



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 632**

51 Int. Cl.:
B41M 5/52 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03714244 .5**
86 Fecha de presentación : **19.03.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1487642**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2004**

54 Título: **Composición de revestimiento que comprende sílice coloidal y hojas de registro brillantes, de chorro de tinta, preparadas con dicha composición.**

30 Prioridad: **19.03.2002 US 365617 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

73 Titular/es: **W.R. GRACE & Co.-CONN.**
7500 Grace Drive
Columbia, Maryland 21044, US

72 Inventor/es: **Früge, Daniel, Ray y**
Michos, Demetrius

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Composición de revestimiento que comprende sílice coloidal y hojas de registro brillantes, de chorro de tinta, preparadas con dicha composición.

Antecedentes del invento

El presente invento hace referencia a las hojas de registro con revestimiento, de chorro de tinta, y a las composiciones de revestimiento utilizadas para prepararlas. Concretamente, el presente invento hace referencia a las composiciones de revestimiento aptas para preparar hojas de registro brillantes, de chorro de tinta, con buenas características de imprimibilidad.

Los procesos de impresión con chorro de tinta son bien conocidos. Dichos sistemas proyectan gotitas de tinta sobre una hoja de registro (por ejemplo, de papel) con densidades y según velocidades diversas. Cuando se utilizan sistemas de chorro de tinta multicolores, el proceso proyecta, en muy estrecha proximidad, tintas de colores diversos con diferentes propiedades e índices de absorción. Ciertamente, estos sistemas multicolores están diseñados para producir imágenes de calidad similar a la reproducción fotográfica, que precisan alta resolución y una gama cromática. En consecuencia, las hojas de registro de chorro de tinta deben ser capaces de absorber tintas de densidades elevadas, en una capacidad tal que los colores depositados sean brillantes y claros, a velocidades que posibiliten el secado rápido, absorbiendo la tinta para que no se corra y de un modo que dé lugar a imágenes homogéneas.

Para alcanzar estos objetivos se han incorporado pigmentos muy porosos (por ejemplo, sílices porosas) a los revestimientos de los papeles. Dichos sistemas de revestimiento con base de sílice han permitido cumplir los objetivos de imprimibilidad. Ahora bien, ha sido difícil obtener dichas propiedades y producir un acabado lustroso, o brillante, típico de los sistemas fotográficos tradicionales. Normalmente, los susodichos pigmentos porosos tienen porosidades superiores a $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ y los tamaños medios de las partículas son mayores de $1 \mu\text{m}$. Dichos tamaños de partícula y dichas porosidades aumentan la aspereza superficial del revestimiento acabado, desvían la luz incidente, dispersándola y, por tanto, quitando brillo al revestimiento.

La patente EP-0.566.846-A1 revela una hoja de registro de chorro de tinta que comprende un soporte y una capa receptora de tinta en al menos una cara del soporte, en virtud de lo cual dicha capa receptora de tinta contiene una sílice coloidal no esférica modificada por cationes. La sílice coloidal no esférica modificada por cationes se obtiene revistiendo la superficie de una sílice coloidal no esférica con un modificador de cationes que, a su vez, es al menos óxido metálico hidratado procedente de alúmina hidratada, óxido de circonio hidratado y óxido de estaño hidratado. Se dice que la hoja de registro de chorro de tinta resultante aporta secado rápido de la tinta y un brillo muy intenso.

La patente EP-0.685.344-A2 revela una hoja de registro de chorro de tinta que comprende un soporte, al menos una capa receptora de tinta formada en dicho soporte, y una capa abrillantadora formada en la capa receptora de tinta, consistiendo dicha capa receptora de tinta esencialmente en un pigmento y un aglutinante, y consistiendo dicha capa abrillantadora esencialmente en un pigmento y un látex de polímero sintético como aglutinante y teniendo una superficie brillante con un brillo especular de 75° y de al menos 25% como estipula la norma JIS-Z8741, en virtud de lo cual al menos 70 partes por peso en 100 partes por peso del pigmento de la capa abrillantadora constan de partículas coloidales con un tamaño medio no superior a 300 nm.

La patente EP-0.759.365-A1 revela un material de registro de chorro de tinta constituido por un soporte y al menos una capa de registro en dicho soporte, en virtud de lo cual al menos una de dichas capas de registro contiene partículas coloidales y una resina hidrosoluble.

La patente EP-1.016.546-A2 revela un papel de registro de chorro de tinta consistente en una capa receptora de tinta y al menos dos capas de sílice coloidal aplicadas sobre un soporte, y cada una de dichas capas de sílice coloidal comprende sílice coloidal en cadena como ingrediente principal, en virtud de lo cual al menos la capa de sílice coloidal en contacto con la capa receptora de tinta carece de aglutinante y tiene una cobertura aproximada de $1 \text{ a } 3 \text{ g/m}^2$, siendo la cobertura de otras capas de sílice coloidal aproximadamente de $1 \text{ a } 6 \text{ g/m}^2$.

La patente EP-1.008.457-A1 revela una hoja de registro de chorro de tinta que tiene, en un soporte receptor de tinta, una capa preservadora de la imagen compuesta por sílice coloidal aniónica y particulados de óxido de zinc con partículas cuyo tamaño medio es aproximadamente de 15 a 380 nm, en virtud de lo cual dicha hoja tiene un brillo especular de 75° en al menos alrededor del 25% de la superficie.

