.**

30 Prioridad: **02.02.2005 GB 0502166**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2011

73 Titular/es: **DUNWILCO (1198) LIMITED**
4th Floor, Saltire Court, 20 Castle Terrace
Edinburgh EH1 2EN, GB

72 Inventor/es: **Wheeler, Ian, Robert**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

DESCRIPCIÓN

PROCESO DE IMPRESIÓN PARA PREPARAR PRODUCTOS
PARTICULADOS

- 5 La presente invención proporciona un proceso de preparación de productos particulados, en particular un proceso de preparación de productos particulados que tienen una estrecha distribución del tamaño de partícula. Los productos particulados preparados mediante el proceso son útiles en aplicaciones estéticas y funcionales, especialmente como pigmentos.
- 10 Los productos particulados pueden tener diversas geometrías, dependiendo de la aplicación pretendida. Por ejemplo, en el campo de los pigmentos, estos pueden ser sustancialmente esféricos, como en los productos pulidos en superficie del documento EP0651777 o pueden tener forma de copos para reflejar mejor la luz.
- 15 Las partículas en copos disponibles en el mercado son de dos tipos principales, metálicas y no metálicas. Éstas abarcan un amplio intervalo de tamaño de partícula, desde 5 μm hasta 1000 μm o más de diámetro, con relaciones de aspecto (la relación de la mayor dimensión con respecto a la más pequeña; efectivamente la relación de diámetro con respecto a grosor) de 5:1 o superior, por ejemplo de aproximadamente 15:1 a aproximadamente 150:1 o incluso de hasta 250:1 o más. Dichas partículas son útiles para la coloración de tintas, pinturas, plásticos y recubrimientos en polvo, para otorgar un aspecto inalcanzable a partir de pigmentos orgánicos o inorgánicos no en forma de copos. Dependiendo de su composición química, también pueden tener una
- 20 serie de aplicaciones funcionales, tales como conductividad eléctrica, reflejo de calor y luz, barrera contra la humedad o retardo de la llama.
- 25 Para muchas aplicaciones, es ventajoso que las partículas en copos sean de tamaño uniforme, particularmente cuando se usan como pigmentos. Por ejemplo, en aplicaciones de impresión en hueco, copos excesivamente grandes pueden bloquear las celdas de impresión, reduciendo de este modo la calidad de la impresión. Por el contrario, copos muy pequeños pueden reducir la nitidez de tono de los recubrimientos en los que se incorporan. De hecho, los efectos más brillantes se obtienen generalmente a partir de una estrecha distribución del tamaño de partícula; es decir, a partir de un producto que
- 30 incorpora copos no muy grandes ni muy pequeños.
- 35

La preparación de partículas en copos metálicos, por ejemplo para su uso como pigmentos, está bien documentada en la bibliografía de patentes. Estos pueden prepararse a partir de polvo metálico en completa ausencia de disolvente mediante un proceso de molienda con bolas en seco, pero esto
5 puede ser peligroso en el caso de metales reactivos tales como aluminio, debido a las propiedades contaminantes y/o explosivas de los productos en copos secos. Para dichos metales, la molienda en seco ha sido sustituida en gran medida por procesos de molienda con bolas en húmedo en los que el polvo metálico se muele con un líquido orgánico tal como alcoholes minerales y
10 una pequeña cantidad de un lubricante. La acción de cascada de los medios de trituración dentro del molino de bolas hace que el polvo metálico sustancialmente esférico se aplane en copos que tienen las relaciones de aspecto mencionadas.

Independientemente del método de molienda, el material de partida más
15 común es polvo metálico atomizado. Éste se prepara fundiendo el metal en masa y a continuación haciéndole pasar a través de una boquilla por medio de gas comprimido. De este modo, el metal en masa se convierte en polvo que requiere una acción mecánica adicional en el molino de bolas para formar copos.

20 Los antiguos procesos de producción producen copos con bordes angulares y superficies no uniformes, conocidos en la técnica como “copos de maíz” (*cornflakes*). Un desarrollo más reciente relacionado con el aluminio se denomina copos en “dólar de plata” (*silver dollar*). Estos se distinguen por bordes más redondeados, superficies más lisas y más planas y una distribución
25 del tamaño de partículas más estrecha. Por consiguiente, tienen un aspecto más brillante, más blanco y más deseable.

Los copos de brillo son otro tipo de pigmento disponible en el mercado. Estos se fabrican a partir de láminas muy finas de metal o polímero de superficie metalizada que se cortan en formas geométricas regulares mediante
30 acción mecánica. La desventaja de esta técnica es que solamente es capaz de fabricar copos relativamente grandes, siendo el tamaño mínimo de copo de aproximadamente 50 μm .

Un proceso adicional para producir copos metálicos implica recubrir una película de polímero recubierto antiadherente con metal usando una técnica de
35 deposición al vacío. El recubrimiento antiadherente se disuelve posteriormente

para liberar una película metálica que posteriormente se disgrega en copos.

Las partículas en copos disponibles en el mercado no metálicas usadas como pigmentos incluyen copos nacarados o de mica. Estos se obtienen tradicionalmente a partir de depósitos de origen natural de minerales de silicato
5 similares a placas, aunque pueden sintetizarse formas más modernas.

Aparte de los copos de brillo, una característica compartida por las partículas en copos metálicas y no metálicas convencionales, en particular las nacaradas, es su amplia distribución del tamaño de partícula. La distribución del tamaño de partícula de las partículas en copos metálicos y de partículas en
10 copos nacarados convencionales típicas se muestra en la Tabla 1 y Tabla 2 respectivamente. Durante el uso como pigmentos, los copos más gruesos proporcionan un efecto brillante, pero poco poder de recubrimiento (opacidad). Por el contrario, los copos más finos aportan opacidad, pero tienen un aspecto más oscuro. En la práctica, los fabricantes de pigmentos en copos luchan por
15 producir productos con una distribución del tamaño de partículas más estrecha, y al conseguir esto, el efecto estético se maximiza.

La creación de un producto sustancialmente monodisperso no es posible usando los métodos convencionales descritos anteriormente de preparación de las dos clases de pigmento en copos.

20 La presente invención supera los problemas de la técnica anterior.
DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un proceso de preparación de productos particulados, comprendiendo el proceso las etapas de (i) imprimir un precursor de copos no metálico líquido sobre o en un sustrato de recogida; (ii)
25 someter al precursor de copos no metálico a un tratamiento de solidificación para proporcionar copos no metálicos; y (iii) recuperar los copos no metálicos.

El proceso de la presente invención puede usarse para proporcionar productos en copos no metálicos que tienen un diámetro medio de partícula de 100 μm o menos, preferiblemente 30 μm o menos y una distribución del tamaño de partícula tal que al menos el 90% en peso de los productos en
30 copos tengan un diámetro de partícula dentro de $\pm 25\%$ del diámetro medio de partícula. El proceso de la presente invención también puede usarse en la producción de una composición de pigmento que comprende productos en copos no metálicos.

35 Cuando los productos en copos se recubren con un compuesto metálico,

pueden recubrirse con óxidos metálicos o sulfuros metálicos. Cuando los productos en copos están recubiertos, esto proporciona efectos visuales o funcionales adicionales.

Los productos en copos no metálicos obtenibles mediante el proceso de la presente invención pueden usarse como pigmento; para un pigmento conductor de la electricidad; para protección contra interferencia electromagnética (EMI); o para proporcionar propiedades de barrera contra los gases y/o barrera contra los líquidos a un recubrimiento de superficie o envase para alimentos.

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA PROCESO

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención proporciona un proceso de preparación de productos particulados, comprendiendo el proceso las etapas de (i) imprimir un precursor de copos no metálico líquido sobre o en un sustrato de recogida; (ii) someter al precursor de copos no metálico a un tratamiento de solidificación para proporcionar copos no metálicos; y (iii) recuperar los copos no metálicos. La expresión “productos en copos”, como se usa en este documento, es una expresión genérica que se refiere a los materiales acabados y que abarca copos no metálicos y copos no metálicos recubiertos de metal y/o compuestos metálicos. Opcionalmente, estos copos pueden haber sido molidos. Por lo tanto la expresión “productos en copos” incluye copos no metálicos, copos no metálicos molidos, copos no metálicos recubiertos de metal y copos no metálicos molidos recubiertos de metal.

