



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 345 452**

⑤1 Int. Cl.:

**C09B 67/08** (2006.01)

**C09B 67/02** (2006.01)

**C09D 11/00** (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **06005240 .4**

⑨6 Fecha de presentación : **15.03.2006**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1834994**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

⑤4 Título: **Pigmentos encapsulados con polielectrólitos.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.09.2010**

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.09.2010**

⑦3 Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**  
**Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662**  
**Road Town, Tortola, VG**

⑦2 Inventor/es: **Metz, Hans Joachim;**  
**Plüg, Carsten;**  
**Mehltretter, Gerald;**  
**Schweikart, Karl-Heinz;**  
**Voigt, Andreas;**  
**Dähne, Lars;**  
**Kröhne, Lutz y**  
**Möschwitzer, Jan**

⑦4 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Pigmentos encapsulados con polielectrólitos.

5 El presente invento se refiere a pigmentos encapsulados con polielectrólitos, a su producción y a su utilización como agentes colorantes, en particular para tintas y barnices que se basan en agua y en disolventes.

10 La estabilidad de dispersiones pigmentarias en unos medios de aplicación que contienen disolventes y puramente acuosos, tales como tintas de impresión, tintas para la impresión por chorros de tinta, bases de elaboración (en inglés mil bases) y barnices, es influida grandemente, entre otras cosas, por la carga eléctrica superficial de los pigmentos empleados. Para muchas finalidades es deseable ajustar deliberadamente la carga eléctrica superficial, con el fin de adaptar de este modo la capacidad para fluir, el comportamiento de mojadura, la estabilidad y la calidad de la dispersión al respectivo sistema de agentes aglutinantes. Una medida usual para la caracterización de dispersiones de partículas la constituye el potencial zeta, que está vinculado directamente con la carga eléctrica superficial de las partículas y de la interfase cargada eléctricamente.

15 Los pigmentos inorgánicos, debido a su estructura oxídica o sulfídica, llevan en la mayoría de los casos una carga eléctrica superficial ligeramente negativa, que se puede modificar por ejemplo mediante la incorporación superficial de otros iones metálicos. En la mayoría de los casos, la carga eléctrica superficial de los pigmentos orgánicos es pequeña y puede variar fuertemente, teniendo una influencia la clase de pigmentos, el modelo de sustitución y la respectiva estructura cristalina. Para un experto en la especialidad son conocidas varias vías, para variar la carga eléctrica superficial de pigmentos orgánicos. Una posibilidad se sitúa en la utilización de unos aditivos, que son absorbidos fuertemente junto a la superficie de los pigmentos, y que llevan por su parte una carga o una carga parcial. Estos aditivos pueden constituir unos polímeros, que disponen de grupos de anclaje, que interactúan fuertemente con la superficie de los pigmentos. Alternativamente, también son usuales unos aditivos que, partiendo de una estructura fundamental pigmentaria, están sustituidos y que, por consiguiente, se adhieren de un modo especialmente fuerte a la superficie del pigmento de la respectiva clase estructural. La desventaja inherente a estos aditivos poliméricos y que se basan en pigmentos reside en el hecho de que estas sustancias actúan en la mayoría de los casos de un modo específico para unos pigmentos o unas clases de pigmentos individuales, y en que es posible realizar un ajuste de la carga eléctrica superficial solamente dentro de un estrecho intervalo. Además, estos aditivos tienen que ser producidos de un modo costoso.

20 Un método general para aplicar polielectrólitos sobre unas determinadas partículas de materiales sólidos se describe en el documento de solicitud de patente internacional WO 99/47252. Sin embargo, este documento no contiene ningún indicio acerca del hecho de que, por medio de una tal encapsulación, se mejoren las propiedades técnicas de aplicación de pigmentos. Este documento menciona ciertamente la encapsulación de colorantes. Esta expresión se refiere sin embargo a agentes colorantes solubles, mientras que los pigmentos constituyen unos agentes colorantes insolubles.