Para intensificar el brillo de dichos revestimientos se incorporan segundas capas de brillo sobre las capas receptoras de tinta preparadas a partir de los pigmentos porosos mencionados. Estas capas superiores se preparan a partir de sistemas aglutinantes que son intrínsecamente brillantes, o de capas que comprenden aglutinante y partículas de óxido inorgánicas mucho más pequeñas; por ejemplo, sílice coloidal convencional. La sílice coloidal de este último enfoque tiende a intensificar la receptividad de tinta del revestimiento superior, pero carece de dimensión suficiente para ocasionar deformaciones superficiales. No obstante, las partículas coloidales tienden a aglomerarse en altas concentraciones, ocasionando imperfecciones y asperezas superficiales en la capa superior que reducen el brillo. En consecuencia, al aplicarse este enfoque se han utilizado concentraciones menores (es decir, proporciones menores de sólidos coloidales con respecto a sólidos de aglutinante).

Por tanto, sería muy deseable aumentar las cantidades de óxidos inorgánicos sólidos contenidas en estas capas superiores, para seguir mejorando la imprimibilidad. Ciertamente, sería deseable utilizar capas de revestimiento que tengan al menos partes iguales de sólidos coloidales y de sólidos de aglutinante, y aún más preferible que se utilizaran revestimientos con sílice y aglutinante en proporciones de hasta 4:1, obteniendo al mismo tiempo brillos aceptables.

Breve descripción del dibujo

En la Figura 1 se aprecia la distribución de los tamaños de las partículas de una sílice coloidal polidispersa empleada en una forma de realización del presente invento;

La Figura 2 presenta el efecto que tiene una proporción (por peso) de sólidos de sílice coloidal con respecto a los iones metálicos alcalinos (por ejemplo, Na) en el brillo producido por revestimientos que contengan esa combinación. El brillo se mide a 60° utilizando las técnicas que se describen más adelante.

Resumen del invento

El presente invento aporta una hoja de registro de chorro de tinta que comprende un soporte y al menos una capa de revestimiento depositada en el mismo, debiendo dicha capa mínima de revestimiento (a) tener un brillo superficial especular de al menos 30, a 60°, (b) comprender sílice coloidal en una proporción de sólidos de sílice con respecto a metal alcalino de al menos la suma de $AW(-0,013SSA+9)$, y (c) aglutinante, en virtud de lo cual los sólidos de sílice coloidal y los sólidos del aglutinante figuran en una proporción de al menos 1:1 por peso, siendo AW el peso atómico del metal alcalino y SSA el área superficial específica de la sílice coloidal.

Es preferible que la proporción de sólidos de sílice coloidal con respecto a sólidos del aglutinante oscile entre 6:4 y 4:1.

Es preferible que la sílice coloidal tenga una proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino no inferior a 150.

Es preferible que el tamaño medio de las partículas de sílice coloidal oscile entre 1 y 300 nanómetros.

Es aún más preferible que la proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino no sea inferior a la suma de $-0,30SSA+207$, y que el metal alcalino sea sodio.

También es propósito del presente invento una composición de revestimiento que comprenda (a) sílice coloidal en una proporción de sólidos con respecto a metal alcalino no inferior a la suma de $AW(-0,013SSA+9)$, y (b) aglutinante, en virtud de lo cual los sólidos de sílice de (a) y los sólidos de aglutinante de (b) estén presentes en una proporción de al menos 1:1 por peso, siendo AW el peso atómico del metal alcalino y SSA el área superficial específica de la sílice coloidal.

Es preferible que la proporción de los sólidos de sílice de (a) con respecto a los sólidos del aglutinante de (b) oscile entre 6:4 y 4:1.

Es preferible que la sílice coloidal tenga una proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino no inferior a 150.

Es preferible que el tamaño medio de las partículas de sílice coloidal oscile entre 1 y 300 nanómetros.

Es aún más preferible que la proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino no sea inferior a la suma de $-0,30SSA+207$, y que el metal alcalino sea sodio.

Es incluso más preferible que las partículas de sílice coloidal tengan una mediana de tamaño de 15-100 nm y una distribución del tamaño de las partículas tal que al menos un 80% de las mismas tenga un tamaño mínimo de 30 nanómetros y máximo de 70 nanómetros.

Se ha descubierto que un contenido relativamente bajo de metales alcalinos (sodio, por ejemplo) en la sílice coloidal aporta una sílice coloidal que no se agrega con contenidos de sólidos relativamente altos, reduciendo así la deformación y la pérdida de brillo de la superficie de revestimiento.

Descripción detallada del invento

La expresión "sílice coloidal" o "sol de sílice coloidal" significa las partículas procedentes de dispersiones o soles que necesitan períodos relativamente largos para depositarse después de la dispersión. Normalmente, el tamaño de dichas partículas es inferior a 1 μm . Los expertos conocen bien la sílice coloidal con partículas cuyo tamaño medio oscila entre 1 y 300 nanómetros, y sus procesos de producción. Véanse las patentes estadounidenses 2.244.325, 2.574.902, 2.577.484, 2.577.485, 2.631.134, 2.750.345, 2.892.797, 3.012.972 y 3.440.174. Para el presente invento son más preferibles las sílices coloidales con partículas cuyo tamaño medio oscila entre 5 y 100 nanómetros. Las

sílices coloidales pueden tener un área superficial (medida por la adsorción de nitrógeno según el método BET) de 9 a 2700 m²/g.

Una sílice coloidal especialmente adecuada para el presente invento es la denominada sílice coloidal polidispersa. En el presente documento, “polidispersa” significa una dispersión de partículas con una distribución de tamaños relativamente amplia y una mediana de los mismos situada en una franja de 15 a 100 nm. Son preferibles las distribuciones en que un 80% de las partículas ocupe una franja entre un mínimo de 30 nanómetros y un máximo de 70 nanómetros. La franja del 80% se mide restando el tamaño de partícula d₁₀ del tamaño de partícula d₉₀ generado con las metodologías de medición de tamaños de partículas, basadas en el microscopio electrónico de transmisión (MET), que se describen más adelante. Esta franja también recibe el nombre de “extensión del 80%”. Una forma de realización de las partículas polidispersas presenta distribuciones de tamaños desviadas hacia valores inferiores a la mediana de las partículas. En consecuencia, la distribución presenta un pico en esa zona y una “cola” de tamaños de partícula mayores que la mediana. Véase la Figura 1. El tamaño de partícula inferior y superior de la extensión que abarca un 80% de las partículas puede ser -11 a -70% y 110 a 160% de la mediana, respectivamente. Una sílice polidispersa especialmente adecuada tiene partículas cuya mediana de tamaño oscila entre 20 y 30 nanómetros y un 80% de las partículas mide de 10 a 50 nanómetros; es decir, un 80% de la distribución tiene una extensión de 40 nanómetros.