Los productos en copos obtenibles a partir de los procesos de la presente invención típicamente tienen un diámetro medio de partícula de 1000 μm o menos, preferiblemente 100 μm o menos, más preferiblemente 50 μm o menos, más preferiblemente 30 μm o menos, por ejemplo de 10 a 30 μm , e incluso 10 μm o menos.

La expresión “copo no metálico” como se usa en este documento se refiere a una partícula no metálica que tiene una relación de aspecto de al menos 3:1 en la que la relación de aspecto se define como la relación de la dimensión más grande con respecto a la dimensión más pequeña. En un aspecto preferido, los copos no metálicos tienen una relación de aspecto de al menos 5:1. De acuerdo con un aspecto preferido de la invención, los copos no

metálicos tienen una cara sustancialmente circular y la relación de aspecto es entonces la relación del diámetro de la cara circular con respecto al grosor.

Impresión

De acuerdo con la presente invención, el precursor de copos no metálico
5 puede imprimirse mediante cualquier método de impresión adecuado. Los
métodos de impresión adecuados permiten la impresión de formas
diferenciadas de cantidades suficientemente pequeñas del precursor de copos
no metálico que los copos no metálicos resultantes tengan un diámetro medio
de partícula de 1000 μm o menos, preferiblemente 100 μm o menos. El método
10 de impresión es preferiblemente impresión en hueco (*Intaglio*), impresión en
relieve tal como flexografía, o impresión por inyección de tinta. Otros métodos
de impresión incluyen litografía, tal como litografía offset, y proceso de
impresión por screen (serigrafía).

En una realización preferida, la impresión es impresión en hueco. La
15 impresión en hueco es una técnica que implica grabar una imagen en un
portador de la imagen. La imagen puede grabarse cortando o atacando química
o físicamente el portador de imágenes, por ejemplo con una máquina con punta
de diamante o ataque por láser. El portador de imágenes puede ser una placa
o cilindro de cobre o de acero. A continuación, se frota la tinta en las
20 indentaciones formadas por el grabado. En el uso convencional, cuando el
portador de imágenes es una placa, ésta se hace pasar a través de una prensa
entre una plataforma plana y un rodillo pesado. Un trozo de papel humedecido
se coloca entre la placa y el rodillo de modo que al someter el rodillo a presión
a la placa, la tinta es extraída de la placa al papel.

25 De acuerdo con la presente invención, el precursor de copos no metálico
sustituiría a la tinta, y el papel se sustituiría por el sustrato de recogida. La
imagen grabada está compuesta típicamente por pequeñas celdas huecas, o
'puntos' que actúan como diminutos pocillos. Su profundidad y tamaño pueden
modificarse para controlar la cantidad de precursor de copos no metálico que
30 se transfiere al sustrato de recogida y, por lo tanto, el tamaño de los copos no
metálicos resultantes.

Una forma de impresión en hueco es la impresión por rotograbado, o
impresión por grabado. El portador de imágenes en la impresión por grabado
es un cilindro y se utiliza una prensa de impresión rotatoria.

35 Una prensa de impresión por rotograbado para su uso en el presente

proceso incluiría típicamente un cilindro grabado, un depósito de precursor de copos no metálico, una cuchilla limpiadora, un rodillo de impresión, y, opcionalmente, un secador. Mientras la prensa está funcionando, el cilindro grabado está parcialmente sumergido en el depósito de precursor, llenando las

5 celdas ahuecadas. A medida que el cilindro gira, extrae precursor del depósito con él. Actuando como una rasqueta, la cuchilla limpiadora raspa el cilindro antes de que éste entre en contacto con el sustrato de recogida, retirando precursor de las áreas no de impresión (no ahuecadas). A continuación, el sustrato de recogida queda intercalado entre el rodillo de impresión y el cilindro

10 de grabado. En este punto, el precursor se transfiere desde las celdas ahuecadas sobre el sustrato de recogida. El propósito del rodillo de impresión es aplicar una fuerza, prensar el sustrato de recogida sobre el cilindro de grabado, asegurando la máxima aplicación del precursor. A diferencia de la impresión convencional, el precursor impreso no se absorbe en ni se adhiere

15 fuertemente al sustrato. El sustrato de recogida puede pasar a continuación por un secador para solidificar el precursor de copos no metálico en copos no metálicos. Los copos no metálicos se retiran posteriormente del sustrato de recogida.

En un aspecto, la impresión es impresión en relieve, preferiblemente

20 flexografía. La flexografía es un proceso de impresión en el que se usan placas de impresión flexibles hechas de goma o un fotopolímero para transferir tinta directamente a papel u otro sustrato. Ésta se usa ampliamente en la industria del envasado para imprimir sobre material de cajas de cartón o plásticos. La impresión flexográfica típicamente usa tintas a base de disolvente alcohólico de

25 una viscosidad de 0,1 pascal segundo (100 cPs) o más.

En otra realización preferida, la impresión es impresión por inyección de tinta.

Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente invención proporciona un proceso de impresión por inyección de tinta que comprende las etapas de (i)

30 expulsar un precursor de copos no metálico líquido desde un cabezal de inyección; (ii) recoger gotas del precursor de copos no metálico en o sobre un sustrato de recogida; (iii) someter a las gotas a un tratamiento de solidificación para proporcionar copos no metálicos; y (iv) recuperar los copos no metálicos.

De acuerdo con otro aspecto más, la presente invención proporciona un

35 proceso para preparar productos en copos, comprendiendo el proceso las

etapas de (i) expulsar un precursor de copos no metálico líquido desde un cabezal de inyección; (ii) recoger gotas del precursor de copos no metálico en o sobre, preferiblemente sobre un sustrato de recogida; (iii) someter a las gotas a un tratamiento de solidificación para proporcionar copos no metálicos; y (iv) recuperar los copos no metálicos.

La expresión “gotas del precursor de copos no metálico” se refiere a una cantidad del precursor de copos no metálico que no es sólido y es, en particular, lo suficientemente maleable para experimentar deformación física.

El cabezal de inyección puede ser un cabezal de impresora de inyección de tinta que ha sido modificado para contener un precursor de copos no metálico líquido en el depósito en lugar de tinta convencional. El mecanismo mediante el cual el cabezal de inyección suministra las gotas del precursor de copos no metálico no es crítico, siempre que puedan generarse gotas lo suficientemente pequeñas a alta velocidad y los materiales de construcción no resulten afectados por la naturaleza química del precursor que se está usando. Las impresoras por inyección de tinta de los tipos de inyección de tinta continua (CIJ) y gota a gota (DOD) son especialmente adaptables a los procesos de la invención.

En una realización preferida adicional, existe un movimiento diferencial entre el cabezal de inyección y el sustrato de recogida. Este movimiento diferencial evita la superposición no intencionada de las gotas del precursor de copos no metálico. En la práctica, el cabezal de inyección está generalmente fijo, con el sustrato de recogida moviéndose de forma uniforme por debajo de éste. En una realización, el precursor de copos no metálico líquido es expulsado verticalmente hacia abajo. En una realización preferida, el sustrato de recogida es o está sobre una cinta continua. El sustrato de recogida preferiblemente se mueve horizontalmente por debajo del cabezal de inyección a una velocidad de 0,1 a 1,0 metros/segundo tal como al menos 0,2 metros/segundo o al menos 0,3 metros/segundo. En un aspecto preferido, el sustrato de recogida se mueve a una velocidad de aproximadamente 0,45 metros/segundo. A medida que se desarrolla la técnica de impresión por inyección de tinta, pueden contemplarse mayores velocidades de la cinta.

En una realización, la distancia entre el cabezal de inyección y el sustrato de recogida es menor de 0,25 metros, tal como menor de 0,10 metros o menor de 0,05 metros. La distancia es preferiblemente menor de 0,01 metros,

tal como menor de 0,005 metros o menor de 0,001 metros.

Precursores de copos no metálicos

Los ejemplos de precursores de copos no metálicos adecuados incluyen precursores de copos de vidrio tales como *sol gels*, vidrio de baja temperatura de fusión u otras composiciones de cerámica, silicatos orgánicos tales como
5 ortosilicato de tetraetilo, silicatos inorgánicos, tales como silicatos de metales alcalinos y otros compuestos inorgánicos formadores de películas, resinas y polímeros sólidos y líquidos, soluciones tales como soluciones de resina o polímero y precursores de copos de oxiclورو de bismuto sintéticos, tales
10 como nitrato de bismuto.

