

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 541**

51 Int. Cl.:

C08F 265/06	(2006.01)	C08F 285/00	(2006.01)
B41M 5/00	(2006.01)	C09D 151/00	(2006.01)
B41M 5/50	(2006.01)	C08F 214/06	(2006.01)
B41M 5/52	(2006.01)	C08F 214/08	(2006.01)
B42D 15/00	(2006.01)	C09D 11/106	(2014.01)
C08F 2/24	(2006.01)	C09D 11/107	(2014.01)
C08L 51/00	(2006.01)		
C09D 11/00	(2014.01)		
D21H 19/20	(2006.01)		
C08F 265/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2012** **PCT/JP2012/056512**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2012** **WO12128138**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2012** **E 12760384 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019** **EP 2687550**

54 Título: **Emulsión de resina a base de cloruro de vinilo, método para producirla, tinta a base de agua y papel de registro**

30 Prioridad:

18.03.2011 JP 2011060533

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2020

73 Titular/es:

NISSIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (100.0%)
17-33 Kitago 2-chome, Echizen-shi
Fukui 915-0802, JP

72 Inventor/es:

MITTA YASUHIRO y
GAMA YUJI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 743 541 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

Emulsión de resina a base de cloruro de vinilo, método para producirla, tinta a base de agua y papel de registro

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una emulsión de resina a base de cloruro de vinilo que es útil como aglutinante para tinta, pintura, dispersión inorgánica o similares, una capa receptora sobre hojas de registro, un agente de tratamiento textil y similares. Más en particular, se refiere a una emulsión de resina a base de cloruro de vinilo que presenta
10 excelentes resistencia al agua, resistencia a la humedad, alto brillo y resistencia al alcohol cuando se usa en tinta acuosa, y excelentes desarrollo de color, resistencia a la humedad, percepción visual del color, alto brillo y propiedad de separación cuando se usa en hojas de registro, y un método de preparación de la misma. También se refiere a una composición de tinta acuosa y a una hoja de registro que usan la emulsión de resina de cloruro de vinilo.

15 **Técnica antecedente**

En primer lugar, se hace referencia a la tinta de impresión de huecogrado. En la impresión en general, la calidad de la impresión depende de la capacidad de impresión y del efecto de impresión de la tinta de impresión. La capacidad de impresión es un conjunto de propiedades asociadas con el comportamiento de la tinta desde la transferencia de la
20 tinta en una máquina de impresión a un objeto que se vaya a imprimir hasta completarse una superficie impresa, incluyendo las propiedades principalmente la fluidez, la compatibilidad interfacial y el secado de la tinta. Por otro lado, el efecto de impresión es el acabado de la impresión desarrollado por la tinta que ha formado una superficie impresa, evaluado en términos de propiedades tales como el tono del color, el brillo, la resistencia al agua y la resistencia al bloqueo. La tinta se compone básicamente de una materia de coloración (colorante o pigmento), vehículo y
25 coadyuvantes (agentes de ajuste del flujo, agentes de ajuste del secado, etc.). De estos, el vehículo es el que mayor impacto tiene en la capacidad de impresión y en el efecto de impresión. El vehículo se compone básicamente de un aglutinante, cera, disolvente y similares. Según la elección del aglutinante, cambia sustancialmente la naturaleza del vehículo, de la que dependen en gran medida la capacidad de impresión y el efecto de impresión.

30 En general, los aglutinantes se clasifican en aglutinantes disolventes y aglutinantes acuosos. Los aglutinantes disolventes incluyen resinas de uretano como se propone en el documento JP-A H09-12956 (Documento de patente 1). Hoy en día, sin embargo, las consideraciones de la contaminación del aire, del riesgo de incendio y de la higiene laboral han centrado la atención en los aglutinantes acuosos sin el uso de disolventes orgánicos.

35 Los aglutinantes acuosos se dividen, en general, en resinas solubles en álcalis, según lo tipificado por las resinas acrílicas de estireno, resinas hidrosolubles según lo tipificado por el alcohol polivinílico y resinas dispersadas en agua según lo tipificado por las emulsiones de uretano (Documento de patente 2: JP-A H02-238015) y emulsiones acrílicas.

En general, en el caso de realizarse la impresión usando una tinta acuosa que comprenda una resina dispersada en
40 agua como aglutinante, la tinta se aplica desde una impresora sobre un área que se vaya a imprimir a temperatura ambiente, y luego se seca a o por encima de la temperatura de transición vítrea de la resina dispersada en agua hasta que se acaba. Cuando se calienta a o por encima de la temperatura de transición vítrea, las partículas de resina en general se fusionan para formar una película uniforme que se desarrolla y que mejora la resistencia al agua. Señalando el secado en la impresora entre los factores de impresión, la tinta de impresión debe mantener la fluidez en la impresora
45 durante el mayor tiempo posible sin secarse. En este sentido, la resina de tipo disolvente, la resina soluble en álcali y la resina hidrosoluble no son problemáticas, ya que incluso si la resina se convierte en una película seca, la resina reanuda la fluidez original cuando se disuelve en disolvente, solución acuosa alcalina o agua, mientras que la resina dispersada en agua es da problemas porque, una vez que la resina está seca de manera que las partículas de resina se fusionan en su superficie, la resina no recupera la fluidez, ni siquiera cuando se pone en contacto con el agua,
50 dando lugar a un fallo de impresión. Por otro lado, la resina soluble en álcali adolece de una baja resistencia a los álcalis, y la resina hidrosoluble adolece de una baja resistencia al agua. Por tanto, los aglutinantes convencionales a veces se preparan combinando la resina soluble en álcali o la resina hidrosoluble con la resina dispersada en agua. En el estado de la técnica, el intento de mejorar la capacidad de impresión se encuentra con una pérdida de resistencia a los álcalis o al agua, mientras que el intento de mejorar la resistencia a los álcalis o al agua conduce a una capacidad
55 de impresión insuficiente.

Para resolver el problema, el documento JP-A H10-176132 (Documento de patente 3) propone un aglutinante para
60 tinta acuosa que comprende un monómero seleccionado entre cloruro de vinilo, un (met)acrilato de alquilo que tiene una fracción alquilo de 1 a 18 átomos de carbono y un monoalqueniilbenceno, un monómero etilénicamente insaturado que tiene un grupo funcional y otro monómero etilénicamente insaturado. Sin embargo, quedan los problemas relativos a la resistencia a la humedad y al brillo.

En el Documento de patente 4, también se proponen fluoroplásticos: documento JP-A H11-35866. Aunque los fluoroplásticos son excelentes en muchos aspectos, incluyendo la resistencia a la intemperie y a la corrosión,
65 inevitablemente queda el problema económico.

