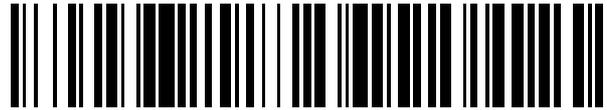


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 520**

51 Int. Cl.:

C01B 33/141 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2005 E 05766103 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1765731**

54 Título: **Molienda de sílices asistida químicamente**

30 Prioridad:

15.06.2004 US 579694 P

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

20.12.2013

73 Titular/es:

**W. R. GRACE & CO.-CONN (100.0%)
7500 GRACE DRIVE
COLUMBIA, MD 21044-4098, US**

72 Inventor/es:

CHAPMAN, DAVID MONROE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 435 520 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

Molienda de sílices asistida químicamente

5 ANTECEDENTES DE LA PRESENTE INVENCION

La presente invención se refiere a dispersiones estables de partículas de sílice de superficie porosa, aniónicamente modificadas, que tienen un elevado contenido de sólidos. La presente invención también se refiere a métodos de preparación de estas dispersiones.

10 Son bien conocidas las partículas finamente divididas de óxidos inorgánicos. Por ejemplo, las "sílices coloidales" son bien conocidas y su mediana del tamaño (diámetro) de partícula es normalmente de 0,1 micras (100 nanómetros) o menos. Véanse, por ejemplo, las patentes canadienses 609,186 y 609,190; y la patente U.S. 3,012,973. En estado disperso, no agregado, la sílice coloidal no es porosa y cualquier área superficial de estas partículas se encuentra en la superficie externa de las partículas primarias no agregadas, es decir, no hay áreas superficiales resultantes de una porosidad interna de las partículas.

15 En la patente U.S. 4,954,220 se revelan dispersiones de partículas de gel de sílice relativamente pequeñas llamadas "microgeles de sílice". Las dispersiones de partículas de microgel de sílice se preparan haciendo reaccionar silicatos de metales alcalinos y ácido, en condiciones adecuadas para iniciar la coalescencia y la gelificación de partículas primarias. Sin embargo estas condiciones también se escogen de modo que las partículas gelificadas solo alcanzan tamaños pequeños, p.ej. submicrométricos. La dispersión en la cual se preparan las partículas de microgel no se procesa hasta lograr que las partículas coalescentes formen un macrogel rígido. Los microgeles suelen prepararse a partir de dispersiones de sol que contienen menos del 10% en peso de sólidos y más habitualmente menos de un uno por ciento.

20 La solicitud de patente europea 468,070 revela la preparación de una dispersión de partículas de gel con tamaños comprendidos en el intervalo de 1 hasta 50 micras, preferentemente de 10-30 micras, por molienda húmeda de partículas de gel de mayor tamaño. Se indica que las partículas resultantes de la molienda húmeda tienen áreas superficiales comprendidas entre 50 y 700 m²/g y volúmenes porosos de 0,3 hasta 2 cc por gramo. Las partículas molidas en húmedo se secan luego por atomización, a fin de obtener partículas esféricas más grandes de 1 hasta 200 micras, preferiblemente de 30-100 micras. Esta patente revela el uso de las partículas secadas por atomización como soportes de catalizadores para poliolefinas y la preferencia por las partículas esféricas más grandes de 30-100 micras.

25 La patente U.S. 5,030,286 revela dispersiones de alto contenido de sólidos, p.ej. desde 40 hasta aproximadamente 55% en peso, de sílice precipitada. Las sílices precipitadas que ilustran las dispersiones de esta patente tienen unos tamaños medios de partícula superiores a una micra. Las dispersiones se preparan moliendo la sílice precipitada. En la patente '286 se indica que la molienda de la sílice precipitada da una dispersión menos viscosa y permite usar dispersiones con mayores concentraciones de sólidos. La patente '286 revela que estas dispersiones de elevada concentración se pueden utilizar en recubrimientos de papel.

30 La solicitud de patente europea 803 374 revela el uso de partículas de sílice aglomeradas, cuyo tamaño medio es de 10-300 nm, en capas receptoras de tinta para papel de imprimir por chorro de tinta. Se revela que estas partículas están preparadas por molienda de partículas más grandes, p.ej. de 9 µ de tamaño.

35 Una solicitud de patente en tramitación junto con la presente, cuyo n° de serie es 878,476, presentada el 19 de junio de 1997, revela la molienda en húmedo de geles de óxidos inorgánicos, para obtener tamaños medios de partícula de 3 hasta 6 micras. Esta solicitud de patente revela que el contenido máximo de partículas menores de 1 micra es del 40 por ciento en peso. Las partículas descritas en esta solicitud se secan luego por atomización, para formar soportes de catalizadores.

40 La patente U.S. 4,983,369 revela una dispersión de partículas esféricas densas cuyo tamaño medio es de 0,1 hasta 10 micras. La patente '369 también revela que las partículas esféricas pueden ser o no porosas. La patente '369 revela asimismo que la porosidad de las partículas porosas disminuye al contacto con agua. Las partículas porosas preparadas mediante el proceso descrito en la patente '369 tienen un tamaño superior a una micra.

45 La patente U.S. 5,277,888 revela el uso de un medio dispersante orgánico para estabilizar dispersiones de partículas con tamaño medio comprendido en el intervalo de 0,05 a 10 micras. La patente ilustra la dispersión con partículas de sílice densas, no porosas.

50 La patente U.S. 2,731,326 revela agregados de partículas esferoides de sílice, densas y poco porosas, descritos como supercoloidales, es decir, mayores de 100 milimicras (0,1 micras). Estas partículas agregadas tienen tamaños primarios superiores a 15 nanómetros y precipitan al prepararlas en dispersión.

55 La patente U.S. 2,741,600 revela la preparación de dispersiones de sílice con tamaños medios de partícula menores

de 1 micra, p.ej. entre 0,1 y 0,5 micras. Las dispersiones reveladas en la patente '600 se producen moliendo geles de sílice tratados en autoclave. El material resultante de la etapa en autoclave se describe como un producto que posee dos fases, es decir, una fase de sol acuoso y una fase de "lodo". La fase de lodo se muele para formar una dispersión cuyo aspecto se describe como blanco lechoso. Las dos fases se pueden emplear por separado o bien combinadas. En esta patente no se indica ni se describe la porosidad de la fase de lodo o de la fase de sol acuoso molidas durante el proceso de tratamiento en autoclave.

"Química de la sílice" de Iler, páginas 328-330 (1979), revela soles de sílice porosa preparados mediante diversos procedimientos. El tamaño de los soles de sílice porosa descritos en el tratado de Iler varía de 0,1 hasta 0,3 micras. Estas partículas de tamaño submicrométrico se preparan generalmente por agregación de partículas más pequeñas. Se indica que las áreas superficiales de las partículas producidas varían desde 22 m²/g hasta más de 700 m²/g, dependiendo de la metodología empleada para prepararlas. Por ejemplo, la patente U.S. 3,607,774 citada por Iler revela soles de 0,5 micras o más, p.ej. de hasta 1,5 micras aproximadamente. La patente '774 indica la preparación de soles con áreas superficiales de unos 103 m²/g o menos. Otra patente citada por Iler, la U.S. 3,591,518, revela soles de sílice porosa con tamaños de partícula de aproximadamente 0,2 micras y áreas superficiales externas en el intervalo de 17-900 m²/g. No se informa de tamaños de poro, volumen poroso y estabilidad del mismo en relación con las partículas de las dos patentes antes mencionadas.

La patente WO 97/22670 revela silicatos precipitados y suspensiones preparadas por desestructuración de silicato aluminico y sílice mediante molienda seca y posterior formulación de lodos por adición de agua. Los lodos que contienen los materiales desestructurados tienen menores viscosidades en comparación con los que llevan sílice no molido, a igual contenido de sólidos. Estas suspensiones también tienen valores DPB reducidos. La mediana del tamaño de estas partículas es significativamente superior a una micra.

La patente alemana nº DE 19534327, de Koch, describe una dispersión particulada que contiene partículas, ligante y un dispersante. Se mezclan simplemente los componentes para formar el producto de recubrimiento.

La patente U.S. nº 5,720,806, de Tokuyama, se refiere a sílice micronizada en polvo que contiene al menos 0,3-1,0% en peso de óxido de aluminio. El óxido de aluminio se incorpora a la sílice durante la formación de la partícula.

La patente U.S. nº 2,892,797, de Alexander, describe el tratamiento de un sol acuoso de sílice coloidal, en el cual las partículas de sílice tienen un tamaño medio de 3 hasta 150 milimicras, añadiéndole una solución acuosa de p.ej. aluminato sódico. Sin embargo las partículas de sílice de esta invención no poseen porosidad interna y no hay ninguna referencia a la relación sólidos/viscosidad mejorada que reivindica la presente invención.

Las patentes U.S. nº 6,420,456 B1; 6,312,861 B1; 6,214,106 B1; 6,096,469; 4,877,451; 5,376,172; Re. 30,450; y 4,263,051 describen materiales de sílice cuyas partículas están recubiertas con un compuesto de silano orgánico.

La patente U.S. nº 6,415,996 B1, de Adair y otros, se refiere a un método de molienda químicamente asistida de polvos cerámicos. El pH de la dispersión se controla continuamente y se agrega agente pasivador para preparar partículas que posean superficies lisas.