Preferiblemente, el precursor de copos no metálico es un *sol gel*, una resina, un líquido polimérico, una solución tal como una solución de resina o polímero, o solución de nitrato de bismuto. Se prefiere además que el precursor de copos tenga una buena estabilidad térmica y química.

La resina puede ser ventajosamente una resina endurecible por haz de electrones o UV/IR, tal como una resina acrílica, o una resina termoendurecible, tal como una resina epoxy o una resina de secado al aire, por ejemplo una resina de polisiloxano, de las cuales son ejemplos los productos Silikophen de Tego Chemie GmbH. Son ejemplos de resinas
20 fenólicas termoendurecibles líquidas los productos de Tipco Industries Ltd, TPF/S/1517 y TPF/F/151. Son ejemplos de resinas endurecibles por UV acrilatos, acrilatos epoxy, acrilatos de uretano, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter y otros monómeros y oligómeros funcionales. Como ejemplos de resinas endurecibles por UV, pueden mencionarse los productos Ebecryl de
25 UCB (Chem) Ltd, los productos Laromer de BASF AG o los oligómeros Sarbox de Sartomer Company Inc. Como alternativa, la resina puede ser una solución de resinas y/o polímeros duros no endurecibles por UV.

En una realización, el precursor de copos no metálico comprende una fina dispersión de colorantes orgánicos o inorgánicos. Esta realización se
30 prefiere particularmente cuando el producto en copos se usará como pigmento, por ejemplo mediante dispersión en un portador de pigmento. En esta realización, no es necesario que los productos en copos estén recubiertos, dado que su color puede controlarse mediante la selección de colorantes apropiados. Los colorantes orgánicos o inorgánicos también pueden usarse
35 como medio para controlar la fragilidad de los productos en copos.

El tamaño y la distribución espacial de las gotas del precursor de copos no metálico sobre el sustrato de recogida pueden controlarse mediante diversos factores que dependen del proceso de impresión que se está usando. Por ejemplo, cuando el proceso de impresión es impresión en hueco, éste puede controlarse mediante el tamaño y la distribución espacial de los pocillos ahuecados sobre el portador de imágenes. Cuando el proceso de impresión es impresión por inyección de tinta, éste puede estar controlado por la electrónica que impulsa al cabezal de inyección y los movimientos relativos del cabezal y el sustrato de recogida.

A pequeños volúmenes de gota de precursor, la definición de la imagen impresa por inyección de tinta disminuye, debido a que puede impartirse una energía cinética insuficiente a las gotas para hacer que éstas se posen de forma fiable en la ubicación pretendida. Esto se debe a la tendencia de dichas pequeñas gotas a ser desviadas por las corrientes de aire. Una ventaja clave del presente proceso es que no se requiere la perfecta separación entre las gotas sobre el sustrato de recogida. La separación de las boquillas en el cabezal de inyección y el movimiento relativo del cabezal y el sustrato de recogida pueden ajustarse para evitar el solapamiento de gotas no intencionado.

El grosor de las gotas y las características de superficie del producto en copos pueden controlarse ajustando la viscosidad de la gota de precursor, cuando sea apropiado, la longitud de la trayectoria de vuelo de las gotas sobre el sustrato y la relación de tensión superficial entre el precursor y los materiales del sustrato. Para cada tipo de proceso de impresión, por ejemplo impresión por inyección de tinta, las condiciones de funcionamiento óptimas para una combinación dada de precursor y sustrato pueden determinarse mediante experimentación rutinaria.

De acuerdo con una realización, el precursor de copos no metálico tiene una viscosidad de 0,1 pascal segundo (100 cPs) o menos, tal como 0,08 pascal segundo (80 cPs) o menos, o 0,05 pascal segundo (50 cPs) o menos. Las viscosidades preferidas para la inyección son de 0,002 - 0,02 pascales segundo (2 a 20 cPs). Cuando se usan líquidos más viscosos, hay que ajustar la viscosidad, por ejemplo mediante dilución, o calentando cuando el precursor es tolerante al calor. Por ejemplo, puede usarse un cabezal de impresión por inyección calentado, rebajando generalmente la viscosidad del líquido a

inyectar.

Los aditivos adecuados para el método de impresión deseado pueden añadirse al precursor de copos no metálico para ayudar al proceso de impresión, por ejemplo para ajustar la viscosidad. Por ejemplo, cuando se

5 adopta la impresión por inyección de tinta, pueden añadirse aditivos tales como agentes humidificadores y humectantes.

Sustrato de recogida

El sustrato de recogida es típicamente un sólido. Los ejemplos de sustratos de recogida sólidos adecuados incluyen politetrafluoroetileno (PTFE),

10 polietileno, polipropileno, películas de poliéster flexibles, películas de poliimida tales como Kapton® de Dupont, goma de silicona, superficies y sustratos de metal, vidrio o cerámica que tienen capas antiadherentes, tales como capas antiadherentes orgánicas. Las superficies de metal, vidrio o cerámica pueden pulirse opcionalmente para mejorar sus propiedades antiadherentes.

15 Puede esperarse que los copos no metálicos adopten los contornos de la superficie del sustrato. Por lo tanto, el sustrato de recogida tiene preferiblemente una superficie lisa y un bajo coeficiente de fricción de modo que las gotas del precursor de copos no metálico no se adhieran a éste y/o puedan retirarse fácilmente de éste. En este aspecto el PTFE y la goma de

20 silicona son sustratos particularmente preferidos. La goma de silicona es particularmente ventajosa debido a que muestra buena humidificación, baja adhesión, que ayuda a la retirada de los copos, y una superficie extremadamente plana, que produce una superficie muy lisa y, por lo tanto, altamente reflectante en los copos. Los sustratos flexibles se prefieren, debido

25 a que pueden usarse fácilmente como cinta transportadora en un proceso continuo. La goma de silicona es, por lo tanto, también ventajosa por esta razón. Pueden incorporarse sustratos rígidos en cintas configurándolos como bandas transversales a la dirección de desplazamiento de la cinta, que colindan estrechamente en el punto en el que las gotas de precursor se posan.

30 En una realización específica, el sustrato de recogida y el líquido precursor se seleccionan de modo que el líquido precursor no moje al sustrato. Una mancha continua de líquido precursor se imprime sobre el sustrato y se rompe bajo la tensión superficial para crear pequeñas gotas de líquido precursor que pueden, a continuación, solidificarse para formar copos. Los

35 copos tienden a tener superficies convexas en el lado alejado del sustrato,

como resultado de este método de formación, que cuando se recubren con metal producen diminutos espejos convexos, o espejos cóncavos cuando se ven a través del cuerpo del copo si éste es transparente, y ofrecen efectos visuales inusuales.

5 En otra realización, el sustrato de recogida puede ser o puede tener una capa antiadherente. La expresión “capa antiadherente”, como se usa en este documento, significa una capa antiadherente aplicada previamente, diseñada para dispersarse o disolverse posteriormente en un líquido, para desprender los copos no metálicos. La capa antiadherente es típicamente una resina o
10 polímero depositada a partir de una solución o suspensión en un líquido volátil que puede volver a dispersarse o volver a disolverse en el mismo o en otro líquido. Un sustrato de recogida sólido adecuado es el papel, recubierto previamente por una capa antiadherente de alcohol polivinílico Hi-Selon C-200 seco, (disponible de British Traders & Shippers Ltd.) depositada a partir de una
15 solución acuosa. Otro ejemplo es una solución de PVP (polivinilpirrolidona) K15 que se extiende sobre una película Melinex y se deja secar. Una capa antiadherente puede emplearse ventajosamente cuando se usan procesos de impresión por contacto convencionales, tales como grabado.

 En una realización preferida, el sustrato de recogida es endurecible
20 térmicamente. Un ejemplo de un sustrato de recogida endurecible térmicamente es una superficie metálica tal como una película de cobre o de papel de aluminio. Preferiblemente, se utiliza un sustrato endurecible térmicamente cuando el tratamiento de solidificación incluye el calentamiento.

 En una realización preferida, el sustrato es o está sobre una cinta o
25 rodillo continuo. Una cinta continua permite que los copos no metálicos se separen, mediante acción mecánica o mediante lavado con un líquido de recuperación adecuado aguas abajo del aparato de impresión, tal como el cabezal de inyección. De hecho, todo el proceso es muy adecuado para el funcionamiento continuo, con los resultantes ahorros en la producción.