Casi todos los soles de sílice coloidal contienen un álcali. Este álcali suele ser un hidróxido de metal alcalino y estos metales alcalinos pertenecen al Grupo IA de la Tabla Periódica (hidróxidos de litio, sodio, potasio, etc.). Casi todos los soles de sílice coloidal que se encuentran en el comercio contienen hidróxido sódico procedente, al menos en parte, del silicato de sodio utilizado para producir la sílice coloidal, aunque el hidróxido sódico también puede añadirse a fin de estabilizar el sol contra la solidificación.

Los soles de sílice coloidal del presente invento tienen niveles significativamente menores de iones de metal alcalino que la mayoría de los soles de sílice coloidal disponibles en el comercio. Este hecho puede comprobarse calculando la proporción de sólidos de sílice con respecto al peso del sodio, contenida en el sol de sílice coloidal, como se aprecia en la Ecuación 1. Del análisis de la Figura 2 se desprende que es posible obtener un brillo aceptable con soles de sílice coloidal, utilizando la ecuación siguiente:

$$\text{SiO}_2/\text{metal alcalino} \geq \text{AW}(-0,013 \cdot \text{SSA} + 9) \quad \text{Ecuación 1}$$

SiO₂/metal alcalino es la proporción por peso de los sólidos de sílice y del metal alcalino en el sol de sílice coloidal. AW es el peso atómico del metal alcalino (por ejemplo, 6,9 para el litio, 23 para el sodio y 39 para el potasio) y SSA es el área superficial específica de las partículas de sílice coloidal, en unidades de metros cuadrados por gramo (m²/g). Si el metal alcalino es el sodio, la proporción SiO₂/metal alcalino es al menos la suma de -0,30SSA+207.

Las proporciones de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino, contenidas en los soles de sílice coloidal desionizada, quedan comprendidas en esta franja y son adecuadas para el presente invento. “Desionizada” significa que se han eliminado los iones metálicos (por ejemplo, iones metálicos alcalinos como el sodio) de la solución de sílice coloidal en una medida tal que la sílice coloidal tiene la proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino descrita en la Ecuación 1. Entre los métodos muy conocidos para eliminar iones de metal alcalino figuran el intercambio iónico con una resina permutadora de iones adecuada (patentes estadounidenses 2.577.484 y 2.577.485), la diálisis (patente estadounidense 2.773.028) y la electrodiálisis (patente estadounidense 3.969.266).

Para dotar de estabilidad el sol de sílice coloidal contra la solidificación, también pueden modificarse superficialmente las partículas con aluminio, como se describe en la patente estadounidense 2.892.797, tras lo cual se procede a desionizar la sílice modificada. La Ludox® TMA de W.R. Grace & Co.-Conn., que tiene un pH aproximado de 5,0 a 25°C, es un ejemplo de sílice fabricada mediante este método y disponible en el comercio.

Como se indica más adelante, las sílices coloidales pueden incorporarse en aglutinantes de revestimiento convencionales. El aglutinante, además de aglutinar la sílice coloidal y formar una película, aporta adhesividad al contacto entre la capa abrillantadora y el sustrato o a cualquier capa receptora de tinta situada entre la capa brillante y el sustrato.

Los aglutinantes hidrosolubles son especialmente adecuados en el presente invento y pueden, por ejemplo, ser un derivado del almidón como el almidón oxidado, un almidón eterificado o almidón fosfático; un derivado celulósico como la carmelosa o la celulosa hidroximetilica; caseína, gelatina, proteína de soja, alcohol polivinílico o un derivado de los mismos; pirrolidona polivinílica, resina maleica anhídrida o un látex copolimérico conjugado de tipo dieno, como un copolímero estireno-butadieno o un copolímero de metacrilato de metilo-butadieno; un látex de polímero acrílico, como un polímero o un copolímero de un éster de ácido acrílico o de un éster de ácido metacrílico; un látex polimérico de tipo vinílico, como un copolímero de etileno-acetato de vinilo; un látex polimérico de grupo funcional modificado de dicho polímero diverso con un monómero que contiene un grupo funcional, como por ejemplo un grupo carboxílico. También puede utilizarse un adhesivo acuoso como una resina sintética termoendurecible, por ejemplo una resina melamínica o una resina ureica; una resina polimérica o copolimérica de un éster ácido acrílico o de un éster ácido metacrílico, como un metacrilato polimetílico; o un aglutinante tipo resina sintética, como una resina poliuretana, una resina poliésterica insaturada, un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, polivinilbutiral o una resina alquídica. Igualmente son adecuados los aglutinantes hidrosolubles en forma de látex.

El aglutinante puede combinarse con la sílice coloidal utilizando mezcladoras convencionales. Los componentes pueden combinarse y mezclarse en condiciones ambientales.

Es deseable que el revestimiento contenga proporciones relativamente altas de sólidos de sílice coloidal y de sólidos del aglutinante. En ciertas formas de realización, se ha comprobado que proporciones mayores de sílice con respecto al aglutinante aportan buena imprimibilidad, así como propiedades mecánicas ventajosas a la hoja de revestimiento acabada receptora de tinta. Es particularmente deseable la presencia de los sólidos del aglutinante y de la sílice coloidal en una proporción no inferior a 1:1, y más preferiblemente entre 6:4 y 4:1 por peso. Esta proporción puede llegar hasta 9,9:1. La proporción de los sólidos de la sílice coloidal con respecto a los del aglutinante también recibe aquí la denominación de proporción del pigmento con respecto al aglutinante.