También hay solicitudes de patente para sílice pirogénica dopada con alúmina, p.ej. la solicitud de patente U.S. nº 20010042493 A1, de Degussa. La sílice cationizada con clorhidrato de aluminio es objeto de la solicitud de patente DE nº 95 34 327 A1. La solicitud de patente U.S. nº 2002/0040661 A1 describe sílice pirogénica y sílice precipitada tratada con aminopropilsilano. La patente U.S. nº 6,420,039 B1, de Cabot, describe un recubrimiento catiónico de alúmina sobre sílice pirogénica. La patente U.S. 5,472,473, de Cabot, describe sílice pirogénica con una superficie modificada con una sal cuaternaria. Tal como se ha indicado arriba, se puede emplear una dispersión de partículas para formar estructuras porosas, p.ej. capas receptoras de tinta para papel. Es deseable que la porosidad de estas capas no proporcione solamente un medio de incrementar la velocidad de absorción de la tinta para determinados recubrimientos, sino también una capacidad de tinta bastante elevada para retener imágenes de gran resolución.

No obstante, un problema importante relacionado con las dispersiones que contienen partículas porosas se refiere a la capacidad de carga. Debido a la propia naturaleza de las partículas porosas, al aumentar el contenido de sólidos o la carga de partículas en la dispersión, la viscosidad sube exponencialmente. Además las dispersiones de material particulado poroso son típicamente inestables. Para terminar de complicarlo, la mayor parte de las aplicaciones de recubrimientos requieren dispersiones con más del 20% de sólidos.

Todos los documentos arriba citados describen dispersiones de material particulado poroso que intentan mejorar los problemas de baja concentración y poca estabilidad, añadiendo ciertos agentes dispersantes al producto molido. Aunque estos promotores de dispersión han mejorado las capacidades de carga y la estabilidad de las dispersiones de material particulado, aún son necesarias más mejoras.

RESUMEN DE LA PRESENTE INVENCION

La presente invención se refiere a una dispersión de partículas porosas de sílice, con la superficie aniómicamente

modificada, que comprende un fluido y las partículas de sílice aniónicamente modificadas; de modo que la máxima fracción volumétrica (Φ_{\max}) ocupada por las partículas en la dispersión sea al menos de 0,55, aproximadamente, tal como se determina según la relación

$$\eta/\eta_0 = [1 - (\Phi/\Phi_{\max})]^{-[b]\Phi_{\max}} \quad (I)$$

donde Φ es la fracción volumétrica ocupada por los sólidos en el fluido, Φ_{\max} es el límite asintótico de la fracción volumétrica ocupada cuando la viscosidad se acerca al infinito, b es la viscosidad intrínseca, η_0 es la viscosidad del fluido/disolvente y η es la viscosidad de la dispersión.

Otra forma de ejecución de la presente invención pertenece a una formulación de recubrimiento que comprende dicha dispersión, la cual incluye partículas porosas de sílice como las descritas arriba, empleadas particularmente en combinación con un ligante y aditivos opcionales, y se puede usar para revestir un sustrato.

Otra forma de ejecución de la presente invención se refiere a un recubrimiento que contiene dicha dispersión y se aplica sobre un sustrato, de tal manera que sobre el sustrato recubierto hay al menos una capa que incluye la formulación de recubrimiento arriba descrita.

Otra forma más de ejecución de la presente invención se refiere a un método para preparar dicha dispersión de partículas porosas de sílice con la superficie aniónicamente modificada, incluyendo la formación de una suspensión de partículas de óxidos inorgánicos y la molienda de la suspensión para formar la dispersión de partículas, de modo que la suspensión incluye un agente químico que incrementa el volumen máximo ocupado por las partículas en la dispersión.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LAS FIGURAS

La fig. 1 y la fig. 2 son representaciones gráficas de la viscosidad frente al porcentaje de sólidos para dispersiones de la presente invención, respecto a dispersiones comparativas.

La fig. 3 y la fig. 4 son representaciones gráficas de la viscosidad frente a la fracción volumétrica ocupada para dispersiones de la presente invención, respecto a dispersiones comparativas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE EJECUCIÓN PREFERIDAS

Las partículas de sílice de la presente invención proporcionan dispersiones que poseen elevadas concentraciones de partículas o de sólidos con viscosidades bajas y estabilidad mejorada en comparación con las dispersiones de partículas preparadas por métodos convencionales.

La presente invención se refiere a una dispersión de partículas porosas submicrométricas de sílice aniónica (es decir, incluyendo un fluido y las partículas porosas de sílice aniónica), cuya superficie ha sido modificada y como resultado tienen una mejor relación de viscosidad respecto al porcentaje de sólidos y de viscosidad respecto a la fracción volumétrica ocupada, en comparación con materiales no modificados. La porosidad (o volumen total poroso) de las partículas suele medirse - antes de preparar la dispersión o una vez secada la dispersión final - mediante porosimetría de nitrógeno. Una medición más directa de la porosidad de las partículas en la dispersión (denominada volumen poroso aparente, PV_a) se puede obtener usando un método derivado de la viscosidad (tal como se describe en la patente U.S. n° 6,380,265). La relación entre la viscosidad y el volumen máximo ocupado viene dado por la fórmula:

$$\eta/\eta_0 = [1 - (\Phi/\Phi_{\max})]^{-[b]\Phi_{\max}}$$

donde Φ es la fracción volumétrica ocupada por los sólidos en el fluido, Φ_{\max} es el límite asintótico de la fracción volumétrica ocupada cuando la viscosidad se acerca al infinito, b es la viscosidad intrínseca, η_0 es la viscosidad del fluido/disolvente y η es la viscosidad de la dispersión.

La porosidad aparente de las partículas de sílice de la presente invención es de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ o más, preferiblemente mayor de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ y sobre todo superior a unos $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, hasta $3,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ o más. Por otra parte la determinación de un parámetro relacionado con la viscosidad de las dispersiones de estas partículas, la máxima fracción volumétrica (Φ_{\max}) ocupada, es al menos aproximadamente igual a 0,55, preferiblemente igual al menos a 0,60 y sobre todo igual al menos a 0,65, hasta 0,80 o más. La viscosidad intrínseca es de aproximadamente 3,5, preferiblemente entre 2,5 y 3,5, aproximadamente, y sobre todo igual a 2,5, aproximadamente.

La naturaleza aniónica de las partículas de sílice se puede determinar midiendo el potencial zeta en las dispersiones de partículas; el potencial zeta de las partículas de la presente invención es inferior a cero (es decir negativo). El tamaño de las partículas de la presente se puede medir con un método tal como la dispersión dinámica o estática de la luz. Un parámetro resultante de este método, el D_{50} , o la mediana del tamaño (en volumen) es normalmente de unas 3 micras para las dispersiones de la presente invención.

(1) Partículas originales de sílice

La sílice adecuada para preparar la dispersión incluye sílice precipitada porosa, geles de sílice y sílice pirogénica. Estas sílices se denominan "sílices originales", "partículas originales" o "dispersiones originales". La sílice amorfa precipitada, los geles de sílice y la sílice pirogénica son especialmente apropiadas como sílices originales.

En las formas de ejecución que comprenden geles, las dispersiones provienen de geles de sílice porosa tal como – sin limitarse a ellos – los geles que llevan SiO_2 . Puede tratarse de hidrogeles, aerogeles, o xerogeles. Un hidrogel, también conocido como acuagel, está formado en agua y por tanto sus poros están llenos de ella. Un xerogel es un hidrogel del cual se ha eliminado el agua. Un aerogel es un tipo de xerogel del cual se ha eliminado el líquido, minimizando cualquier colapso o cambio en la estructura del gel al quitarle el agua. Los geles de sílice comerciales, como los de la clase Syloid®, p.ej. los tipos 74, 221, 234, 244, W300, y los geles de sílice Genesis™ son adecuados como sílices originales.

Los geles son bien conocidos del estado técnico. Véase "Química de la sílice" de Iler, p. 462 (1979). Las partículas de gel, p.ej. de gel de sílice, pueden distinguirse de la sílice coloidal o de las partículas de sílice precipitadas. Por ejemplo, la sílice coloidal se prepara como una suspensión de partículas densas de sílice no porosa. Las partículas de sílice coloidal suelen ser menores de 200 nm (0,2 micras). Como se ha mencionado antes estas partículas no poseen porosidad interna. Por otra parte las típicas partículas precipitadas dispersas tienen cierta porosidad interna. En algunos casos, sin embargo, la porosidad interna de las típicas partículas precipitadas se colapsa en gran parte bajo la presión capilar creada por los meniscos de agua que van desapareciendo al evaporarse el agua durante el secado. Las condiciones para preparar sílice coloidal y sílice precipitada son bien conocidas.

Por otra parte los geles se preparan en condiciones que favorecen la coalescencia de partículas primarias (que tienen normalmente medianas de tamaño de partícula de 1 hasta 10 nm, medido bajo microscopía electrónica de transmisión, es decir TEM), para formar una red tridimensional relativamente rígida. La coalescencia del gel se pone de manifiesto sobre una macroescala cuando una dispersión de sílice se endurece formando un "gel" o una masa "gelificada" que posee integridad estructural.