25 El documento WO 02/28660 describe el cubrimiento de partículas con capas de polielectrólitos que contienen agentes colorantes. Estos materiales son descritos expresamente como bien apropiados en tintas para la impresión por chorros de tinta. Sin embargo, esta buena idoneidad está restringida a un mejoramiento de los agentes colorantes en lo que respecta a las reacciones de degradación mediante la luz y otras influencias. En este documento no se encuentra ningún indicio acerca del hecho de que unos pigmentos muestren unas propiedades mejoradas por medio de la modificación de las cargas eléctricas superficiales.

30 La cita bibliográfica de Yuan, J.; Zhou, S.; You, B; Lu, L.; Chem. Mat. 2005, 117, 3.587-3.894 informa acerca del recubrimiento de Pigment Yellow 109, que tiene un tamaño de partículas de más que 480 nm, con capas múltiples de un cloruro de poli(dialil-dimetil)-amonio y de un poli(4-estiril-sulfonato) de sodio y un posterior recubrimiento con partículas de dióxido de silicio que tienen un tamaño de nanómetros.

35 El documento de patente de los EE.UU. US-A-2004/229974 divulga unas tintas para la impresión por chorros de tinta, que contienen unos pigmentos estructurados con grupos aniónicos, que están revestidos con polielectrólitos catiónicos y aniónicos.

40 En el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-57 126857 se revisten unas partículas pigmentarias primeramente con componentes aniónicos, y luego con componentes catiónicos de alto peso molecular.

45 También en el documento de solicitud de patente británica GB-A-955.283 se recubren ciertos pigmentos para barnices primero aniónicamente y luego catiónicamente.

50 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.058.865 describe unas formulaciones pigmentarias, que son producidas mediante mezclas de una suspensión pigmentaria con polímeros aniónicos así como con agentes tensioactivos aniónicos y mediante una subsiguiente precipitación con sales metálicas.

55 Especialmente dentro del sector de los procedimientos de impresión por chorros de tinta se desean unas formulaciones de tintas basadas en pigmentos, que unen una brillante imagen impresa con un proceso de impresión sin problemas.

El procedimiento de impresión por chorros de tinta (en inglés ink-jet), tal como por ejemplo la electrofotografía (en impresoras láser y copiadoras), es un procedimiento de impresión sin contacto (en inglés “non impact printing process”) y ha adquirido cada vez más importancia en el transcurso de los últimos años mediante la utilización creciente de los ordenadores y, sobre todo, en el denominado sector SOHO (de “small office, home office” = oficina pequeña, oficina doméstica), pero también en el denominado sector de formato ancho.

En la impresión por chorros de tinta se establece diferencia entre los denominados procedimientos continuos de impresión y los procedimientos de gotas a demanda (drop-on-demand), siendo generadas las gotas de tinta en los casos de los últimos procedimientos mediante una señal eléctrica regulada por ordenador. Fundamentalmente, se pueden diferenciar dos tipos de procedimientos de impresión por chorros de tinta con gotas a demanda, la denominada impresión térmica por chorros de tinta, también denominada como de chorros de burbujas (en inglés “bubble-jet”) y la impresión piezoeléctrica por chorros de tinta.

Junto a los colorantes, en las tintas para la impresión por chorros de tinta se emplean en los últimos tiempos también de un modo reforzado pigmentos como agentes colorantes. A las tintas pigmentadas para la impresión por chorros de tinta se les plantean una serie de requisitos: Ellas deben presentar una viscosidad y una tensión superficial que sean apropiadas para la impresión, deben de ser estables en almacenamiento, es decir no deben aglomerarse y el pigmento dispersado no debe depositarse, y no deben conducir a una obstrucción de las boquillas de las impresoras.