Ahora se hace referencia a la tinta de inyección. El sistema de registro por inyección de tinta es excelente en cuanto a su silenciosa velocidad de registro, calidad de configuración y coste de funcionamiento, y, en general, es de uso generalizado. Para usar en este sistema, una tinta acuosa se selecciona por los aspectos de las propiedades físicas de la tinta, seguridad y facilidad de manejo. Las composiciones de tinta que tienen un colorante hidrosoluble tal como un colorante ácido, colorante directo o colorante básico, disuelto en un disolvente de glicol y agua se conocen por los Documentos de patente 5 a 7: JP-A S53-61412, JP-A S54-89811 y JP-A S55-65269. Tienen el inconveniente de una baja resistencia al agua.

Por lo tanto, el uso de pigmentos como componente colorante está bajo investigación. Se usan resinas acrílicas o resinas acrílicas de estireno que tienen grupos carboxilo incorporados en las mismas (Documento de patente 8: JP-A S61-235478) y las resinas acuosas en forma de copolímeros ternarios de ácido acrílico, estireno y alfa-metilestireno (Documento de patente 9: JP-A H08-253716) se usan para dispersar pigmentos. Aunque las mejoras en la resistencia al agua y a la intemperie son notables, todavía queda mejorar la dispersión (cambio con el tiempo) de los pigmentos.

A continuación, se hace referencia a la capa receptora de hojas de registro, en especial, de hojas de registro de inyección de tinta. Actualmente, en las impresoras de los sistemas de máquinas de negocios, incluyendo los ordenadores personales, se suele emplear el sistema de registro que usa tinta acuosa, y por consiguiente, la demanda de material de registro adecuado para ese sistema está aumentando. Paralelamente, se requiere un material de registro que tenga mejores características para lograr mejoras adicionales en la calidad, en el colorido, en el aspecto y en la definición de las imágenes impresas. El material de registro se usa en aplicaciones diversificadas, mientras que los requisitos de propiedades como la resistencia al agua y el desarrollo del color se vuelven cada vez más estrictos. Como capa receptora típica, se propone una hoja de registro en la que se combinan sílice amorfa y un aglutinante polimérico tal como alcohol polivinílico y se usan para recubrir un papel base (Documento de patente 10: JP-A S55-51583) y una hoja de registro que comprende un papel base dotado, en las superficies frontal y posterior, de una capa receptora de tinta que contiene partículas de pigmento porosas (Documento de patente 11: JP-A S56-148584). Aunque se logra una mejora significativa en el colorido o en la nitidez en comparación con las hojas de registro convencionales que usan papel sin pasta de madera, estas capas receptoras tienen el problema de que un peso del recubrimiento reducido permite la dispersión irregular de la tinta, generando imágenes impresas con descoloración sustancial, y que, con un mayor peso del recubrimiento, se reduce la descoloración, pero la capa de recubrimiento tiende a desprenderse, generando polvo.

Documento de patente 12: JP-A S62-288076 propone una hoja de registro en la que se mejore la fuerza de adherencia usando una resina insoluble en agua obtenida de la reacción del alcohol polivinílico con ácido acrílico y metacrilato de metilo. Como esta resina insoluble en agua es aniónica, la fijación de una tinta acuosa que también sea aniónica se ve afectada negativamente, no proporcionando una solución capaz de prevenir el corrimiento de la tinta o de mejorar la resistencia al agua.

Se propone además una hoja de registro que comprende un electrolito polimérico policationico (Documento de patente 13: JP-A S56-84992), una hoja de registro que comprende una capa receptora de tinta compuesta principalmente por un aglutinante de polímero catiónico que adsorbe tinta (Documento de patente 14: JP-A S58-24493) y una hoja de registro que comprende una emulsión de resina acrílica catiónica (Documentos de patente 15 y 16: JP-A H11-123867 y JP-A 2001-199152). Estas propuestas no son necesariamente satisfactorias con respecto al desarrollo del color y a la resistencia al agua.

Las capas receptoras de las hojas de registro incluyen las del sistema de registro de transferencia térmica. Entre otros, el sistema de registro de transferencia de difusión de colorante se considera deliberadamente el proceso capaz de formar copias impresas en color con la calidad de imagen más cercana a la calidad de imagen de la fotografía de sal de plata. Se propone usar una resina de cloruro de vinilo en dicha capa receptora (Documento de patente 17: JP-A 2008-30450). Como se usa un emulsionante de bajo peso molecular, la capa receptora no es necesariamente satisfactoria con respecto a la exudación del colorante y a la resistencia a la humedad.

Además, los inventores propusieron, en el Documento de patente 18: PCT/JP2010/59418, una resina de cloruro de vinilo que usaba un oligómero de acrilato. Como la relación de polimerización de la unidad de cloruro de vinilo en el polímero es baja, queda margen de mejora en la propiedad de separación.

El documento US-A-3966846 describe un proceso para la preparación de polímeros transparentes de cloruro de vinilo de alta resistencia al impacto, mediante la polimerización en emulsión de cloruro de vinilo o una mezcla de monómeros que contiene al menos el 80 % en peso de cloruro de vinilo en presencia de una dispersión de al menos un copolímero de éster acrílico que consiste en del 55 al 94,7 % en peso de éster acrílico que contiene de 3 a 18 átomos de carbono en el grupo éster, del 35 al 5 % en peso de α -metilestireno y del 0,3 al 10 % en peso de monómero polifuncional que tiene al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados, siendo al menos uno de ellos de tipo alilo. El polímero de vinilo resultante contiene del 4 al 20 % en peso de unidades de éster acrílico. Los polímeros tienen transparencia y resistencia al impacto altas, y se sugieren para su uso en la fabricación de paneles, tuberías, secciones y otros materiales de construcción.

Sumario de la invención

Problema técnico

- Un objetivo de la invención, que se ha realizado en las circunstancias mencionadas anteriormente, es proporcionar una emulsión de resina de cloruro de vinilo que presente excelentes resistencia al agua, resistencia a la humedad, alto brillo y resistencia al alcohol cuando se use en tinta acuosa, y excelentes desarrollo del color, resistencia al agua, resistencia a la humedad, percepción visual del color, alto brillo y propiedad de separación cuando se use en hojas de registro, y que pueda usarse ventajosamente como aglutinante para tinta, pintura, dispersión inorgánica o similares, una capa receptora para hojas de registro, un agente de tratamiento textil y similares; y un método para preparar la emulsión. Otro objetivo de la invención es proporcionar una composición de tinta acuosa y una hoja de registro usando la emulsión de resina de cloruro de vinilo.

Solución al problema

- Realizando extensas investigaciones para lograr el objetivo anterior, los inventores han descubierto que los problemas pendientes pueden resolverse mediante una emulsión de resina de cloruro de vinilo que se obtiene de la polimerización en emulsión de 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (B) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (B) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (C) copolimerizable con el mismo en presencia de 40 a 500 partes en peso de (A) un oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y/o un oligómero de éster de ácido acrílico, para formar un polímero de cloruro de vinilo como semilla (D), y la posterior polimerización en emulsión de un monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (E) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con el mismo, usando la semilla (D). La presente invención se basa en este hallazgo.
- Por consiguiente, la invención proporciona una emulsión de resina de cloruro de vinilo, un método de preparación de la emulsión, una composición de tinta acuosa y una hoja de registro como se expone a continuación.