30 En una realización, el aparato de impresión, tal como el cabezal de inyección en impresión por inyección de tinta, y el sustrato de recogida están en una cámara en una atmósfera inerte. Esta realización es particularmente adecuada cuando el precursor de copos no metálico es químicamente sensible. En una realización adicional, el aparato de impresión y el sustrato de recogida
35 están en una cámara en al menos un vacío parcial. Cuando el aparato de

impresión es un cabezal de inyección de tinta, esta realización es particularmente ventajosa, dado que puede ayudar a la salida del precursor de copos no metálico de la boquilla de inyección.

En una realización adicional, el sustrato de recogida es un líquido. Este puede utilizarse ventajosamente para recoger gotas expulsadas por un cabezal de inyección de tinta, que se someten a un tratamiento de solidificación antes de entrar en contacto con el sustrato de recogida, o durante o después del contacto con el sustrato de recogida, para por ejemplo, producir particulados sustancialmente esféricos.

10 Molienda

En un aspecto, el proceso comprende además una etapa de molienda. La molienda puede tener lugar en cualquier fase en el proceso después de que el precursor de copos no metálico haya sido impreso sobre el sustrato de recogida.

15 Por lo tanto, el precursor de copos no metálico puede someterse en primer lugar a un tratamiento de solidificación y a continuación puede molerse. Esto puede tener lugar mientras sigue sobre el sustrato de recogida o después de la retirada del sustrato de recogida. Si los copos no metálicos están recubiertos, la molienda puede tener lugar antes o después del recubrimiento.

20 Si los copos no metálicos pueden molerse con éxito dependerá, por supuesto, de su fragilidad. Deben ser lo suficientemente maleables para sufrir la deformación física en el momento de la molienda.

De acuerdo con una realización, el precursor de copos no metálico se muele después de haberlo impreso sobre el sustrato de recogida pero antes del tratamiento de solidificación. En esta realización, es ventajoso que el sustrato de recogida sea o esté sobre los rodillos en movimiento de un molino de rodillos.

En una realización preferida, se utiliza impresión por inyección de tinta y las gotas del precursor de copos no metálico se muelen. Como se ha mencionado anteriormente, las gotas del precursor de copos no metálico son suficientemente maleables para sufrir deformación física. En esta realización es ventajoso que el sustrato de recogida sea o esté sobre los rodillos en movimiento de un molino de rodillos.

El término “molienda”, como se usa en este documento, incluye cualquier trabajo mecánico realizado para deformar los copos o gotas de

precursor, moviendo medios de molienda, por ejemplo, mediante molienda en molinos de bolas convencional o mediante molienda en molino de rodillos, tal como con un rodillo de laminación.

Cuando se producen gotas de precursor de copos no metálico mediante la etapa de impresión y particularmente cuando se usa impresión por inyección de tinta, puede dejarse que las gotas choquen con los rodillos en movimiento de un molino con dos o tres rodillos. La distancia entre los rodillos se ajusta para ejercer una presión sobre las gotas, aplanándolas más de modo que puedan asumir los contornos de los rodillos, lo que puede usarse, por ejemplo, para otorgar un patrón en cualquiera o ambas de las superficies del copo. La calidad de la superficie de los copos no metálicos y, por lo tanto, la reflectividad de una composición de pigmento en la que estén incorporados dependen del grado de pulido de la superficie de los rodillos.

A propósito, la molienda cambiará, por supuesto, el tamaño de partícula de los copos y también puede afectar a la distribución del tamaño de partícula.

Tratamiento de solidificación

Como se ha mencionado anteriormente, el precursor de copos no metálico, por ejemplo en forma de gotas producidas mediante impresión por inyección de tinta, se somete a un tratamiento de solidificación para proporcionar copos no metálicos.

El tratamiento de solidificación puede ser cualquier medio físico o químico adecuado o una mezcla de ambos. Los ejemplos de medios físicos adecuados pueden incluir calentamiento y refrigeración. Los ejemplos de medios químicos adecuados incluyen reacciones químicas que resultan de endurecimiento por UV, calentamiento, tratamiento con vapor, tratamiento con vapor de amoníaco, tratamiento con cloruro de hidrógeno gaseoso o una mezcla de los mismos.

En particular, el tratamiento de solidificación puede ser un tratamiento térmico, químico o por irradiación o una combinación de los mismos. Los ejemplos de tratamientos térmicos adecuados incluyen calentamiento y refrigeración, tal como refrigeración al aire. Los ejemplos de tratamientos químicos adecuados incluyen tratamiento con vapor, tratamiento con vapor de amoníaco, tratamiento con cloruro de hidrógeno gaseoso o una mezcla de los mismos. Los ejemplos de tratamientos por irradiación adecuados incluyen la aplicación de radiación electromagnética o radiación de partículas tal como

endurecimiento por ultravioleta (UV) y haz de electrones (EB) y endurecimiento por láser. Un ejemplo adicional de un tratamiento de solidificación es tratamiento al vacío.

El tratamiento de solidificación dependerá de la naturaleza del precursor de copos no metálico. Por ejemplo, cuando el precursor de copos no metálico es una resina endurecible por UV o IR, el endurecimiento por UV o IR puede usarse ventajosamente como tratamiento de solidificación. Las lámparas de UV o IR pueden usarse para realizar el tratamiento de solidificación. Cuando el precursor de copos no metálico es ortosilicato de tetraetilo, el tratamiento de solidificación puede ser el tratamiento con una atmósfera de vapor y vapor de amoníaco para fusionar el ortosilicato de tetraetilo a sílice y opcionalmente un posterior tratamiento con calor para formar vidrio. Si se usa nitrato de bismuto como precursor de copos no metálico, las gotas pueden calentarse a aproximadamente 400°C y tratarse con una mezcla de cloruro de hidrógeno gaseoso y aire.

Preferiblemente, se utiliza un sustrato de recogida endurecible térmicamente cuando el tratamiento de solidificación incluye calentamiento.

Recuperación

En una realización los copos no metálicos se recuperan del sustrato de recogida, particularmente un sustrato de recogida sólido, mediante medios mecánicos. Los medios mecánicos adecuados incluyen usar ultrasonidos o un medio de raspado tal como una cuchilla limpiadora.

En otra realización, los copos no metálicos se recuperan del sustrato de recogida, particularmente un sustrato de recogida sólido, por medio de un chorro de líquido o aire a presión elevada. En una realización preferida, los copos no metálicos se recuperan por medio de chorros de agua a alta presión, que son particularmente adecuados para su uso en un proceso continuo.

En otra realización, los copos no metálicos se recuperan del sustrato de recogida, particularmente un sustrato de recogida sólido, lavando con un líquido de recuperación.

Siempre que no reaccione de forma no deseable con los copos no metálicos, puede emplearse agua o cualquier compuesto orgánico común que sea útil como disolvente, como líquido de recuperación. En una realización preferida, el líquido de recuperación es agua.

Una capa fina de líquido de recuperación puede hacerse pasar sobre la

superficie de un sustrato de recogida sólido, que puede ser, a su vez, móvil o estático. De esta manera, se forman copos no metálicos directamente sobre la superficie del líquido, para una recogida fácil.

Como alternativa, cuando el sustrato de recogida es una capa antiadherente, la capa antiadherente puede dispersarse o disolverse en un líquido de recuperación. Puede ser ventajoso usar como capa antiadherente un material que contribuya a la aplicación final; por ejemplo una resina que, en un recubrimiento de superficie obtenido, se vuelve una parte permanente, formadora de películas de ese recubrimiento. Puede ser ventajoso usar un líquido de recuperación que contribuya a la aplicación final, por ejemplo cumpliendo un papel útil adicional en el post-tratamiento o facilitando el post-tratamiento de los particulados. El líquido de recuperación puede seleccionarse por su reacción química con el particulado. Estos dos aspectos pueden combinarse de modo que tanto el líquido de recuperación como la capa antiadherente contribuyan a la aplicación final.

En un aspecto amplio, En lugar de un sustrato de recogida sólido, puede usarse un líquido en solitario como sustrato de recogida. En dichos casos, el sustrato de recogida es preferiblemente un líquido con una mayor viscosidad que la viscosidad de la gota del precursor de copos no metálico cuando chocan sobre el sustrato de recogida. Es probable que un líquido con dicha viscosidad otorgue propiedades de superficie más satisfactorias en el copo u otro producto.