Los métodos de preparación de geles de sílice son bien conocidos del estado técnico. Por ejemplo, un gel de sílice se prepara mezclando una solución acuosa de un silicato de metal alcalino (p.ej. silicato sódico) con un ácido fuerte tal como nítrico o sulfúrico, en condiciones de agitación adecuadas para formar un sol de sílice transparente que cuaja como hidrogel, es decir un macrogel, en menos de una media hora. A continuación se lava el gel resultante. La concentración de SiO_2 formado en el hidrogel está comprendida usualmente en un intervalo aproximado de 10 a 50, con preferencia entre un 20 y un 35, y con mayor preferencia entre un 30 y un 35 por ciento en peso, siendo el pH de este gel alrededor de 1 hasta 9, preferiblemente alrededor de 1 hasta 4. Se puede emplear un amplio intervalo de temperaturas de mezclado, que en general va de 20 hasta 50°C aproximadamente.

Los hidrogeles recién formados se lavan simplemente por inmersión en una corriente continua de agua que extrae las sales no deseadas, dejando cerca de un 99,5 por ciento en peso o más de sílice pura.

El pH, la temperatura y la duración del lavado con agua influyen en propiedades físicas de la sílice tales como el área superficial (SA) y el volumen poroso (PV). El gel de sílice lavado a 65-90°C y a pH 8-9 durante 15-36 horas tendrá normalmente un SA de 250-400 y formará aerogeles con PV de 1,4 hasta 1,7 cc/g de sílice. El gel de sílice lavado a pH 3-5 y a 50-65°C durante 15-25 horas tendrá un SA de 700-850 y formará aerogeles con PV de 0,6-1,3. Estas mediciones se generan por el método bien conocido de porosidad de N_2 .

Para preparar la dispersión de la presente invención también se puede usar sílice precipitada y reforzada como la descrita en la patente U.S. 4,157,920. Por ejemplo, las sílices precipitadas reforzadas pueden prepararse acidulando primero un silicato inorgánico alcalino, para producir un precipitado inicial que luego se refuerza o "reacondiciona" con silicato y ácido adicionales. El precipitado resultante de la segunda adición de silicato y ácido contiene 10 hasta 70% por ciento del precipitado preparado inicialmente. Se cree que la estructura reforzada de este precipitado es más rígida que los precipitados convencionales como resultado de la segunda precipitación. Se cree que incluso después de la molienda, la centrifugación y el subsiguiente secado, el silicato reforzado mantiene sustancialmente la rigidez y porosidad de su red, al contrario que otras sílices precipitadas, como las reveladas en la patente U.S. 5,030,286.

En otra forma de ejecución la sílice comprende sílice pirogénica. La sílice pirogénica se puede fabricar mediante los procesos descritos en la patente DE 762723. La producción de sílice pirogénica también se trata en la enciclopedia Ullmann de química industrial, vol. A23, 1993, capítulo 6.

Una vez elegida una sílice para la dispersión inicial se prepara una fase líquida de dicha sílice. El fluido para la fase líquida puede ser acuoso u orgánico. La fase líquida puede ser agua residual de geles de sílice drenados, pero aún sin secar, a los que se añade más agua para resuspender el gel. En otra forma de ejecución se dispersan en medio líquido sílices secadas, p.ej. xerogeles. En general la dispersión inicial debería hallarse en un estado que permitiera la molienda húmeda. En la mayoría de las formas de ejecución, la mediana del tamaño de partícula de la dispersión inicial está comprendida en el intervalo de 5 a 40 micras, aproximadamente. No obstante, las partículas originales solo deben tener el tamaño suficiente para que el molino empleado pueda producir una dispersión con la mediana deseada del tamaño de partícula, de unas 3 micras o menos. En las formas de ejecución preparadas a partir de un gel de sílice drenado primero hay que fragmentar el gel drenado en trozos y molerlo previamente para producir una dispersión de partículas en el intervalo de 5 a 40 micras.

(2) Molienda

Después se muele la dispersión inicial. La molienda se lleva a cabo en "húmedo", es decir en medio líquido. Las condiciones generales de molienda pueden variar en función del material aportado, del tiempo de permanencia, de las velocidades de los impulsores y del tamaño de partícula de los medios de molienda. Las condiciones adecuadas y los tiempos de permanencia se describen en los ejemplos. Estas condiciones se pueden variar para obtener el tamaño deseado en el intervalo de 0,05 a 3 micras. Las técnicas de selección y modificación de estas condiciones para obtener las dispersiones deseadas son conocidas de los expertos en la materia.

El equipo de molienda empleado para moler las partículas de sílice originales debería ser capaz de desmenuzar y reducir extremadamente los materiales a partículas con un tamaño de unas tres micras o menos, en particular menor de una micra, p.ej. mediante acción mecánica. Estos molinos son comercialmente asequibles, siendo los molinos de martillos y de arena especialmente apropiados para tal fin. Los molinos de martillos imparten la acción mecánica necesaria por medio de palas metálicas de gran velocidad y los molinos de arena con medios de batido rápido tales como granos de circonio o de arena. También se pueden usar molinos de impacto. Tanto los molinos de impacto como los molinos de martillos reducen el tamaño de partícula al chocar la sílice con palas metálicas. Después se recoge como producto final una dispersión que comprende partículas de tres micras o menos.

El proceso de molienda se lleva a cabo empleando un agente químico mezclado con partículas de sílice. El proceso modifica la superficie de las partículas durante la molienda. Por ejemplo, la superficie de las dispersiones iniciales de sílice según la descripción anterior se modifica al molerlas con un metalato hidrosoluble de un metal anfótero que forma un silicato insoluble a pH entre 5 y 12. En principio los metales utilizables pueden ser aluminio, estaño, cinc y plomo, sobre todo aluminio. Los metales se pueden añadir en solución alcalina, en forma de un metalato alcalino como aluminato, estannato, zincato o plumbito de sodio, potasio, tetrametilamonio o litio. Los agentes de tratamiento preferidos son los metalatos solubles en agua, como aluminato sódico y estannato sódico, que pueden disolverse fácilmente formando soluciones acuosas bastante estables sin exceso de álcali. Un ejemplo de este tipo de metalato es el aluminato sódico, NaAlO_2 . La cantidad de metalato usada para modificar la superficie depende de la aplicación concreta, pero suele ser del 0,5% (p/p de sílice) al 5% (p/p de sílice). En caso ideal, para que la sílice modificada mantenga una carga negativa y por tanto un potencial zeta negativo el aluminato debe añadirse a pH alto y en unas condiciones que minimicen la propia polimerización de la alúmina. Por consiguiente un procedimiento recomendado consiste en disolver primero el aluminato en agua desionizada, formando una solución diluida, y luego añadir el precursor de sílice original que debe molerse hasta un tamaño de partícula pequeño. De este modo el aluminato solo reacciona inicialmente con la superficie de la sílice, al contrario que la técnica revelada en la patente U.S. 5,720,806, en la cual se agrega una fuente de alúmina a la sílice cuando ésta se está sintetizando. En este caso se cree que la alúmina se dispersa por toda la red de sílice y no queda solo disponible en la superficie para modificarla.

Además, en el proceso de molienda de la presente invención el aluminato no reaccionado se halla en la dispersión que se está moliendo, en concreto cuando las partículas se fragmentan durante la molienda. Se cree que los iones del metalato se unen químicamente a la superficie de sílice y esta modificación de la superficie reduce la viscosidad de la dispersión, con lo cual pueden lograrse mayores cargas de sólidos.

El catión del metalato es un producto de reacción del metalato unido a la superficie del óxido y, si se desea, este catión puede estar parcial o totalmente reemplazado por otros cationes apropiados, tales como protones u otros cationes de metal alcalino, mediante intercambio iónico. Las resinas y métodos de intercambio catiónico son bien conocidos de los especialistas.

La dispersión molida se puede seguir procesando. Por ejemplo, un procesado adicional es deseable cuando hay una población importante de partículas mayores de tres micras después de la molienda. El procesado adicional también puede ser necesario para asegurar que prácticamente toda la distribución de partículas esté por debajo de unas dos micras y especialmente si se desea que las dispersiones estén en un nivel de tamaño de 1 micra o menos. En tal caso la dispersión molida se procesa para separarla en una fase sobrenadante, que comprende las partículas del producto final, y una fase sedimentada que comprende las partículas más grandes. La separación puede realizarse centrifugando las partículas de sílice molidas. Después la fase sobrenadante se retira de la fase sedimentada, p.ej. por decantación. El sobrenadante es la dispersión de la presente invención. Para esta separación de fases pueden

emplearse centrifugas corrientes. En algunos casos puede ser preferible centrifugar el sobrenadante dos, tres o más veces para seguir eliminando las partículas grandes que quedan tras el centrifugado inicial. También se contempla que las partículas más grandes de una dispersión molida se puedan separar con el tiempo en condiciones normales de gravitación y el sobrenadante pueda separarse por decantación.

Dependiendo de los objetivos de tamaño de partícula del producto, la fase sedimentada también puede considerarse como partículas de la presente invención. Por ejemplo, si se desea una dispersión de partículas más grandes, en el intervalo de 0,05 hasta 3 micras, se puede retirar la fase sedimentada y redispersarla. En estos casos puede ser necesario moler la dispersión inicial más de una vez, con el fin de asegurar que la fase sedimentada tenga el tamaño de partícula adecuado en el intervalo de 0,05 hasta 3 micras.

La dispersión de partículas se puede seguir modificando después de la molienda para asegurar su estabilidad, lo cual se puede conseguir mediante un ajuste del pH, p.ej. añadiendo material alcalino, o añadiendo dispersantes convencionales.

