

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 967 700**

51 Int. Cl.:

**B22F 9/00** (2006.01)

**B22F 9/24** (2006.01)

**C09D 11/326** (2014.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2019** **PCT/JP2019/017985**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2020** **WO20044662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2019** **E 19854909 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2023** **EP 3845334**

54 Título: **Dispersión acuosa de partículas finas de metal**

30 Prioridad:

**31.08.2018 JP 2018163820**

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

**03.05.2024**

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)**  
**14-10, Nihonbashi-Kayabacho 1-chome,**  
**Chuo-ku,Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**YOSHIDA, TOMOHIDE y**  
**TAKENO, HIROTAKE**

74 Agente/Representante:

**BERTRÁN VALLS, Silvia**

ES 2 967 700 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Dispersión acuosa de partículas finas de metal

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una dispersión de partículas finas de metal a base de agua y a un procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua, a una tinta de impresión metálica que contiene la dispersión de partículas finas de metal a base de agua y a un método de impresión metálica que usa la

## Antecedentes de la invención

Las partículas finas de metal obtenidas atomizando un metal para dar partículas finas que tienen un tamaño de orden nanométrico pueden presentar una variedad de funciones y propiedades tras el uso de las mismas, y por tanto se espera que las partículas finas de metal se usen en una amplia variedad de aplicaciones industriales.

Con el fin de promover el uso de las partículas finas de metal en las aplicaciones industriales, se han estudiado convencionalmente diversos métodos para la producción de las partículas finas de metal. Por ejemplo, como métodos químicos para producir átomos de metal se conocen métodos húmedos tales como el método en el que iones de metal eluidos de un compuesto de metal se reducen en un líquido, el método en el que un átomo de metal se extrae de un complejo de metal mediante la descomposición térmica del complejo de metal, y similares. Sin embargo, en el método que usa el complejo de metal, se ha requerido realizar un tratamiento con calor en condiciones de alta temperatura, y el líquido reductor usado para reducir el complejo de metal plantea el problema relativo a la eliminación de sustancias orgánicas residuales, etc., del mismo. Por tanto, se han hecho convencionalmente estudios sobre procedimientos para la producción de las partículas finas de metal que tienen una alta aplicabilidad industrial.

Por ejemplo, el documento JP 2017-2219A (documento de patente 1) tiene como objetivo proporcionar un líquido de composición para formar una capa de película de recubrimiento de espejo de plata a partir de la que pueda producirse una capa de película de recubrimiento de espejo de plata en condiciones de temperatura ordinarias, y que está libre de la aparición de componentes nocivos o subproductos corrosivos, etc., y divulga un líquido de composición para formar una capa de película de recubrimiento de espejo de plata que está formado de una disolución de dispersión de nanopartículas de plata, obteniéndose dicho líquido de composición irradiando una onda ultrasónica a una disolución de alcohol preparada disolviendo un dispersante polimérico en un disolvente de alcohol y dispersando al menos un compuesto de plata seleccionado del grupo que consiste en óxido de plata y carbonato de plata en la disolución resultante, etc.

El documento JP 2009-74171A (documento de patente 2) tiene como objetivo proporcionar partículas de metal coloidales que contengan una cantidad menor de partículas gruesas y sean excelentes en la estabilidad en almacenamiento a largo plazo con la condición de que las nanopartículas de metal estén en las mismas a una alta concentración, etc., y divulga partículas de metal coloidales que están formadas de nanopartículas de metal y un coloide protector con el que están recubiertas las nanopartículas de metal, en las que el coloide protector está constituido por un compuesto orgánico que contiene grupo carboxilo y un dispersante polimérico, etc.

El documento EP 2 821 164 A1 (documento de patente 3) describe una dispersión de nanopartículas metálicas que comprende nanopartículas metálicas caracterizada porque la dispersión comprende menos de 50 mmol/g de metal de un ácido inorgánico o un compuesto que puede generar un ácido de este tipo durante el curado de una capa metálica o patrón formado a partir de la dispersión.

El documento CN 108081781 A (documento de patente 4) describe una tinta de impresión preparada mediante un método que comprende las siguientes etapas: pesar nanopartículas de metal que se someten a tratamiento superficial y tienen el porcentaje en masa del 2 al 30 por ciento y dispersar las nanopartículas de metal en una disolución de sal de metal para formar una disolución uniforme y estable que contiene las nanopartículas de metal; añadir un agente complejante que tiene el porcentaje en masa del 0,1 por ciento; entonces añadir un dispersante o un estabilizador a una disolución mixta obtenida mediante la etapa 1 según la tensión superficial de la tinta sobre un material de base y los requisitos del equipo de impresión sobre la viscosidad, para preparar la tinta de impresión. El método de impresión implica imprimir sobre el en sobre un sustrato; llevar a cabo una cocción en gradiente y una tostación sobre el sustrato sometido a la impresión por chorro de tinta hasta que un disolvente se haya volatilizado completamente; llevar a cabo una reacción de reducción sobre iones de metal *in situ* para formar un sólido de metal denso, siendo el diámetro de grano de las nanopartículas de metal de 5 a 500 nm.

El documento EP 2 444 148 A1 (documento de patente 5) describe un sol de nanopartículas de metal con un contenido de partículas de metal de 1 g/litro, y que comprende nanopartículas de plata, al menos un adyuvante de dispersión, al menos un medio de dispersión líquido y al menos un metal (el 0,1-10 % en peso, en base al contenido de planta del sol de nanopartículas de metal) que comprende rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio o platino, en forma

del metal o al menos un compuesto de metal.

El documento US 2012/235075 A1 (documento de patente 6) describe una composición de tinta a base de disolvente que comprende nanopartículas magnéticas que están recubiertas con diversos materiales para impedir la exposición de las nanopartículas al oxígeno.

El documento JP 2013 504692 A (documento de patente 7) describe un método para preparar una dispersión acuosa de nanopartículas de metal cuya superficie está modificada para tener grupos hidrófobos con grupos hidrófilos.

El documento JP 2004 033901 A (documento de patente 8) describe un método de producción continuo para una disolución coloidal de metal que se lleva a cabo en un microrreactor reduciendo un compuesto metálico en presencia de un dispersante de pigmento polimérico.

El documento JP 2010 209366 A (documento de patente 9) describe un método para producir nanopartículas de metal que incluye: mezclar una mezcla que contiene un agente protector (1) para coloide de metal y un compuesto de metal con una mezcla que contiene un agente protector (2) para coloide de metal y un agente reductor para reducir el compuesto de metal.

## Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una dispersión de partículas finas de metal a base de agua, que contiene partículas finas de metal (a) dispersadas con un dispersante B, en la que:

el dispersante B contiene un polímero a base de vinilo (b) que contiene una unidad constituyente derivada de un monómero hidrófobo (b-1), una unidad constituyente derivada de un monómero que contiene grupo carboxilo (b-2) y una unidad constituyente derivada de un monómero que contiene un segmento de polialquilenglicol (b-3) en una cantidad de no menos del 85 % en masa;

las partículas finas de metal (a) tienen un tamaño de partícula promedio cumulante de no menos de 2 nm y no más de 50 nm, midiéndose el tamaño de partícula promedio cumulante usando un sistema de análisis de partículas láser, en el que la medición se realiza a 25 °C usando un ángulo entre la luz incidente y el detector de 90° y un número acumulado de 100 veces, introduciéndose el índice de refracción del agua (1,333) en el sistema de análisis como índice de refracción del medio de dispersión, y controlándose que la concentración de la muestra que debe medirse sea del  $5 \times 10^{-3}$  % en masa en términos de un contenido de sólidos de la misma,

una concentración de metal en la dispersión de partículas finas de metal a base de agua es de no menos del 30 % en masa y no más del 80 % en masa; y

una razón en masa del dispersante B con respecto a una suma del dispersante B y del metal [dispersante B/(dispersante B + metal)] es de no menos de 0,01 y no más de 0,3.

## Descripción detallada de la invención

Sin embargo, en las tecnologías descritas en los documentos de patente 1 y 2, las dispersiones obtenidas tienen una baja concentración de metal, y si se pretende obtener una dispersión que tenga una alta concentración de metal, tiende a producirse la agregación de las partículas finas de metal en la misma. En particular, metales tales como la plata, etc., que tienen una gran densidad relativa presentan una pobre estabilidad en dispersión, y por tanto ha sido difícil obtener una dispersión a base de agua que contenga partículas finas de estos metales finamente dispersadas en la misma a una alta concentración. Además, cuando las partículas finas de metal se incorporan a una alta concentración, las dispersiones resultantes tienden a sufrir la agregación de las partículas finas de metal. Por tanto, las tecnologías descritas en los documentos de patente 1 y 2 han fallado a la hora de proporcionar una dispersión a base de agua de las partículas finas de metal que tenga una estabilidad en almacenamiento suficiente.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar una dispersión de partículas finas de metal a base de agua que contenga partículas finas de metal finamente dispersadas en la misma a una alta concentración y que sea excelente en la estabilidad en almacenamiento y un procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua, una tinta de impresión metálica que contiene la dispersión de partículas finas de metal a base de agua, y un método de impresión metálica que usa la tinta.

Los presentes inventores se han percatado de que cuando se dispersan partículas finas de metal con un dispersante que contiene una cantidad predeterminada de un polímero a base de vinilo que contiene unidades constituyentes derivadas de monómeros específicos, es posible controlar bien la agregación de las partículas finas de metal, y han encontrado que en un caso de este tipo, es posible obtener una dispersión de pigmento a base de agua que contiene las partículas finas de metal finamente dispersadas en la misma a una alta concentración y es excelente en la estabilidad en almacenamiento.

Según la presente invención, es posible proporcionar una dispersión de partículas finas de metal a base de agua que contiene partículas finas de metal finamente dispersadas en la misma a una alta concentración y es excelente en la estabilidad en almacenamiento y un procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua, una tinta de impresión metálica que contiene la dispersión de partículas finas de metal a base de agua, y un método de impresión metálica que usa la tinta.

[Dispersión de partículas finas de metal a base de agua]

La dispersión de partículas finas de metal a base de agua de la presente invención (también denominada a continuación en el presente documento meramente como "dispersión de partículas finas de metal" o "dispersión") contiene partículas finas de metal (a) dispersadas con un dispersante B (también denominadas a continuación en el presente documento meramente como "partículas finas de metal (a)"), en la que el dispersante B contiene un polímero a base de vinilo (b) que contiene una unidad constituyente derivada de un monómero hidrófobo (b-1) (también denominado a continuación en el presente documento meramente como "monómero (b-1)"), una unidad constituyente derivada de un monómero que contiene grupo carboxilo (b-2) (también denominado a continuación en el presente documento meramente como "monómero (b-2)") y una unidad constituyente derivada de un monómero que contiene un segmento de polialquilenglicol (b-3) (también denominado a continuación en el presente documento meramente como "monómero (b-3)") (un polímero a base de vinilo (b) de este tipo también se denomina a continuación en el presente documento meramente como "polímero (b)") en una cantidad de no menos del 85 % en masa; las partículas finas de metal (a) tienen un tamaño de partícula promedio cumulante de no menos de 2 nm y no más de 50 nm; una concentración de metal en la dispersión de partículas finas de metal es de no menos del 30 % en masa y no más del 80 % en masa; y una razón en masa del dispersante B con respecto a una suma del dispersante B y del metal [dispersante B/(dispersante B + metal)] es de no menos de 0,01 y no más de 0,3.

La dispersión de partículas finas de metal de la presente invención se obtiene dispersando las partículas finas de metal (a) en un medio a base de agua. En este caso, la configuración de las partículas finas de metal (a) no está limitada particularmente, y las partículas finas de metal (a) pueden tener cualquier configuración siempre que las partículas estén formadas de al menos partículas finas de metal y el dispersante B. Los ejemplos de la configuración de las partículas finas de metal (a) incluye la configuración de partículas en la que las partículas finas de metal están encerradas en el dispersante B, la configuración de partículas en la que las partículas finas de metal están dispersadas uniformemente en el dispersante B, la configuración de partículas en la que las partículas finas de metal están expuestas sobre una superficie de respectivas partículas del dispersante B, etc., así como una mezcla de estas configuraciones de partículas.

Mientras tanto, el término "a base de agua" tal como se usa en la presente invención significa que el agua tiene el contenido más grande entre los componentes del medio a base de agua.

Según la presente invención, es posible obtener una dispersión de partículas finas de metal que contiene las partículas finas de metal finamente dispersadas en la misma a una alta concentración y es excelente en la estabilidad en almacenamiento. El motivo por el que los efectos ventajosos mencionados anteriormente pueden alcanzarse mediante la presente invención se considera que es tal como sigue, aunque aún no se ha determinado claramente.