El sustrato de recogida líquido puede ser, en una realización, un líquido tal como se ha descrito anteriormente para su uso como líquido de recuperación. Una ventaja de usar un líquido de recuperación es la capacidad de tratar los copos no metálicos mientras están en el líquido de recuperación. Esto puede ser para diversos fines.

En un aspecto, los copos no metálicos en el líquido de recuperación pueden estar en una forma conveniente para la venta o para un procesamiento adicional. Esto puede conseguirse usando un líquido de recuperación que sea compatible con la aplicación prevista. Para algunas aplicaciones, puede ser necesario concentrar los copos no metálicos en el líquido de recuperación, por ejemplo para formar una pasta de copos convencional para facilitar el manejo. Cuando éste es el caso, puede usarse una prensa de filtros u otro medio bien conocido para separar particulados sólidos de líquidos.

El uso de un líquido de recuperación tiene la ventaja de eliminar el problema de contaminación con polvo del lugar de trabajo.

Para hacer a los productos en copos del proceso de la invención compatibles con plásticos y algunas tintas de impresión, es necesario evitar
5 líquidos de recuperación de alta temperatura de ebullición, mediante la recuperación en seco de los copos no metálicos opcionalmente recubiertos o mediante su conversión en una forma libre de líquido, tal como gránulos, usando, por ejemplo, el proceso descrito en la Patente Europea 0134676B. Si se desea, los copos no metálicos pueden inmovilizarse mediante material
10 portador orgánico sólido.

Recubrimiento

En un aspecto, el proceso de la presente invención comprende además la etapa de recubrir los copos no metálicos con metal y/o un compuesto metálico. Los compuestos metálicos preferidos para su uso en la presente
15 invención son óxidos metálicos y sulfuros metálicos.

En un aspecto preferido, los copos no metálicos están recubiertos de metal.

Preferiblemente, el metal es aluminio, zinc, cobre, estaño, níquel, plata, oro, hierro o cualquier aleación de los mismos. Más preferiblemente, el metal
20 es aluminio, zinc, cobre, estaño, níquel, plata, oro o cualquier aleación de los mismos. En un aspecto preferido, el metal es aluminio o latón.

En un aspecto, el metal es una aleación que comprende dos o más de aluminio, zinc, cobre, estaño, níquel, plata, oro y/o hierro.

En otro aspecto preferido, los copos no metálicos están recubiertos de
25 un compuesto metálico.

Preferiblemente, el compuesto metálico es un óxido metálico. En un aspecto más preferido, el compuesto metálico es un óxido metálico seleccionado entre óxidos de aluminio, zinc, cobre, estaño, níquel, plata, hierro, titanio, manganeso, molibdeno y silicio.

En otro aspecto preferido, el compuesto metálico es un sulfuro, tal como sulfuro de cerio, sulfuro de cadmio, o sulfuro de cromo. Los compuestos metálicos adicionales que pueden usarse son fosfatos y cromatos inorgánicos que pueden actuar como pasivadores. En un aspecto preferido, el compuesto metálico es una mezcla de compuestos de cobre y zinc.

35 Es posible realizar el recubrimiento en cualquier fase del proceso,

siempre que éste sea compatible con las otras etapas adoptadas. Sería posible, por ejemplo, recubrir los copos no metálicos antes o después de su retirada del sustrato de recogida. Si es deseable que ambos lados de los productos en copos finales queden recubiertos, entonces se prefiere
5 generalmente recubrir los copos después de la retirada del sustrato. Sin embargo, si solamente debe recubrirse un lado de cada producto de copo final, y esto es a menudo suficiente para el aspecto metálico deseado de los copos de pigmento, entonces es viable recubrir antes de la retirada del sustrato. El recubrimiento solamente en un lado del producto en copos es particularmente
10 aplicable cuando los copos son ópticamente transparentes y es ventajoso debido a que se requiere una menor cantidad del metal y/o compuesto metálico, lo que conduce a beneficios económicos.

Por lo tanto, en un aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar productos en copos, comprendiendo el proceso las
15 etapas de (i) imprimir un precursor de copos no metálico líquido sobre un sustrato de recogida; (ii) someter al precursor de copos no metálico a un tratamiento de solidificación para proporcionar copos no metálicos; (iii) recuperar los copos no metálicos y (iv) recubrir los copos no metálicos con metal y/o un compuesto metálico.

20 En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar productos en copos, comprendiendo el proceso las etapas de (i) imprimir un precursor de copos no metálico líquido sobre un sustrato de recogida; (ii) someter al precursor de copos no metálico a un tratamiento de solidificación para proporcionar copos no metálicos; (iii) recubrir los copos no
25 metálicos con metal y/o un compuesto metálico; y (iv) recuperar los copos no metálicos recubiertos.

Se entenderá fácilmente que la expresión “copos (no metálicos) recubiertos”, como se usa en este documento, se refiere a copos que se han recubierto con metal y/o un compuesto metálico. Los copos recubiertos pueden
30 estar completamente recubiertos, es decir pueden tener un recubrimiento de metal y/o compuesto metálico sobre toda la superficie del copo no metálico, o pueden estar parcialmente recubiertos, por ejemplo teniendo un recubrimiento solamente en una parte de la superficie del copo no metálico. Un copo parcialmente recubierto podría formarse realizando la etapa de recubrimiento
35 antes de la retirada del copo del sustrato de recogida.

Los copos no metálicos son preferiblemente capaces de resistir temperaturas de hasta 350°C en la fase de recubrimiento, ya que esto asegura la estabilidad térmica en todas las probables aplicaciones de productos de la invención.

5 Si los copos se muelen, el recubrimiento puede aplicarse antes o después de la molienda.

Como se ha mencionado anteriormente, una ventaja del uso de un líquido de recuperación es la capacidad de tratar los copos no metálicos mientras están en el líquido de recuperación. Por ejemplo, los copos no
10 metálicos pueden recubrirse con metal y/o compuestos metálicos mediante técnicas químicas en húmedo bien conocidas mientras siguen en el líquido de recuperación.

Como alternativa, los copos no metálicos pueden recuperarse en seco y recubrirse con metal y/o compuestos metálicos mediante técnicas de
15 deposición al vacío bien conocidas, por ejemplo en un lecho fluidizado. Como alternativa, antes de la retirada del sustrato de recogida, puede depositarse metal y/o compuestos metálicos a alto vacío mediante vaporización del compuesto fuente. Dicho tratamiento puede realizarse ventajosamente en un equipo de deposición al vacío fabricado por General Vacuum Equipment Ltd.

20 También puede usarse tecnología de deposición de metales digital para recubrir los copos no metálicos. Un proceso conocido implica inyectar una tinta nano-particulada de plata sobre un material (en este caso, los copos) seguido de sinterización a alta temperatura para fundir las partículas.

Otra técnica de recubrimiento implica el uso de un precursor de copos no
25 metálico especial que puede procesarse para formar una “esponja” semi-porosa en la cual se deposita el metal y/o compuesto metálico. Los copos se forman a partir de un precursor de copos que tiene tres componentes: un componente endurecible por UV soluble en agua, un componente endurecible por UV insoluble en agua y un catalizador de metales de transición. En el
30 endurecimiento, los dos componentes endurecibles por UV se separan en fases diferenciadas. La fase soluble en agua puede disolverse para dejar una esponja semi-porosa en la que puede depositarse el metal y/o compuesto metálico mediante deposición sin corriente eléctrica, por ejemplo, en un baño de cobre sin corriente eléctrica. Esta técnica se describe en el documento WO-
35 A-04068389.

Los copos no metálicos pueden activarse antes de la etapa de recubrimiento para hacer a la superficie más receptiva al recubrimiento. La activación puede consistir en un tratamiento ácido con SnCl_2 que podría conseguirse un proceso en un baño. A continuación puede crearse una superficie catalíticamente activa en una etapa posterior que consiste en el tratamiento con solución de Pd^{2+} , habitualmente realizado usando un proceso en un baño. Las etapas de preparación/activación de superficie vienen seguidas habitualmente de etapas de aclarado que pueden realizarse usando chorros de agua a baja presión.