La dispersión de partículas se puede seguir modificando después de la molienda para aumentar el contenido en sólidos de la suspensión, por ejemplo por ultrafiltración o evaporación del disolvente/fluido. En la ultrafiltración la suspensión se hace pasar por una membrana porosa que es permeable a la fase fluida, pero no a la fase de óxido inorgánico. La mezcla se separa luego en una fase permeada rica en fluido y una fase retenida de mayor contenido en sólidos.

(3) Dispersión de sílice

Como se ha indicado anteriormente, la mediana del tamaño, es decir del diámetro, de las partículas en la dispersión está comprendido en el intervalo aproximado de 0,05 a 3 micras. El tamaño viene determinado principalmente por el uso de la dispersión y puede estar en un intervalo de 0,06 a 2,9, 0,07 a 2,8 y así sucesivamente. Por ejemplo, si la dispersión debe ser finalmente un ingrediente de una formulación de recubrimiento para productos de chorro de tinta de alto brillo, la mediana del tamaño de partícula de la dispersión debería ser inferior a 0,5 micras y preferiblemente comprendida en el intervalo de 0,1 a 0,3 micras. La mediana del tamaño de partícula se mide con instrumentación y métodos convencionales de dispersión de la luz. Los tamaños indicados en los ejemplos se determinaron con un analizador del tamaño de partícula por dispersión de láser LA900, de Horiba Instruments, Inc.

El contenido en sólidos de la dispersión varía y depende del contenido en sólidos de la dispersión de partículas aportada y también de la porosidad de la fase sólida. El contenido en sólidos de la dispersión está comprendido generalmente en el intervalo del 1-50% en peso, preferiblemente del 10-45% y con mayor preferencia del 15-40% y en todos los intervalos intermedios, aunque para ciertas aplicaciones la cantidad puede ser superior o inferior.

En general la viscosidad de la dispersión debe ser adecuada para que sea un líquido sea bombeable. La viscosidad de la dispersión depende mucho del contenido en sólidos de la dispersión y de la porosidad de las partículas. Para modificar la viscosidad de la dispersión de manera que se ajuste a aplicaciones concretas también se pueden usar potenciadores y agentes de viscosidad. La viscosidad puede variar desde 1 hasta 10.000 centipoises (cp) medida con un viscosímetro Brookfield, p.ej. a una velocidad de corte de 73,4 sec^{-1} . En la mayoría de formas de ejecución la viscosidad es inferior a 100 cp.

Para relacionar sin ambigüedades el beneficio de la viscosidad frente a los sólidos en el tratamiento de modificación superficial, hay que tener en cuenta lo siguiente.

En primer lugar, la base teórica para la relación entre la viscosidad y la fracción volumétrica de las partículas viene dada por la ecuación de Krieger-Dougherty, tal como se describe en el texto de P. C. Hiemenz y R. Rajagopalan, "Principles of Colloid and Surface Chemistry" [*Principios de química coloidal y superficial*], 3ª edición, Marcel Dekker, Inc., Nueva York (1997), p. 169. Esta relación corresponde a

$$\frac{\eta}{\eta_0} = [1 - (\Phi/\Phi_{\max})]^{-[b]\Phi_{\max}}$$

donde Φ es la fracción volumétrica ocupada por los sólidos en el fluido, Φ_{\max} es el límite asintótico de la fracción volumétrica ocupada cuando la viscosidad se acerca al infinito, b es la viscosidad intrínseca, η_0 es la viscosidad del fluido/disolvente y η es la viscosidad de la dispersión.

Esta ecuación da la viscosidad de la suspensión en función de la fracción volumétrica ocupada por las partículas en la suspensión. En la literatura es típico indicar la viscosidad de una dispersión en función de la carga másica de los sólidos de la dispersión. Además en este caso las partículas son porosas. En comparación con partículas menos porosas (a igual carga másica en un disolvente) las partículas porosas ocupan una mayor fracción volumétrica del sistema disolvente-partículas y por tanto interrumpen en mayor medida el fluido y ofrecen mayor resistencia al flujo cortante del mismo. Con el fin de tener en cuenta explícitamente este efecto de la porosidad de las partículas en la

viscosidad, la carga másica (% de sólidos) debe convertirse a fracción volumétrica. La expresión que relaciona la carga másica con la carga volumétrica, como función del volumen poroso de las partículas, viene indicada por la siguiente ecuación:

$$\Phi = [(1/\rho_s + PV_a) \rho_f x] [1-x(1-\rho_f/\rho_s)]$$

x es la carga másica

ρ_s es la densidad de esqueleto de la partícula

ρ_f es la densidad del fluido

PV_a es el volumen poroso de las partículas (aparente)

Así, para demostrar la relación entre la viscosidad y la fracción volumétrica ocupada debe conocerse el volumen poroso de las partículas. Con el fin de demostrar el efecto intrínsecamente ventajoso de la modificación superficial en la viscosidad, hay que incluir el efecto del volumen poroso de las partículas. El método para medir el PV_a está indicado en la patente U.S. nº 6,380,265.

El pH de la dispersión depende de la sílice y de los aditivos empleados para estabilizar la dispersión. El pH puede estar en el intervalo de 2 a 11 y en todos los intervalos intermedios. Las dispersiones estables de sílice con potencial zeta negativo son en general moderadamente alcalinas, p.ej. de pH 8 hasta 11.

El pH también se puede variar mediante el uso de modificadores convencionales de pH.

En cuanto a las formas de ejecución que llevan gel de sílice, la dispersión está relativamente libre de irregularidades en comparación con las formas de ejecución que llevan, por ejemplo, partículas de sílice precipitada. Normalmente los geles de sílice originales se lavan para eliminar sustancialmente todas las impurezas. El contenido de sal alcalina en los geles suele ser tan bajo como 100 ppm en peso y en general no pasa del 0,1% respecto al peso del gel. Los bajos niveles de impurezas de los geles de sílice son especialmente ventajosos cuando se desean dispersiones de partículas coloidalmente estables.

La dispersión de la presente invención también es estable. Por "dispersión estable" se entiende una dispersión de partículas finas que permanecen en suspensión durante periodos de tiempo prolongados y no muestran indicios de aglomeración de partículas. La estabilidad de la dispersión de partículas depende de varios factores, incluyendo el tamaño de partícula, la carga de partícula, la porosidad, la densidad de partícula y el pH de la dispersión. Estos factores pueden variar de cómo esté hecha la dispersión. Para ello se pueden usar dispersantes convencionales. Tal como se ha descrito antes, se pueden preparar dispersiones estables de partículas "in situ" moliendo las partículas en presencia de un modificador de superficie y recogiendo partículas cuya mediana del tamaño de partícula sea menor de una micra, preferiblemente en un intervalo aproximado de 0,01 hasta 0,5 micras. Las formas de ejecución que comprenden partículas preparadas por este proceso tienen en general unas medianas de tamaño de partícula inferiores a una micra.

La dispersión de la presente invención sirve para muchas aplicaciones, sobre todo para aquellas que se benefician de tener partículas porosas de fino tamaño. Se ha visto, por ejemplo, que la presente invención es muy adecuada para los recubrimientos receptores de tinta. Un alto grado de porosidad en el recubrimiento de papel proporciona un secado más rápido de la tinta, minimiza el esparcimiento de tinta (ganancia de punto), facilita una buena resolución de la imagen, una gran capacidad para elevadas cargas de tinta (como en la impresión fotorrealista con chorro de tinta) y una excepcional gama de colores de tinta.

Las formulaciones de recubrimientos receptores de tinta contienen habitualmente un pigmento inorgánico tal como gel de sílice, un ligante y aditivos tales como mordientes de colorantes, etc. Las partículas de la presente invención se pueden usar como pigmento inorgánico. Los recubrimientos receptores de tinta preparados con partículas de esta dispersión son muy porosos y por tanto proporcionan gran porosidad a la capa. Otra ventaja de las dispersiones de la presente invención es que las dispersiones de altos sólidos permiten preparar formulaciones de recubrimientos con elevado contenido de sólidos. Las formulaciones de recubrimientos con altos sólidos son deseables porque las velocidades de las líneas de recubrimiento están frecuentemente limitadas por la capacidad de secado en la línea y las formulaciones de altos sólidos contienen menos disolvente que eliminar durante la etapa de secado. Por lo tanto las formulaciones de altos sólidos permiten alcanzar grandes velocidades de línea, lo cual disminuye los costes de producción. Otra ventaja de la dispersión de altos sólidos es que da al formulador del recubrimiento más flexibilidad para elegir los demás materiales de la formulación, como por ejemplo los ligantes. Por ejemplo, un ligante de menor contenido en sólidos puede ser aceptable si se usa con las dispersiones de altos sólidos de la presente invención, ya que el contenido de sólidos de la formulación combinada es mayor en el último caso. Naturalmente debe recordarse que el objetivo de la presente invención es proporcionar dispersiones y formulaciones de altos sólidos con elevada porosidad intrínseca de las partículas, lo cual puede lograrse con el empleo de los modificadores de superficie de la presente invención.

La modificación superficial de las partículas en las dispersiones conforme a la presente invención proporciona un aumento de la máxima fracción volumétrica ocupada ($\Delta\Phi$) por los sólidos/partículas en el fluido de al menos 0,05,

preferiblemente de al menos 0,08 y sobre todo de al menos 0,14 aproximadamente.