La dispersión de partículas finas de metal de la presente invención contiene las partículas finas de metal dispersadas con el dispersante, en la que el dispersante contiene el polímero a base de vinilo (b) que contiene la unidad constituyente derivada del monómero hidrófobo (b-1), la unidad constituyente derivada del monómero que contiene grupo carboxilo (b-2) y la unidad constituyente derivada del monómero que contiene un segmento de polialquilenglicol (b-3) en una cantidad de no menos del 85 % en masa. La unidad constituyente derivada del monómero (b-2) sirve para conferir una capacidad de formar un enlace coordinado con un metal al polímero (b) mediante el grupo carboxilo contenido en el mismo. La unidad constituyente derivada del monómero (b-1) es inestable en el medio a base de agua debido a su hidrofobicidad. Sin embargo, la unidad constituyente derivada del monómero (b-1) se agrega a la superficie del metal para convertirlo en tan estable como sea posible y, como resultado, se acumula estrechamente en la superficie de las respectivas partículas finas de metal. Además, se permite que el segmento de polialquilenglicol contenido en la unidad constituyente derivada del monómero (b-3) se propague en el medio a base de agua, de modo que se potencia la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal debido un efecto de repulsión estérica de las mismas. Por tanto, se considera que el efecto sinérgico de estas unidades constituyentes actúa para suprimir la agregación de las partículas finas de metal, de modo que es posible obtener la dispersión de partículas finas de metal que contiene las partículas finas de metal finamente dispersadas en la misma a una alta concentración, y la dispersión de partículas finas de metal resultante puede mejorarse en la estabilidad en almacenamiento.

<Metal>

Los ejemplos del metal (átomo de metal) que constituye las partículas finas de metal (a) incluyen metales de transición del grupo 4 tales como titanio, circonio, etc.; metales de transición del grupo 5 tales como vanadio, niobio,

etc.; metales de transición del grupo 6 tales como cromo, molibdeno, tungsteno, etc.; metales de transición del grupo 7 tales como manganeso, tecnecio, renio, etc.; metales de transición del grupo 8 tales como hierro, rutenio, etc.; metales de transición del grupo 9 tales como cobalto, rodio, iridio, etc.; metales de transición del grupo 10 tales como níquel, paladio, platino, etc.; metales de transición del grupo 11 tales como cobre, plata, oro, etc.; metales de transición del grupo 12 tales como cinc, cadmio, etc.; metales del grupo 13 tales como aluminio, galio, indio, etc.; metales del grupo 14 tales como germanio, estaño, plomo, etc.; y similares. Como metal que constituye las partículas finas de metal (a), una clase de metal puede usarse sola como único metal, o dos o más clases de metales pueden usarse en combinación entre sí en forma de una aleación. Entre estos metales, se prefieren aquellos metales de transición que pertenecen a los grupos 4 a 11 en los periodos 4° a 6° de la tabla periódica, se prefieren más los metales nobles tales como cobre, oro, plata, platino, paladio, etc., incluso se prefiere más al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en oro, plata y cobre, e incluso se prefiere más la plata.

#### <Dispersante B>

El dispersante B usado en la presente invención contiene el polímero a base de vinilo (b) que contiene la unidad constituyente derivada del monómero hidrófobo (b-1), la unidad constituyente derivada del monómero que contiene grupo carboxilo (b-2) y la unidad constituyente derivada del monómero que contiene un segmento de polialquilenglicol (b-3) en una cantidad de no menos del 85 % en masa. Usando el dispersante B, es posible controlar la agregación de las partículas finas de metal en el medio a base de agua, potenciar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal en la dispersión, permitir que la dispersión incluya las partículas finas de metal finalmente dispersadas a una alta concentración y además mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

#### (Polímero a base de vinilo (b))

El polímero (b) se produce copolimerizando un monómero de materia prima que contiene el monómero hidrófobo (b-1), el monómero que contiene grupo carboxilo (b-2) y el monómero que contiene un segmento de polialquilenglicol (b-3) (también denominado a continuación en el presente documento meramente como "monómero de materia prima").

El polímero (b) puede estar en forma de cualquiera de un copolímero de bloque, un copolímero al azar y un copolímero alternante.

#### [Monómero hidrófobo (b-1)]

El monómero (b-1) se usa como componente monomérico del polímero (b) desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

El término "hidrófobo" tal como se usa en la presente invención significa que una solubilidad en agua del monómero medida disolviendo el monómero en 100 g de agua sometida a intercambio iónico a 25 °C hasta alcanzar una concentración de saturación de la misma es de menos de 10 g. La solubilidad en agua del monómero (b-1) es preferiblemente de no más de 5 g y más preferiblemente de no más de 1 g desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

El monómero (b-1) es preferiblemente al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un monómero que contiene grupo aromático, y un (met)acrilato que contiene un grupo hidrocarbonado derivado de un alcohol alifático.

El término "(met)acrilato" tal como se usa en la presente invención significa al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un acrilato y un metacrilato, y el "(met)acrilato" se define a continuación en el presente documento también del mismo modo.

El monómero que contiene grupo aromático es preferiblemente un monómero de vinilo que contiene un grupo aromático que tiene no menos de 6 y no más de 22 átomos de carbono que pueden contener un grupo sustituyente que contiene un heteroátomo, y más preferiblemente al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un monómero a base de estireno y un (met)acrilato que contiene grupo aromático. El peso molecular del monómero que contiene grupo aromático es preferiblemente de menos de 500.

Los ejemplos del monómero a base de estireno incluyen estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2-metilestireno, 4-viniltolueno (4-metilestireno), divinilbenceno y similares. Entre estos monómeros a base de estireno se prefieren estireno y  $\alpha$ -metilestireno.

Como (met)acrilato que contiene grupo aromático se prefieren (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenoxietilo, etc., y se prefiere más el (met)acrilato de bencilo.

Como (met)acrilato que contiene un grupo hidrocarbonado derivado de un alcohol alifático se prefieren aquellos (met)acrilatos que contienen un grupo hidrocarbonado derivado de un alcohol alifático que tiene no menos de 1 y no más de 22 átomos de carbono. Los ejemplos de los (met)acrilatos que contienen un grupo hidrocarbonado derivado de un alcohol alifático que tiene no menos de 1 y no más de 22 átomos de carbono incluyen (met)acrilatos que contienen un grupo alquilo lineal, tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de estearilo, etc.; (met)acrilatos que contienen un grupo alquilo ramificado, tal como (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de isopentilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de isododecilo, (met)acrilato de isoestearilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, etc.; (met)acrilatos que contienen un grupo alquilo alicíclico, tal como (met)acrilato de ciclohexilo, etc.; y similares. De estos (met)acrilatos son más preferidos aquellos (met)acrilatos que contienen un grupo alquilo que tiene no menos de 6 y no más de 10 átomos de carbono.

Estos monómeros (b-1) pueden usarse solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

Como monómero (b-1), desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión, se prefiere el monómero que contiene grupo aromático, se prefiere más el monómero a base de estireno, incluso se prefiere más al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2-metilestireno y 4-viniltolueno (4-metilestireno), e incluso adicionalmente se prefiere más al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en estireno y  $\alpha$ -metilestireno.

[Monómero que contiene grupo carboxilo (b-2)]

El monómero (b-2) se usa como componente monomérico del polímero (b) desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión. El grupo carboxilo contenido en el monómero (b-2) incluye un grupo carboxilo (-COOM) que puede liberar iones hidrógeno tras la disociación del mismo para presentar acidez o una forma iónica disociada (-COO-) del grupo carboxilo, y similares. En la fórmula química mencionada anteriormente, M es un átomo de hidrógeno, un metal alcalino, amonio o un amonio orgánico.

Los ejemplos específicos del monómero (b-2) incluyen ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, ácido crotonico, ácido 2-metacriloloximetilsuccínico, etc.; ácidos dicarboxílicos insaturados tales como ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido citracónico, etc.; y similares. Incidentalmente, los ácidos dicarboxílicos insaturados mencionados anteriormente pueden estar en forma de un hidruro de ácido.

Además, estos monómeros (b-2) pueden usarse solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

El monómero (b-2) es preferiblemente al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido (met)acrílico y ácido maleico desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

El término "ácido (met)acrílico" tal como se usa en la presente invención significa al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico y ácido metacrílico, y el "ácido (met)acrílico" se define a continuación en el presente documento del mismo modo.

[Monómero que contiene segmento de polialquilenglicol (b-3)]

El monómero (b-3) se usa como componente monomérico del polímero (b) desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

El monómero (b-3) es preferiblemente un monómero que puede introducir un segmento de polialquilenglicol en el polímero (b) como cadena lateral del polímero (b) desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión. Los ejemplos de un monómero de este tipo incluyen un (met)acrilato de polialquilenglicol, un (met)acrilato de alcóxilopolialquilenglicol, un (met)acrilato de fenoxipolialquilenglicol y similares. Estos monómeros (b-3) pueden usarse solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

Como monómero (b-3) se prefiere al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en un (met)acrilato de polialquilenglicol y un (met)acrilato de alcóxilopolialquilenglicol, y se prefiere más un (met)acrilato de alcóxilopolialquilenglicol. El número de átomos de carbono en un grupo alcóxilo del (met)acrilato de alcóxilopolialquilenglicol es preferiblemente de no menos de 1 y no más de 8, y más preferiblemente de no menos de

1 y no más de 4.

Los ejemplos del (met)acrilato de alcoxilopolialquilenglicol incluyen (met)acrilatos de metoxipolialquilenglicol, (met)acrilatos de etoxipolialquilenglicol, (met)acrilatos de propoxipolialquilenglicol, (met)acrilatos de butoxipolialquilenglicol, (met)acrilatos de octoxipolialquilenglicol y similares.

El segmento de polialquilenglicol del monómero (b-3) contiene preferiblemente una unidad derivada de un óxido de alqueno que tiene no menos de 2 y no más de 4 átomos de carbono. Los ejemplos del óxido de alqueno mencionado anteriormente incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y similares.

El número de las unidades derivadas del óxido de alqueno en el segmento de polialquilenglicol mencionado anteriormente es preferiblemente de no menos de 2, más preferiblemente de no menos de 5 e incluso más preferiblemente de no menos de 10, y también es preferiblemente de no más de 100, más preferiblemente de no más de 70 e incluso más preferiblemente de no más de 50.

El segmento de polialquilenglicol mencionado anteriormente es preferiblemente un copolímero que contiene una unidad derivada de óxido de etileno y una unidad derivada de óxido de propileno desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión. La razón molar de la unidad de óxido de etileno (EO) con respecto a la unidad de óxido de propileno (PO) [EO/PO] es preferiblemente de no menos de 60/40, más preferiblemente de no menos de 65/35 e incluso más preferiblemente de no menos de 70/30, y también es preferiblemente de no más de 90/10, más preferiblemente de no más de 85/15 e incluso más preferiblemente de no más de 80/20.

El copolímero que contiene la unidad derivada de óxido de etileno y la unidad derivada de óxido de propileno puede estar en forma de cualquiera de un copolímero de bloque, un copolímero al azar y un copolímero alternante.

Los ejemplos específicos de productos disponibles comercialmente del monómero (b-3) incluyen "NK ESTER AM-90G", "NK ESTER AM-130G", "NK ESTER AMP-20GY", "NK ESTER AM-230G", "NK ESTER M-20G", "NK ESTER M-40G", "NK ESTER M-90G", "NK ESTER M-230G" y similares como productos disponibles de Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.; y "BLEMMER PE-90", "BLEMMER PE-200", "BLEMMER PE-350" y similares, "BLEMMER PME-100", "BLEMMER PME-200", "BLEMMER PME-400", "BLEMMER PME-1000", "BLEMMER PME-4000" y similares, "BLEMMER PP-500", "BLEMMER PP-800", "BLEMMER PP-1000" y similares, "BLEMMER AP-150", "BLEMMER AP-400", "BLEMMER AP-550" y similares, y "BLEMMER 50PEP-300", "BLEMMER 50POEP-800B", "BLEMMER 43PAPE-600B" y similares como productos disponibles de NOF Corporation.

(Contenidos de los respectivos componentes monoméricos en el monómero de materia prima o contenidos de las respectivas unidades constituyentes en el polímero (b))

Los contenidos de los monómeros mencionados anteriormente (b-1) a (b-3) en el monómero de materia prima (contenidos de componentes no neutralizados; definidos a continuación en el presente documento del mismo modo) tras la producción del polímero (b), o los contenidos de las unidades constituyentes derivadas de los monómeros (b-1) a (b-3) en el polímero (b), son tal como siguen, desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

El contenido del monómero (b-1) es preferiblemente de no menos del 50 % en moles, más preferiblemente de no menos del 60 % en moles e incluso más preferiblemente de no menos del 65 % en moles, y también es preferiblemente de no más del 90 % en moles, más preferiblemente de no más del 85 % en moles e incluso más preferiblemente de no más del 80 % en moles.