En el caso de la impresión por chorros de tinta se plantean además unos requisitos muy altos en particular en cuanto a la intensidad del color, al tono del color, al brillo, a la transparencia y a las propiedades de solidez, tales como por ejemplo la solidez frente a la luz, la solidez frente al agua y la solidez frente al rozamiento, de las copias impresas. En particular, en el caso de la impresión sobre un papel no revestido (en inglés “plain paper”) es difícil alcanzar una alta densidad óptica y un buen brillo. Estas propiedades son determinadas decisivamente por la carga eléctrica superficial de las partículas pigmentarias empleadas. Los pigmentos conocidos a partir del estado de la técnica, frecuentemente no cumplen las propiedades requeridas para la impresión por chorros de tinta.

Por consiguiente, subsistía la misión de encontrar unos pigmentos cargados eléctricamente en la superficie, que cumplan las propiedades requeridas para la impresión por chorros de tinta.

Además, subsistía la misión de encontrar un procedimiento para la producción de pigmentos modificados superficialmente, que permita ajustar deliberadamente la carga eléctrica superficial de estas partículas. Este procedimiento debería ser ampliamente independiente de la clase del pigmento utilizado.

Sorprendentemente, se encontró que una encapsulación de pigmentos con capas de polielectrólitos resuelve el problema planteado por esta misión.

Objeto del invento es un procedimiento para la encapsulación de partículas pigmentarias, que está caracterizado por

- (A) la preparación de una dispersión del pigmento que se ha de encapsular,
- (B) la subsiguiente aplicación de una capa de polielectrólito sobre la superficie de las partículas pigmentarias,
- (C) la ulterior aplicación de una capa de polielectrólito, que está cargada eléctricamente con signo contrario al de la capa (B) y/o la adición de iones plurivalentes de bajo peso molecular, que están cargados eléctricamente con signo contrario al de la capa (B) y
- (D) eventualmente la repetición de las etapas (B) y (C),

realizándose que las etapas (B), (C) y eventualmente (D) se llevan a cabo en presencia de un agente tensioactivo no iónico.

(A): La dispersión pigmentaria empleada se puede obtener mediante unos métodos usuales tales como una molienda, un tratamiento con ultrasonidos o una homogeneización a alta presión, y contiene convenientemente agentes dispersivos y humectantes iónicos y/o no iónicos. Ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos, que se pueden emplear también en las etapas (B), (C) y (D), son compuestos alquil- o aril-alcoxilados, tales como p.ej. compuestos alcoxilados de ésteres de colofonia con aceite de ricino, alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos o amidas de ácidos grasos, así como productos de alcoxilación de alquil-fenoles o respectivamente sus derivados oligoméricos o poliméricos, p.ej. productos de condensación de aldehídos así como alquil-poliglucósidos. Por lo demás, son posibles ciertos compuestos alcoxilados de productos de reacción por adición de estireno y fenol tales como p.ej. 2,4,6-tris-(1-fenil-etil)fenol así como de diésteres de glicerol y poliésteres de glicerol de ácidos de cadena larga. Asimismo, como agentes auxiliares del dispersamiento se pueden utilizar polímeros o copolímeros anfífilos, tales como, por ejemplo, copolímeros de bloques de poli(ésteres de ácido metacrílico) y de bloques poli(óxido de etileno), copolímeros de bloques de poliestireno y de bloques de poli(óxido de etileno), copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno) y de bloques de poli(óxido de propileno), copolímeros de bloques de poli(etilendiamina), de bloques de poli(óxido de etileno) y de bloques de poli(óxido de propileno), poli(vinil-pirrolidonas) o poli(alcoholes vinílicos).

Como compuestos tensioactivos iónicos se adecuan ciertos agentes tensioactivos aniónicos y catiónicos. Por ejemplo, unos agentes tensioactivos, que son obtenibles mediante una modificación química de los agentes tensioactivos no iónicos, son compuestos con los grupos  $-\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ,  $-\text{O}-\text{COCH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $-\text{COCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{COOH}$ . Estos agentes tensioactivos se emplean convenientemente en forma de las sales de metales alcalinos, las sales de amonio y/o las sales de aminas solubles en agua. Junto a éstos, también se pueden emplear sulfonatos de alfa-olefinas, sulfonatos de polinaftalenos, lignina-sulfonatos, dialquil-sulfosuccinatos, así como ácidos grasos sulfatados o respectivamente aceites o sus sales.