- Un primer aspecto (reivindicación 1) es una composición de emulsión de resina de cloruro de vinilo que comprende de 3 a 50 partes en peso en forma de sólidos de una semilla (D) que tiene un tamaño de partícula medio de 20 a 800 nm en forma de una emulsión de resina de cloruro de vinilo que se obtiene mediante la polimerización en emulsión de 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (B) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (B) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (C) copolimerizable con el mismo en presencia de 40 a 500 partes en peso de (A) un oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y/o un oligómero de éster de ácido acrílico, y 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (E) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con el mismo.

El oligómero (A) puede tener un peso molecular medio en número de 5.000 a 50.000.

- Un segundo aspecto (reivindicación 8) es un método de preparación de una emulsión de resina de cloruro de vinilo, que comprende las etapas de:

- polimerizar en emulsión 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (B) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (B) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (C) copolimerizable con el mismo en presencia de 40 a 500 partes en peso de (A) un oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y/o un oligómero de éster de ácido acrílico, para formar una emulsión de polímero de cloruro de vinilo como semilla (D), y
- polimerizar en emulsión 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (E) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con el mismo, usando de 3 a 50 partes en peso en forma de sólidos de la semilla (D).

El oligómero (A) puede tener un peso molecular medio en número de 5.000 a 50.000.

La semilla (D) puede tener un tamaño medio de partícula de 20 a 800 nm.

- Un tercer aspecto (reivindicación 11) es una composición de tinta acuosa que comprende una emulsión de resina de cloruro de vinilo obtenida mediante un método del segundo aspecto.

- En la composición de tinta acuosa, la emulsión de resina de cloruro de vinilo puede estar presente en una cantidad del 2 al 30 % en peso en forma de sólidos, y dicha composición comprende además del 3 al 40 % en peso de un colorante, del 0 al 50 % en peso de un disolvente orgánico hidrosoluble y del 5 al 95 % en peso de agua.

- Un cuarto aspecto (reivindicación 15) es una hoja de registro que tiene un recubrimiento de una emulsión de resina de cloruro de vinilo obtenida mediante un método del segundo aspecto.

Dicho recubrimiento puede formar una capa receptora en la hoja de registro.

En la hoja de registro, dicho recubrimiento puede formarse a partir de una composición que comprende del 2 al 30 % en peso en forma de sólidos de la emulsión de resina de cloruro de vinilo, y que comprende además del 0 al 30 % en peso de un pigmento, del 0 al 60 % en peso de un disolvente orgánico hidrosoluble y del 5 al 98 % en peso de agua.

Efectos ventajosos de la invención

La emulsión de resina de cloruro de vinilo de la invención puede utilizarse ventajosamente como aglutinante para tinta, pintura, dispersión inorgánica o similares, una capa receptora para hojas de registro, un agente de tratamiento textil y similares, ya que la emulsión presenta excelentes resistencia al agua, resistencia a la humedad, alto brillo y resistencia al alcohol cuando se use en tinta acuosa, y excelentes desarrollo del color, resistencia al agua, resistencia a la humedad, percepción visual del color, alto brillo y propiedad de separación cuando se usa en hojas de registro.

Descripción de realizaciones

En el presente documento, se desvela una emulsión de resina de cloruro de vinilo que se obtiene mediante la polimerización en emulsión de 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (B) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (B) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (C) copolimerizable con el mismo en presencia de 40 a 500 partes en peso de (A) un oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y/o un oligómero de éster de ácido acrílico, preferentemente, con un peso molecular medio en número de 5.000 a 50.000, para formar una emulsión de polímero de cloruro de vinilo como una semilla (D), y la polimerización en emulsión adicional de 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (E) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con el mismo, usando de 3 a 50 partes en peso en forma de sólidos (es decir, polímero de cloruro de vinilo) de la semilla (D).

En primer lugar, se describe la preparación de la semilla (D).

El oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y el oligómero de éster de ácido acrílico (A) se derivan de monómeros de éster de ácido acrílico que incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)acrilato de butilo. Como se usa en el presente documento, el término "(met)acrílico" se refiere a acrílico y metacrílico. En el mercado, se pueden adquirir JONCRYL JDX-6500, JONCRYL JDX-6102B, JONCRYL HPD-96J y JONCRYL 52J (todos de BASF AG). Los monómeros no se limitan a los mismos, mientras que pueden usarse solos o en una mezcla de dos o más. La proporción en peso de estireno/acrilato es preferentemente de 50/50 a 0/100.

La cantidad del oligómero usado es preferentemente de 40 a 500 partes en peso y, más preferentemente, de 100 a 300 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de (B) un monómero de cloruro de vinilo o una mezcla monomérica de (B) un monómero de cloruro de vinilo y (C) un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo. Menos de 40 partes en peso pueden dar lugar a problemas como la formación de aglomerados, mientras que más de 500 partes en peso pueden dar lugar a problemas como la reacción inactivada y la no consecución de una producción constante.

El oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y el oligómero de éster de ácido acrílico (A) tienen preferentemente un peso molecular medio en número de 5.000 a 50.000 y más preferentemente de 8.000 a 20.000. Un peso molecular inferior a 5.000 puede generar problemas como la formación de aglomerados, mientras que un peso molecular superior a 50.000 puede dar lugar a problemas como la formación de aglomerados en masa y, en el peor de los casos, gelificación. Se observa que el peso molecular medio en número se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno. En la divulgación, aquellos compuestos que tienen un peso molecular medio en número de hasta 50.000 se denominan oligómeros.

Los ejemplos del monómero etilénicamente insaturado (C) copolimerizable con monómero de cloruro de vinilo incluyen acetato de vinilo, etileno, propileno y cloruro de vinilideno, así como monómeros de carboxilato de vinilo tales como propionato de vinilo; monómeros de vinilo aromáticos tales como estireno y α -metilestireno; monómeros de dienos conjugados tales como 1,3-butadieno y 2-metil-1,3-butadieno; ésteres de ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de metilo; ésteres de ácido policarboxílico etilénicamente insaturado tales como itaconato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de monobutilo, fumarato de monoetilo y fumarato de dibutilo; ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico; ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; monómeros que contienen epoxi tales como metacrilato de glicidilo; monómeros que contienen hidroxilos alcohólicos, tales como metacrilato de 2-hidroxietilo; monómeros que contienen alcoxilo tales como acrilato de metoxietilo; monómeros que contienen nitrilo tales como acrilonitrilo; monómeros que contienen amida tales como acrilamida; monómeros que contienen amino tales como metacrilato de dimetilaminoetilo; y monómeros que tienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados en la molécula, tales como divinilbenceno y metacrilato de alilo. Se pueden seleccionar uno o más de los ejemplos anteriores. Entre otros, se prefieren el acetato de vinilo, los ésteres de ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y los ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados.