El contenido del monómero (b-2) es preferiblemente de no menos del 5 % en moles, más preferiblemente de no menos del 10 % en moles e incluso más preferiblemente de no menos del 15 % en moles, y también es preferiblemente de no más del 40 % en moles, más preferiblemente de no más del 35 % en moles e incluso más preferiblemente de no más del 30 % en moles.

El contenido del monómero (b-3) es preferiblemente de no menos del 1 % en moles, más preferiblemente de no menos del 5 % en moles e incluso más preferiblemente de no menos del 7 % en moles, y también es preferiblemente de no más del 30 % en moles, más preferiblemente de no más del 20 % en moles e incluso más preferiblemente de no más del 15 % en moles.

El polímero (b) contiene preferiblemente una unidad constituyente derivada de un monómero a base de estireno como monómero (b-1), una unidad constituyente derivada de ácido (met)acrílico y ácido maleico como monómero (b-2) y una unidad constituyente derivada de un (met)acrilato alcoxilopolialquilenglicol como monómero (b-3).

Como polímero (b) puede usarse o bien un producto sintetizado obtenido mediante métodos conocidos

convencionalmente o bien un producto disponible comercialmente. Los ejemplos del producto disponible comercialmente del polímero (b) incluyen "DISPERBYK-2015" y "DISPERBYK-190" disponibles de BYK Chemie GmbH, y similares.

- 5 El peso molecular promedio en número del polímero (b) es preferiblemente de no menos de 1.000, más preferiblemente de no menos de 2.000 e incluso más preferiblemente de no menos de 3.000, y también es preferiblemente de no más de 100.000, más preferiblemente de no más de 50.000, incluso más preferiblemente de no más de 30.000, incluso adicionalmente más preferiblemente de no más de 10.000 e incluso todavía
- 10 adicionalmente más preferiblemente de no más de 7.000. Cuando el peso molecular promedio en número del polímero (b) se encuentra dentro del intervalo mencionado anteriormente, la adsorción del polímero (b) sobre las partículas finas de metal es suficiente, de modo que las partículas finas de metal puedan presentar una buena estabilidad en dispersión en la dispersión. El peso molecular promedio en número puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos más adelante.
- 15 El índice de acidez del polímero (b) es preferiblemente de no menos de 5 mg de KOH/g, más preferiblemente de no menos de 10 mg de KOH/g e incluso más preferiblemente de no menos de 20 mg de KOH/g, y también es preferiblemente de no más de 200 mg de KOH/g, más preferiblemente de no más de 100 mg de KOH/g, incluso más preferiblemente de no más de 50 mg de KOH/g e incluso adicionalmente más preferiblemente de no más de 30 mg de KOH/g.
- 20 El índice de acidez del polímero (b) puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos más adelante.
- El dispersante B puede contener también un dispersante distinto del polímero (b). Como otro dispersante puede mencionarse un dispersante polimérico distinto del polímero (b), un dispersante de bajo peso molecular que contiene un grupo carboxilo, y similares.
- 25 Los ejemplos del dispersante polimérico distinto del polímero (b) incluyen dispersantes poliméricos que contienen un grupo no iónico tal como un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo amida, un grupo oxialquileo, etc.; dispersantes poliméricos que contienen un grupo aniónico tal como un grupo carboxilo, un grupo sulfónico, un grupo fosfórico, etc.; y similares.
- 30 Los ejemplos específicos de los dispersantes poliméricos que contienen un grupo no iónico incluyen poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polialilamina, polietilenimina, poli(acrilamida) y similares.
- 35 Los ejemplos específicos de los dispersantes poliméricos que contienen un grupo aniónico incluyen polímeros basados en condensación tales como poliuretanos, poliésteres, etc.; polímeros a base de vinilo tales como resinas acrílicas, resinas a base de estireno, resinas de estireno-acrílicas, resinas a base de silicona acrílicas, etc.; y similares.
- 40 Se prefiere que el peso molecular promedio en número del dispersante polimérico distinto del polímero (b), preferiblemente el peso molecular promedio en número del dispersante polimérico que contiene un grupo aniónico tal como un grupo carboxilo, etc., o el dispersante polimérico que contiene un grupo no iónico, se encuentre dentro del mismo intervalo que el del peso molecular promedio en número del polímero (b). El peso molecular promedio en número del dispersante polimérico mencionado anteriormente distinto del polímero (b) puede medirse también
- 45 mediante el método descrito en los ejemplos más adelante, de manera similar al peso molecular promedio en número del polímero (b).
- Los ejemplos del dispersante de bajo peso molecular incluyen ácidos (poli)carboxílicos alifáticos que tienen no menos de 1 y no más de 24 átomos de carbono, ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos que tienen no menos de 2 y no más de 34 átomos de carbono, y similares.
- 50 El peso molecular del dispersante de bajo peso molecular es preferiblemente de no menos de 100 y más preferiblemente de no menos de 200, y también es preferiblemente de no más de 1.000, más preferiblemente de no más de 800 e incluso más preferiblemente de no más de 600.
- 55 Los dispersantes distintos del polímero (b) pueden ser o bien un producto sintetizado de manera apropiada o bien un producto disponible comercialmente.
- El contenido del polímero (b) en el dispersante B es de no menos del 85 % en masa, preferiblemente de no menos del 90 % en masa y más preferiblemente de no menos del 95 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 100 % en masa e incluso más preferiblemente el 100 % en masa, desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.
- 60 Los ejemplos de la configuración del dispersante B que está presente en la dispersión de partículas finas de metal incluyen la configuración en la que el dispersante B está adsorbido sobre las respectivas partículas finas de metal, la
- 65



configuración en la que las partículas finas de metal están incorporadas en el dispersante B, es decir, las partículas finas de metal están encerradas (encapsuladas) en el dispersante B, y la configuración en la que el dispersante B no está adsorbido sobre las respectivas partículas finas de metal. Desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal, entre estas configuraciones, se prefiere la configuración en la que las partículas finas de metal están incorporadas en el dispersante B, y se prefiere más la configuración que encierra partículas finas de metal en la que las partículas finas de metal están encerradas en el dispersante B.

La razón en masa del dispersante B con respecto a una suma del dispersante B y del metal [dispersante B/(dispersante B + metal)] en la dispersión de partículas finas de metal es de no menos de 0,01, más preferiblemente de no menos de 0,03 e incluso más preferiblemente de no menos de 0,05 desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal, y también es de no más de 0,3, más preferiblemente de no más de 0,2 e incluso más preferiblemente de no más de 0,1 desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal en la dispersión y la estabilidad en almacenamiento de la dispersión así como desde el punto de vista de aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión.

La razón en masa mencionada anteriormente [dispersante B/(dispersante B + metal)] se calcula a partir de masas del dispersante B y del metal que se miden mediante el método descrito en los ejemplos más adelante usando un analizador termogravimétrico y térmico diferencial simultáneo (TG/DTA).

En el caso en el que el polímero (b) se usa como dispersante B, la razón en masa del polímero (b) con respecto a una suma del polímero (b) y del metal [polímero (b)/(polímero (b) + metal)] en la dispersión de partículas finas de metal es de no menos de 0,01, más preferiblemente de no menos de 0,03 e incluso más preferiblemente de no menos de 0,05 desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal, y también es de no más de 0,3, más preferiblemente de no más de 0,2 e incluso más preferiblemente de no más de 0,1 desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal en la dispersión y la estabilidad en almacenamiento de la dispersión así como desde el punto de vista de aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión.

La razón en masa mencionada anteriormente [polímero (b)/(polímero (b) + metal)] puede calcularse mediante el mismo método descrito anteriormente en cuanto a la razón en masa [dispersante B/(dispersante B + metal)].

En el caso en el que el metal que constituye las partículas finas de metal (a) sea plata, es decir, en el caso en el que la dispersión de partículas finas de metal sea la dispersión de partículas finas de plata, la razón en masa del dispersante B con respecto a una suma del dispersante B y plata [dispersante B/(dispersante B + plata)] en la dispersión de partículas finas de plata es de no menos de 0,01, más preferiblemente de no menos de 0,03 e incluso más preferiblemente de no menos de 0,05 desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de plata, y también es de no más de 0,3, más preferiblemente de no más de 0,2 e incluso más preferiblemente de no más de 0,1 desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de plata en la dispersión y la estabilidad en almacenamiento de la dispersión así como desde el punto de vista de aumentar una concentración de las partículas finas de plata en la dispersión. La razón en masa mencionada anteriormente [dispersante B/(dispersante B + plata)] se calcula a partir de masas del dispersante B y del metal (plata) que se miden mediante el método descrito en los ejemplos más adelante usando un analizador termogravimétrico y térmico diferencial simultáneo (TG/DTA), de manera similar a la razón en masa mencionada anteriormente [dispersante B/(dispersante B + metal)].

El tamaño de partícula promedio cumulante de las partículas finas de metal (a) en la dispersión de partículas finas de metal es de no menos de 2 nm, preferiblemente de no menos de 5 nm, más preferiblemente de no menos de 10 nm, incluso más preferiblemente de no menos de 15 nm e incluso adicionalmente más preferiblemente de no menos de 20 nm desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal en la dispersión y la estabilidad en almacenamiento de la dispersión así como desde el punto de vista de aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, y también es de no más de 50 nm, preferiblemente de no más de 40 nm y más preferiblemente de no más de 30 nm desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal.

Incidentalmente, el tamaño de partícula promedio cumulante mencionado anteriormente puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos más adelante.

La concentración del metal en la dispersión de partículas finas de metal es de no menos del 30 % en masa, preferiblemente de no menos del 35 % en masa, más preferiblemente de no menos del 40 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 45 % en masa desde el punto de vista de facilitar la preparación de la tinta mencionada más adelante, y también es de no más del 80 % en masa, preferiblemente de no más del 70 % en masa, más preferiblemente de no más del 60 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 50 % en masa desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal en la dispersión y la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

Incidentalmente, la concentración del metal en la dispersión de partículas finas de metal puede calcularse mediante

el método descrito en los ejemplos más adelante.

[Procedimiento para producir una dispersión de partículas finas de metal a base de agua]

La dispersión de partículas finas de metal de la presente invención se produce preferiblemente mediante el método en el que un compuesto de materia prima de metal A que contiene el metal que constituye las partículas finas de metal (a) se reduce en un disolvente a base de agua C en presencia del dispersante B. Se considera que el dispersante B presente en el sistema de reacción está coordinado y se adsorbe en iones de metal, de modo que los iones de metal se reducen mediante la reacción de reducción para formar de ese modo las partículas finas de metal (a). La reacción de reducción del compuesto de materia prima de metal A se realiza preferiblemente usando un agente reductor D desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión, con lo que es posible obtener las partículas finas de metal atomizadas (a) con un alto rendimiento.

El método de mezclar el compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B, el disolvente a base de agua C y el agente reductor D entre sí no está limitado particularmente. Por ejemplo, puede mencionarse el método I en el que una disolución mixta IA que contiene el compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B y el disolvente a base de agua C se mezcla con el agente reductor D (método I), el método en el que una disolución mixta IIA que contiene el dispersante B y el agente reductor D se mezcla con una disolución mixta IIB que contiene el compuesto de materia prima de metal A y el disolvente a base de agua C (método II), y similares. Entre estos métodos, desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión se usa preferiblemente el método I.

El método I incluye la etapa 1 de mezclar la disolución mixta IA que contiene el compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B y el disolvente a base de agua C con el agente reductor D (también denominada a continuación en el presente documento meramente "etapa 1"). La disolución mixta IA puede obtenerse mezclando el compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B y el disolvente a base de agua C entre sí mediante métodos conocidos convencionalmente.

(Etapa 1)

<Compuesto de materia prima de metal A>

El compuesto de materia prima de metal A no está limitado particularmente siempre que sea un compuesto que contenga el metal mencionado anteriormente. Los ejemplos del compuesto de materia prima de metal A incluyen sales de metal de ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos, óxidos de metal, hidróxidos de metal, sulfuros de metal, haluros de metal y similares. Los ejemplos específicos de las sales de metal mencionadas anteriormente incluyen sales de metal de ácidos inorgánicos tales como sales de ácido nítrico, sales de ácido nitroso, sales de ácido sulfúrico, sales de ácido carbónico, sales de amonio, sales de ácido perclórico, etc.; sales de metal de ácidos orgánicos tales como sales de ácido acético, etc.; y similares. Estos compuestos de materia prima de metal A pueden usarse solos o en forma de una mezcla de cualesquiera dos o más de los mismos. Entre estos compuestos de materia prima de metal A se prefiere al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sales de metal de ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos, y óxidos de metal; se prefieren más sales de metal de ácidos inorgánicos; incluso se prefieren más sales de metal de ácido nítrico; e incluso adicionalmente se prefiere más el nitrato de plata.