Además, se adecuan ciertos agentes tensioactivos catiónicos, por ejemplo, los que se escogen entre el conjunto que se compone de las sales de alquil- o respectivamente aril-amonio, así como agentes tensioactivos de iones ambiguos o agentes tensioactivos mesoiónicos tales como p.ej. óxidos de aminas.

Además, como agentes dispersivos se pueden emplear ciertos compuestos tensioactivos poliméricos, por ejemplo, copolímeros de resinas de acrilato con una masa molecular media  $M_v$  comprendida entre 1.000 y 50.000 g/mol, que se componen en lo esencial de compuestos monoalquénil-aromáticos y acrilatos. Por el concepto de compuestos monoalquénil - aromáticos se entienden en particular unos monómeros escogidos entre el conjunto que se compone de estireno,  $\alpha$ -metil-estireno, vinil-tolueno, terc.-butil-estireno, o-cloro-estireno, así como mezclas de éstos.

Por el concepto de acrilatos se entienden los monómeros tomados del conjunto que se compone de ácido acrílico, de ácido metacrílico, así como de ésteres del ácido acrílico o metacrílico. Ejemplos de ellos son: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-amilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de iso-amilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de N,N-dimetil-amino-etilo, metacrilato de N,N-dietil-amino-etilo, metacrilato de terc.-butil-amino-etilo, metacrilato de 2-sulfo-etilo, metacrilato de trifluoroetilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de alilo, metacrilato de 2-n-butoxi-etilo, metacrilato de 2-cloro-etilo, metacrilato de sec-butilo, metacrilato de terc.-butilo, metacrilato de 2-etil-butilo, metacrilato de cinamilo, metacrilato de crotilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de 2-etoxi-etilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de metalilo, metacrilato de 3-metoxi-butilo, metacrilato de 2-metoxi-butilo, metacrilato de 2-nitro-2-metil-propilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de 2-etil-hexilo, metacrilato de 2-fenoxi-etilo, metacrilato de 2-fenil-etilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de propargilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo y metacrilato de tetrahidropiranilo.

(B) y (C): La aplicación sobre la superficie de acuerdo con la etapa (B) del procedimiento conforme al invento se efectúa en la dispersión de acuerdo con (A) con una sal de un polielectrólito disuelta en ella mediante precipitación, en la que alrededor de la partícula pigmentaria se forma una envoltura con un espesor definido, en la mayoría de los casos situado en el intervalo de 1 a 150 nm, de manera preferida de 1 a 100 nm, de manera especialmente preferida de 5 a 50 nm, y de la manera más preferida de 10 a 30 nm. El espesor y la homogeneidad de la envoltura de la cápsula se determinan por la velocidad de la precipitación del polielectrólito. Ésta depende esencialmente de la concentración de las partículas pigmentarias, de la concentración de los componentes del revestimiento y de la velocidad de la modificación de la solubilidad en la fase líquida, que da lugar a la precipitación.

La precipitación se puede efectuar, por ejemplo, mediante el recurso de que una parte de los componentes que forman la envoltura se disponen previamente en la fase líquida y a continuación se añaden uno o varios otros componentes de la envoltura. Tal etapa de precipitación se puede emplear, por ejemplo, para una combinación de cationes metálicos y de polielectrólitos, que están cargados con signo contrario.

Otra posibilidad para realizar la precipitación sobre la superficie consiste en que los componentes que son requeridos para la formación de la envoltura, ya se presentan totalmente en la fase líquida, y en que se efectúa una modificación de la fase líquida que da lugar a la precipitación. Esta modificación de la fase líquida puede consistir por ejemplo en una adición de electrolitos, p.ej. de sales inorgánicas, o/y en la variación del valor del pH, p.ej. en la adición de un tampón. Mediante una adecuada elección de los polielectrólitos es posible ajustar de un modo definido las propiedades y la composición de la envoltura de polielectrólitos, en particular en atención a la carga eléctrica superficial. En tal caso, la composición de las envolturas se puede hacer variar dentro de amplios límites mediante la elección de las sustancias al realizar la constitución de la capa. Fundamentalmente, no se establece ninguna limitación en lo que respecta a los polielectrólitos que se han de utilizar, siempre y cuando que las moléculas utilizadas posean una carga lo suficientemente alta o/y que ellas posean, a través de otros tipos de interacciones, tales como, por ejemplo, enlaces de puentes de hidrógeno y/o interacciones hidrófobas, la capacidad de pasar a formar una unión con la capa que está situada debajo de ellas.