Igualmente puede ser deseable incluir otros componentes en la composición del revestimiento del presente invento. El revestimiento del presente invento puede contener uno o más de los componentes siguientes: dispersante, espesante, fluidificante, despumante, supresor de la espuma, agente de desmoldeo, soplante, agente penetrante, tinte colorante, pigmento colorante, blanqueador fluorescente, absorbente de luz ultravioleta, antioxidante, conservante, inhibidor de cenizas, impermeabilizante y agente reforzador en estado húmedo.

Una parte de la sílice coloidal relativamente libre de metal alcalino también puede sustituirse por uno o más materiales coloidales que contengan grandes cantidades de metales alcalinos, a condición de que la cantidad total de álcali presente en la combinación de sílice coloidal y del otro material haga que la proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino sea la indicada por la Ecuación 1, y de que la cantidad de dicho material coloidal no rebaje el brillo total deseado para el revestimiento acabado. Estos otros materiales coloidales pueden ser la sílice, así como óxidos inorgánicos distintos de la sílice; por ejemplo, óxido de titanio, bióxido de circonio y similares. Dichas partículas coloidales de óxidos inorgánicos pueden agregarse como complemento y/o en calidad de pigmento adicional.

Los revestimientos del presente invento tienen un brillo de al menos treinta (30) a 60° según un instrumento de medida BYK Gardner. Los revestimientos preferibles según el presente invento tienen un brillo de al menos 80 en una proporción sílice coloidal-aglutinante de 6:4 y al menos de 50, y preferiblemente al menos de 70, en una proporción sílice coloidal-aglutinante de 4:1. Todavía es más preferible que el revestimiento tenga un brillo de al menos 90 en una proporción sílice coloidal-aglutinante de 4:1.

Pueden ser soportes adecuados para preparar la hoja de registro de tinta del presente invento los utilizados habitualmente en este campo. Entre los soportes adecuados figuran los que tienen pesos de 40 a 300 g/m². El soporte puede ser papel básico producido con diversidad de procesos y máquinas, como una máquina Fourdrinier de papel a la continua, una papelera de cilindros, o una papelera de doble tela metálica. Los soportes se preparan mezclando sus componentes principales (es decir, un pigmento convencional y una pasta de madera que incluya, por ejemplo, una pasta química, una pasta mecánica, y una pasta producida con papel de desecho) con al menos uno de los aditivos, entre ellos un aglutinante, un encolador, un fijador, un mejorador del rendimiento, un agente catiónico y un reforzador del papel. Otros soportes comprenden sustratos transparentes, tejidos y similares.

Además, el soporte también puede consistir en hojas de papel encoladas por compresión y preparadas con alcohol de polivinilo o almidón. Asimismo, el soporte puede ser uno que tenga una capa de revestimiento de anclaje; por ejemplo, papel que ya lleve una capa de revestimiento preliminar incorporada a un papel básico. Asimismo, el papel básico puede haberse dotado de una capa receptora de tinta antes de aplicársele el revestimiento del presente invento.

Los revestimientos consistentes en sílice coloidal, aglutinante y aditivos opcionales pueden aplicarse durante la preparación del soporte, o cuando éste ya se ha completado. El revestimiento puede aplicarse mediante técnicas convencionales, como el revestimiento por cuchilla neumática, laminador, paleta, barra, cortina, troquel, y procesos que utilizan prensas de encolado regulado. Los revestimientos obtenidos pueden secarse a temperatura ambiente, con aire caliente, contacto con superficie caldeada o por radiaciones. La composición de revestimiento del presente invento, y cualquier capa intermedia opcional, suele aplicarse en una franja de 1 a 50 g/m², aunque la franja de 2 a 20 g/m² es más frecuente.

Los ejemplos que siguen demuestran que es posible preparar una hoja de registro brillante, de chorro de tinta, con buen nivel de imprimibilidad utilizando esencialmente un soporte y una sola capa del presente invento. No obstante, en determinados casos y para mejorar la imprimibilidad de la hoja final, interesa disponer otra capa, que sea receptora de tinta, entre la capa abrillantadora del presente invento y el soporte. Por ejemplo, es preferible que las hojas revestidas de una determinada sílice coloidal desionizada contengan una capa receptora de tinta entre la capa del brillo y el sustrato, para mejorar la imprimibilidad de la hoja de registro acabada, de chorro de tinta.

Son capas receptoras de tinta adecuadas las identificadas como tales en la patente estadounidense 5.576.088. Brevemente, las capas receptoras de tinta adecuadas comprenden un aglutinante, como los aglutinantes hidrosolubles ya enumerados, y un pigmento receptor de tinta. Entre dichos pigmentos figuran un pigmento inorgánico blanco como el carbonato cálcico ligero, carbonato cálcico pesado, carbonato magnésico, caolín, talco, sulfato cálcico, sulfato bórico, bióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc, carbonato de zinc, blanco satén, silicato de aluminio, tierra diatomácea, silicato cálcico, silicato magnésico, sílice amorfa sintética, sílice coloidal, alúmina, alúmina coloidal, seudoboemita, hidróxido de aluminio, litopón, ceolita, haloisita hidrolizada o hidróxido magnésico, o un pigmento

ES 2 281 632 T3

orgánico como un pigmento plástico de tipo estireno, un pigmento plástico acrílico, polietileno, microcápsulas, una resina ureica o una resina melamínica. Los pigmentos adecuados para la capa receptora de tinta tienen tamaños medios de partícula en la franja de 0,5 a 3,0 μm (fotodispersión) y volúmenes intersticiales que oscilan entre 0,5 y 3,0 cm^3/g , y preferiblemente volúmenes intersticiales de 1,0 a 2,0 cm^3/g , medidos por porosimetría de nitrógeno. Para obtener una hoja de registro de chorro de tinta que tenga una elevada capacidad de absorción de tinta, se prefiere que el pigmento de la capa receptora de tinta contenga al menos 30 vol. % de partículas de tamaño no inferior a 1,0 μm .