<Disolvente a base de agua C>

El disolvente a base de agua C contiene preferiblemente agua como componente principal y puede contener además un disolvente orgánico. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen alcoholes alifáticos que tienen no menos de 1 y no más de 4 átomos de carbono, tales como etanol, 2-propanol, etc.; cetonas que tienen no menos de 3 y no más de 8 átomos de carbono, tal como acetona, etc.; éteres tal como tetrahidrofurano, etc.; y similares.

El contenido de agua en el disolvente a base de agua C es preferiblemente de no menos del 60 % en masa, más preferiblemente de no menos del 70 % en masa, incluso más preferiblemente de no menos del 90 % en masa e incluso adicionalmente más preferiblemente de no menos del 95 % en masa desde el punto de vista de mejorar las propiedades medioambientales.

(Contenidos de los respectivos componentes en la disolución mixta IA)

El contenido del compuesto de materia prima de metal A en la disolución mixta IA es preferiblemente de no menos del 20 % en masa, más preferiblemente de no menos del 30 % en masa, incluso más preferiblemente de no menos del 35 % en masa, incluso adicionalmente más preferiblemente de no menos del 40 % en masa e incluso todavía adicionalmente más preferiblemente de no menos del 45 % en masa desde el punto de vista de aumentar una

concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, y también es preferiblemente de no más del 90 % en masa, más preferiblemente de no más del 80 % en masa, incluso más preferiblemente de no más del 70 % en masa, incluso adicionalmente más preferiblemente de no más del 60 % en masa e incluso todavía adicionalmente más preferiblemente de no más del 55 % en masa desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

El contenido del dispersante B en la disolución mixta IA es preferiblemente de no menos del 0,5 % en masa, más preferiblemente de no menos del 1 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 2 % en masa desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal, y también es preferiblemente de no más del 10 % en masa, más preferiblemente de no más del 7 % en masa, incluso más preferiblemente de no más del 5 % en masa e incluso adicionalmente más preferiblemente de no más del 4 % en masa desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal en la dispersión y la estabilidad en almacenamiento de la dispersión así como desde el punto de vista de aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión.

El contenido del disolvente a base de agua C en la disolución mixta IA es preferiblemente de no menos del 5 % en masa, más preferiblemente de no menos del 20 % en masa, incluso más preferiblemente de no menos del 30 % en masa e incluso adicionalmente más preferiblemente de no menos del 40 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 70 % en masa, más preferiblemente de no más del 60 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 50 % en masa, desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

<Agente reductor D>

El agente reductor D usado en el presente documento no está limitado particularmente, y puede ser o bien un agente reductor inorgánico o bien un agente reductor orgánico.

Los ejemplos del agente reductor orgánico incluyen aminas alifáticas, por ejemplo, alcanolaminas tales como etanolamina, *N*-metiletanolamina, *N,N*-dimetiletanolamina (2-(dimetilamino)etanol), *N,N*-dietiletanolamina, dietanolamina, *N*-metildietanolamina, trietanolamina, propanolamina, *N,N*-dimetilpropanolamina, butanolamina, hexanolamina, etc., alquilaminas tales como propilamina, butilamina, hexilamina, dietilamina, dipropilamina, dimetiletilamina, dietilmetilamina, trietilamina, etc., y (poli)alquilenopoliaminas tales como etilendiamina, trietilendiamina, tetrametiletilendiamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetramina, tetraetilen-pentamina, etc.; aminas alicíclicas tales como piperidina, pirrolidina, *N*-metilpirrolidina, morfolina, etc.; aminas aromáticas tales como anilina, *N*-metilanilina, toluidina, anisidina, fenetidina, etc.; aminas, por ejemplo, aralquilaminas tales como bencilamina, *N*-metilbencilamina, etc.; alcoholes tales como etilenglicol, propilenglicol, etc.; aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, etc.; ácidos tales como ácido ascórbico, ácido cítrico, etc., y sales de los mismos, y similares.

Los ejemplos del agente reductor inorgánico incluyen sales de borohidruro tales como borohidruro de sodio, borohidruro de amonio, etc.; sales de aluminohidruro tales como aluminohidruro de litio, aluminohidruro de potasio, etc.; hidrazinas tales como hidrazina, carbonato de hidrazina, etc.; gas hidrógeno; y similares.

Incidentalmente, estos agentes reductores D pueden usarse solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

Desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión, el agente reductor D es preferiblemente el agente reductor orgánico, más preferiblemente aminas, incluso más preferiblemente una alcanolamina que tiene no menos de 2 y no más de 6 átomos de carbono, incluso adicionalmente más preferiblemente una alcanolamina terciaria que tiene no menos de 2 y no más de 6 átomos de carbono, e incluso todavía adicionalmente más preferiblemente *N,N*-dimetiletanolamina.

El método de mezclar la disolución mixta IA y el agente reductor D no está limitado particularmente. Desde el punto de vista de controlar bien la reacción de reducción se prefiere el método de añadir el agente reductor D a la disolución mixta IA, y se prefiere más el método de añadir gota a gota el agente reductor D a la disolución mixta IA. La velocidad de goteo del agente reductor D puede ajustarse de manera apropiada según una escala de producción de la dispersión.

La reacción de reducción se realiza preferiblemente en un intervalo de temperatura de preferiblemente no menos de 10 °C, más preferiblemente no menos de 20 °C e incluso más preferiblemente no menos de 30 °C, y también preferiblemente no más de 70 °C, más preferiblemente no más de 60 °C e incluso más preferiblemente no más de 50 °C. La reacción de reducción puede realizarse en aire atmosférico o en una atmósfera de gas inerte tal como gas nitrógeno, etc.

(Cantidades de los respectivos componentes cargados)

Las cantidades de los respectivos componentes cargados tras la producción de la dispersión de partículas finas de metal son tal como siguen desde el punto de vista de atomizar las partículas finas de metal y aumentar una concentración de las partículas finas de metal en la dispersión, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

La cantidad del compuesto de materia prima de metal A cargado en base a una cantidad total del compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B, el disolvente a base de agua C y el agente reductor D cargada es preferiblemente de no menos del 10 % en masa, más preferiblemente de no menos del 15 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 20 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 60 % en masa, más preferiblemente de no más del 50 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 40 % en masa.

La cantidad del dispersante B cargado en base a una cantidad total del compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B, el disolvente a base de agua C y el agente reductor D cargada es preferiblemente de no menos del 0,5 % en masa, más preferiblemente de no menos del 1 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 1,5 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 7 % en masa, más preferiblemente de no más del 5 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 3 % en masa.

La cantidad del disolvente a base de agua C cargado en base a una cantidad total del compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B, el disolvente a base de agua C y el agente reductor D cargada es preferiblemente de no menos del 10 % en masa, más preferiblemente de no menos del 15 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 20 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 40 % en masa, más preferiblemente de no más del 35 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 30 % en masa.

La cantidad del agente reductor D cargado en base a una cantidad total del compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B, el disolvente a base de agua C y el agente reductor D cargada es preferiblemente de no menos del 20 % en masa, más preferiblemente de no menos del 30 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 40 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 70 % en masa, más preferiblemente de no más del 60 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 50 % en masa.

La razón molar del agente reductor D cargado con respecto al compuesto de materia prima de metal A cargado [agente reductor D/compuesto de materia prima de metal A] es preferiblemente de no menos de 0,5, más preferiblemente de no menos de 1, incluso más preferiblemente de no menos de 1,5, incluso adicionalmente más preferiblemente de no menos de 2 e incluso todavía adicionalmente más preferiblemente de no menos de 2,5, y también es preferiblemente de no más de 10, más preferiblemente de no más de 7, incluso más preferiblemente de no más de 5 e incluso adicionalmente más preferiblemente de no más de 4.

La dispersión de partículas finas de metal de la presente invención puede contener también glicerina o trietilenglicol, etc., como humectante para impedir el secado de la dispersión en una cantidad de no menos del 1 % en masa y no más del 10 % en masa según las aplicaciones de la misma, y puede contener además diversos aditivos tal como un agente a prueba de moho, etc. Los aditivos pueden combinarse o bien tras realizar la reacción de reducción o bien tras obtener la dispersión de partículas finas de metal.

(Etapa 2)

El procedimiento de producción de la presente invención incluye preferiblemente la etapa 2 de purificar la dispersión de partículas finas de metal obtenida en la etapa 1 (también denominada a continuación en el presente documento también meramente "etapa 2") desde el punto de vista de eliminar impurezas de la dispersión, mejorar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal en la dispersión y mejorar la estabilidad en almacenamiento de la dispersión.

La dispersión obtenida tras la reacción de reducción del compuesto de materia prima de metal A contiene impurezas tales como el agente reductor sin reaccionar, contraiones de los iones de metal, un exceso del dispersante B que no tiene ninguna contribución a la dispersión de las partículas finas de metal, etc. Por este motivo, realizando el procedimiento de producción por medio de la etapa 2, es posible eliminar estas impurezas de la dispersión resultante.

El método de purificar la dispersión de partículas finas de metal no está limitado particularmente y pueden usarse diversos métodos que incluyen tratamiento de membrana tal como diálisis, ultrafiltración, etc.; tratamiento de separación centrífuga; y similares. Entre estos métodos, desde el punto de vista de eliminar eficazmente las impurezas de la dispersión se prefiere el tratamiento de membrana, y se prefiere más la diálisis. Como material de una membrana de diálisis usada en la diálisis, preferiblemente se usa una celulosa regenerada.

El límite del peso molecular de la membrana de diálisis es preferiblemente de no menos de 1.000, más preferiblemente de no menos de 5.000 e incluso más preferiblemente de no menos de 10.000, y también es

preferiblemente de no más de 100.000 y más preferiblemente de no más de 70.000, desde el punto de vista de eliminar eficazmente las impurezas de la dispersión resultante.

El tratamiento de diálisis puede realizarse, por ejemplo, mediante el método en el que la dispersión de partículas finas de metal obtenida en la etapa 1 se carga en un tubo de diálisis cilíndrico, seguido de cerrar ambos extremos del tubo; y entonces el tubo se coloca en un recipiente llenado con una gran cantidad de agua sometida a intercambio iónico como tampón, y se permite que la dispersión esté en el mismo durante un periodo de tiempo predeterminado. Realizando el tratamiento de diálisis es posible eliminar iones de impureza que tienen un peso de fórmula de no más del límite de peso molecular o el dispersante que tiene un peso molecular de no más del límite de peso molecular de la dispersión de partículas finas de metal.

La temperatura usada en el tratamiento de diálisis es preferiblemente de no menos de 10 °C, más preferiblemente de no menos de 15 °C e incluso más preferiblemente de no menos de 20 °C, y también es preferiblemente de no más de 60 °C, más preferiblemente de no más de 50 °C e incluso más preferiblemente de no más de 40 °C, desde el punto de vista de mejorar la eficacia del tratamiento de diálisis.

(Etapa 3)

El procedimiento de producción de la presente invención preferiblemente incluye además la etapa 3 de concentrar la dispersión de partículas finas de metal obtenida en la etapa 1 o la etapa 2.

El método de concentrar la dispersión de partículas finas de metal no está limitado particularmente y puede usarse cualquier método adecuados siempre que pueda eliminar el medio a base de agua contenido en la dispersión de partículas finas de metal. Entre estos, se usa preferiblemente el método de eliminar el medio a base de agua mediante destilación bajo calentamiento o a presión reducida. La temperatura de calentamiento usada en el método es preferiblemente de no menos de 35 °C, más preferiblemente de no menos de 45 °C e incluso más preferiblemente de no menos de 55 °C desde el punto de vista de potenciar la productividad de la dispersión, y también es preferiblemente de no más de 85 °C, más preferiblemente de no más de 75 °C e incluso más preferiblemente de no más de 65 °C desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal en la dispersión y suprimir la descomposición térmica de las partículas finas de metal, etc. La concentración de la dispersión de partículas finas de metal se realiza preferiblemente mientras se controla el contenido de sólidos de la dispersión a un intervalo deseado.

En el caso en el que el disolvente a base de agua C contiene un disolvente orgánico, se prefiere que el disolvente orgánico se elimine junto con el agua en la etapa 3. El disolvente orgánico preferiblemente se elimina de manera sustancialmente completa de la dispersión de partículas finas de metal así obtenida en la etapa 3. Sin embargo, el disolvente orgánico residual puede estar presente en la dispersión de partículas finas de metal a menos que los objetos y efectos ventajosos de la presente invención se vean afectados adversamente por el disolvente orgánico residual. El contenido del disolvente orgánico residual en la dispersión de partículas finas de metal es preferiblemente de no más del 0,1 % en masa y más preferiblemente de no más del 0,01 % en masa.

La dispersión de partículas finas de metal de la presente invención contiene las partículas finas de metal finamente dispersadas en la misma a una alta concentración y es excelente en la estabilidad en almacenamiento, y por tanto puede usarse en aplicaciones extensas. Los ejemplos de las aplicaciones de la dispersión de partículas finas de metal incluyen diversas tintas; materiales conductores tales como materiales de cableado, materiales de electrodo, MLCC (condensador cerámico laminado), etc.; materiales de unión tales como soldaduras, etc.; diversos sensores; antenas tal como etiquetas de técnica de identificación automática (RFID: identificador de radiofrecuencia) que usan comunicación por radio de rango corto, etc.; catalizadores; materiales ópticos; materiales médicos; y similares.