Era especialmente sorprendente el hecho de que las etapas (B), (C) y eventualmente (D) se pueden llevar a cabo en presencia de agentes tensioactivos no iónicos de un modo especialmente eficiente y sin formarse aglomerados.

Además, se encontró que las etapas (C) y (D) se pueden optimizar mediante una precipitación controlada sobre la superficie, de tal manera que se puedan aplicar varias capas de polielectrólitos consecutivamente sin ningún aislamiento intermedio sobre las partículas pigmentarias. Esto puede suceder mediante una adición sucesiva de los componentes de la envoltura y dando lugar a la precipitación mediante una modificación de la concentración de electrolitos y/o del valor del pH. En este caso, sobre las partículas pigmentarias se aplican unas capas de polielectrólitos, que son comparables en lo que respecta a su efecto protector y estabilizador con las de una técnica de capa por capa (en inglés "layer by layer").

Se pueden emplear unos polielectrólitos lineales o ramificados. La utilización de polielectrólitos ramificados puede conducir a unas películas menos compactas de polielectrólitos con un grado más alto de porosidad. Para el aumento de la estabilidad de las cápsulas se pueden reticular moléculas de polielectrólitos dentro de o/y entre las capas individuales, p.ej. mediante una reticulación de grupos amino con aldehídos. Además, se pueden emplear unos polielectrólitos anfífilos, p.ej. copolímeros de bloques o aleatorios anfífilos con un carácter polielectrolítico parcial para la disminución de la permeabilidad frente a pequeñas moléculas polares. Tales copolímeros anfífilos se componen de unidades con diversa funcionalidad, p.ej. por una parte, de unidades de carácter ácido o básico, y por otra parte, de unidades hidrófobas tales como estirenos, dienos o siloxanos, que pueden estar dispuestas a lo largo del polímero con una distribución en forma de bloques o estadística. Mediante la utilización de unos copolímeros, que pueden modificar su estructura en función de las condiciones externas, las paredes de las cápsulas se pueden regular de un modo definido en lo que respecta a su carga eléctrica superficial o a otras propiedades. A este fin, se aconsejan, por ejemplo, unos débiles polielectrólitos, polianfolitos o unos copolímeros con una cierta proporción de una poli(N-isopropil-acrilamida), p.ej. una poli(N-isopropil-acrilamida de ácido acrílico), que modifica su solubilidad en agua en función de la temperatura a través del equilibrio entre enlaces de puentes de hidrógeno, lo que va acompañado de un hinchamiento.

En una forma de realización preferida, la encapsulación se puede efectuar con un complejo de un ion de bajo peso molecular y de un polielectrólito cargado eléctricamente con signo contrario. Ejemplos de adecuados iones de bajo peso molecular son cationes de metales plurivalentes, tales como cationes de metales alcalino-térreos y cationes de metales de transición, aniones inorgánicos, tales como los de sulfato, carbonato, fosfato, agentes tensioactivos cargados eléctricamente, lípidos cargados eléctricamente y oligómeros cargados eléctricamente en combinación con un polielectrólito cargado eléctricamente con signo contrario de un modo correspondiente. En este caso se produce una fuente distribuida para uno de los polielectrólitos con una simultánea presencia del otro polielectrólito. El polielectrólito del complejo puede ser tanto el policatión como también el polianión. La elección depende de la naturaleza del pigmento utilizado y de las deseadas propiedades superficiales. En esta forma de realización, por ejemplo, se añade un polielectrólito cargado positivamente con un anión de bajo peso molecular cargado negativamente múltiples veces, p.ej. un sulfato, a una solución del polielectrólito cargado negativamente, y a una dispersión del pigmento, teniendo lugar un revestimiento de las partículas pigmentarias. Las partículas pigmentarias revestidas se pueden separar de los complejos libres por ejemplo mediante una centrifugación, una filtración y un subsiguiente lavado o mediante una filtración a través de membranas.