Una proporción del monómero de cloruro de vinilo (B) con respecto al monómero etilénicamente insaturado copolimerizable (C) está preferentemente de entre 50:50 y 100: 0, más preferentemente, de entre 70:30 y 100:0, en proporción en peso. Una proporción demasiado baja de cloruro de vinilo puede conducir a la desventaja de la formación de aglomerados, impidiéndose la formación de la emulsión a base de cloruro de vinilo deseada de acuerdo con la invención.

La semilla (D) así obtenida tiene preferentemente un contenido de sólidos del 20 al 40 % en peso, un tamaño medio de partícula de 20 a 800 nm y un grado medio de polimerización de 300 a 1.000. La etapa de polimerización para formar la semilla (D) se controla para que la semilla (D) pueda cumplir con estos parámetros.

A continuación, la polimerización en emulsión de un monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (E) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con el mismo se lleva a cabo usando la semilla (D), etapa que se describe más adelante.

Los ejemplos del monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con monómero de cloruro de vinilo (E) son los mismos que se han ilustrado anteriormente para el monómero (C). Una proporción del monómero de cloruro de vinilo (E) con respecto al monómero etilénicamente insaturado copolimerizable (F) es preferentemente de entre 50:50 y 100: 0, más preferentemente, de entre 80:20 y 100:0, en proporción en peso. Una proporción demasiado baja de cloruro de vinilo puede conducir al riesgo de formación de aglomerado.

La cantidad de semilla (D) usada es de 3 a 50 partes en peso, preferentemente, de 5 a 30 partes en peso, en forma de sólidos, en relación con 100 partes en peso de monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de monómero de cloruro de vinilo (E) y monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable. Menos de 3 partes en peso de semilla (D) pueden conducir a la desventaja de la formación en masa de aglomerados, mientras que más de 50 partes en peso pueden conducir a la desventaja de la formación de aglomerado. En la práctica de la invención, la semilla se añade preferentemente antes de la reacción de polimerización de una emulsión a base de cloruro de vinilo (durante la carga). Luego se promueve la polimerización del cloruro de vinilo, y se puede obtener una emulsión que tenga las propiedades deseadas incluso sin el uso de un emulsionante para la polimerización.

Tanto para que la polimerización forme la semilla (D) como para la posterior polimerización en emulsión de monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de monómero de cloruro de vinilo (E) y monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado copolimerizable (F) usando semilla (D), se pueden usar todas las técnicas de polimerización en emulsión conocidas. Los monómeros y coadyuvantes de polimerización (por ejemplo, emulsionantes tales como sales de éster de alquilsulfato, iniciadores de polimerización tales como persulfato de amonio, agentes de transferencia de cadena tales como mercaptanos, agentes de ajuste del pH, tales como carbonato de sodio y antiespumantes) pueden añadirse inicialmente de golpe o añadirse de manera continua, o algunos pueden añadirse de manera continua o divididos en porciones durante la polimerización.

También se puede usar un tensioactivo no iónico y un emulsionante aniónico en la medida en que los efectos deseados de la invención no se vean comprometidos. Los tensioactivos ilustrativos incluyen feniléteres alquílicos de polioxietileno, éteres alquílicos de polioxietileno, ésteres de ácido graso de polioxietileno, ésteres de ácido graso de sorbitano, ésteres de ácido graso de polioxietilensorbitano, éteres alquílicos de polioxialquileno, derivados de polioxietileno, ésteres de ácidos grasos de glicerol, aceite de ricino endurecido con polioxietileno, polioxietilenalquilaminas, alquilalcanolamidas o alcohol acetilénico, productos de la adición de acetilenglicol y óxido de etileno de los mismos.

Los ejemplos del iniciador de la polimerización usado en la polimerización en emulsión incluyen sales de persulfato tales como persulfato de amonio y persulfato de potasio; compuestos azo tales como la sal de diclorhidrato de 2,2'-diamidino-2,2'-azopropano y azobisisobutironitrilo; peróxidos tales como hidroperóxido de cumeno, peróxido de benzoilo y peróxido de hidrógeno; y ácido tartárico. También son útiles los iniciadores redox bien conocidos, tales como persulfato de potasio e hidrogenosulfito de sodio. En general, la cantidad del iniciador de polimerización usado es del 0,1 al 2,0 % en peso, preferentemente, del 0,2 al 1,0 % en peso basado en los monómeros.

En general, la temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización en emulsión está en el intervalo de 40 a 80 °C, deseablemente, de 50 a 70 °C. El tiempo de polimerización puede determinarse según sea apropiado, aunque es preferentemente de 10 a 15 horas. La polimerización se lleva a cabo deseablemente en una atmósfera de gas inerte tal como gas nitrógeno.

El contenido sólido es preferentemente del 10 al 50 % en peso, más preferentemente, del 20 al 40 % en peso. Si el residuo es inferior al 10 % en peso, se pueden formar aglomerados. Si el residuo supera el 50 % en peso, se puede formar una gran cantidad de aglomerados.

Cabe señalar que, al final de la polimerización, se pueden añadir un plastificante, carga inorgánica u orgánica, espesante y similares en la medida en que no se vea comprometido el rendimiento del aglutinante de tinta acuoso o la capa receptora de la hoja de registro usando la emulsión de la invención.

La emulsión resultante puede tener un tamaño de partícula medio de 50 a 2.000 nm, preferentemente, de 100 a 1.000 nm, y una viscosidad de 5 a 2.000 mPas a 23 °C.

- 5 Si bien la emulsión de resina se puede usar en varias aplicaciones, presenta excelentes desarrollo del color, resistencia al agua, resistencia a la humedad y alto brillo cuando se usa en hojas de registro, y excelentes resistencia al agua, resistencia a la humedad, percepción visual del color, alto brillo y resistencia al alcohol cuando se usa en tinta acuosa.

- 10 En una realización en la que la emulsión de resina de cloruro de vinilo se usa en tinta acuosa, se puede preparar una composición de tinta mezclando la emulsión de resina de cloruro de vinilo con un colorante, un disolvente orgánico hidrosoluble, diferentes aditivos, agua y similares, y dispersándose y mezclándose en una máquina de dispersión conocida, mezcladora, amasadora o molino. El contenido de la emulsión de resina de cloruro de vinilo en la composición de tinta acuosa es preferentemente del 2 al 30 % en peso, más preferentemente, del 5 al 20 % en peso, calculado en forma de sólidos. Un contenido inferior al 2 % en peso puede conducir a inconvenientes como una
15 intensificación de la adhesión, mientras que más del 30 % en peso puede conducir a inconvenientes como una acumulación de la viscosidad.