[Tinta de impresión metálica]

La dispersión de partículas finas de metal de la presente invención se usa preferiblemente como tinta de impresión metálica incorporando la dispersión de partículas finas de metal a una tinta a base de agua (también denominada a continuación en el presente documento meramente como "tinta a base de agua" o "tinta"). Dado que la dispersión de partículas finas de metal es excelente en la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal (a) en la misma, la tinta a base de agua resultante puede mejorarse en la estabilidad en almacenamiento.

La tinta a base de agua preferiblemente contiene además un disolvente orgánico desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta a base de agua, así como desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en expulsión de la tinta a base de agua cuando se usa un método de impresión por chorro de tinta como el método de impresión mencionado más adelante. El disolvente orgánico contiene preferiblemente uno o más disolventes orgánicos que tienen un punto de ebullición de no menos de 90 °C. El valor medio promediado de los puntos de ebullición de los disolventes orgánicos es preferiblemente de no menos de 150 °C y más preferiblemente de no menos de 180 °C, y también es preferiblemente de no más de 240 °C, más preferiblemente de no más de 220 °C e incluso más preferiblemente de no más de 200 °C.

Los ejemplos del disolvente orgánicos mencionado anteriormente incluyen un alcohol polihidroxiado, un alquil éter de alcohol polihidroxiado, un compuesto heterocíclico que contiene nitrógeno, una amida, una amina, un compuesto que contiene azufre y similares. De estos disolventes orgánicos se prefiere al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un alcohol polihidroxiado y un alquil éter de alcohol polihidroxiado, se prefiere más al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, dietil éter de dietilenglicol y monoisobutil éter de dietilenglicol, e incluso se prefiere más al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en propilenglicol y monoisobutil éter de dietilenglicol.

La tinta a base de agua puede contener además diversos aditivos que puede usarse habitualmente en tintas a base de agua, tales como un adyuvante de fijación tal como una dispersión de partículas poliméricas, etc., un humectante, un agente de humedecimiento, un penetrante, un tensioactivo, un modificador de la viscosidad, un agente desespumante, un agente antiséptico, un agente a prueba de moho, una prevención contra la corrosión, etc., si se requiere, y puede someterse adicionalmente a un tratamiento de filtración usando un filtro, etc.

Los contenidos de los respectivos componentes en la tinta a base de agua, así como las propiedades de la tinta son tal como siguen.

(Contenidos de los respectivos componentes en la tinta a base de agua)

El contenido del metal en la tinta a base de agua es preferiblemente de no menos del 1 % en masa, más preferiblemente de no menos del 3 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 5 % en masa desde el punto de vista de potenciar la densidad óptica de la tinta a base de agua, y también es preferiblemente de no más del 20 % en masa, más preferiblemente de no más del 17 % en masa, incluso más preferiblemente de no más del 15 % en masa, incluso adicionalmente más preferiblemente de no más del 13 % en masa e incluso todavía adicionalmente más preferiblemente de no más del 11 % en masa desde el punto de vista de reducir la viscosidad de la tinta a base de agua resultante tras volatilizar el disolvente de la misma y mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta a base de agua.

El contenido del metal en la tinta a base de agua puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos más adelante.

El contenido total del metal y del dispersante B en la tinta a base de agua es preferiblemente de no menos del 2 % en masa, más preferiblemente de no menos del 5 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 7 % en masa desde el punto de vista de mejorar las propiedades de fijación de la tinta a base de agua, y también es preferiblemente de no más del 22 % en masa, más preferiblemente de no más del 20 % en masa, incluso más preferiblemente de no más del 17 % en masa, incluso adicionalmente más preferiblemente de no más del 15 % en masa e incluso todavía adicionalmente más preferiblemente de no más del 13 % en masa desde el punto de vista de reducir la viscosidad de la tinta a base de agua resultante tras volatilizar el disolvente de la misma y mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta a base de agua.

El contenido total del metal y del dispersante B en la tinta a base de agua puede calcularse a partir del contenido del metal en la tinta a base de agua y la razón en masa [dispersante B/(dispersante B + metal)] ambos calculados mediante los métodos descritos en los ejemplos más adelante.

El contenido del disolvente orgánico en la tinta a base de agua es preferiblemente de no menos del 10 % en masa, más preferiblemente de no menos del 20 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 30 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 50 % en masa, más preferiblemente de no más del 45 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 40 % en masa, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta a base de agua, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en expulsión de la tinta a base de agua cuando se usa un método de impresión por chorro de tinta como método de impresión mencionado más adelante, así como desde el punto de vista de mejorar las propiedades de fijación y la densidad óptica de la tinta a base de agua.

El contenido de agua en la tinta a base de agua es preferiblemente de no menos del 20 % en masa, más preferiblemente de no menos del 30 % en masa e incluso más preferiblemente de no menos del 40 % en masa, y también es preferiblemente de no más del 80 % en masa, más preferiblemente de no más del 70 % en masa e incluso más preferiblemente de no más del 60 % en masa, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta a base de agua resultante así como las propiedades de fijación y la densidad óptica de la misma.

La razón en masa del metal con respecto a los componentes sólidos totales de la tinta a base de agua [metal/(componentes sólidos totales de la tinta a base de agua)] es preferiblemente de no menos de 0,3, más preferiblemente de no menos de 0,5, incluso más preferiblemente de no menos de 0,7 e incluso adicionalmente más preferiblemente de no menos de 0,8, y también es preferiblemente de no más de 0,98, más preferiblemente de no más de 0,96 e incluso más preferiblemente de no más de 0,94, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en

almacenamiento de la tinta a base de agua resultante así como las propiedades de fijación y la densidad óptica de la misma.

(Propiedades de la tinta a base de agua)

El tamaño de partícula promedio cumulante de las partículas finas de metal (a) en la tinta a base de agua es preferiblemente el mismo que el tamaño de partícula promedio de las partículas finas de metal en la dispersión de partículas finas de metal. El intervalo preferido del tamaño de partícula promedio de las partículas finas de metal (a) en la tinta a base de agua es también el mismo que el intervalo preferido del tamaño de partícula promedio de las partículas finas de metal en la dispersión de partículas finas de metal.

La viscosidad de la tinta a base de agua medida a 32 °C es preferiblemente de no menos de 2 mPa·s, más preferiblemente de no menos de 3 mPa·s e incluso más preferiblemente de no menos de 5 mPa·s, y también es preferiblemente de no más de 12 mPa·s, más preferiblemente de no más de 9 mPa·s e incluso más preferiblemente de no más de 7 mPa·s, desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta a base de agua resultante. La viscosidad de la tinta a base de agua puede medirse usando un viscosímetro de tipo E.

El valor de pH de la tinta a base de agua medido a 20 °C es preferiblemente de no menos de 7,0, más preferiblemente de no menos de 7,2 e incluso más preferiblemente de no menos de 7,5 desde el punto de vista de mejorar la estabilidad en almacenamiento de la tinta a base de agua resultante, y también es preferiblemente de no más de 11, más preferiblemente de no más de 10 e incluso más preferiblemente 9,5 desde el punto de vista de mejorar la resistencia de los elementos a la tinta a base de agua y suprimir la irritación cutánea. El valor de pH de la tinta a base de agua puede medirse mediante un método ordinario.

[Método de impresión metálica]

En la presente invención, es posible obtener un material impreso metálico sobre el que se forma una película de recubrimiento de metal, aplicando la tinta a base de agua sobre un medio de impresión.

La tinta a base de agua puede proporcionar un material impreso que es excelente en el reflejo metálico, y por tanto puede usarse de manera adecuada para la impresión metálica, en particular, como tinta para impresión flexográfica, tinta para serigrafía, tinta para impresión calcográfica o tinta para impresión por chorro de tinta. En particular, desde el punto de vista de presentar una estabilidad en expulsión excelente, la tinta a base de agua se usa más preferiblemente como tinta para impresión por chorro de tinta.

En el caso de usar la tinta a base de agua como tinta para impresión por chorro de tinta, la tinta a base de agua puede cargarse en un aparato de impresión por chorro de tinta conocido convencionalmente desde el que se expulsan gotitas de la tinta sobre un medio de impresión para imprimir caracteres o imágenes, etc., en el medio de impresión.

Aunque el aparato de impresión por chorro de tinta puede ser de o bien tipo térmico o bien tipo piezoeléctrico, la tinta a base de agua que contiene la dispersión de partículas finas de metal de la presente invención se usa preferiblemente como tinta a base de agua para impresión por chorro de tinta usando un aparato de impresión por chorro de tinta de tipo piezoeléctrico. Es decir, como método de aplicación de la tinta mencionada anteriormente sobre el medio de impresión se usa preferiblemente el método de impresión por chorro de tinta.

Los ejemplos del medio de impresión usado en el método de impresión metálica para imprimir caracteres o imágenes en el mismo usando la tinta a base de agua incluyen un papel normal con alta absorción de agua, un papel recubierto con baja absorción de agua y una película de resina que no absorbe agua. Los ejemplos específicos del papel recubierto incluyen un papel recubierto brillante versátil, un papel recubierto brillante de espuma multicolor, y similares. Entre estos medios de impresión se prefiere la película de resina desde el punto de vista de obtener un material impreso que sea excelente en reflejo metálico. Como película de resina se prefiere al menos una película seleccionada del grupo que consiste en una película de poliéster tal como una película de poli(tereftalato de etileno) (PET), una película de poli(naftalato de etileno) (PEN), etc., una película de poli(cloruro de vinilo), una película de polipropileno y una película de polietileno. Como película de resina pueden usarse también aquellos sustratos sometidos a tratamiento por corona.

Los ejemplos de los productos generalmente disponibles comercialmente de la película de resina incluyen "LUMIRROR T60" (poliéster) disponible de Toray Industries Inc., "TEONEX Q51-A4" (poli(naftalato de etileno)) disponible de Teijin Film Solutions Ltd., "PVC80B P" (poli(cloruro de vinilo)) disponible de Lintec Corporation, "DGS-210WH" (poli(cloruro de vinilo)) disponible de Roland DG Corporation, una película de poli(cloruro de vinilo) transparente "RE-137" (poli(cloruro de vinilo)) disponible de MIMAKI ENGINEERING Co., Ltd., "KINATH KEE 70CA" (polietileno) disponible de Lintec Corporation, "YUPO SG90 PAT1" (polipropileno) disponible de Lintec Corporation, "FOR" y "FOA" (polipropileno) ambos disponibles de Futamura Chemical Co, Ltd., "BONILO RX" (nailon) disponible de Kohjin Film & Chemicals Co., Ltd., "EMBLEM ONBC" (nailon) disponible de UNITIKA Ltd., y similares.

(Condiciones de impresión por chorro de tinta)

La temperatura del cabezal de impresión por chorro de tinta es preferiblemente de no menos de 15 °C, más preferiblemente de no menos de 20 °C e incluso más preferiblemente de no menos de 25 °C, y también es preferiblemente de no más de 45 °C, más preferiblemente de no más de 40 °C e incluso más preferiblemente de no más de 35 °C, desde el punto de vista de mejorar el reflejo metálico de los caracteres o las imágenes impresos.

El voltaje aplicado al cabezal de impresión por chorro de tinta es preferiblemente de no menos de 5 V, más preferiblemente de no menos de 10 V e incluso más preferiblemente de no menos de 15 V, y también es preferiblemente de no más de 40 V, más preferiblemente de no más de 35 V e incluso más preferiblemente de no más de 30 V, desde el punto de vista de mejorar la eficacia de impresión, etc.

La frecuencia de impulsión del cabezal de impresión es preferiblemente de no menos de 1 kHz, más preferiblemente de no menos de 5 kHz e incluso más preferiblemente de no menos de 10 kHz, y también es preferiblemente de no más de 50 kHz, más preferiblemente de no más de 40 kHz e incluso más preferiblemente de no más de 35 kHz, desde el punto de vista de mejorar la eficacia de impresión, etc.

La cantidad de gotitas de la tinta expulsadas es preferiblemente de no menos de 5 pl y más preferiblemente de no menos de 10 pl, y también es preferiblemente de no más de 30 pl y más preferiblemente de no más de 25 pl, calculada por gotita de tinta expulsada, desde el punto de vista de mejorar el reflejo metálico de los caracteres o las imágenes impresos.

La cantidad de la tinta aplicada sobre el medio de impresión en términos de un contenido de sólidos de la misma es preferiblemente de no menos de 0,5 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de no menos de 1 g/m<sup>2</sup> e incluso más preferiblemente de no menos de 2 g/m<sup>2</sup>, y también es preferiblemente de no más de 20 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de no más de 15 g/m<sup>2</sup> e incluso más preferiblemente de no más de 10 g/m<sup>2</sup>.