La dispersión de la presente invención se puede emplear directamente como composición de recubrimiento. Sin embargo, para la mayoría de aplicaciones es preferible que la dispersión esté combinada con un ligante y cualquier otro tipo de aditivos necesarios en la elaboración de papel. Como se ha mencionado anteriormente, el contenido de sólidos, el pH y la viscosidad de la dispersión se pueden ajustar para cumplir las especificaciones del papel que se recubre.

Otras aplicaciones de la presente invención incluyen ligantes (p.ej. para catalizadores), cargas, reforzantes para cartón, agentes reológicos, aditivos abrasivos para composiciones dentífricas, inhibidores de corrosión, agentes de tratamiento de cuero, recubrimientos aislantes, aditivos cosméticos, recubrimientos de fibras y similares.

Los siguientes ejemplos se ofrecen como ilustraciones específicas de la invención reivindicada. No obstante debe entenderse que la presente invención no está limitada a los detalles concretos expuestos en los ejemplos. Todas las partes y porcentajes indicados en los ejemplos y en el resto de la descripción o en las reivindicaciones son en peso, a no ser que se especifique lo contrario.

Además, cualquier intervalo numérico indicado en la descripción o en las reivindicaciones, como los que representan una serie particular de características, condiciones, estados físicos o porcentajes, tiene la intención de incluir literal y expresamente cualquier fluctuación numérica, incluyendo cualquier subserie de números dentro del intervalo así señalado. Cualquier modificación de la presente invención, aparte de las aquí mostradas y descritas, será evidente para los expertos en la materia a partir de la descripción precedente y de las figuras adjuntas. Tales modificaciones están pensadas para caer dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos ilustrativos

Ejemplo 1

Preparación de gel de sílice submicrométrica modificada superficialmente

Este ejemplo demuestra la preparación de una dispersión de altos sólidos y baja viscosidad por molienda húmeda de un material de gel de sílice en presencia de un modificador de superficie. Primero se prepara una solución al 3% p/p de NaAlO_2 como modificador de superficie (de EM Scientific), añadiendo la cantidad adecuada de NaAlO_2 a agua desionizada. Se prepara una suspensión inicial de sílice en las siguientes proporciones: 410 g de la solución de NaAlO_2 al 3% en peso se agregan a 1230 g de agua desionizada. A esta solución se añaden 2731 g (base hídrica; 45% de sólidos) de Syloid™ W500. Con estas proporciones la concentración de modificador de superficie (Al_2O_3) es del 1% (p/p de SiO_2). El volumen poroso del Syloid™ W500, medido por porosimetría de nitrógeno tras activación al vacío (y eliminación del agua de los poros) es de $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esta suspensión se muele luego en húmedo mediante un molino Netzsch LabStar agitado con medios SEPR de 0,4 – 0,7 mm, a un caudal de unos 0,7 l/min durante un tiempo total de 180 min. Tras la molienda el pH de la dispersión es 8,04, la mediana del tamaño de partícula (D_{50}) es de 0,29 micras y el contenido en sólidos de la dispersión es del 30,4%. El potencial zeta medido para esta dispersión es de $-47,1 \text{ mV}$. Se seca una porción de la dispersión y el volumen poroso de la dispersión seca, medido por porosimetría de nitrógeno, es de $0,73 \text{ cm}^3/\text{g}$. En la tabla 1 hay un resumen de las propiedades de esta dispersión y de las de los ejemplos siguientes. En la figura 1 hay una representación gráfica de la viscosidad frente a los sólidos de esta dispersión. El volumen poroso aparente derivado de la viscosidad, PVa, se determinó según el método revelado en la patente U.S. n° 6,380,265. El resultado es de $1,21 \text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen poroso aparente se utiliza para convertir la carga másica de la figura 1 en la carga de fracción volumétrica ocupada, tal como muestra la figura 2. Estos datos se ajustan luego a la ecuación I y los parámetros ajustados son $\Phi_{\text{max}} = 0,62$ con $b = 3,3$.

Ejemplo comparativo 1A

Preparación de gel de sílice submicrométrica sin modificación superficial

Este ejemplo demuestra la preparación de una dispersión por molienda húmeda de un material de gel de sílice sin el modificador de superficie. Se prepara una suspensión inicial de sílice en las siguientes proporciones: a 3850 g de agua desionizada se le añaden 4884 g (base hídrica; 45% de sólidos) de Syloid W500. El volumen poroso del Syloid W500, medido por porosimetría de nitrógeno tras activación al vacío (y eliminación del agua de los poros) es de $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$. Luego esta suspensión se muele en húmedo mediante un molino Netzsch LabStar agitado con medios SEPR de 0,4 – 0,7 mm, a un caudal de unos 0,7 l/min durante un tiempo total de 120 min. Tras la molienda el pH de la dispersión fue 8,15, la mediana del tamaño de partícula (D_{50}) fue de 0,345 micras y el contenido en sólidos de la dispersión fue del 24,9%. El potencial zeta medido para esta dispersión es de $-49,2 \text{ mV}$. Se secó una porción de la dispersión y el volumen poroso de la dispersión seca, medido por porosimetría de nitrógeno, fue de $0,73 \text{ cm}^3/\text{g}$. En la figura 1 hay una representación gráfica de la viscosidad frente a los sólidos de esta dispersión. El volumen poroso aparente derivado de la viscosidad, PVa, se determina según el método revelado en la patente U.S. n° 6,380,265. El resultado es de $1,20 \text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen poroso aparente se utiliza para convertir la carga másica de la figura 1 en la carga de fracción volumétrica ocupada, tal como muestra la figura 3. Estos datos se ajustan luego a la ecuación (I) y

los parámetros ajustados son $\Phi_{\max} = 0,53$ con $b = 3,5$.

Ejemplo comparativo 1B

5 Preparación duplicada de gel de sílice submicrométrica sin modificación superficial

Este ejemplo demuestra la preparación de una dispersión por molienda húmeda de un material de gel de sílice sin el modificador de superficie. Se prepara una suspensión inicial de sílice en las siguientes proporciones: a 3850 g de agua desionizada se le añaden 4884 g (base hídrica; 45% de sólidos) de Syloid W500. El volumen poroso del Syloid W500, medido por porosimetría de nitrógeno tras activación al vacío (y eliminación del agua de los poros) es de 1,20 cm³/g. Luego esta suspensión se muele en húmedo mediante un molino Netzsch LabStar agitado con medios SEPR de 0,4 – 0,7 mm, a un caudal de unos 0,7 l/min durante un tiempo total de 180 min. Tras la molienda el pH de la dispersión es de 8,32, la mediana del tamaño de partícula (D_{50}) es de 0,347 micras y el contenido en sólidos de la dispersión es del 25,3%. Se secó una porción de la dispersión y el volumen poroso de la dispersión secada, medido por porosimetría de nitrógeno, es de 0,69 cm³/g. En la figura 1 hay una representación gráfica de la viscosidad frente a los sólidos de esta dispersión. El volumen poroso aparente derivado de la viscosidad, PVa, se determina según el método revelado en la patente U.S. n° 6,380,265. El resultado es de 1,20 cm³/g. El volumen poroso aparente se utiliza para convertir la carga másica de la figura 1 en la carga de fracción volumétrica ocupada, tal como muestra la figura 3. Estos datos se ajustan luego a la ecuación (I) y los parámetros ajustados son $\Phi_{\max} = 0,54$ con $b = 3,5$.

En la figura 1 puede verse que el ejemplo 1 preparado conforme a la presente invención tiene, a igual contenido de sólidos, una viscosidad significativamente menor que los ejemplos comparativos preparados sin la modificación superficial. Asimismo, si se tiene en cuenta el efecto de la naturaleza porosa de las partículas al determinar las fracciones volumétricas ocupadas de las suspensiones, puede verse en la figura 2 que la dispersión preparada conforme al ejemplo 1 aún muestra una viscosidad mucho menor que las dispersiones preparadas sin modificación superficial.

Ejemplo 2

30 Preparación de sílice submicrométrica modificada superficialmente a partir de sílice pirogénica

Este ejemplo demuestra la preparación de una dispersión de altos sólidos y baja viscosidad por molienda húmeda de un material de sílice pirogénica en presencia de un modificador de superficie. Se añaden 21,4 g de NaAlO₂ (de EM Scientific) como modificador de superficie a 3269 g de agua desionizada. Luego se prepara una suspensión inicial de sílice añadiendo 1116,4 g de Aerosil A200, de Degussa. Con estas proporciones, la concentración del modificador de superficie (Al₂O₃) es del 2% (p/p de SiO₂). Después esta suspensión se muele en húmedo mediante un molino Netzsch LabStar agitado con medios SEPR de 0,4 – 0,7 mm, a un caudal de unos 0,7 l/min durante un tiempo total de 200 min. Tras la molienda el pH de la dispersión es de 7,8, la mediana del tamaño de partícula (D_{50}) es de 0,16 micras y el contenido en sólidos de la dispersión es del 24,6%. Se seca una porción de la dispersión y el volumen poroso de la dispersión secada, medido por porosimetría de nitrógeno, es de 0,90 cm³/g. En la figura 2 hay una representación gráfica de la viscosidad frente a los sólidos de esta dispersión. El volumen poroso aparente derivado de la viscosidad, PVa, se determina según el método revelado en la patente U.S. n° 6,380,265. El resultado es de 2,31 cm³/g. El volumen poroso aparente se utiliza para convertir la carga másica de la figura 3 en la carga de fracción volumétrica ocupada, tal como muestra la figura 4. Estos datos se ajustan luego a la ecuación (I) y los parámetros ajustados son $\Phi_{\max} = 0,74$ con $b = 2,7$.