- El colorante usado en el presente documento puede ser, por ejemplo, colorante o pigmento, y preferentemente, está presente en una cantidad del 3 al 40 % en peso, más preferentemente, del 5 al 30 % en peso de la composición de
20 tinta acuosa. Los ejemplos del disolvente orgánico hidrosoluble incluyen monoéter de etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, monoéter de propilenglicol, éter dimetilico de etilenglicol, dimetiléter de dietilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol, metanol, etanol, alcohol isopropílico, metiletilcetona, Cellosolve metílico, Cellosolve etílico, acetona, acetato de etilo y alcohol diacetónico. El disolvente orgánico hidrosoluble está presente preferentemente en una cantidad del 0 al 50 % en peso, más preferentemente, del 0 al 40 % en peso de la composición
25 de tinta acuosa. El agua está presente preferentemente en una cantidad del 5 al 95 % en peso, más preferentemente, del 10 al 90 % en peso de la composición de tinta acuosa. Los aditivos adecuados incluyen dispersantes de pigmentos, agentes de nivelación y antiespumantes, y estos aditivos se pueden añadir en cantidades convencionales comúnmente usadas en la tinta acuosa.

- 30 En la otra realización, en la que la emulsión de resina de cloruro de vinilo se usa en hojas de registro, se usa ventajosamente para formar una capa receptora en las hojas de registro. Una composición que se usa para formar la capa receptora se puede preparar mezclando la emulsión de resina de cloruro de vinilo con, por ejemplo, un pigmento, un disolvente orgánico hidrosoluble, diversos aditivos y agua, y dispersándose y mezclándose en una máquina de dispersión conocida, mezcladora, amasadora o molino. En la composición de formación de capas receptoras que
35 comprende la emulsión de resina de cloruro de vinilo, el contenido de la emulsión de resina de cloruro de vinilo es preferentemente del 2 al 30 % en peso, más preferentemente, del 5 al 20 % en peso, calculado en forma de sólidos.

- Los ejemplos del pigmento que puede combinarse en el presente documento incluyen sílice amorfa sintética, silicato de aluminio, silicato de magnesio, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio pesado, silicato de calcio, hidróxido de aluminio, zeolita, barro cocido, arcilla de caolín, talco y carbono blanco. El pigmento está preferentemente
40 presente en una cantidad del 0 al 30 % en peso, más preferentemente, del 0 al 20 % en peso.

- Los ejemplos del disolvente orgánico hidrosoluble incluyen monoéter de etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, monoéter de propilenglicol, éter dimetilico de etilenglicol, dimetiléter de dietilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol, metanol, etanol, alcohol isopropílico, metiletilcetona, Cellosolve metílico, Cellosolve etílico, acetona, acetato de etilo y alcohol diacetónico. El disolvente orgánico hidrosoluble está presente preferentemente en una cantidad del 0 al 60 % en peso, más preferentemente, del 0 al 50 % en peso de la composición de tinta acuosa. El agua está presente preferentemente en una cantidad del 5 al 98 % en peso, más preferentemente, del 10 al 90 %
45 en peso de la composición de tinta acuosa. Otros aditivos que pueden combinarse en el presente documento incluyen dispersantes de pigmentos, antiespumantes, colorantes, antioxidantes, absorbentes de UV, agentes de ajuste de la viscosidad y agentes de separación.

- La composición de formación de capas receptoras puede aplicarse (recubierta o pulverizada) sobre un sustrato, papel normalmente disponible en el mercado, mediante un medio de recubrimiento adecuado, tal como un cepillo, recubridor
55 de cuchilla, recubridor de cuchillo de aire, recubridor de cortina, recubridor de barra de Mayer, recubridor de huecogrado o recubridor de rodillo, y secarse para proporcionar un peso de recubrimiento de 0,5 a 25 g/m² (es decir, un espesor de 0,5 a 100 µm), preferentemente, de 1 a 10 g/m², calculado en forma de sólidos poliméricos secos.

Ejemplos

- 60 A continuación, se dan ejemplos de preparación, ejemplos y ejemplos comparativos a modo ilustrativo y no limitante. En los ejemplos, todas las partes y los % son en peso.

(Preparación de las semillas)

- 65 [Semilla n.º 1]

Se purgó con nitrógeno un recipiente de polimerización dotado de un agitador, un condensador, un termómetro y una entrada de gas nitrógeno, y se cargó con 34 partes de agua desionizada, 15 partes de cloruro de vinilo y 50 partes (30 % de principio activo) de JONCRYL JDX-6500 (de BASF AG, oligómero de acrilato, peso molecular medio en número de 10.000), que se calentaron a 60 °C con agitación. Además, se añadió una solución de 0,1 partes de persulfato de amonio (iniciador) en 1 parte de agua desionizada, tras lo que se realizó la reacción de polimerización durante 24 horas.

Cuando la presión interna del recipiente de polimerización alcanzó 0 MPa, se retiró el monómero residual al vacío hasta los 1.000 ppm. Luego se enfrió el recipiente por debajo de 40 °C, produciendo una emulsión polimérica que tenía un contenido de sólidos del 30 %, pH 7,5 y una viscosidad de 10 mPas a 23 °C, medida por un viscosímetro Brookfield. Mediante GPC, se identificó la emulsión como una emulsión de resina de cloruro de vinilo.

[Semillas n.º 2 a n.º 6]

Las emulsiones de resina de cloruro de vinilo se prepararon llevando a cabo la polimerización como en la Semilla n.º 1, aparte de usar la formulación mostrada en la Tabla 1.

La composición de las Semillas n.º 1 a n.º 6 se muestra en la Tabla 1 junto con su contenido de sólidos, pH, tamaño medio de partícula y viscosidad medida mediante los siguientes métodos de evaluación. Grado medio de polimerización: El DOP es un grado medio de polimerización en peso determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno.

Tabla 1

Composición (partes en peso)		Semilla n.º 1	Semilla n.º 2	Semilla n.º 3	Semilla n.º 4	Semilla n.º 5	Semilla n.º 6
(A)	JONCRYL JDX-6500	100	200		100	100	100
	JONCRYL HPD-96J			100			
(B)	Cloruro de vinilo	100	100	100	80	80	75
(C)	Acetato de vinilo				20		
	Acrilato de etilo					20	20
	Ácido acrílico						5
Contenido de sólidos (%)		30	30	30	30	30	30
pH		7,5	7,5	7,5	6,5	7,5	4,5
Tamaño medio de partícula (nm)		30	30	150	400	300	600
DOP medio		600	400	900	500	500	500
Viscosidad (mPas)		10	10	300	1.000	500	1.500
JONCRYL JDX-6500: BASF AG, oligómero de acrilato, peso molecular medio en número = 10.000 JONCRYL HPD-96J: BASF AG, oligómero de estireno-acrilato, peso molecular medio en número = 16.500							

Ejemplo 1

Se purgó con nitrógeno un recipiente de polimerización dotado de un agitador, un condensador, un termómetro y una entrada de gas nitrógeno, y se cargó con 64 partes de agua desionizada, 27 partes de cloruro de vinilo y 9 partes de semilla n.º 1 (30 % de principio activo), lo que se calentó a 60 °C con agitación. Además, se añadió una solución de 0,1 partes de persulfato de amonio (iniciador) en 1 parte de agua desionizada, tras lo que se realizó la reacción de polimerización durante 24 horas.