En una realización preferida, el recubrimiento se realiza usando un baño sin corriente eléctrica. En este aspecto, los baños de cobre sin corriente eléctrica y los baños de níquel sin corriente eléctrica, que están disponibles ampliamente en el mercado, por ejemplo, sistemas de chapado con metales de Rohm & Haas y Technic Inc., son particularmente adecuados. Una vez que un recubrimiento de copos conductor de la electricidad está en su lugar, pueden conseguirse recubrimientos metálicos adicionales mediante deposición metálica electrolítica.

Los copos no metálicos pueden recubrirse con más de una capa de metal y/o compuesto metálico. El material de recubrimiento usado en cada capa se selecciona independientemente entre metales y compuestos metálicos de modo que las capas puedan ser del mismo metal o compuesto metálico o una combinación de diferentes metales y/o compuestos metálicos. Los recubrimientos sobre un lado del copo no metálico pueden formarse superponiendo gotas de la inyección de tinta. La capacidad para depositar de forma precisa una gota directamente encima de otra con un alto grado de sofisticación técnica se consigue mediante el proceso de impresión por inyección de tinta. En general, la solidificación puede realizarse antes o después de la recogida de las gotas, y la sobreimpresión puede tener lugar antes o después de la solidificación. El grosor y el índice de refracción de cada capa de recubrimiento también pueden variar. Las propiedades, tales como las propiedades ópticas de los productos en copos pueden ajustarse modificando el número de capas de recubrimiento, el material de recubrimiento usado en cada capa y/o el grosor de cada capa. De este modo, pueden conseguirse diferentes efectos de color, incluyendo pigmentos con efectos variables en color, que muestran variación de color cromática con el ángulo de visión.

En un aspecto preferido, el proceso de sobreimpresión descrito anteriormente se realiza mediante un proceso de impresión por inyección de tinta que comprende las etapas de (i) expulsar un precursor de copos no metálico líquido desde un cabezal de inyección; (ii) recoger gotas del precursor de copos no metálico sobre un sustrato de recogida; (iii) expulsar un segundo líquido diferente desde un cabezal de inyección para sobreimprimir las gotas recogidas para formar copos compuestos; y (iv) recuperar los copos compuestos.

Los copos recogidos pueden pasivarse durante su preparación mediante el tratamiento con agentes que inhiben la corrosión, por ejemplo mediante la adición de uno o más agentes que inhiben la corrosión a un líquido de recuperación que contiene los copos recubiertos. Esto puede ser particularmente deseable cuando los copos están recubiertos con un metal tal como aluminio, zinc, cobre, plata o hierro. Cualesquiera compuestos capaces de inhibir la reacción del metal y/o compuesto metálico con agua pueden emplearse como inhibidores de corrosión. Son ejemplos compuestos que contienen fósforo, cromo, vanadio, titanio o silicio. Estos pueden usarse de forma individual o en mezcla.

Algunos copos no metálicos recubiertos de metal y/o compuesto metálico pueden tratarse con dicromato de amonio, sílice o alúmina para mejorar la estabilidad en medios de aplicación acuosos. Otros tratamientos, con agentes tales como permanganato de amonio o de potasio, pueden usarse para proporcionar coloración de la superficie del copo, por ejemplo para simular oro. Otros tratamientos adicionales pueden mejorar la dureza y, por lo tanto, la resistencia a la cizalla de dichos copos en los medios de aplicación.

PRODUCTOS EN COPOS

El proceso de la presente invención puede usarse ventajosamente para preparar productos en copos que tienen un bajo tamaño medio de partícula y/o una estrecha distribución del tamaño de partícula, que tienen preferiblemente un bajo diámetro medio de partícula y una estrecha distribución del tamaño de partícula.

Los métodos usados tradicionalmente para separar fracciones de tamaño de partícula deseadas de no deseadas, tales como dilución con disolvente, seguida de cribado húmedo, generalmente no se requieren. Además, el proceso de la invención produce esencialmente productos en copos

que tienen un diámetro medio de partícula uniforme.

La forma física de los productos en copos obtenidos a partir del presente proceso es buena y habitualmente serán adecuados para su uso sin procesamiento adicional. Para el máximo brillo en aplicaciones pigmentarias, sin embargo, puede ser ventajoso moler o pulir suavemente las superficies de los productos en copos, donde el producto en copos sea adecuado, para aumentar la reflectancia de superficie, por ejemplo para mejorar la reflexión de la luz.

Preferiblemente, los productos en copos se recubren con un metal o un compuesto metálico. En otra realización preferida, los productos en copos tienen una distribución del tamaño de partícula tal que al menos el 95% en peso de los productos en copos tengan un diámetro de partícula dentro de $\pm 25\%$ del diámetro medio de partícula tal como dentro de $\pm 10\%$, o dentro de $\pm 5\%$, o incluso dentro de $\pm 3\%$. En otra realización preferida, los productos en copos que tienen un diámetro medio de partícula de 100 μm o menos, preferiblemente 50 μm o menos, preferiblemente 30 μm o menos y una distribución del tamaño de partícula tal que al menos el 90% en peso de los productos en copos, preferiblemente al menos el 95% en peso, tienen un diámetro de partícula dentro de $\pm 25\%$ del diámetro medio de partícula, preferiblemente dentro de $\pm 5\%$ del diámetro medio de partícula.

Los productos en copos son copos no metálicos opcionalmente recubiertos, preferiblemente copos no metálicos recubiertos.

La expresión “diámetro medio de partícula”, como se usa en este documento, se refiere al diámetro medio de partícula en peso. Cuando el producto en copos tiene una cara sustancialmente circular, el diámetro de partícula es el diámetro de la cara circular. En caso contrario, el diámetro de partícula es la mayor dimensión del producto en copos.

Las distribuciones del tamaño de partícula pueden medirse con un aparato “Malvern Master Sizer 2000” que es un instrumento convencional para medir distribuciones del tamaño de partícula porcentuales en peso o volumen. Se entenderá fácilmente que, para partículas de densidad uniforme, la distribución del tamaño de partícula porcentual en volumen será equivalente a la distribución del tamaño de partícula porcentual en peso. Por lo tanto, en muchos casos las referencias a diámetro medio de partícula en peso y diámetro medio de partícula en volumen son intercambiables.

Preferiblemente, el diámetro medio de partícula de los productos en copos es de 5 a 1000 μm , tales como de 5 a 500 μm , 5 a 250 μm , 5 a 150 μm , 5 a 100 μm , 5 a 50 μm o 5 a 30 μm .

5 Preferiblemente, el diámetro medio de partícula de los productos en copos es de 10 a 500 μm , tal como de 10 a 250 μm , 10 a 100 μm , 10 a 50 μm o 10 a 30 μm .

En otro aspecto, el diámetro medio de partícula de los productos en copos es preferiblemente de 80 a 1000 μm , tales como de 80 a 500 μm , 80 a 250 μm , 80 a 150 μm o 80 a 100 μm .

10 En un aspecto, el diámetro medio de partícula es de 100 μm o menos, tales como 50 μm o menos, 30 μm o menos, 20 μm o menos, 10 μm o menos o 5 μm o menos.

Como se ha mencionado anteriormente, el término “copo” se refiere a una partícula que tiene una relación de aspecto de al menos 3:1.
15 Preferiblemente la relación de aspecto de los productos en copos es de al menos 5:1, más preferiblemente al menos 15:1. Las relaciones de aspecto más altas son generalmente preferibles y se contemplan productos en copos que tienen una relación de aspecto de 100:1, tal como 150:1 o superior, o 250:1 o superior.

20 En un aspecto, los copos no metálicos tienen una cara sustancialmente circular. En este aspecto, el precursor de copos no metálico se recoge preferiblemente sobre el sustrato de recogida como una serie de gotas estrechamente separadas.

Los copos no metálicos pueden tener diferentes formas, dependiendo de la aplicación pretendida. Por ejemplo, los copos no metálicos pueden tener una
25 cara sustancialmente triangular, cuadrada, o rectangular o pueden tener forma de varas, barras o fibras. De hecho, los copos pueden tener una cara que tenga cualquier forma que pueda producirse mediante el proceso de impresión particular en uso, aunque los copos tendrán típicamente un grosor uniforme.
30 Los copos no metálicos pueden no ser perfectamente planos, sino que, en su lugar, tienen una cara convexa/cóncava. Para algunas aplicaciones, en particular aplicaciones no pigmentarias, tales como conductividad eléctrica, los copos pueden estar ventajosamente en forma de tubos o filamentos.