Ejemplo comparativo 2

50 Preparación de sílice pirogénica submicrométrica sin modificación superficial

Este ejemplo demuestra la preparación de una dispersión de altos sólidos y baja viscosidad por molienda húmeda de un material de sílice pirogénica sin el modificador de superficie. Se añaden 694 g de Aerosil A200, de Degussa, a 3467 g de agua desionizada y el pH se ajusta con la adición simultánea de amoníaco acuoso. Esta suspensión se muele luego en húmedo mediante un molino Netzsch LabStar agitado con medios SEPR de 0,4 – 0,7 mm, a un caudal de unos 0,7 l/min durante un tiempo total de 60 min. Tras la molienda el pH de la dispersión es de 8,68, la mediana del tamaño de partícula (D_{50}) es de 0,19 micras y el contenido en sólidos de la dispersión es del 16,9%. Se seca una porción de la dispersión y el volumen poroso de la dispersión seca, medido por porosimetría de nitrógeno, es de 1,02 cm³/g. En la figura 3 hay una representación gráfica de la viscosidad frente a los sólidos de la dispersión. El volumen poroso aparente derivado de la viscosidad, PVa, se determina según el método revelado en la patente U.S. n° 6,380,265. El resultado es de 2,04 cm³/g. El volumen poroso aparente se usa para convertir la carga másica de la figura 3 en la carga de fracción volumétrica ocupada, tal como muestra la figura 4. Estos datos se ajustan luego a la ecuación (I) y los parámetros ajustados son $\Phi_{\max} = 0,60$ con $b = 2,5$.

En la figura 3 puede verse que el ejemplo 2 preparado conforme a la presente invención, con un alto contenido de sólidos, tiene una viscosidad menor que el ejemplo comparativo preparado sin la modificación superficial. Asimismo, si se tiene en cuenta el efecto de la naturaleza porosa de las partículas al determinar las fracciones volumétricas

ocupadas de las suspensiones, puede verse en la figura 4 que la dispersión preparada conforme al ejemplo 2 aún muestra una viscosidad radicalmente menor que la dispersión preparada sin modificación superficial.

Ejemplo comparativo 3

- 5 Preparación de sílice modificada con alúmina de tamaño grande
- 10 La patente U.S. nº 5,720,806 describe una composición de sílice modificada con alúmina para aplicaciones con chorro de tinta. Se obtiene y analiza una muestra de un material comercial (Finesil X37B de Tokuyama Corporation), del cual se supone que es una forma de ejecución de las reivindicaciones de dicha patente. La determinación de la composición química da 0,78% en peso de Al_2O_3 ; 0,50% en peso de Na_2O y el resto SiO_2 . Por tanto este producto tiene una composición química a los de la patente U.S. nº 5,720,806. Se mide la partícula del material y el D_{50} es de 7,4 micras. En la figura 1 hay una representación gráfica de la viscosidad frente a los sólidos de esta dispersión. El volumen poroso aparente de este material dispersado en agua se mide según el método anterior y da $2,25 \text{ cm}^3/\text{g}$. El volumen poroso aparente se utiliza para convertir la carga másica de la figura 1 en la carga de fracción volumétrica ocupada, tal como muestra la figura 2. Estos datos se ajustan luego a la ecuación (I) y los parámetros ajustados son $\Phi_{\text{max}} = 0,52$ con $b = 3,5$. Estos datos demuestran que esta muestra tiene mucha más viscosidad que el material de la presente invención, aun que la composición es aproximadamente la misma.
- 20 En las figuras 1 y 2 puede verse que el material preparado conforme a la patente U.S. nº 5,720,806 tiene una mayor viscosidad a igualdad de sólidos y de fracción volumétrica ocupada, en comparación con los ejemplos de la presente invención. Sin limitarse a la teoría, se cree que la razón por la cual la viscosidad de este material no se beneficia del efecto del aluminato sódico es que éste se distribuye a través de la partícula, debido al procedimiento de síntesis, más que sobre su superficie, como en la presente invención.

Ejemplo comparativo 4

25 Preparación de sílice coloidal modificada con aluminato

- 30 La patente U.S. nº 2,892,797 describe la modificación superficial de sílice coloidal con aluminato. Los productos comerciales en las formas de ejecución de las reivindicaciones de esta patente incluyen la sílice coloidal Ludox[®] AM. Esta dispersión contiene 30% de sólidos (SiO_2 más Al_2O_3), tiene pH 8,9 y un tamaño de partícula nominal de 12 nm. Se determina la relación entre la viscosidad y los sólidos. El volumen poroso aparente de esta dispersión se mide según el método anterior y da $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$. Se seca una porción de la dispersión y el volumen poroso de la dispersión secada, medido por porosimetría de nitrógeno, es de $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$. En comparación con la presente invención, este material no tiene claramente ninguna porosidad importante y no serviría para absorber tinta.
- 40 La tabla 1 resume las propiedades de los ejemplos precedentes. Se ve enseguida que las dispersiones según la presente invención tienen mayores capacidades de carga de partículas porosas, tal como demuestran sus valores Φ_{max} superiores.

Tabla 1. Resumen de las propiedades de varias dispersiones de sílice

Propiedad	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1A	Ejemplo comparativo 1B	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Volumen poroso de la sílice inicial	cm ³ /g	1.2	n/a	1.2	1.2	n/a	n/a	n/a
Dispersión molida pH		8.04	7.8	8.15	8.32	8.68	n/a	8.9
Dispersión molida D50	micras	0.29	0.16	0.34	0.35	0.19	n/a	0.012
Dispersión molida Sólidos	% en peso	30.4	24.6	24.9	25.3	16.9	n/a	30
Dispersión molida Volumen poroso	cm ³ /g	0.73	0.9	0.7	0.69	1.02	n/a	0.23
Volumen poroso aparente de la dispersión	cm ³ /g	1.21	2.31	1.2	1.2	2.04	2.25	0.39
Potencial zeta de la dispersión	mV	-47.1	n/a	-49.2	n/a	n/a	n/a	n/a
Φ_{max}		0.62	0.74	0.53	0.54	0.6	0.52	n/a
b		3.3	2.7	3.5	3.5	2.5	3.5	n/a
$\Delta\Phi$		0.08/0.09	0.14	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Ejemplo 3a

Preparación de formulaciones de recubrimiento que comprenden las sílices superficialmente modificadas de la presente invención

Se prepara una formulación de recubrimiento que consta de sílice y ligante, mezclando los materiales en las siguientes proporciones. Se mezclan 250 g de gel de sílice superficialmente modificada según el ejemplo 1, a 30,0% en peso de sólidos, con 161 g de una solución de polivinilalcohol (CelVol 523 de Celanese) al 15,5% en peso y 175 g de agua desionizada. El contenido total de sólidos de esta mezcla es del 17,1% en peso y la relación sílice:PVOH es 3:1 en sólidos. La mezcla se extiende sobre un film de plástico PET (Mellinex 534 de ICI) y se seca a 130°C durante 1 min. El peso del recubrimiento final es de 20,1 g/m². Sobre las láminas recubiertas se imprimen modelos de prueba con impresoras comerciales de chorro de tinta de formato estrecho (EPSON C80; EPSON 880; Hewlett-Packard-970; EPSON 870). Se anota la uniformidad del recubrimiento no impreso y el aspecto de los modelos de prueba impresos según una clasificación de 1 a 4 (1= muy buena; 2 = buena; 3 = pobre; 4 = muy pobre). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo 3b

Preparación de formulaciones de recubrimiento que comprenden las sílices superficialmente modificadas de la presente invención a sólidos elevados

Se prepara una formulación de recubrimiento que consta de sílice y ligante, mezclando los materiales en las siguientes proporciones. Se mezclan 250 g de gel de sílice superficialmente modificada según el ejemplo 1, a 30,0% en peso de sólidos, con 161 g de una solución de polivinilalcohol (CelVol 523 de Celanese) al 15,5% en peso. No se agrega agua desionizada adicional. El contenido total de sólidos de esta mezcla es del 24,3% en peso y la relación sílice:PVOH es 3:1 en sólidos. La mezcla se extiende sobre un film de plástico PET (Mellinex 534 de ICI) y se seca a 130°C durante 1 min. El peso del recubrimiento final es de 25,9 g/m². Sobre las láminas recubiertas se imprimen modelos de prueba con impresoras comerciales de chorro de tinta de formato estrecho (EPSON C80; EPSON 880; Hewlett-Packard-970; EPSON 870). Se anota la uniformidad del recubrimiento no impreso y el aspecto de los modelos de prueba impresos según una clasificación de 1 a 4 (1= muy buena; 2 = buena; 3 = pobre; 4 = muy pobre). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

Preparación de una formulación de recubrimiento con dispersión de gel de sílice submicrométrica sin modificación de la superficie