Cuando la presión interna del recipiente de polimerización alcanzó 0 MPa, se retiró el monómero residual al vacío hasta los 1.000 ppm. Luego se enfrió el recipiente por debajo de 40 °C, produciendo una emulsión polimérica que tenía un contenido de sólidos del 30 %, pH 7,0 y una viscosidad de 10 mPas a 23 °C, medida por un viscosímetro Brookfield. Mediante GPC, se identificó la emulsión como una emulsión de resina de cloruro de vinilo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos 2 a 13 y Ejemplos comparativos 1 a 7

Se prepararon emulsiones de resina de cloruro de vinilo llevando a cabo la polimerización como en el Ejemplo 1, aparte de usar la formulación mostrada en las Tablas 2 y 3.

Las emulsiones de resina de cloruro de vinilo obtenidas en los Ejemplos 1 a 13 y los Ejemplos comparativos 1 a 7 se analizaron mediante los siguientes métodos de evaluación, con los resultados también mostrados en las Tablas 2 y 3.

5 [Métodos de evaluación]

<Medición del contenido de sólidos>

10 Se llevó a cabo una prueba pesando aproximadamente 1 g de una emulsión de resina de cloruro de vinilo en un plato de papel de aluminio, manteniendo el plato en una secadora para calentar a 105-110 °C durante 1 hora, sacándolo de la secadora, dejándolo enfriar en un desecador y midiendo el peso de la muestra seca. Se calculó un contenido de sólidos de acuerdo con la ecuación:

[Fórmula matemática 1]

15

$$R = (D-A)/(W-A) \times 100$$

20 en la que R es un contenido de sólidos (%), W es el peso (g) del plato de aluminio que contiene la muestra antes del secado, A es el peso (g) del plato de aluminio y D es el peso (g) del plato de aluminio que contiene la muestra seca. Cabe señalar que el plato de aluminio tenía un diámetro de 70 mm y una altura de 12 mm.

<Medición del pH>

25 Se midió directamente el pH de una emulsión de resina de cloruro de vinilo mediante un medidor del pH de acuerdo con el método de medición del pH de JIS Z8802.

<Medición de la viscosidad con un viscosímetro Brookfield>

30 La viscosidad de una emulsión de resina de cloruro de vinilo se midió con un viscosímetro Brookfield (tipo BM, rotor n.º 1, 6 rpm) mientras se mantenía la temperatura del líquido a 23 ± 0,5 °C.

<Tamaño medio de partícula>

35 Se midió con un medidor del tamaño de partícula con dispersión de luz.

Preparación de las muestras

1. Se pesó una muestra en un vaso desechable y se diluyó con agua desionizada a 25 °C.

40 2. Se filtró la muestra diluida a través de una tela filtrante de malla 300.

Temperatura del líquido: 25 °C
Número de acumulaciones: 100
Número de medición: 1

Medición

45 Una vez que se confirmó una concentración adecuada, se realizó la medición en las condiciones anteriores. El resultado de la medición se confirmó como satisfactorio.

<Estabilidad de la polimerización>

50 Se aplicó una emulsión de resina de cloruro de vinilo sobre una placa de vidrio con una espátula de 152,4 micrómetros (6 mil). Se observó a simple vista un recubrimiento para confirmar si se habían formado o no aglomerados.

O: no se encontraron aglomerados

55 ×: se formaron aglomerados

I. Evaluación del rendimiento como tinta de impresión de huecograbado

60 Se mezcló una emulsión de resina de cloruro de vinilo (contenido de sólidos del 30 %), 67 partes, con 5 partes de un pigmento DISPERS RED SD-1011 y 28 partes de agua, dando una muestra A.

Se dispuso la muestra A en una impresora de mesa GRAVO-PROOF CM (Nissio Gravure Co., Ltd.), en la que se rotó

una vuelta el rodillo de impresión para imprimir en una hoja de papel disponible en el mercado.

a) Resistencia al agua

- 5 Se dispuso el papel impreso en un dispositivo de ensayo mediante frotamiento de la solidez del color (Yasuda Seiki Seisakusho, Ltd.). Usando una gasa humedecida con agua, se llevó a cabo la prueba de frotamiento 25 ciclos. A simple vista, la muestra se clasificó de acuerdo con el siguiente criterio.

O: sin transferencia de color a la gasa

10

Δ: alguna transferencia de color

×: transferencia de color completa, color borroso del área impresa

15 b) Resistencia a la humedad

Se mantuvo el papel impreso a 50 °C y una humedad del 90 % durante un día, tras lo que se clasificó a simple vista de acuerdo con el siguiente criterio.

20 O: sin descoloración del área impresa

Δ: algo de descoloración del área impresa

×: descoloración completa

25

c) Brillo

Se midió el área impresa para determinar el brillo mediante un medidor de brillo PG-1M (Nippon Denshoku Co., Ltd.), con un valor en un ángulo de emisión/recepción de luz de 60 °. La clasificación se realizó de acuerdo con el siguiente criterio.

30

O: valor de brillo de 90 o superior

Δ: valor de brillo de 70 a menos de 90

35

×: valor de brillo inferior a 70

d) Resistencia al alcohol

- 40 Se dispuso el papel impreso en un dispositivo de ensayo mediante frotamiento de la solidez del color (Yasuda Seiki Seisakusho, Ltd.). Usando una gasa humedecida con etanol, se llevó a cabo la prueba de frotamiento 25 ciclos. A simple vista, la muestra se clasificó de acuerdo con el siguiente criterio.

O: sin transferencia de color a la gasa

45

Δ: alguna transferencia de color

×: transferencia de color completa, color borroso del área impresa

50 II. Evaluación del rendimiento como tinta de inyección

[Preparación de la tinta]

Se mezcló una emulsión de resina de cloruro de vinilo (contenido de sólidos del 30 %), 67 partes, con 20 partes de negro de humo MA100 (Mitsubishi Paper Mills, Ltd.) y 13 partes de agua, dando una muestra B.

55

e) Tono

Se recubrió la muestra B preparada en una hoja de papel disponible en el mercado mediante un recubridor de barra n.º 4, dando un espesor de 9 μm (peso de sólido seco de 3,6 g/m²) y se secó a 40 °C durante 30 segundos. Se observó a simple vista el aspecto exterior del papel recubierto y de la muestra preparada, y se clasificaron de acuerdo con el siguiente criterio.