Cuando se usa impresión por inyección de tinta, pueden obtenerse
35 copos no metálicos que tienen una cara sustancialmente circular a partir de

gotas aisladas mientras que otras formas se obtienen modificando el diseño de la boquilla de inyección de tinta o dirigiendo dos o más gotas sobre el sustrato de recogida de modo que la segunda y posteriores gotas choquen parcialmente con anteriores gotas y se fusionen con éstas.

- 5 Los copos no metálicos pueden usarse en lugar de pigmentos nacarados existentes. En este aspecto, los copos no metálicos opcionalmente molidos son los productos en copos. En una realización específica, los productos en copos pueden usarse como una alternativa a los pigmentos en copos de vidrio para recubrimientos de superficie y la pigmentación en masa de polímeros. Los
10 copos no metálicos también pueden tener propiedades funcionales y pueden, por ejemplo, otorgar propiedades anti-corrosión.

- Como alternativa, los copos no metálicos pueden recubrirse con metal y/o un compuesto metálico y a continuación usarse para proporcionar sustituciones económicas para pigmentos en copos metálicos disponibles en el
15 mercado. En este aspecto, los copos no metálicos recubiertos de metal y/o compuesto metálico opcionalmente molidos son los productos en copos.

- Los copos no metálicos recubiertos tienen una serie de ventajas con respecto a los copos metálicos convencionales. Por ejemplo, el material no metálico puede ser un material de coste relativamente bajo que conduce a una
20 reducción de los costes de producción. Los copos no metálicos recubiertos también tendrán típicamente una densidad significativamente más baja que los copos metálicos, con el resultado de que tienen una tendencia mucho menor a sedimentar en sistemas de aplicación de fluidos tales como tintas y pinturas. Además, al ser de distribución del tamaño de partícula significativamente más
25 estrecha que los copos convencionales, su brillo metálico es mejor.

COMPOSICIÓN DE PIGMENTO

El proceso de la presente invención puede usarse en la producción de una composición de pigmento que comprende los productos en copos descritos anteriormente.

- 30 Por lo tanto, el proceso de la presente invención puede usarse en la producción de una composición de pigmento que comprende productos en copos que tienen un diámetro medio de partícula de 100 μm o menos y una distribución del tamaño de partícula tal que al menos el 90% en peso de los productos en copos tengan un diámetro de partícula dentro de $\pm 25\%$ del
35 diámetro medio de partícula, tal como dentro de $\pm 10\%$, o dentro de $\pm 5\%$, o

dentro de $\pm 3\%$.

Las composiciones de pigmento comprenden productos en copos y un portador de pigmento.

RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIE

5 La composición de pigmento o los productos en copos, como se han definido anteriormente, pueden usarse en la producción de un recubrimiento de superficie que comprende dichos productos en copos o composición de pigmento. La composición de pigmento puede añadirse a aglutinantes de recubrimiento de superficie, disueltos o dispersados en agua, disolvente o
10 mezclas de los dos, para preparar un recubrimiento de superficie, tal como una tinta o una pintura.

La reacción de algunos copos recubiertos en el recubrimiento de superficie, en particular copos recubiertos de aluminio, puede ser, sin embargo, impredecible. Cuando dicho recubrimiento de superficie contiene una
15 proporción de agua, existe la posibilidad de que puedan producirse reacciones durante el almacenamiento, con la formación de hidrógeno gaseoso y los riesgos que comporta. Es deseable, por lo tanto, pasivar dichos copos recubiertos de metal y/o compuesto metálico de la manera descrita anteriormente.

20 USO

Los productos en copos obtenibles mediante el proceso de la invención pueden tener aplicaciones funcionales y/o estéticas. En un aspecto pueden usarse, por ejemplo, en recubrimientos en superficie o en la pigmentación en masa de polímeros. Para esta última se requieren productos en copos de
25 buena estabilidad térmica.

Las aplicaciones no pigmentarias de los productos en copos incluyen productos en copos para aplicaciones conductoras de la electricidad, tales como protección contra EMI, así como recubrimientos que proporcionan una barrera contra la migración de gases y líquidos, útiles en el envasado de
30 alimentos. La protección contra EMI se refiere al uso de un material (el agente protector contra EMI) para bloquear falsa radiación electromagnética que pueda interferir en el funcionamiento eficiente del equipo eléctrico. Un ejemplo típico es el uso de copos de níquel en recubrimientos aplicados a las partes internas de carcasas para teléfonos móviles y ordenadores.

35 Por consiguiente, los productos en copos obtenibles mediante el proceso

de la invención, como se define en este documento, pueden usarse para protección contra EMI o para proporcionar propiedades de barrera contra gases y/o barrera contra líquidos a un recubrimiento de superficie o envase para alimentos.

- 5 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes Ejemplos en los que todas las partes y porcentajes están en peso, a no ser que se indique otra cosa.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

- 10 TES 40, un derivado de ortosilicato de tetraetilo (Wacker Chemicals) se filtra a través de un filtro de Nylon de 3,1 μm y se introduce en el depósito de un cabezal de inyección de tinta XJ 126-200 (Xaar Inc.), que tiene 126 boquillas. Las gotas de TES caen 2 mm sobre vidrio plano pulido. El vidrio se mueve horizontalmente por debajo del cabezal de impresión a
- 15 aproximadamente 0,3 metros/segundo. La velocidad de generación de gotas es de hasta 5 kHz por boquilla o 630.000 gotas por segundo y la separación de la boquilla 137 μm . Las gotas se someten seguidamente a una atmósfera de vapor y vapor de amoníaco, para fusionar el derivado de ortosilicato de tetraetilo a sílice. Estos copos de sílice se retiran, opcionalmente de forma
- 20 continua, del sustrato de vidrio lavando con agua. Los copos recogidos de este modo se concentran mediante filtración para dar una pasta que tiene un contenido sólido del 80% en peso.

- Para una mayor durabilidad, las partículas en copos pueden formarse imprimiendo sobre un sustrato endurecible térmicamente, tal como una película
- 25 de cobre pulido, para dejar que la sílice se funda para formar vidrio a una temperatura superior a los 1.000°C. La retirada de la película puede conseguirse entonces mediante acción mecánica, opcionalmente en líquido, con o sin la entrada de energía ultrasónica. Una pintura a base de disolvente preparada a partir de los copos muestra excelentes propiedades de barrera en
- 30 un recubrimiento en puente.

 Este copo también puede recubrirse con metal o recubrirse con un compuesto metálico mediante procesos de deposición al vacío o chapado sin corriente eléctrica bien conocidos, para simular copos 100% metálicos.

EJEMPLO 2

- 35 Una composición de endurecimiento por UV negra (basada en un

sistema Uvispeed, Sericol Ltd.) se filtra a través de un filtro de Nylon de 3,1 μm , se imprime mediante un cabezal de inyección de tinta XJ 126-300 (Xaar Inc.) que tiene 126 boquillas, sobre una capa antiadherente de alcohol polivinílico Hi Selon C200 seco (British Traders & Shippers Ltd.) depositada sobre papel a
5 partir de una solución acuosa. Seguidamente se hace pasar a través de un aparato de endurecimiento por UV LC062T3 (American UV Company Inc.) a una velocidad de 3 m/min y una potencia de 300 vatios/pulgada. Los copos negros uniformes de aproximadamente 75 μm de diámetro de partícula se separan de la capa antiadherente mediante lavado con agua y seguidamente
10 se recuperan mediante filtración. Un efecto visual inusual y atractivo puede producirse mediante la incorporación de los copos en un sistema de recubrimiento blanco translúcido.

EJEMPLO 3

Una solución al 2% de nitrato de bismuto en agua destilada, acidificada
15 con ácido nítrico, se filtra a través de un filtro de cerámica de 5 μm y se imprime sobre papel de aluminio pulido usando el cabezal de impresión del Ejemplo 1. Las gotas impresas se someten a continuación a un gradiente de temperatura de entre temperatura ambiente y 400°C en un horno a través del cual se hace pasar a una mezcla de cloruro de hidrógeno gaseoso y aire. La
20 reacción ácida del nitrato de bismuto forma el pigmento nacarado sintético oxiclورو de bismuto en cada gota, y las partículas secas que surgen del proceso se retiran mecánicamente del papel de aluminio en disolvente de hidrocarburo y se recogen y concentran en un filtro Buchner. Los copos laminares formados de este modo proporcionan un efecto blanco nacarado
25 cuando se formulan como pintura industrial.