La resolución de la impresión por chorro de tinta es preferiblemente de no menos de 200 dpi y más preferiblemente de no menos de 300 dpi, y también es preferiblemente de no más de 1.000 dpi, más preferiblemente de no más de 800 dpi e incluso más preferiblemente de no más de 600 dpi. Mientras tanto, el término "resolución" tal como se usa en la presente memoria descriptiva significa el número de puntos por pulgada (2,54 cm) que se forman en el medio de impresión. Por ejemplo, la "resolución de 600 dpi" significa que cuando las gotitas de tinta se expulsan sobre el medio de impresión usando un cabezal de impresión en línea en el que está dispuesta una fila de boquillas de modo que el número de orificios de boquilla por longitud de la fila de boquillas corresponda a 600 dpi (puntos/pulgada), se forma una fila de puntos correspondiente de 600 dpi en la dirección perpendicular a un sentido de transporte del medio de impresión, y además cuando se expulsan las gotitas de tinta mientras se mueve el medio de impresión en el sentido de transporte del mismo, la fila de puntos de 600 dpi también se forman en el medio de impresión a lo largo del sentido de transporte del mismo. En la presente memoria descriptiva, se asume que el valor de la resolución en la dirección perpendicular al sentido de transporte del medio de impresión es el mismo que el valor de la resolución en el sentido de transporte del medio de impresión.

(Tratamiento con calor)

En la presente invención, desde el punto de vista de mejorar el reflejo metálico de los caracteres o las imágenes impresos, tras aplicar la tinta mencionada anteriormente sobre el medio de impresión, se prefiere que la película de recubrimiento de tinta obtenida en el medio de impresión se someta a tratamiento con calor.

Realizando un tratamiento con calor de este tipo es posible formar una película de recubrimiento de metal que pueda presentar reflejo metálico permitiendo que un medio en la película de recubrimiento de la tinta experimente evaporación hasta sequedad.

El método de realizar el tratamiento con calor no está limitado particularmente. El tratamiento con calor puede realizarse mediante un método de aplicar un aire caliente a una superficie de la película de recubrimiento de la tinta en el medio de impresión para calentar la tinta, un método de aproximar un calentador a la superficie de la película de recubrimiento de la tinta en el medio de impresión para calentar la tinta, un método de poner un calentador en contacto con una superficie del medio de impresión opuesta a la superficie del medio de impresión en la que se forma la película de recubrimiento de la tinta, para calentar la tinta, un método de calentar la superficie de la película de recubrimiento de la tinta en el medio de impresión mediante curado por vapor usando un vapor a alta temperatura a una presión ordinaria o a una presión alta, o similares.

La temperatura usada tras el tratamiento con calor es preferiblemente menor que la temperatura a la que el medio de impresión tiende a sufrir deformación.

El tratamiento de calentamiento se realiza a presiones ordinarias a una temperatura de preferiblemente no menos de 40 °C, más preferiblemente no menos de 50 °C e incluso más preferiblemente no menos de 55 °C, y también preferiblemente no más de 90 °C, más preferiblemente no más de 80 °C e incluso más preferiblemente no más de



70 °C, desde el punto de vista de mejorar el reflejo metálico de los caracteres o las imágenes impresos. En este caso, el tiempo de tratamiento de calentamiento es preferiblemente de no menos de 1 minuto, y también es preferiblemente de no más de 30 minutos, más preferiblemente de no más de 20 minutos, incluso más preferiblemente de no más de 10 minutos e incluso adicionalmente más preferiblemente de no más de 5 minutos.

## Ejemplos

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, la(s) "parte(s)" y el/los " %" indica(n) "parte(s) en masa" y " % en masa", respectivamente, a menos que se especifique lo contrario.

### (1) Medición del peso molecular promedio en número del polímero (b)

El peso molecular promedio en número del polímero (b) se midió mediante cromatografía de permeación en gel [aparato de GPC: "HLC-8320GPC" disponible de Tosoh Corporation; columnas: "TSKgel Super AWM-H", "TSKgel Super AW3000" y "TSKgel guard column Super AW-H" todas disponibles de Tosoh Corporation; tasa de flujo: 0,5 ml/min] usando una disolución preparada disolviendo ácido fosfórico y bromuro de litio en N,N-dimetilformamida de modo que las concentraciones de ácido fosfórico y bromuro de litio en la disolución resultante fueran de 60 mmol/l y 50 mmol/l, respectivamente, como eluyente, y usando kits de poliestirenos monodispersos que tenían pesos moleculares conocidos previamente [PStQuick B(F-550, F-80, F-10, F-1, A-1000), PStQuick C(F-288, F-40, F-4, A-5000, A-500) todos disponibles de Tosoh Corporation como sustancia de patrón de referencia.

Como muestra que debe medirse se usó una dispersión preparada mezclando 0,1 g del polímero con 10 ml del eluyente mencionado anteriormente en un vial de vidrio, agitando la mezcla resultante a 25 °C durante 10 horas con un agitador magnético, y entonces sometiendo la mezcla a tratamiento de filtración a través de un filtro de jeringa "DISMIC-13HP PTFE" (0,2 µm) disponible de Advantec Co., Ltd.

### (2) Medición del índice de acidez del polímero (b)

El índice de acidez del polímero (b) se midió mediante el mismo método definido en la norma JIS K 0070 excepto porque solo un disolvente mixto de etanol y un éter prescrito como disolvente de medición en la norma JIS K 0070 se reemplazó por un disolvente mixto que contenía acetona y tolueno a una razón en volumen [acetona: tolueno] de 4:6.

### (3) Medición del tamaño de partícula promedio cumulante de las partículas finas de metal (a)

Una muestra que debe medirse se sometió a análisis cumulante usando un sistema de análisis de partículas láser "ELS-8000" disponible de Otsuka Electric Co., Ltd., para medir un tamaño de partícula promedio cumulante de las partículas finas de metal (a). La medición se realizó a las condiciones que incluyen una temperatura de 25 °C, un ángulo entre la luz incidente y el detector de 90° y un número acumulado de 100 veces, y un índice de refracción de agua (1,333) se introdujo al sistema de análisis como índice de refracción del medio de dispersión. La concentración de la muestra que debe medirse se controló al  $5 \times 10^{-3}$  % en términos de un contenido de sólidos de la misma.

### (4) Medición del contenido de sólidos de la dispersión de partículas finas de metal o tinta a base de agua

Se pesó sulfato de sodio secado hasta un peso constante en un desecador en una cantidad de 10,0 g y se cargó en un recipiente de polipropileno de 30 ml (φ: 40 mm; altura: 30 mm), y aproximadamente 1,0 g de una muestra que debe medirse se añadieron al recipiente. Los contenidos del recipiente se mezclaron entre sí y entonces se pesaron de manera precisa. La mezcla resultante se mantuvo en el recipiente a 105 °C durante 2 horas para eliminar los componentes volátiles de la misma, y se permitió adicionalmente que reposaran en un desecador ajustado a temperatura ambiente (25 °C) durante 15 minutos para medir una masa de la misma. La masa de la muestra tras eliminar los componentes volátiles de la misma se definió como una masa de sólidos en la misma. El contenido de sólidos de la muestra se calculó dividiendo la masa de los sólidos entre la masa de la muestra añadida inicialmente.

### (5) Cálculo de la razón en masa [dispersante B/(dispersante B + metal)]

Usando un liofilizador "modelo: FDU-2110" disponible de TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD., equipado con una cámara seca "modelo: DRC-1000" disponible de TOKYO RIKAKIKAI CO., LTD., la dispersión de partículas finas de metal o la tinta a base de agua obtenida en los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos se liofilizó en las condiciones de secado que incluían operaciones de congelación a -25 °C durante 1 hora, reducción de la presión a -10 °C durante 9 horas y reducción de la presión a 25 °C durante 5 horas, usándose un grado de vacío de 5 Pa, obteniendo de ese modo un polvo de metal seco.

Usando un analizador termogravimétrico y térmico diferencial simultáneo (TG/DTA) "STA7200RV" (nombre comercial) disponible de Hitachi High-Tech Science Corporation, se pesaron 10 mg del polvo de metal seco como muestra que debe medirse en una celda de bandeja de aluminio, se calentaron desde 35 °C hasta 550 °C a una tasa de aumento de temperatura de 10 °C/min para medir una masa reducida de la muestra bajo un flujo de aire de

50 ml/min. La masa reducida de la muestra medida en un intervalo de temperatura de desde 35 °C hasta 550 °C se definió como masa del dispersante B, y una masa del residuo a 550 °C se definió como masa del metal para calcular una razón en masa [dispersante B/(dispersante B + metal)].

- 5 (6) Cálculo del contenido de metal (concentración de metal) en la dispersión de partículas finas de metal o la tinta a base de agua

El contenido del metal (concentración de metal) en la dispersión de partículas finas de metal o la tinta a base de agua se calculó a partir de la razón en masa [dispersante B/(dispersante B + metal)] obtenida en el punto anterior (5) y el contenido de sólidos de la dispersión de partículas finas de metal obtenido en el punto anterior (4).

Ejemplo 1-1

(Etapa 1)

15 Se cargó un vaso de precipitados de vidrio de 100 ml con 14,4 g de nitrato de plata como compuesto de materia prima de metal A, 0,8 g de un copolímero de estireno/ $\alpha$ -metilestireno/ácido acrílico/ácido maleico/acrilato de alcoxilo(polietilenglicol/polipropilenglicol) (número de unidades de óxido de alquileo: 32 moles; razón molar [EO/PO] = 75/25) [en forma de un producto seco absoluto (Mn: 4500; índice de acidez: 24 mg de KOH/g) de una disolución acuosa del copolímero que tenía un contenido de sólidos del 40 % "DISPERBYK-2015" (nombre comercial; índice de acidez: 10 mg de KOH/g) disponible de BYK Chemie GmbH] como dispersante B (el producto seco absoluto también se denomina a continuación en el presente documento meramente "BYK-2015dry"), y 13,2 g de agua sometida a intercambio iónico como disolvente a base de agua C, y se agitaron los contenidos del vaso de precipitados a una temperatura ordinaria con un agitador magnético hasta que se volvieron transparentes cuando se observaban visualmente, obteniendo de ese modo una disolución mixta (IA-1).

30 A continuación, se cargaron 22,6 g de *N,N*-dimetiletanolamina (también denominada a continuación en el presente documento meramente como "DMAE") como agente reductor D en un embudo de goteo de 100 ml, y entonces se añadieron gota a gota a la disolución mixta (IA-1) cuya temperatura se controló en un baño de agua a 40 °C, a lo largo de 30 minutos. Después, la disolución de reacción resultante se agitó durante 5 horas mientras se controlaba la temperatura de la disolución de reacción en el baño de agua a 40 °C, y entonces se enfrió al aire, obteniendo de ese modo un líquido marrón oscuro que contenía partículas finas de plata a1. Se permitió que el líquido marrón oscuro así obtenido reposara durante 1 hora para eliminar el precipitado resultante del mismo, obteniendo de ese modo una disolución de sobrenadante como dispersión de partículas finas de plata (d1-1). Se sometió la dispersión de partículas finas de plata así obtenida (d1-1) a la siguiente etapa 2.

35 Mientras tanto, la masa obtenida restando una masa del precipitado de una masa del metal cargado se definió como masa de las partículas finas de metal (a), y el rendimiento de las partículas finas de metal (a) se calculó a partir de la razón en masa de las partículas finas de metal (a) con respecto al metal cargado (masa de partículas finas de metal (a)/masa de metal cargado). Los resultados se muestran en la tabla 1.

(Etapa 2)

45 La dispersión de partículas finas de plata (d1-1) obtenida anteriormente se cargó en un tubo de diálisis "Spectra/Por6" (nombre comercial; membrana de diálisis: celulosa regenerada; límite de peso molecular (MWCO) = 50 K) disponible de Spectrum Laboratories Inc., y el tubo de diálisis se cerró herméticamente con un tapón en los extremos superior e inferior opuestos del mismo. El tubo de diálisis así cerrado se sumergió en 5 l de agua sometida a intercambio iónico llenada en un vaso de precipitados de vidrio de 5 l, seguido de agitación de la dispersión mientras se mantenía una temperatura del agua a una temperatura de 20 a 25 °C durante 1 hora. Después, la cantidad total del agua sometida a intercambio iónico se reemplazó por una nueva cada hora, y tras repetir el procedimiento de reemplazo tres veces, la dispersión se agitó de manera continua durante 24 horas para completar la diálisis, obteniendo de ese modo una dispersión de partículas finas de plata purificada (d2-1).