60

O: tono equivalente

65

Δ: falta de densidad del color negro

×: tono cambiado

f) Adhesión

5 Se recubrió con la muestra B preparada una película de cloruro de vinilo flexible (Superfilm Nontack E, Okamoto Co., Ltd.) con un recubridor de barra n.º 4 hasta un espesor de 9 µm (peso de sólido seco de 3,6 g/m²) y se secó a 40 °C durante 30 segundos. Se aplicó cinta adhesiva (Cellotape® de Nichiban Co., Ltd.) a la película recubierta y se despegó de la misma con una fuerza de 150 Pa, y la clasificación se realizó de acuerdo con el siguiente criterio.

10

O: sin desprendimiento

Δ: algo de desprendimiento

15

×: desprendimiento completo

g) Dispersión (estabilidad al envejecimiento)

20 Se dejó reposar la muestra B preparada a temperatura normal durante una semana, tras lo que se observó a simple vista la sedimentación con el tiempo, y se clasificó de acuerdo con el siguiente criterio.

O: sin sedimento

Δ: sedimentada, pero recuperable mediante agitación

25

×: sedimentada, no recuperable

III. Evaluación del rendimiento como capa receptora de inyección de tinta

30 [Preparación de la capa receptora de inyección de tinta]

Se recubrió con una emulsión de resina de cloruro de vinilo una hoja de papel disponible en el mercado hasta un espesor de 9 µm (peso de sólido seco 3,3 g/m²) mediante un recubridor de barra n.º. 4 y se secó a 40 °C durante 30 segundos, dando la muestra C.

35

h) Desarrollo del color

Usando una impresora EPSON PM-800C, se imprimieron tres colores de amarillo, cian y magenta en la muestra C. Se clasificó la densidad de cada color a simple vista de acuerdo con el siguiente criterio.

40

O: impreso nítidamente sin decoloración

Δ: parcialmente decolorado

45

×: decolorado y color borroso

i) Absorción de tinta (resistencia al agua)

50 Se dispuso el papel impreso en un dispositivo de ensayo mediante frotamiento de la solidez del color (Yasuda Seiki Seisakusho, Ltd.). Usando una gasa humedecida con agua, se llevó a cabo la prueba de frotamiento 25 ciclos. A simple vista, la muestra se clasificó de acuerdo con el siguiente criterio.

O: sin transferencia de color a la gasa

55

Δ: alguna transferencia de color

×: transferencia de color completa, color borroso del área impresa

j) Absorción de tinta (resistencia a la humedad)

60

Se mantuvo el papel impreso a 50 °C y una humedad del 90 % durante un día, tras lo que se clasificó a simple vista de acuerdo con el siguiente criterio.

O: sin descoloración del área impresa

65

Δ: algo de descoloración del área impresa

×: descoloración completa

IV. Evaluación del rendimiento como capa receptora de transferencia de difusión de colorante

[Preparación de la capa receptora de transferencia de difusión de colorante]

Usando una impresora Canon Selphy CP-750, se imprimió una imagen completamente negra (imagen sombreada de manera compacta) en la muestra C. La clasificación se realizó mediante observación a simple vista de acuerdo con el siguiente criterio.

k) Desarrollo del color

O: impreso nítidamente sin decoloración

Δ: parcialmente decolorado

×: decolorado y color borroso

l) Separación

Se escuchó el sonido producido al separar la cinta entintada de la capa receptora durante la impresión y se clasificó según su volumen.

O: sin problemas, resultados satisfactorios

Δ: tendencia a hacer ruido, pero aceptable

×: problemático, nivel de ruido inaceptable

m) Resistencia a la humedad

Se mantuvo el papel impreso a 50 °C y una humedad del 90 % durante un día, tras lo que se clasificó a simple vista de acuerdo con el siguiente criterio.

O: sin descoloración del área impresa

Δ: algo de descoloración del área impresa

×: descoloración completa

Tabla 2

Composición (partes en peso)		Ejemplo												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(D)	Semilla n.º 1	10	25	50				25	25	25				
	Semilla n.º 2				10	25	50							
	Semilla n.º 3										25			
	Semilla n.º 4											25		
	Semilla n.º 5												25	
	Semilla n.º 6													25
(E)	Cloruro de vinilo	100	100	100	100	100	100	80	80	75	100	100	100	100
(F)	Acetato de vinilo							20						
	Acrilato de etilo								20	20				
	Ácido acrílico									5				
Emulsionante	Noigen XL-6190													
	Pelex SS-L													
Contenido de sólidos (%)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
pH		7,0	7,0	7,0	7,0	6,5	7,5	4,5	6,5	3,5	7,0	6,5	6,5	5,5
Viscosidad (mPa·s)		10	10	10	10	10	10	2.000	400	1.500	200	1.000	300	1.200
Tamaño medio de partícula (nm)		190	150		200	170	150	800	400	600	300	600	500	1.000
Estabilidad de la polimerización		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(continuación)

Composición (partes en peso)			Ejemplo												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Evaluación del rendimiento	I	a) Resistencia al agua	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		b) Resistencia a la humedad	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		c) Brillo	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		d) Resistencia al alcohol	○	○	○	○	○	○	△	○	△	○	△	△	△
		Peso del recubrimiento (g/m ²)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	II	e) Tono	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
		f) Adhesión	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	△	△
		g) Dispersión (estabilidad al envejecimiento)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
		Peso del recubrimiento (g/m ²)	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
	III	h) Desarrollo del color	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○	△	△
		i) Absorción de tinta (resistencia al agua)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○
		j) Absorción de tinta (resistencia a la humedad)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		Peso del recubrimiento (g/m ²)	3,3	3,5	3,7	3,3	4	3,4	3,5	3	3	3,2	3,3	3,3	3,5
	IV	k) Desarrollo del color	○	△	△	○	△	△	△	△	△	○	△	△	△
		l) Separación	○	○	△	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△
		m) Resistencia a la humedad	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△

Tabla 3

Composición (partes en peso)		Ejemplo comparativo						
		1	2	3	4	5	6	7
(D)	Semilla n.º 1	1	60					
	Semilla n.º 2			1	60			
(A)	JONCRYL JDX-6500					100		
(E)	Cloruro de vinilo	100	100	100	100	100	70	90
(F)	Acetato de vinilo						30	
	Acrilato de etilo							10
	Ácido acrílico							
Emulsionante	Noigen XL-6190						3	3
	Pelex SS-L						3	3
Contenido de sólidos (%)		30	30	30	30	30	25	26
pH		8,0	7,5	8,0	7,5	5,0	7,5	7,5
Viscosidad (mPa·s)		10	10	10	10	100	10	300
Tamaño medio de partícula (nm)		1.200	100	900	80	250	150	200
Estabilidad de la polimerización		×	△	×	△	○	○	○