Se prepara una formulación de recubrimiento que consta de sílice y ligante, mezclando los materiales en las siguientes proporciones. Se mezclan 375 g de gel de sílice superficialmente modificada según el ejemplo 1A, a 20% en peso de sólidos, con 161 g de una solución de polivinilalcohol (CelVol 523 de Celanese) al 15,5% en peso. Se añaden 50 g más de agua desionizada. El contenido total de sólidos de esta mezcla es del 17,1% en peso y la relación sílice:PVOH es 3:1 en sólidos. La mezcla se extiende sobre un film de plástico PET (Mellinex 534 de ICI) y se seca a 130°C durante 1 min. El peso del recubrimiento final es de 20,1 g/m². Sobre las láminas recubiertas se imprimen modelos de prueba con impresoras comerciales de chorro de tinta de formato estrecho (EPSON C80; EPSON 880; Hewlett-Packard-970; EPSON 870). Se anota la uniformidad del recubrimiento no impreso y el aspecto de los modelos de prueba impresos según una clasificación de 1 a 4 (1= muy buena; 2 = buena; 3 = pobre; 4 = muy pobre). Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Datos de la calidad aplicación para varias muestras

Descripción	Peso del recubrimiento (g/m ²)	Observaciones	Calidad de impresión*		
			EPSON C80	EPSON 880	HP-970
Ejemplo 3a	20,1	buena uniformidad	3	3	2
Ejemplo 3b	25,9	buena uniformidad	2	2	1
Ejemplo comparativo 5	20,1	poca uniformidad	3	4	2

Comparando los sustratos recubiertos a peso constante de recubrimiento, se puede ver que el recubrimiento preparado con la dispersión de la presente invención tiene mejor uniformidad que el preparado sin la modificación superficial. Como resultado directo de los altos sólidos y de la menor viscosidad de la dispersión de la presente invención, la formulación de recubrimiento se pudo preparar con mayor contenido de sólidos y por tanto se obtuvo un mayor peso de capa en un solo paso. Al comparar los productos según la siguiente invención, con mayor peso del recubrimiento, con la dispersión preparada sin modificación superficial se observa que la calidad de impresión es mayor para la formulación de la presente invención. Estos resultados son debidos a las ventajas inesperadas de la modificación superficial de la sílice.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de partículas porosas de sílice, con la superficie aniónicamente modificada, que comprende

5 (a) un fluido, y

(b) las partículas de sílice aniónicamente modificadas, con una máxima fracción volumétrica (Φ_{\max}) ocupada por dichas partículas en dicho fluido de al menos de 0,55, determinada según la relación

$$\frac{\eta}{\eta_0} = [1 - (\Phi/\Phi_{\max})]^{-[b]\Phi_{\max}} \quad (I)$$

10 donde Φ es la fracción volumétrica ocupada por los sólidos en el fluido, Φ_{\max} es el límite asintótico de la fracción volumétrica ocupada cuando la viscosidad se acerca al infinito, b es la viscosidad intrínseca, η_0 es la viscosidad del fluido/disolvente y η es la viscosidad de la dispersión.

15 2. Dispersión según la reivindicación 1, en la cual dichas partículas de sílice comprenden gel de sílice, sílice precipitada o sílice pirogénica.

3. Dispersión según la reivindicación 1, donde dichas partículas poseen una mediana del tamaño de partícula de 0,05 hasta 3,00 aproximadamente.

20

4. Dispersión según la reivindicación 1, en la cual Φ_{\max} es al menos 0,60.

5. Dispersión según la reivindicación 1, en la cual Φ_{\max} es al menos 0,65.

25 6. Dispersión según la reivindicación 1, en la cual Φ_{\max} es al menos 0,75.

7. Dispersión según la reivindicación 1, en la cual b es al menos 2,5.

30 8. Dispersión según la reivindicación 1, en la cual b está comprendida entre 2,5 y 3,6 aproximadamente.

9. Dispersión según la reivindicación 1, cuyas partículas tienen un potencial zeta negativo.

10. Dispersión según la reivindicación 1, en la cual la modificación superficial de las partículas sólidas produce un aumento de Φ de al menos 0,05.

35

11. Dispersión según la reivindicación 1, en la cual la porosidad de dichas partículas en la dispersión de sólidos es al menos de unos 0,5 cc/g, medida por el volumen poroso derivado de la viscosidad.

40 12. Método de preparación de una dispersión de partículas porosas de sílice, con la superficie aniónicamente modificada, tal como está definida en la reivindicación 1, que consiste en:

(a) formar una suspensión de partículas de sílice y fluido; y

(b) moler la suspensión para formar la dispersión de partículas;

de manera que la suspensión contiene un agente químico que incrementa la fracción volumétrica de las partículas en la dispersión.

45

13. Método según la reivindicación 12, en el cual la porosidad de de dichas partículas en la dispersión de sólidos es al menos de unos 0,5 cc/g, medida por el volumen poroso derivado de la viscosidad.

50 14. Método según la reivindicación 12, en el cual dichas partículas de sílice comprenden gel de sílice, sílice precipitada o sílice pirogénica.

15. Método según la reivindicación 12, en el cual dichas partículas poseen una mediana del tamaño de partícula de 0,05 hasta 3,00 aproximadamente.

55 16. Método según la reivindicación 12, en el cual Φ_{\max} es al menos 0,60.

17. Método según la reivindicación 12, en el cual Φ_{\max} es al menos 0,65.

60 18. Método según la reivindicación 12, en el cual Φ_{\max} es al menos 0,75.

19. Método según la reivindicación 12, en el cual b es al menos 2,5.

20. Método según la reivindicación 12, en el cual b está comprendida entre 2,5 y 3,6 aproximadamente.

21. Método según la reivindicación 12, en el cual las partículas tienen un potencial zeta negativo.
22. Método según la reivindicación 12, en el cual las partículas tienen un potencial zeta positivo.
- 5 23. Método según la reivindicación 12, en el cual la modificación superficial de las partículas sólidas produce un aumento de Φ de al menos 0,05.
24. Método según la reivindicación 12, en el cual las partículas tienen un porcentaje de sólidos superior al 25% en peso aproximadamente.
- 10 25. Método según la reivindicación 12, en el cual dicho agente químico se encuentra en la suspensión en una cantidad aproximada del 0,5 hasta 7,0% en peso de dicha dispersión.
- 15 26. Método según la reivindicación 12, en el cual dicho agente químico comprende un metalato hidrosoluble de un metal anfótero, incluyendo aluminio, estaño, cinc y plomo, sobre todo aluminio. Los metales se pueden añadir en solución alcalina, en forma de un metalato alcalino como aluminato, estannato, zincato o plumbito de sodio, potasio, tetrametilamonio o litio. El aluminato sódico es el agente químico más preferido.
- 20 27. Método según la reivindicación 12, en el cual el agente químico está en forma de un metalato alcalino.
28. Método según la reivindicación 12, en el cual el agente químico es aluminato, estannato, zincato o plumbito de sodio, potasio, tetrametilamonio o litio.
- 25 29. Método según la reivindicación 12, en el cual el agente químico es aluminato sódico.
30. Formulación de recubrimiento que comprende una dispersión según la reivindicación 1.
31. Recubrimiento sobre un substrato, que comprende una dispersión según la reivindicación 1.
- 30