(Etapa 3)

55 La dispersión de partículas finas de plata (d2-1) obtenida anteriormente se concentró a 60 °C a presión reducida de modo que se aumentó un contenido de sólidos de la misma hasta el 50 %, obteniendo de ese modo una dispersión de partículas finas de plata (D1). La razón en masa [dispersante B/(dispersante B + metal)] y la concentración de metal de la dispersión de partículas finas de plata (D1) se midieron y calcularon mediante los métodos descritos en los puntos mencionados anteriormente (5) y (6), y el tamaño de partícula promedio cumulante X inmediatamente tras la producción de la dispersión (también denominado a continuación en el presente documento meramente como "tamaño de partícula promedio cumulante X") se midió mediante el método descrito en el punto mencionado anteriormente (3). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplos 1-2 y 1-3

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1-1 excepto porque la cantidad de agua cargada en la etapa 1 se cambió a aquella mostrada en la tabla 1, obteniendo de ese modo dispersiones de partículas finas de plata (D2) y (D3).

5 Ejemplos 1-4 y 1-5

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1-1 excepto porque la cantidad de DMAE cargada en la etapa 1 se cambió a aquella mostrada en la tabla 1, obteniendo de ese modo dispersiones de partículas finas de plata (D4) y (D5).

10 Ejemplo 1-6

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1-1 excepto porque la etapa 1 del ejemplo 1-1 se cambió tal como se muestra más adelante, obteniendo de ese modo una dispersión de partículas finas de plata (D6).

15 (Etapa 1')

Se cargó un vaso de precipitados de vidrio de 100 ml con 0,8 g de "BYK-2015dry" como dispersante B y 22,6 g de DMAE como agente reductor D, y se agitaron los contenidos del vaso de precipitados a una temperatura ordinaria con un agitador magnético hasta que se volvieron transparentes cuando se observaban visualmente, obteniendo de ese modo una disolución mixta (IIA-6).

25 A continuación, una disolución mixta (IIB-6) preparada disolviendo 14,4 g de nitrato de plata como compuesto de materia prima de metal A en 13,2 g de agua sometida a intercambio iónico como disolvente a base de agua C hasta que no se observaron visualmente cristales del nitrato de plata se cargó en un embudo de goteo de 100 ml, y entonces se añadió gota a gota a la disolución mixta (IIA-6) cuya temperatura se controló en un baño de agua a 40 °C, a lo largo de 30 minutos. Después, la disolución de reacción resultante se agitó durante 5 horas mientras se controlaba la temperatura de la disolución de reacción en el baño de agua a 40 °C, y entonces se enfrió al aire, obteniendo de ese modo un líquido marrón oscuro que contenía partículas finas de plata a6. Se permitió que el líquido marrón oscuro así obtenido reposara durante 1 hora para eliminar el precipitado resultante del mismo, obteniendo de ese modo una disolución de sobrenadante como dispersión de partículas finas de plata (d1-6). La dispersión de partículas finas de plata así obtenida (d1-6) se sometió a las mismas etapas que las etapas 2 y 3 del ejemplo 1-1.

35 Ejemplos 1-7 y 1-8

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1-1 excepto porque la cantidad del nitrato de plata cargado en la etapa 1 se cambió a aquella mostrada en la tabla 1, obteniendo de ese modo dispersiones de partículas finas de plata (D7) y (D8).

40 Ejemplo 1-9

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1-1 excepto porque se cambió DMAE como agente reductor D a borohidruro de sodio (también denominado a continuación en el presente documento meramente "NaBH<sub>4</sub>"), obteniendo de ese modo una dispersión de partículas finas de plata (D9).

Ejemplo comparativo 1-1

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1-1 excepto porque se usó ácido cólico en lugar de "BYK-2015dry", obteniendo de ese modo una dispersión de partículas finas de plata (DC1).

Ejemplo comparativo 1-2

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1-1 excepto porque se usó "JONCRYL 69" (nombre comercial; polímero de estireno/ácido acrílico; también denominado a continuación en el presente documento meramente como "JC69") disponible de BASF AG en lugar de "BYK-2015dry", obteniendo de ese modo una dispersión de partículas finas de plata (DC2).

Ejemplo comparativo 1-3

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1-1 excepto porque se usó "MA7323" (nombre comercial; polímero de ácido acrílico/metacrilato de polietilenglicol; también denominado a continuación en el presente documento meramente como "MA7323") disponible de Kao Corporation en lugar de "BYK-2015dry", obteniendo de ese modo una dispersión de partículas finas de plata (DC3).

#### Ejemplo comparativo 1-4

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 1-1 excepto porque se usó una mezcla de 0,64 g de "BYK-2015dry" y 0,16 g de ácido cítrico en lugar de 0,8 g de "BYK-2015dry", obteniendo de ese modo una dispersión de partículas finas de plata (DC4).

5

<Evaluación de la estabilidad en almacenamiento>

10

Se cargó un vial de vidrio de 30 ml con 10 g de las respectivas dispersiones de partículas finas de metal obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos mencionados anteriormente, y se selló herméticamente con una tapa, seguido del almacenamiento del vial de vidrio así cargado en una cámara termostática a 70 °C durante 14 días. Después, se permitió que las respectivas dispersiones de partículas finas de metal reposaran a una temperatura ordinaria (25 °C) durante 1 día para medir un tamaño de partícula promedio cumulante Y de las partículas finas de metal (a) tras almacenarse (también denominado a continuación en el presente documento meramente como "tamaño de partícula promedio cumulante Y") mediante el mismo método de medición que el usado para la medición del tamaño de partícula promedio cumulante X mencionado anteriormente. La razón del tamaño de partícula promedio cumulante Y con respecto al tamaño de partícula promedio cumulante X mencionado anteriormente (Y/X) se usó como índice de la estabilidad en almacenamiento de las respectivas dispersiones de partículas finas de metal. Los resultados se muestran en la tabla 2. Se indica que a medida que la razón (Y/X) se acercó a 1, se potenció la estabilidad en almacenamiento de las respectivas dispersiones de partículas finas de metal.

15

TABLA 1 (parte 1 de 2)

|                         | Producción de dispersión de partículas finas de metal |                      |   |  |                      |       |                             |                   |                      |  |
|-------------------------|---|----------------------|---|--|----------------------|-------|-----------------------------|-------------------|----------------------|--|
|                         | Compuesto de materia prima de metal A                 |                      |   | Dispersante B                                      |                      |       | Disolvente a base de agua C |                   | Agente reductor D    |  |
|                         | Clase   | Cantidad cargada (g) | Clase                                     | Contenido de polímero (b) (% en masa) <sup>1</sup> | Cantidad cargada (g) | Clase | Cantidad cargada (g)        | Clase             | Cantidad cargada (g) |  |
| Ejemplo 1-1             | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | BYK-2015dry                               | 100  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 22,6                 |  |
| Ejemplo 1-2             | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | BYK-2015dry                               | 100  | 0,8                  | Agua  | 6,0                         | DMAE              | 22,6                 |  |
| Ejemplo 1-3             | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | BYK-2015dry                               | 100  | 0,8                  | Agua  | 22,0                        | DMAE              | 22,6                 |  |
| Ejemplo 1-4             | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | BYK-2015dry                               | 100  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 16,0                 |  |
| Ejemplo 1-5             | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | BYK-2015dry                               | 100  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 45,0                 |  |
| Ejemplo 1-6             | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | BYK-2015dry                               | 100  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 22,6                 |  |
| Ejemplo 1-7             | Nitrato de plata                                      | 8,0                  | BYK-2015dry                               | 100  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 22,6                 |  |
| Ejemplo 1-8             | Nitrato de plata                                      | 40,0                 | BYK-2015dry                               | 100  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 22,6                 |  |
| Ejemplo 1-9             | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | BYK-2015dry                               | 100  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | NaBH <sub>4</sub> | 22,6                 |  |
| Ejemplo comparativo 1-1 | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | (Ácido cólico)                            | 0  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 22,6                 |  |
| Ejemplo comparativo 1-2 | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | (JC69)                                    | 0  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 22,6                 |  |
| Ejemplo comparativo 1-3 | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | (MA7323)                                  | 0  | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 22,6                 |  |
| Ejemplo comparativo 1-4 | Nitrato de plata                                      | 14,4                 | (BYK-2015dry/ácido cólico) <sup>2,4</sup> | 80   | 0,8                  | Agua  | 13,2                        | DMAE              | 22,6                 |  |

TABLA 1 (parte 2 de 2)

|                         | Producción de dispersión de partículas finas de metal                         |               |                             |                   |   |                     |  |
|-------------------------|---|---------------|-----------------------------|-------------------|---|---------------------|--|
|                         | Cantidades de los respectivos componentes cargados (% en masa) <sup>1,2</sup> |               | Disolvente a base de agua C | Agente reductor D | Razón molar de los componentes cargados [agente reductor D/compuesto A] | Método <sup>3</sup> | Rendimiento de partículas finas de metal (a) (% en masa) |
|                         | Compuesto A   | Dispersante B |                             |                   |   |                     |  |
| Ejemplo 1-1             | 28  | 2             | 26                          | 44                | 3,0   | I                   | 99   |
| Ejemplo 1-2             | 33  | 2             | 14                          | 52                | 3,0   | I                   | 68   |
| Ejemplo 1-3             | 24  | 1             | 37                          | 38                | 3,0   | I                   | 65   |
| Ejemplo 1-4             | 32  | 2             | 30                          | 36                | 2,1   | I                   | 62   |
| Ejemplo 1-5             | 20  | 1             | 18                          | 61                | 6,0   | I                   | 70   |
| Ejemplo 1-6             | 28  | 2             | 26                          | 44                | 3,0   | II                  | 61   |
| Ejemplo 1-7             | 18  | 2             | 30                          | 51                | 5,4   | I                   | 83   |
| Ejemplo 1-8             | 52  | 1             | 17                          | 30                | 1,1   | I                   | 89   |
| Ejemplo 1-9             | 28  | 2             | 26                          | 44                | 7,1   | I                   | 85   |
| Ejemplo comparativo 1-1 | 28  | 2             | 26                          | 44                | 3,0   | I                   | 17   |
| Ejemplo comparativo 1-2 | 28  | 2             | 26                          | 44                | 3,0   | I                   | 12   |
| Ejemplo comparativo 1-3 | 28  | 2             | 26                          | 44                | 3,0   | I                   | 29   |
| Ejemplo comparativo 1-4 | 28  | 2             | 26                          | 44                | 3,0   | I                   | 49   |

Mientras tanto, las respectivas anotaciones mostradas en la tabla 1 son tal como siguen.

- 5      \*1: Contenido (% en masa) del polímero (b) en el dispersante B.
- \*2: Cantidades (% en masa) de los respectivos componentes cargados en base a una cantidad total del compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B, el disolvente a base de agua C y el agente reductor D cargada.
- 10     \*3: Método I: Método de mezclado de la mezcla IA que contiene el compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B y el disolvente a base de agua C con el agente reductor D; y
- Método II: Método de mezclado de la mezcla IIA que contiene el dispersante B y el agente reductor D con la disolución mixta IIB que contiene el compuesto de materia prima de metal A y el disolvente a base de agua C.
- 15     \*4: Mezcla del 80 % en masa de "BYK-2015dry" y del 20 % en masa de ácido cólico.

TABLA 2

|                            | Dispersión de partículas finas de metal |   |  |   |   |   |
|----------------------------|---|---|--|---|---|---|
|                            | N.º                                     | Razón en masa<br>[dispersante B/<br>(dispersante B +<br>metal)] | Concentración de<br>metal en dispersión<br>de partículas finas de<br>metal (% en masa) | Tamaño de partícula<br>promedio cumulante<br>X (nm) | Tamaño de partícula<br>promedio cumulante<br>Y (nm) | Estabilidad en<br>almacenamiento<br>[razón (Y/X)] |
| Ejemplo 1-1                | D1                                      | 0,08  | 45   | 25  | 25  | 1,00  |
| Ejemplo 1-2                | D2                                      | 0,08  | 46   | 27  | 29  | 1,07  |
| Ejemplo 1-3                | D3                                      | 0,08  | 46   | 25  | 31  | 1,24  |
| Ejemplo 1-4                | D4                                      | 0,08  | 45   | 31  | 36  | 1,16  |
| Ejemplo 1-5                | D5                                      | 0,08  | 46   | 29  | 30  | 1,03  |
| Ejemplo 1-6                | D6                                      | 0,08  | 46   | 25  | 29  | 1,16  |
| Ejemplo 1-7                | D7                                      | 0,14  | 44   | 25  | 29  | 1,16  |
| Ejemplo 1-8                | D8                                      | 0,03  | 48   | 27  | 28  | 1,04  |
| Ejemplo 1-9                | D9                                      | 0,08  | 46   | 29  | 38  | 1,31  |
| Ejemplo comparativo<br>1-1 | DC1                                     | 0,08  | 46   | 45  | 132   | 2,93  |
| Ejemplo comparativo<br>1-2 | DC2                                     | 0,08  | 46   | 36  | 82  | 2,28  |
| Ejemplo comparativo<br>1-3 | DC3                                     | 0,08  | 45   | 28  | 49  | 1,75  |
| Ejemplo comparativo<br>1-4 | DC4                                     | 0,08  | 46   | 31  | 81  | 2,61  |



Como se muestra en las tablas 1 y 2, se confirmó que las dispersiones de partículas finas de metal de los ejemplos se produjeron con un alto rendimiento, y las partículas finas de metal (a) contenidas en las mismas tenían un tamaño de partícula promedio cumulante pequeño, en comparación con los de los ejemplos comparativos. Además, también se confirmó que las dispersiones de partículas finas de metal de los ejemplos eran excelentes en la estabilidad en almacenamiento, y también excelentes en la estabilidad en dispersión de las partículas finas de metal en las mismas incluso cuando las partículas finas de metal estaban contenidas en las dispersiones a una alta concentración, en comparación con las dispersiones de partículas finas de metal obtenidas en los ejemplos comparativos.