Cualquier franja de números indicada en la especificación o en las reivindicaciones, como la que representa un determinado conjunto de propiedades, condiciones, estados físicos o porcentajes, se pretende que incorpore literal y expresamente al presente documento cualquier número comprendido en dicha franja, incluida cualquier franja de subconjuntos numéricos comprendidos en cualquiera franja indicada de dicho modo.

Ejemplos ilustrativos

Los parámetros enumerados a continuación y/o indicados con anterioridad se han medido como sigue:

Tamaño medio de las partículas: salvo indicación distinta, es un tamaño medio numérico determinado por la ecuación $d_n = 3100/\text{SSA}$, siendo d_n el tamaño medio numérico en nanómetros y SSA el área superficial específica que se describe más adelante.

Mediana del tamaño de las partículas: es una mediana numérica ponderada que se mide por microscopia electrónica (microscopio electrónico de transmisión- MET).

Brillo: se mide con un instrumento "micro-TRI-gloss" BYK Gardner calibrado en una película transparente. Los valores del brillo se han medido utilizando una geometría de 60°.

Contenido de metales alcalinos (por ejemplo, Na): se basa en el contenido de iones metálicos alcalinos, medido con la técnica espectroscópica de emisión atómica-plasma acoplada inductivamente (ICP-AES). Se comienza por disolver la muestra en condiciones ambientales (por ejemplo, 25° C y 75% de humedad relativa) en ácido fluorhídrico y ácido nítrico (con una proporción de peso de 30/70) antes de aplicar esta técnica. La muestra se deja en disolución durante 16 horas antes de efectuar las mediciones.

Contenido de sólidos de sílice: medido en un horno Ohaus a 205°C, siendo el criterio de valoración para medir los sólidos cuando el cambio del peso de la muestra es inferior a 0,01 g durante sesenta (60) segundos.

Área superficial específica: método volumétrico correlacionado con el área superficial por adsorción de nitrógeno, expuesto por G.W. Sears, Jr., en su Analytical Chemistry, Vol. 28, p. 1981, (1956).

Imprimibilidad (o calidad de la impresión): se evalúa por observación del aspecto de los bloques cromáticos verde, azul y rojo de una imagen impresa, preparada con una impresora de color Epson Stylus 900, tras desecar el revestimiento con una corriente de aire templado (37°C). La metodología de estas observaciones es la siguiente:

Se evalúa la uniformidad cromática y el sangrado de cada color. La clasificación combinada de las dos evaluaciones es como sigue:

Excelente = Todos los colores tienen aspecto uniforme y no rebasan la zona de impresión.

Correcta = Los colores no son completamente uniformes y al menos un bloque cromático rebasa la zona de impresión.

Deficiente = Los colores no son uniformes y la tinta se ha emborronado en al menos un color; se ha superado mucho la zona de impresión.

Ejemplo 1

(Comparación)

Una sílice coloidal polidispersa (6,40 g; sólidos 50% por peso) con una mediana del tamaño de las partículas fijada en 22 nanómetros, extensión del 80% fijada en 40 nanómetros, área superficial específica de 70 m^2/g y proporción de sólidos de sílice con respecto al sodio estimada en 179, se vertió en un vaso de precipitados y se diluyó con 9,49 g de agua desionizada. Se le agregaron 5,16 g de alcohol polivinílico Airvol® 523 (solución al 15,5% por peso), de la casa Air Products. La mezcla se combinó en condiciones ambientales. La formulación obtenida, que tenía $\text{SiO}_2/\text{aglutinante} = 4$, se aplicó como película húmeda de 100 micrones sobre película blanca opaca de poliéster Melinex® 534 de E.I. DuPont de Nemours & Co., utilizando una revestidora TMI (revestidora de control K) con una varilla del número 8. Una vez desecados los revestimientos, se midió su brillo. El revestimiento obtenido tenía un brillo del 3% a 60 grados. Este valor bajo del brillo concuerda con la Ecuación 1, lo cual indica que SiO_2/Na debe ser ≥ 186 para que el brillo sea aceptable. Los mismos componentes se combinaron de manera similar para preparar revestimientos con diversas

ES 2 281 632 T3

proporciones de pigmento-aglutinante, desecándose seguidamente y procediéndose a medir el brillo. Esas mediciones también aparecen en la Tabla 1.

Ejemplo 2

La sílice polidispersa del Ejemplo 1 se estabilizó con aluminio mediante el método descrito en la patente estadounidense 2,892,797. El sol de sílice coloidal obtenido se desionizó a un pH de 3,0-3,5 y se ajustó con agua desionizada para preparar un sol que contenía 40% de sílice y una proporción de sólidos de sílice-sodio estimada en 320. 10,0 g de este sol se vertieron en un vaso de precipitados y se diluyeron con 9,86 g de agua desionizada. Se agregaron 6,45 g de Airvol® 523 (solución del 15,5% por peso). La formulación resultante se revistió y desecó sobre película de poliéster. El revestimiento obtenido tenía un brillo del 51% a 60 grados. Los mismos componentes se combinaron de manera similar con diversas proporciones de pigmento-aglutinante, midiéndose seguidamente el brillo de los revestimientos. Esas mediciones también aparecen en la Tabla 1. Este brillo concuerda con la Ecuación 1, lo cual indica que SiO_2/Na debe ser ≥ 186 para que el brillo sea aceptable.