EJEMPLO 4

Una solución de silicato sódico en agua a una concentración equivalente a 20 g dm^3 de sílice, ajustada a un pH de 11 mediante la adición de una
30 solución de amoniaco acuoso al 25%, se filtra a través de un filtro de cerámica de 5 μm y se imprime sobre vidrio pulido usando el cabezal de impresión del Ejemplo 1. Las gotas impresas se someten a un gradiente de temperatura entre temperatura ambiente y 200°C en un horno de tubos a través del cual se hace pasar vapor de cloruro de hidrógeno. La acidificación de la solución de silicato sódico da como resultado la precipitación de sílice dentro de cada gota,
35 seguida de la progresiva retirada de agua. Las partículas sólidas resultantes se

retiran del sustrato de vidrio pulido con agua y se recogen mediante filtración.

El recubrimiento mediante metal puede realizarse sobre este material, como se describe en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 5

- 5 Se añade la siguiente mezcla, con filtración, a un cabezal de inyección de tinta Microfab con una boquilla de 80 μm :

Lsopropanol	45,2 partes en peso
Silicato de tetraetilo	3,2 partes en peso
Solución de nitrato de cobre (II) al 40,4% en peso	26,5 partes en peso

- 10 y las gotas se imprimieron sobre una capa antiadherente de PTFE. Usando el mismo cabezal de impresión Microfab, se usa solución de amoniaco al 25% para sobreimprimir las gotas formadas en primer lugar. La adición de este catalizador básico causa la formación de partículas azules sólidas.

EJEMPLO 6

- 15 Se forman gotas de la mezcla de isopropanol, silicato de tetraetilo y nitrato de cobre (II) con el cabezal de impresión por inyección de tinta Microfab como en el Ejemplo 5. Las gotas formadas se exponen a vapor de amoniaco y agua a partir de una solución de amoniaco al 25%. Se forman partículas sólidas similares a un disco y azules.

EJEMPLO 7

- 20 Una tinta de inyección de tinta endurecible por UV de epoxy-acrilato basada en monómero de acrilato Ebecryl (UCB Ltd.) de viscosidad 7cPs se carga en un cabezal de impresión XaarJet 128 y se inyecta sobre un sustrato de recogida de PTFE que se mueve a 1 metro/segundo con respecto al cabezal de inyección de tinta. Después del endurecimiento con UV bajo una lámpara
- 25 Fusion LightHammer 6 equipada con una bombilla H, las gotas endurecidas resultantes de 70 μm ($\pm 8 \mu\text{m}$) se retiran de la lámina antiadherente mediante sonicación en agua o acetona. Los copos formados de este modo se chapan opcionalmente con níquel y a continuación con estaño a partir de una solución acuosa, proporcionando de este modo un recubrimiento color plata de 140 nm
- 30 en todas las superficies de los copos. Como alternativa, el recubrimiento de níquel/estaño puede depositarse sobre la cara superior y los lados de cada copo antes de separarlo del sustrato de PTFE.

EJEMPLO 8

Una solución de polímero de metilfenil polisiloxano (Silicophen 300) se rebaja a 3:1 con xileno a una viscosidad de aproximadamente 8 cPs y se inyecta sobre un sustrato de recogida de PTFE a un grosor de película húmeda de 50 μm . Las gotas se endurecen a 230°C durante 40 minutos. Seguidamente se retiran gotas en forma de copos sólidas de 60 μm de diámetro, del sustrato de recogida mediante sonicación en agua o acetona. Se descubrió que este producto tiene una estabilidad térmica extremadamente alta, superior a 350°C. Como consecuencia, una versión metalizada de este producto es adecuada para la incorporación en plásticos.

EJEMPLO 9

Un cabezal de impresión XaarJet 500 a 180 dpi se usa para inyectar un catalizador endurecible por UV sólido al 50% (CIT Ltd.) sobre una capa antiadherente de PTFE y a continuación se endurece usando una lámpara Fusion LH6 equipada con una bombilla H. Un bloque sólido se imprime a 180x180 dpi, lo que da gotas individuales debido a la deshidratación de la tinta sobre el sustrato de PTFE. Estas gotas endurecidas se metalizan a continuación usando condiciones de metalización con cobre convencionales. No se observa deslaminación de la lámina antiadherente durante este proceso. Finalmente, las gotas metalizadas se retiran mediante sonicación en acetona. Como los copos se metalizan mientras están adheridos a la capa antiadherente de PTFE, son reflectantes solamente por un lado. Además, la naturaleza no humectante del sustrato da como resultado una superficie superior curvada de las gotas.

EJEMPLO 10

La composición de endurecimiento por UV del Ejemplo 7 se inyecta sobre un sustrato de silicio liso usando un cabezal de inyección XaarJet 500 a 180 dpi, y a continuación se endurecen mediante una lámpara LightHammer 6 de UV. Las gotas endurecidas resultantes muestran una curvatura significativamente menor en comparación con los copos observados a partir de la capa antiadherente de PTFE del Ejemplo 7. Después de la retirada del sustrato de silicio usando una breve sonicación, las gotas se metalizan para dar copos que están completamente recubiertas de cobre. Como alternativa, los discos pueden estar recubrimientos de cobre, y a continuación se recubren totalmente de estaño para dar copos de aspecto plateado brillante,

particularmente adecuados para su uso en recubrimientos.

Tabla 1

Pigmento de aluminio típico

D(10) (μm)	3,35		
D(50) (μm)	10,11		
D(90) (μm)	21,90		
tamaño (μm)	% en peso por debajo	tamaño (μm)	% en peso por debajo
0	0,00	16	76,00
1	0,50	18	81,96
2	3,85	20	86,55
3	8,31	22	90,06
4	13,42	24	92,76
5	19,10	26	94,89
6	25,17	28	96,53
7	31,39	30	97,60
8	37,58	34	99,04
9	43,61	38	99,70
10	49,38	42	99,93
12	59,76	46	99,99
14	68,89	50	100,00

5

Tabla 2

Pigmento nacarado típico

D(10) (μm)	4,79		
D(50) (μm)	9,80		
D(90) (μm)	18,00		
tamaño (μm)	% en peso por debajo	tamaño (μm)	% en peso por debajo
0	0,00	16	84,21
1	25	18	81,94
2	1,58	20	93,99
3	2,92	22	96,51
4	5,95	24	98,16
5	11,29	26	99,25
6	18,49	28	99,88

7	26,65	30	99,98
8	35,18	34	100,00
9	43,59	38	100,00
10	51,55	42	100,00
12	65,23	46	100,00
14	76,15	50	100,00

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar productos en copos, comprendiendo el proceso las etapas de:
 - 5 (i) imprimir un precursor de copos no metálico líquido sobre o en un sustrato de recogida;
 - (ii) someter al precursor de copos no metálico a un tratamiento de solidificación para proporcionar copos no metálicos; y
 - (iii) recuperar los copos no metálicos.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la impresión es una impresión en hueco, impresión en relieve o impresión por inyección de tinta.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que comprende las etapas de
 - (i) expulsar un precursor de copos no metálico líquido desde un cabezal de inyección;
 - (ii) recoger gotas del precursor de copos no metálico sobre un sustrato de recogida;
 - 20 (iii) expulsar un segundo líquido diferente desde un cabezal de inyección para sobreimprimir las gotas recogidas para formar copos compuestos; y
 - (iv) recuperar los copos compuestos.
- 25 4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el precursor de copos no metálico es un *sol gel*, una resina, un polímero, una solución de resina o polímero o un precursor de oxiclورو de bismuto.
- 30 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el precursor de oxiclورو de bismuto es nitrato de bismuto.
- 35 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una etapa de molienda.

7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento de solidificación es refrigeración, calentamiento, tratamiento por irradiación, tratamiento con vapor, tratamiento con vapor de amoníaco, tratamiento con cloruro de hidrógeno gaseoso, o una combinación de los mismos, o tratamiento al vacío.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la irradiación es por UV.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los copos no metálicos se recuperan del sustrato de recogida lavando con un líquido de recuperación.
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los copos no metálicos se recuperan del sustrato de recogida mediante sonicación
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa de recubrir los copos no metálicos con metal y/o un compuesto metálico.