(continuación)

Composición (partes en peso)			Ejemplo comparativo						
			1	2	3	4	5	6	7
Evaluación del rendimiento	I	a) Resistencia al agua	○	△	○	△	○	△	×
		b) Resistencia a la humedad	○	△	○	△	○	△	×
		c) Brillo	×	△	×	×	○	△	△
		d) Resistencia al alcohol	○	×	○	△	○	○	○
		Peso del recubrimiento (g/m ²)	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	II	e) Tono	△	×	△	×	○	△	△
		f) Adhesión	×	×	×	×	○	×	×
		g) Dispersión (estabilidad al envejecimiento)	○	△	○	×	○	×	×
		Peso del recubrimiento (g/m ²)	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
	III	h) Desarrollo del color	○	×	○	×	○	△	○
		i) Absorción de tinta (resistencia al agua)	○	△	○	△	○	△	×
		j) Absorción de tinta (resistencia a la humedad)	○	△	○	△	○	△	×
		Peso del recubrimiento (g/m ²)	3,2	3,4	3,3	3,3	3,2	3,7	3,4
	IV	k) Desarrollo del color	△	×	△	×	△	△	○
		l) Separación	○	○	○	○	×	×	△
		m) Resistencia a la humedad	○	○	○	○	○	△	×

JONCRYL JDX-6500: BASF AG, oligómero de acrilato, peso molecular medio en número = 10.000
 Noigen XL-6190: Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., emulsionante no iónico
 Pelex SS-L: Kao Corp., emulsionante aniónico

REIVINDICACIONES

1. Una composición de emulsión de resina de cloruro de vinilo, que comprende de 3 a 50 partes en peso en forma de sólidos de una semilla (D) que tiene un tamaño medio de partícula de 20 a 800 nm en forma de una emulsión de resina de cloruro de vinilo que se obtiene mediante la polimerización en emulsión de 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (B) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (B) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (C) copolimerizable con el mismo en presencia de 40 a 500 partes en peso de (A) un oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y/o un oligómero de éster de ácido acrílico, y
100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (E) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con el mismo.
2. La composición de emulsión de resina de cloruro de vinilo de la reivindicación 1, en la que el oligómero (A) tiene un peso molecular medio en número de 5.000 a 50.000.
3. La composición de emulsión de resina de cloruro de vinilo de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la semilla (D) tiene un grado medio de polimerización de 300 a 1.000.
4. La composición de emulsión de resina de cloruro de vinilo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la semilla (D) es una emulsión de resina de cloruro de vinilo obtenida usando la mezcla de monómeros de los monómeros de cloruro de vinilo (B) y el monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (C).
5. La composición de emulsión de resina de cloruro de vinilo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el monómero etilénicamente insaturado (C) se selecciona entre uno o más de acetato de vinilo, ésteres de ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y ácidos monocarboxílicos etilénicamente insaturados.
6. La composición de emulsión de resina de cloruro de vinilo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la proporción del monómero de cloruro de vinilo (B) con respecto al monómero etilénicamente insaturado copolimerizable (C) en la semilla (D) está entre 50:50 y 100:0, en proporción en peso.
7. La composición de emulsión de resina de cloruro de vinilo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la proporción del monómero de cloruro de vinilo (E) con respecto al monómero etilénicamente insaturado copolimerizable (F) está entre 50:50 y 100:0, en proporción en peso.
8. Un método de preparación de una emulsión de resina de cloruro de vinilo, que comprende las etapas de:
 - polimerizar en emulsión 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (B) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (B) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (C) copolimerizable con el mismo en presencia de 40 a 500 partes en peso de (A) un oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y/o un oligómero de éster de ácido acrílico, para formar una emulsión de polímero de cloruro de vinilo como semilla (D), y
 - polimerizar en emulsión 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (E) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con el mismo, usando de 3 a 50 partes en peso en forma de sólidos de la semilla (D).
9. El método de la reivindicación 8, en el que el oligómero (A) tiene un peso molecular medio en número de 5.000 a 50.000.
10. El método de las reivindicaciones 8 o 9, en el que la semilla (D) tiene un tamaño medio de partícula de 20 a 800 nm.
11. Una composición de tinta acuosa que comprende una emulsión de resina de cloruro de vinilo que se obtiene mediante la polimerización en emulsión de 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (B) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (B) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (C) copolimerizable con el mismo en presencia de 40 a 500 partes en peso de (A) un oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y/o un oligómero de éster de ácido acrílico, para formar una emulsión de polímero de cloruro de vinilo como semilla (D), y la polimerización en emulsión de 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (E) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con el mismo, usando de 3 a 50 partes en peso en forma de sólidos de la semilla (D).
12. La composición de tinta acuosa de la reivindicación 11, en la que la emulsión de resina de cloruro de vinilo está presente en una cantidad del 2 al 30 % en peso en forma de sólidos, comprendiendo dicha composición además del 3 al 40 % en peso de un colorante, del 0 al 50 % en peso de un disolvente orgánico hidrosoluble y del 5 al 95 % en peso de agua.

13. La composición de tinta acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en la que el oligómero (A) tiene un peso molecular medio en número de 5.000 a 50.000.
- 5 14. La composición de tinta acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en la que la semilla (D) tiene un tamaño medio de partícula de 20 a 800 nm.
- 10 15. Una hoja de registro que tiene un recubrimiento de una emulsión de resina de cloruro de vinilo que se obtiene mediante la polimerización en emulsión de 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (B) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (B) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (C) copolimerizable con el mismo en presencia de 40 a 500 partes en peso de (A) un oligómero de éster de ácido acrílico-estireno y/o un oligómero de éster de ácido acrílico, para formar una emulsión de polímero de cloruro de vinilo como una semilla (D), y la polimerización en emulsión de 100 partes en peso de un monómero de cloruro de vinilo (E) o una mezcla de monómeros de un monómero de cloruro de vinilo (E) y un monómero que contiene un grupo etilénicamente insaturado (F) copolimerizable con el mismo, usando de 3 a 50 partes en peso en forma de sólidos de la semilla (D).
- 15 16. La hoja de registro de la reivindicación 15, en la que dicho recubrimiento forma una capa receptora.
- 20 17. La hoja de registro de las reivindicaciones 15 o 16, en la que dicho recubrimiento se forma a partir de una composición que comprende del 2 al 30 % en peso en forma de sólidos de la emulsión de resina de cloruro de vinilo, y que comprende además del 0 al 30 % en peso de un pigmento, del 0 al 60 % en peso de un disolvente orgánico hidrosoluble y del 5 al 98 % en peso de agua.
- 25 18. La hoja de registro de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en la que el oligómero (A) tiene un peso molecular medio en número de 5.000 a 50.000.
19. La hoja de registro de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en la que la semilla (D) tiene un tamaño medio de partícula de 20 a 800 nm.