Ejemplo 3

(Comparación)

En un vaso de precipitados se vertió Ludox® HS-40 (10,54 g; 40% de sólidos por peso) con un área superficial específica = 220 m^2/g y una proporción de sólidos de sílice-sodio estimada en 131, diluyéndose seguidamente en 10,36 g de agua desionizada. Se agregaron 6,76 g de Airvol® 523 (solución del 15,5% por peso). La formulación resultante se revistió sobre película de poliéster. El revestimiento obtenido tenía un brillo del 3% a 60 grados. Los mismos componentes se combinaron de manera similar con diversas proporciones de pigmento-aglutinante, volviendo a medirse el brillo de los revestimientos. Esas mediciones también aparecen en la Tabla 1. Este valor relativamente bajo del brillo concuerda con la Ecuación 1, lo cual indica que SiO_2/Na debe ser ≥ 141 para que el brillo sea aceptable.

Ejemplo 4

En 7,60 g de agua desionizada se diluyeron 11,05 g de Ludox® TMA (34% de sólidos por peso) con un área superficial específica de 140 m^2/g y una proporción de sólidos de sílice-sodio estimada en 572. Se agregaron 6,05 g de Airvol® 523 (solución del 15,5% por peso). La formulación resultante se revistió sobre película de poliéster. El revestimiento obtenido tenía un brillo del 85% a 60 grados. Este resultado concuerda con la Ecuación 1, lo cual indica que SiO_2/Na debe ser ≥ 165 para que el brillo sea intenso.

Ejemplo 5

(Comparación)

En un vaso de precipitados se vertió Ludox® SM (13,70 g; 30% de sólidos por peso) con un área superficial específica de 345 m^2/g y una proporción de sólidos de sílice-sodio estimada en 72, diluyéndose seguidamente en 6,71 g de agua desionizada. Se agregaron 6,63 g de Airvol® 523 (solución del 15,5% por peso). La formulación resultante se revistió sobre película de poliéster. El revestimiento obtenido tenía un brillo del 3% a 60 grados. Este valor relativamente bajo del brillo concuerda con la Ecuación 1, lo cual indica que SiO_2/Na debe ser ≥ 104 para que el brillo sea aceptable.

Ejemplo 6

La sílice coloidal polidispersa del Ejemplo 1 (30 g; 50% de sólidos por peso) se vertió en un vaso de precipitados. Lentamente, con agitación, se le agregó resina permutadora de iones Amberlite® 120 (plus), de la casa Rohm & Haas (forma de hidrógeno), hasta rebajar a 2,6 el pH de la sílice coloidal. Este pH se mantuvo durante una hora mediante la adición de pequeñas cantidades de resina permutadora de iones.

A continuación, la resina se separó de la sílice coloidal mediante filtrado. En un vaso de precipitados se vertieron 6,01 g de dicho material preparado (50% de sólidos por peso) con una proporción de sólidos de sílice-sodio estimada en 333, diluyéndose en 11,21 g de agua desionizada. Se agregaron 4,84 g de Airvol® 523 (solución del 15,5% por peso). La formulación resultante se revistió sobre película de poliéster. El revestimiento obtenido tenía un brillo del 76% a 60 grados. Este brillo intenso concuerda con la Ecuación 1, lo cual indica que SiO_2/Na debe ser ≥ 186 para que el brillo sea aceptable.

Ejemplo 7

En un vaso de precipitados se vertió sílice coloidal Ludox® HS-40 (30 g; 40% de sólidos por peso) con un área superficial específica de 220 m^2/g y una proporción de sólidos de sílice-sodio estimada en 131. Lentamente, con agitación, se le agregó resina permutadora de iones Amberlite® 120 (plus), de la casa Rohm & Haas (forma de hidrógeno), hasta rebajar a 2,6 el pH de la sílice coloidal. Este pH se mantuvo durante una hora mediante la adición de pequeñas cantidades de resina permutadora de iones. A continuación, la resina se separó de la sílice coloidal mediante filtrado. En un vaso de precipitados se vertieron 7,51 g de dicho material preparado (40% de sólidos por peso) con una propor-

ES 2 281 632 T3

ción de sólidos de sílice-sodio estimada en 388, diluyéndose en 9,76 g de agua desionizada. Se agregaron 4,90 g de Airvol® 523 (solución del 15,5% por peso).

La formulación resultante se revistió sobre película de poliéster. El revestimiento obtenido tenía un brillo del 72% a 60 grados. Este brillo concuerda con la Ecuación 1, lo cual indica que SiO_2/Na debe ser ≥ 141 para que el brillo sea aceptable.

TABLA 1

Ejemplo	Contenido o proporción por peso			Brillo con diversas proporciones de sólidos de sílice coloidal-aglutinante					Imprim. a 4:1
	%SiO ₂	% Na	SiO ₂ /Na	1:4	4:6	6:4	7:3	4:1	
1 (Comparación) (a)	50	0,28	179	92	89	32	~	3	~
2 (b)	40	~	320	~ (f)	~	~	73	51	Correcta
3 (Comp.) (c)	40	0,304	131	95	71	8	~	3	~
4 (d)	34	0,0594	572	~	~	~	88	85	Deficiente
5 (Comp.) (e)	30	0,415	72	~	~	3	~	3	~
6	50	0,150	333	~	~	77	~	76	Correcta
7	40	0,103	388	~	~	75	~	72	Deficiente

(a) La mediana del tamaño de las partículas es 22 nm; área superficial específica = 70 m²/g; (b) La mediana del tamaño de las partículas es 22 nm; área superficial específica = 70 m²/g; (c) El tamaño medio de las partículas es 12 nm; área superficial específica = 220 m²/g; (d) El tamaño medio de las partículas es 22 nm; área superficial específica = 140 m²/g; (e) El tamaño medio de las partículas es 7 nm; área superficial específica = 345 m²/g; (f) “~” Indica que no se ha preparado y evaluado una muestra.