Todavía otra forma preferida de realización comprende la precipitación sobre la superficie en una dispersión pigmentaria que contiene complejos de polielectrólitos solubles, parcialmente desestabilizados (policatión/polianión) mediante adición de una sal o/y variación del valor del pH y/o de otros factores desestabilizantes. En tal caso, tiene lugar una progresiva transferencia de polielectrólitos desde los complejos a la superficie del pigmento. Para esto, el polielectrólito cargado negativamente y el polielectrólito cargado positivamente se pueden incorporar y agitar dentro de una solución acuosa con un alto contenido de una sal, de manera preferida con un contenido de una sal de más que 0,5 mol/l, p.ej. NaCl 1 M. Después de la adición de las partículas pigmentarias, éstas son revestidas y se pueden obtener por ejemplo mediante centrifugación o filtración y un subsiguiente lavado.

En todavía otra forma de realización preferida, la envoltura comprende unos cationes metálicos y por lo menos un polielectrólito cargado negativamente. Como cationes metálicos pasan a emplearse, por ejemplo, cationes de metales bivalentes, y en particular cationes de metales trivalentes. Ejemplos de cationes metálicos adecuados son ciertos cationes de metales alcalino-térreos, cationes de metales de transición y cationes de elementos de tierras raras, tales como por ejemplo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

El invento proporciona unas partículas revestidas, con un núcleo, que es un pigmento orgánico y que tiene un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  situado por debajo de 200 nm y por lo menos dos capas de polielectrólitos con diferentes cargas eléctricas, en un espesor de capa de en cada caso 1 a 150 nm, de manera preferida de 1 a 100 nm, de manera especialmente preferida de 5 a 50 nm, y de la manera más preferida de 10 a 30 nm.

De manera preferida, las partículas revestidas del presente invento contienen

- (a.) de 20 a 99% en peso, de manera especialmente preferida de 50 a 99% en peso, en particular de 70 a 99% en peso, de un núcleo a base de un pigmento orgánico,
- (b.) de 1 a 80% en peso, de manera especialmente preferida de 1 a 50% en peso, en particular de 1 a 30% en peso, de por lo menos dos capas de polielectrólitos y
- (c.) de 0 a 30% en peso, de manera preferida de 0 a 10% en peso, por ejemplo, de 1 a 20% en peso, de un ion plurivalente de bajo peso molecular.

Como pigmentos orgánicos entran en consideración pigmentos monoazoicos, disazoicos, azoicos enlacados, de  $\beta$ -naftol, de naftol AS, de bencimidazolona, de condensación disazoicos, pigmentos de compuestos complejos azoicos con metales, y pigmentos policíclicos tales como, por ejemplo, pigmentos de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioíndigo, antrantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrololpirrol, o negros de carbono.

## ES 2 345 452 T3

Entre los mencionados pigmentos orgánicos se adecuan especialmente aquéllos, cuya solidez frente a la luz, determinada con ayuda de una escala de azules, se valora con una nota mayor que 5, en particular mayor que 6. Además, los pigmentos utilizados para la producción de las composiciones deberían ser lo más finamente divididos que sea posible. El tamaño medio de partículas  $d_{50}$  se sitúa idealmente en un valor situado por debajo de 200 nm, en particular entre 30 nm y menos que 200 nm, de manera especialmente preferida entre 40 y 180 nm.