Figura 1

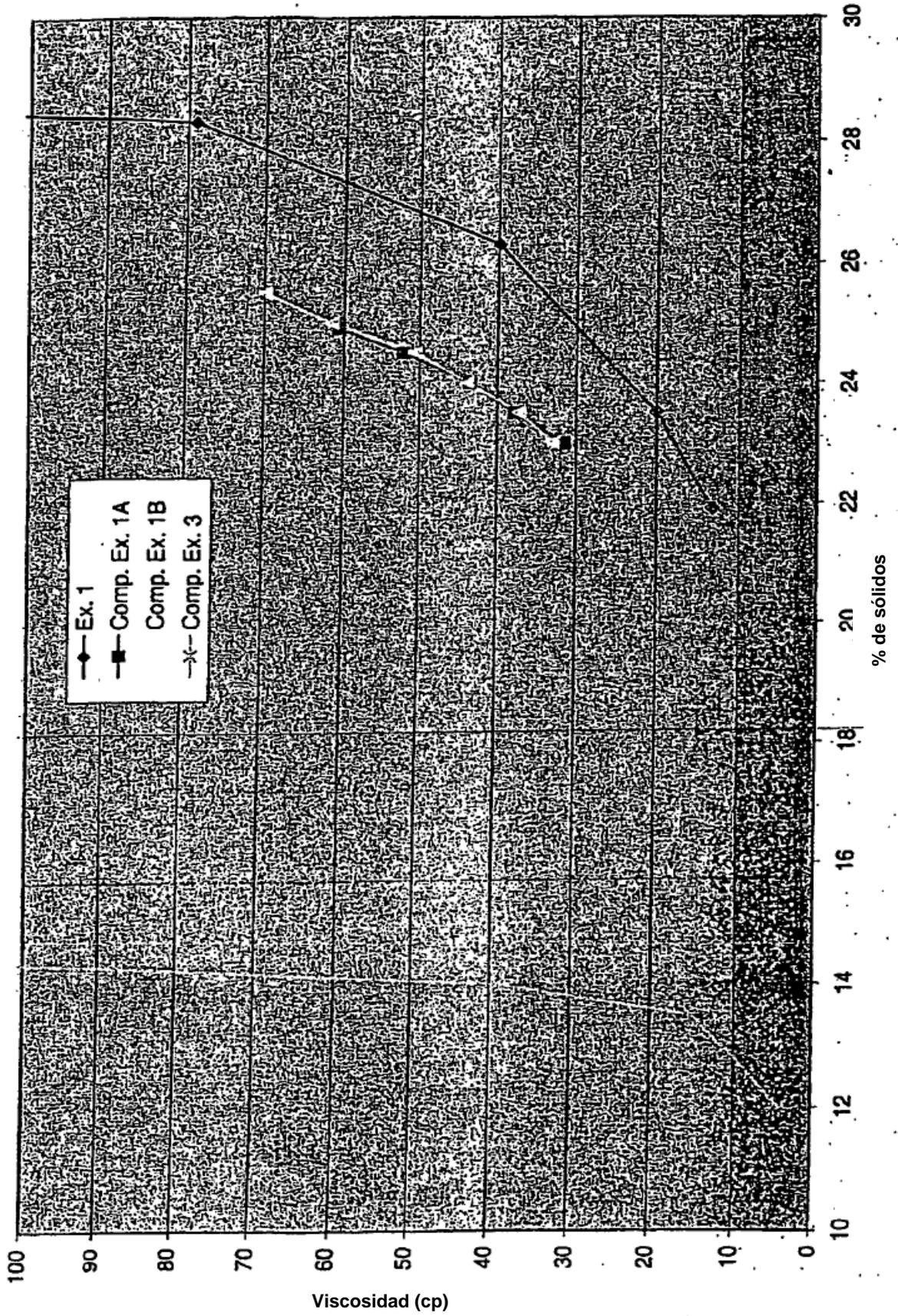


Figura 2

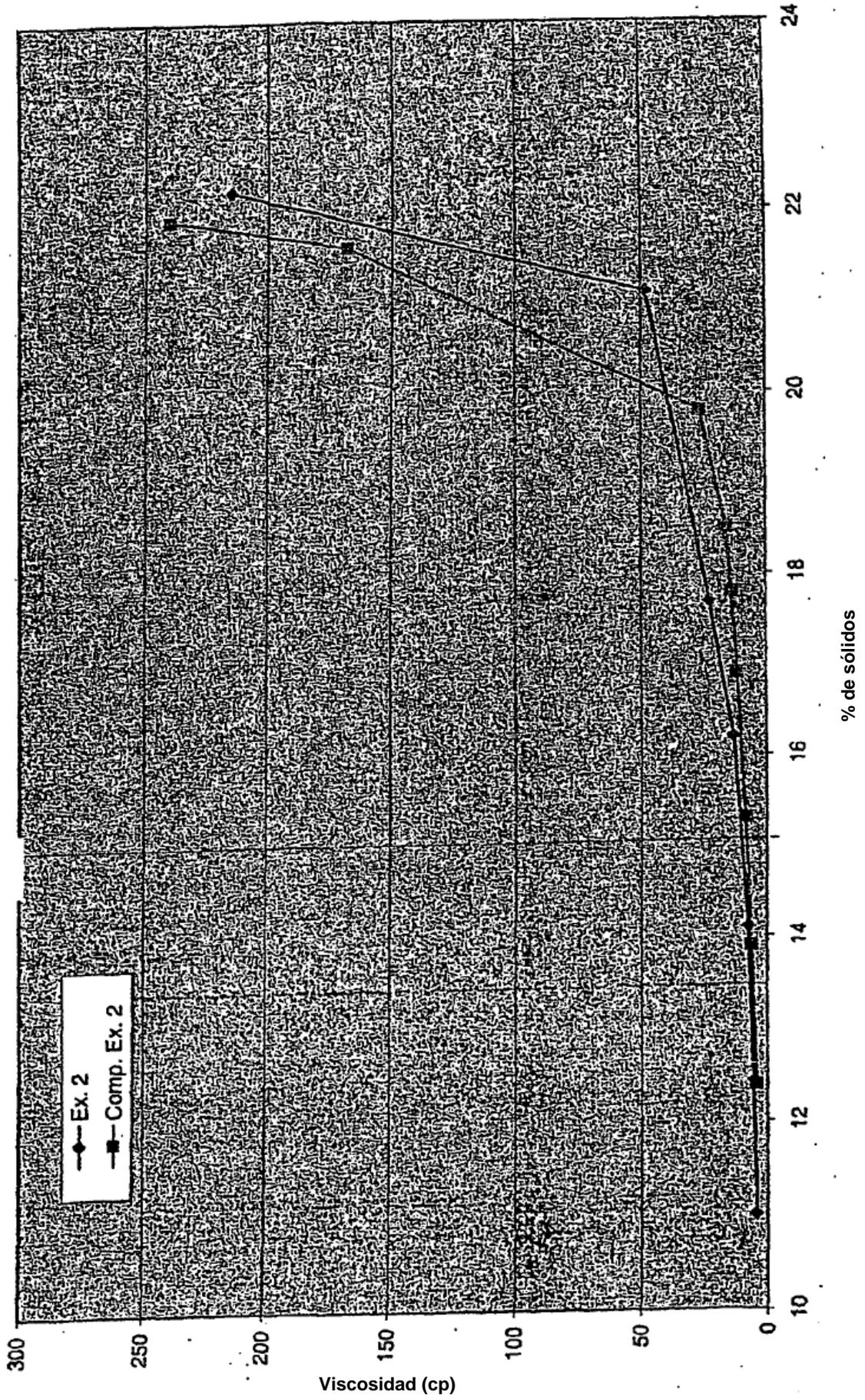


Figura 3

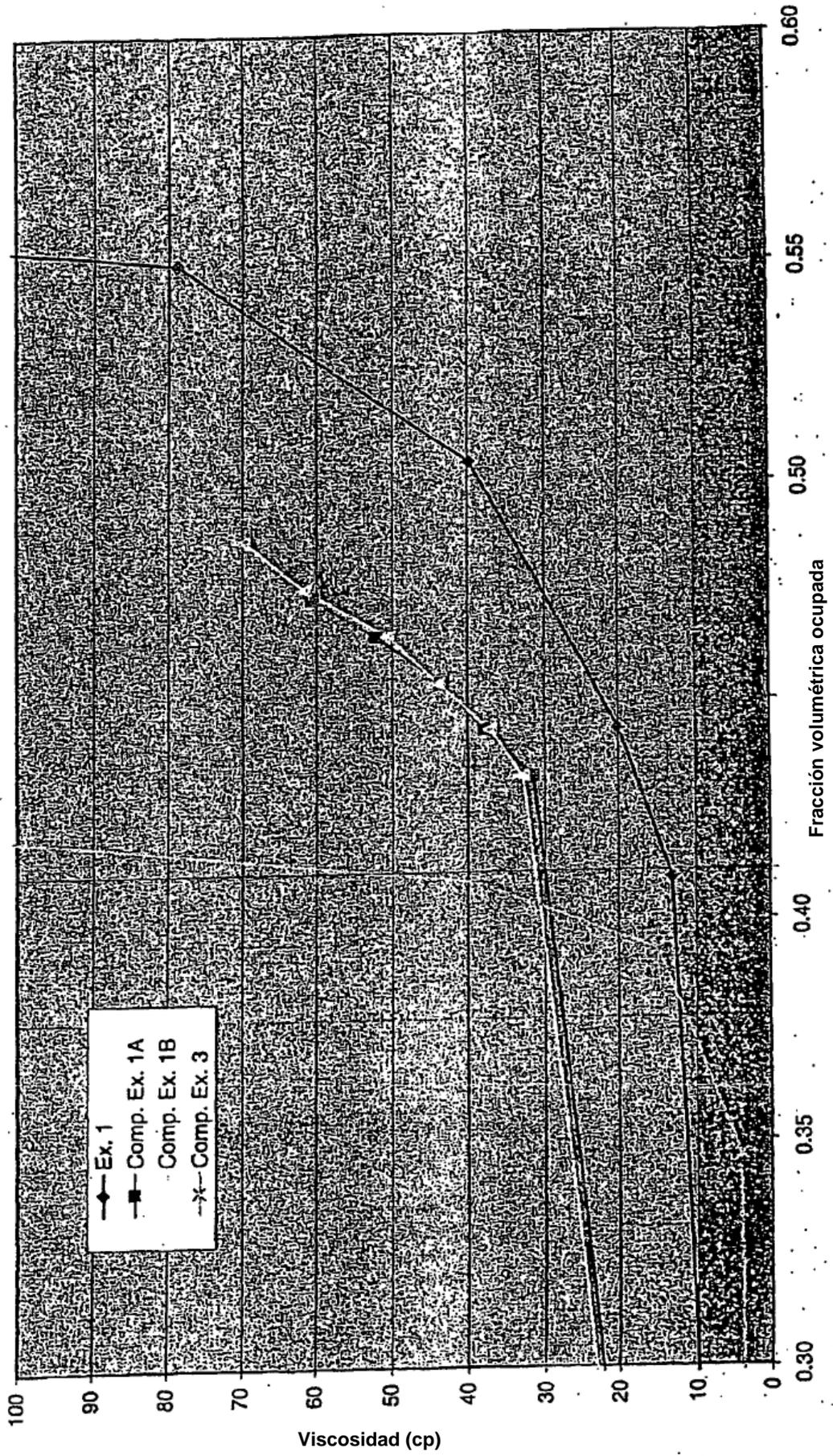


Figura 4