Imprimibilidad: Clasificación relativa basada en el aspecto de los colores verde, azul y rojo; impresora Epson 900.

Ejemplo 8

Se desionizó Ludox® HS-40 hasta un pH = 3,0-3,5 utilizando la forma de hidrógeno de la resina permutadora de iones Amberlite® 120 (plus) de la casa Rohm & Haas. Seguidamente se agregó NaOH en las cantidades indicadas en la Tabla 2. Se agregó 1% de NH₄OH a un pH final de 9,1. A continuación se prepararon revestimientos de una manera similar a la descrita en los ejemplos anteriores, siendo 80/20 cada proporción de sólidos de sílice con respecto a los sólidos de aglutinante = sílice/Airvol® 523. También se midieron los contenidos de iones de sodio, sólidos de SiO₂ y Na₂O para cada muestra de sílice coloidal modificada con NaOH y/o desionizada. Los resultados y la proporción obtenida de sólidos de sílice con respecto a iones de metal alcalino se indican en la Tabla 2. La comparación de dichas proporciones (SiO₂/Na) con los valores del brillo se presenta en la Figura. Los valores del brillo indicados en la Tabla 2 y la Figura 2 se han medido a 60°.

ES 2 281 632 T3

TABLA 2

<i>NaOH (g)</i>	<i>Brillo</i>	<i>%Na</i>	<i>%SiO₂ (TV)</i>	<i>SiO₂/Na</i>	<i>%Na₂O</i>
0	88	~	~	~	~
0,8	87	~	~	~	~
1,61	89	~	~	~	~
3,23	90	~	~	~	~
4,84	91	~	~	~	~
6,46	91	~	~	~	~
8,07	89	0,141	24,1	170,9	0,190
9,10	86	0,150	25,5	170,0	0,202
10,02	70	0,157	23,5	149,7	0,212
11,73	29	0,167	23,3	139,5	0,225
13,44	5	0,180	23,2	128,8	0,243

“~” Indica que no se ha preparado y medido una muestra.

Ejemplo 9

Se vertió en un recipiente sílice coloidal Ludox[®] TM (50% de sólidos por peso) con un área superficial específica de 140 m²/g. Lentamente, con agitación, se le agregó resina permutadora de iones Amberlite[®] 120 (plus), de la casa Rohm & Haas (forma de hidrógeno), para eliminar parte del sodio presente en la suspensión. A continuación, parte de la suspensión de sílice coloidal y resina se eliminó hasta el nivel de sodio indicado en la Tabla 3, y la resina se separó de la sílice coloidal mediante filtrado. Esta muestra se utilizó para las evaluaciones del brillo. Se agregó más resina a la suspensión original, para seguir eliminando sodio hasta los nuevos niveles indicados en la Tabla 3. Entonces se extrajo otra porción de la suspensión de sílice coloidal y resina, para evaluarla. Se analizó el contenido sódico de las muestras y se midió el brillo de las formulaciones preparadas con una proporción de sólidos de sílice-sólidos de aglutinante fijada en 4:1. La formulación resultante se revistió sobre película de poliéster.

El contenido sódico y los valores del brillo se presentan en la Tabla 3 y se ilustran gráficamente en la Figura.

TABLA 3

Sílice Ludox[®] TM

<i>Brillo (66°)</i>	<i>%Na</i>	<i>SiO₂/Na</i>
3	0,336	149
10	0,296	169
22	0,283	177
47	0,282	177
67	0,252	198

ES 2 281 632 T3

78	0,226	221
80	0,202	24

Se utilizó la misma metodología para evaluar el producto Ludox[®] SM y la sílice coloidal del Ejemplo 1. Los resultados correspondientes a dichas sílices se presentan en las Tablas 4 y 5, respectivamente, y se ilustran gráficamente en la Figura.

TABLA 4

Sílice Ludox[®] SM

Brillo (60°)	%Na	SiO₂/Na
3	0,484	62
3	0,368	82
3	0,361	83
3	0,330	91
22	0,296	101
62	0,270	111
84	0,223	135

TABLA 5

Sílice coloidal del Ejemplo 1

Brillo (60°)	%Na	SiO₂/Na
6	0,306	163
63	0,255	196
78	0,253	198
80	0,247	202
79	0,234	214

REIVINDICACIONES

1. Una hoja de registro de chorro de tinta que comprende un soporte y al menos una capa de revestimiento depositada en el mismo, debiendo dicha capa mínima de revestimiento (a) tener un brillo superficial especular de al menos 30, a 60°, (b) comprender sílice coloidal en una proporción de sólidos de sílice con respecto a metal alcalino de al menos la suma de $AW(-0,013SSA+9)$, y (c) aglutinante, en virtud de lo cual los sólidos de sílice coloidal y los sólidos del aglutinante figuran en una proporción de al menos 1:1 por peso, siendo AW el peso atómico del metal alcalino y SSA el área superficial específica de la sílice coloidal en unidades de metros cuadrados por gramo (m^2/g).

2. Una hoja de registro de chorro de tinta según la reivindicación 1, en virtud de lo cual la proporción de sólidos de sílice coloidal con respecto a sólidos del aglutinante oscila entre 6:4 y 4:1.

3. Una hoja de registro de chorro de tinta según la reivindicación 1, en virtud de lo cual la sílice coloidal tiene una proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino no inferior a 150.

4. Una hoja de registro de chorro de tinta según la reivindicación 1, en virtud de lo cual el tamaño medio de las partículas de sílice coloidal oscila entre 1 y 300 nanómetros.

5. Una hoja de registro de chorro de tinta según la reivindicación 1, en virtud de lo cual la proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino no es inferior a la suma de $-0,30SSA+207$.