Por otro lado, se confirmó que en el ejemplo comparativo 1 en el que las partículas finas de metal se dispersaron con ácido cólico como dispersante de bajo peso molecular, y en los ejemplos comparativos 2 y 3 en los que ningún polímero (b) que contuviese todas las unidades constituyentes derivadas de los monómeros (b-1) a (b-3) estaba contenido como dispersante, el rendimiento de las partículas finas de metal (a) era bajo y el tamaño de partícula promedio cumulante de las partículas finas de metal (a) era grande en algunos casos, de modo que las dispersiones de partículas finas de metal resultantes estaban deterioradas en la estabilidad en almacenamiento.

Además, en el ejemplo comparativo 4, aunque se usó el polímero (b) que contenía todas las unidades constituyentes derivadas de los monómeros (b-1) a (b-3) como dispersante, dado que el polímero (b) se usó en combinación con ácido cólico de modo que el contenido del polímero (b) en el dispersante B era de tan solo menos del 85 % en masa, las partículas finas de metal (a) estaban deterioradas en la estabilidad en dispersión, y el rendimiento de las partículas finas de metal (a) era bajo, de modo que se confirmó que la dispersión de partículas finas de metal resultante estaban deterioradas en la estabilidad en almacenamiento.

<Tinta de impresión metálica>

Ejemplo 2-1

La dispersión de partículas finas de metal (D1) obtenida en el ejemplo 1-1 se combinó de modo que una cantidad total de la tinta resultante era de 30 g, y un contenido del metal en la tinta era del 10 %. La dispersión (D1) se mezcló adicionalmente con los respectivos componentes de modo que un contenido de propilenglicol en la mezcla resultante era del 35 %, un contenido de monoisobutil éter de dietilenglicol (iBDG) en la mezcla era del 1 %, un contenido de un tensioactivo de silicona modificado con poliéter "KF-6011" (nombre comercial; PEG-11 metil éter dimeticona) disponible de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., en la mezcla era del 0,5 %, un contenido de un tensioactivo a base de acetilenglicol "SURFYNOL 104" (nombre comercial; 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol; contenido de principio activo: 100 %) disponible de Evonik Industries AG, en la mezcla era del 0,5 %, y el resto era agua sometida a intercambio iónico, preparando de ese modo una tinta 1.

Mientras tanto, el procedimiento de preparación mencionado anteriormente se realizó cargando los respectivos componentes en un vial de vidrio de 50 ml mientras se agitaba con un agitador magnético. Después, la mezcla resultante se sometió a tratamiento de filtración usando una jeringa sin aguja de 25 ml de capacidad disponible de Terumo Corporation equipada con un filtro de membrana de tamaño de poro de 5  $\mu$ m "Minisart" (nombre comercial) disponible de Sartorius Inc., obteniendo de ese modo la tinta 1.

Ejemplos 2-2 a 2-9 y ejemplos comparativos 2-1 a 2-4

Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2-1 excepto porque la dispersión de partículas finas de metal (D1) usada en el ejemplo 2-1 se reemplazó por cada una de las dispersiones de partículas finas de metal (D2) a (D9) y (DC1) a (DC4) obtenidas en los ejemplos 1-2 a 1-9 y los ejemplos comparativos 1-1 a 1-4, respectivamente, obteniendo de ese modo las tintas 2 a 9 y C1 a C4.

<Impresión metálica>

Usando las tintas así obtenidas 1 a 9 y C1 a C4, se realizó una impresión metálica mediante el siguiente método. Además, las tintas se evaluaron para la estabilidad en expulsión de las mismas mediante el siguiente método de evaluación. Los resultados se muestran en la tabla 3.

A las condiciones ambientales de una temperatura de  $25 \pm 1$  °C y una humedad relativa de  $30 \pm 5$  %, las respectivas tintas obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos mencionados anteriormente se cargaron en un aparato de evaluación de impresión por chorro de tinta disponible de Trytech Co., Ltd., equipado con un cabezal de impresión por chorro de tinta "KJ4B-QA06NTB-STDV" (nombre comercial; tipo piezoeléctrico; número de boquillas: 2.656) disponible de Kyocera Corporation.

Las condiciones de funcionamiento del aparato de evaluación de impresión y del cabezal de impresión se establecieron a un voltaje aplicado en el cabezal de 26 V, una frecuencia de impulso de 20 kHz, una cantidad de gotitas de tinta expulsadas de 18 pl, una temperatura de cabezal de 32 °C, una resolución de 600 dpi, el número de disparos de tinta para la limpieza antes de expulsarse de 200 disparos y una presión negativa de -4,0 kPa, y se fijó

un medio de impresión en una mesa de transporte a presión reducida de modo que la dirección longitudinal del medio de impresión estuviese alineada con un sentido de transporte del mismo. Se transmitió un comando de impresión al aparato de evaluación de impresión mencionado anteriormente para expulsar y adherir la tinta sobre el medio de impresión al 100 % de servicio, y entonces calentar y secar la tinta en el medio de impresión sobre una placa caliente a 60 °C durante 2 minutos, obteniendo de ese modo un material impreso metálico.

Mientras tanto, como medio de impresión se usó unan película de poliéster "LUMIRROR T60" (nombre comercial; grosor: 75 µm; absorción de agua: 2,3 g/m<sup>2</sup>) disponible de Toray Industries Inc.

La absorción de agua mencionada anteriormente se midió usando un absorciómetro de barrido automático, por ejemplo, "KM500win" (nombre comercial) disponible de Kumagai Riki Kogyo Co., Ltd., en términos de una cantidad de agua pura transferida al medio de impresión cuando se ponía en contacto el medio de impresión con agua pura durante 100 milisegundos a 23 °C a una humedad relativa del 50 %.

<Evaluación de la estabilidad en expulsión>

Tras llevar a cabo la operación de impresión usando el aparato de evaluación de impresión por chorro de tinta mencionado anteriormente, se permitió que el cabezal de impresión por chorro de tinta reposara durante 30 minutos sin proteger una cara de boquilla de chorro de tinta del mismo. Entonces, un patrón de comprobación de impresión que podía evaluar la expulsión o no expulsión de la tinta desde todas las boquillas se imprimió en un medio de impresión, y se contó el número de boquillas que faltan (correspondiente al número de boquillas obstruidas de las que no podía expulsarse de manera normal tinta) para evaluar la estabilidad en expulsión de la tinta. Cuanto menor se vuelve el número de las boquillas que faltan, más excelente es la estabilidad en expulsión de la tinta.

TABLA 3

|                         | Dispersión de partículas<br>finas de metal | Tinta |  |
|-------------------------|--|-------|--|
|                         | N.º  | N.º   | Estabilidad en<br>expulsión (número<br>de boquillas que<br>faltan) |
| Ejemplo 2-1             | D1   | 1     | 0  |
| Ejemplo 2-2             | D2   | 2     | 10   |
| Ejemplo 2-3             | D3   | 3     | 15   |
| Ejemplo 2-4             | D4   | 4     | 14   |
| Ejemplo 2-5             | D5   | 5     | 10   |
| Ejemplo 2-6             | D6   | 6     | 15   |
| Ejemplo 2-7             | D7   | 7     | 7  |
| Ejemplo 2-8             | D8   | 8     | 2  |
| Ejemplo 2-9             | D9   | 9     | 5  |
| Ejemplo comparativo 2-1 | DC1  | C1    | 35   |
| Ejemplo comparativo 2-2 | DC2  | C2    | 33   |
| Ejemplo comparativo 2-3 | DC3  | C3    | 41   |
| Ejemplo comparativo 2-4 | DC4  | C4    | 40   |

Como se muestra en la tabla 3, se confirmó que las tintas obtenidas en los ejemplos eran excelentes en la estabilidad en expulsión en comparación con aquellas tintas obtenidas en los ejemplos comparativos.

### Aplicabilidad industrial

La dispersión de partículas finas de metal de la presente invención contiene partículas finas de metal finamente dispersadas en la misma a una alta concentración y es excelente en la estabilidad en almacenamiento, y por tanto puede usarse de manera adecuada para la impresión metálica en diversos campos de aplicación.

## REIVINDICACIONES

1. Dispersión de partículas finas de metal a base de agua, que comprende partículas finas de metal (a) dispersadas con un dispersante B, en la que:
  - el dispersante B comprende un polímero a base de vinilo (b) que comprende una unidad constituyente derivada de un monómero hidrófobo (b-1), una unidad constituyente derivada de un monómero que contiene grupo carboxilo (b-2) y una unidad constituyente derivada de un monómero que contiene un segmento de polialquilenglicol (b-3), en una cantidad de no menos del 85 % en masa;
  - las partículas finas de metal (a) tienen un tamaño de partícula promedio cumulante de no menos de 2 nm y no más de 50 nm, midiéndose el tamaño de partícula promedio cumulante usando un sistema de análisis de partículas láser, en el que la medición se realiza a 25 °C usando un ángulo entre la luz incidente y el detector de 90° y un número acumulado de 100 veces, introduciéndose el índice de refracción del agua (1,333) al sistema de análisis como índice de refracción del medio de dispersión, y controlándose la concentración de la muestra que debe medirse para que sea del  $5 \times 10^{-3}$  % en masa en términos de un contenido de sólidos de la misma;
  - una concentración de metal en la dispersión de partículas finas de metal a base de agua es de no menos del 30 % en masa y no más del 80 % en masa; y
  - una razón en masa del dispersante B con respecto a una suma del dispersante B y del metal [dispersante B/(dispersante B + metal)] es de no menos de 0,01 y no más de 0,3.
2. Dispersión de partículas finas de metal a base de agua según la reivindicación 1, en la que el tamaño de partícula promedio cumulante de las partículas finas de metal (a) es de no menos de 15 nm y no más de 50 nm.
3. Dispersión de partículas finas de metal a base de agua según la reivindicación 1 ó 2, en la que el metal que constituye las partículas finas de metal (a) es plata.
4. Procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo el procedimiento reducir un compuesto de materia prima de metal A que comprende el metal que constituye las partículas finas de metal (a) en un disolvente a base de agua C en presencia del dispersante B.
5. Procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua según la reivindicación 4, que comprende la etapa 1 de mezclar una disolución mixta IA que comprende un compuesto de materia prima de metal A que comprende el metal que constituye las partículas finas de metal (a), el dispersante B y un disolvente a base de agua C, con un agente reductor D.
6. Procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua según la reivindicación 5, en el que una cantidad del disolvente a base de agua C cargado en base a una cantidad total del compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B, el disolvente a base de agua C y el agente reductor D cargada es de no menos del 10 % en masa y no más del 40 % en masa.
7. Procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua según la reivindicación 5 ó 6, en el que una cantidad del compuesto de materia prima de metal A cargado en base a la cantidad total del compuesto de materia prima de metal A, el dispersante B, el disolvente a base de agua C y el agente reductor D cargada es de no menos del 10 % en masa y no más del 60 % en masa.
8. Procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que una razón molar del agente reductor D cargado con respecto al compuesto de materia prima de metal A cargado [agente reductor D/compuesto de materia prima de metal A] es de no menos de 0,5 y no más de 10.
9. Procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que el agente reductor D es una amina.
10. Procedimiento para producir la dispersión de partículas finas de metal a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que el compuesto de materia prima de metal A es nitrato de plata.
11. Tinta de impresión metálica que comprende la dispersión de partículas finas de metal a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
12. Tinta de impresión metálica según la reivindicación 11, que comprende además un disolvente orgánico.

13. Método de impresión metálica que comprende la etapa de imprimir caracteres o imágenes en una película de resina usando la tinta de impresión metálica según la reivindicación 11 ó 12.
- 5 14. Método de impresión metálica según la reivindicación 13, en el que un método de impresión de los caracteres o las imágenes en la película de resina es un método de impresión por chorro de tinta.
15. Uso de la dispersión de partículas finas de metal a base de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como tinta de impresión metálica.