6. Una hoja de registro de chorro de tinta según la reivindicación 1, en virtud de lo cual el metal alcalino es el sodio.

7. Una composición de revestimiento constituida por (a) sílice coloidal que tiene una proporción de sólidos con respecto al metal alcalino no inferior a la suma de $AW(-0,013SSA+9)$, y (b) aglutinante; en virtud de lo cual los sólidos de sílice de (a) y los sólidos de aglutinante de (b) están presentes en una proporción de al menos 1:1 por peso, AW es el peso atómico del metal alcalino y SSA es el área superficial específica de la sílice coloidal en unidades de metros cuadrados por gramo (m^2/g).

8. Una composición de revestimiento según la reivindicación 7, en virtud de lo cual la proporción de los sólidos de sílice de (a) con respecto a los sólidos del aglutinante de (b) oscila entre 6:4 y 4:1.

9. Una composición de revestimiento según la reivindicación 7, en virtud de lo cual la sílice coloidal tiene una proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino no inferior a 150.

10. Una composición de revestimiento según la reivindicación 7, en virtud de lo cual el tamaño medio de las partículas de sílice coloidal oscila entre 1 y 300 nanómetros.

11. Una composición de revestimiento según la reivindicación 7, en virtud de lo cual la proporción de sólidos de sílice con respecto al metal alcalino es al menos la suma de $-0,30SSA+207$.

12. Una composición de revestimiento según la reivindicación 11, en virtud de lo cual el metal alcalino es el sodio.

13. Una composición de revestimiento según la reivindicación 7, en virtud de lo cual la mediana del tamaño de las partículas de la sílice coloidal oscila entre 15 y 100 nm y la distribución del tamaño de las partículas es tal que al menos un 80% de las mismas tiene un tamaño mínimo de 30 nanómetros y máximo de 70 nanómetros.

FIGURA 1

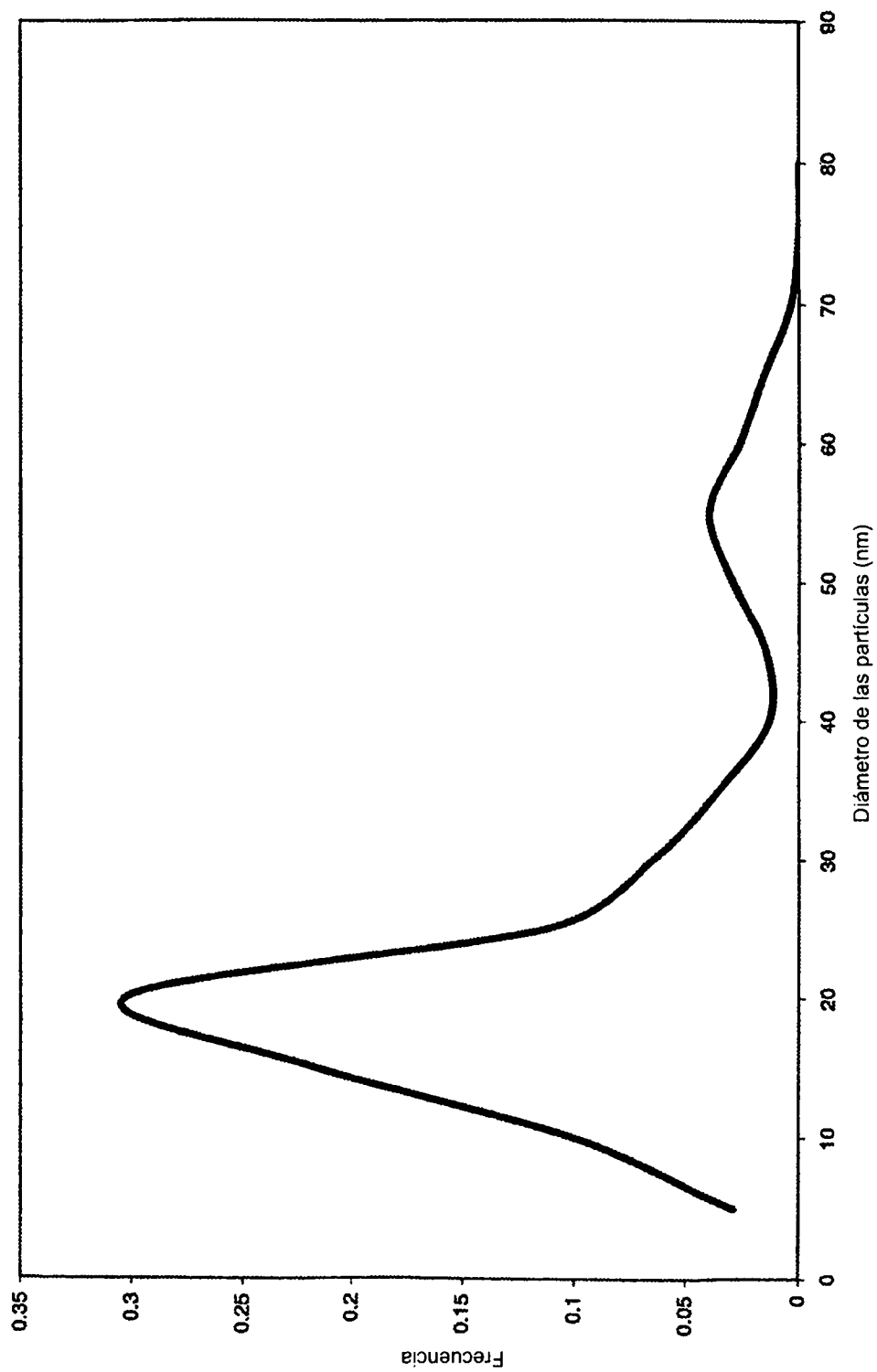


FIGURA 2
Efecto de la proporción SiO₂/Na en el brillo
Sílice/aglutinante = 4,0