Como una selección ilustrativa de pigmentos orgánicos especialmente preferidos, se han de citar en este caso pigmentos de negro de carbono, tales como p.ej. negros de carbono de gas o de horno (en inglés “gas or furnace carbon black”); pigmentos monoazoicos y diazoicos, en particular los pigmentos del Colour Index, Pigment Yellow (amarillo) 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 191, Pigment Red (rojo) 38, Pigment Red 144, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 262, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 274, Pigment Orange (anaranjado) 13, Pigment Orange 34 ó Pigment Brown (pardo) 41; pigmentos de  $\beta$ -naftol y naftol AS, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 53:1, Pigment Red 112, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 170, Pigment Red 184, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 210, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 256, Pigment Orange 5, Pigment Orange 38 ó Pigment Brown 1; pigmentos azoicos enlazados y de compuestos complejos azoicos con metales, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 57:1, Pigment Red 257, Pigment Orange 68 ó Pigment Orange 70; pigmentos de bencimidazolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175; Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 194, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 185, Pigment Red 208, Pigment Violet (violeta) 32, Pigment Orange 36, Pigment Orange 62, Pigment Orange 72 ó Pigment Brown 25; pigmentos de isoindolinona e isoindolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 139 ó Pigment Yellow 173; pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Blue (azul) 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 16, Pigment Green (verde) 7 ó Pigment Green 36; pigmentos de antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina, indantrona, perileno, perinona y tioindigo, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 196, Pigment Red 122, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Red 263, Pigment Blue 60, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Blue 80 ó Pigment Orange 43; pigmentos de triarilcarbonio, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 169, Pigment Blue 56 ó Pigment Blue 61; pigmentos de dicetopirrololpirrol, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 254.

Unos polielectrólitos adecuados conforme al invento pueden constituir tanto polianiones como también polibases, y son tanto biopolímeros, tales como, por ejemplo, ácido algínico, goma arábiga, ácidos nucleicos, pectinas, proteínas y otros, así como biopolímeros modificados químicamente, tales como, por ejemplo, polisacáridos iónicos o ionizables, p.ej. una carboximetil-celulosa, un quitosano y un sulfato de quitosano, lignina-sulfonatos así como polímeros sintéticos, tales como, por ejemplo, un poli(ácido metacrílico), un poli(ácido vinil-sulfónico), un poli(ácido vinil-fosfónico) y una poli(etilenimina).

Unos polianiones adecuados comprenden polianiones que se presentan en la naturaleza y polianiones sintéticos. Ejemplos de polianiones, que se presentan en la naturaleza son un alginato, una carboximetilamilosa, una carboximetilcelulosa, un carboximetildextrano, un carragenano, un sulfato de celulosa, un sulfato de condroitina, un sulfato de quitosano, un sulfato de dextrano, goma arábiga, goma de guar, goma de gelano (= Gellan Gummi), heparina, ácido hialurónico, pectina, xantano y proteínas a un correspondiente valor del pH. Ejemplos de polianiones sintéticos son poliácridatos (sales del poli(ácido acrílico), aniones de poliaminoácidos y sus copolímeros, un polimaleato, un polimetacrilato, un poliestireno-sulfato, un poliestireno-sulfonato, un poli(vinil-fosfato), un poli(vinil-fosfonato), un poli(vinil-sulfato), una poli(acrilamida-metil-propano-sulfonato), un polilactato, un poli(butadieno/maleato), un poli(etileno/maleato), un poli(metacrilato/acrilato) y un poli(metacrilato de glicerol).

Unas polibases adecuadas comprenden policationes que se presentan en la naturaleza y policationes sintéticas. Ejemplos de adecuados policationes que se presentan en la naturaleza son un quitosano, dextranos modificados, p.ej. dextranos modificados con dietil-amino-etilo, hidroximetilcelulosa-trimetil-amina, lisozima, una polilisina, sulfato de protamina, hidroxietilcelulosa-trimetil-amina y proteínas a un correspondiente valor del pH. Ejemplos de policationes sintéticas son una poli(alil-amina), un hidrocloreto de poli(alil-amina), poliaminas, un poli(cloruro de vinil-bencil-trimetil-amonio), un polibreno, un poli(cloruro de dialil-dimetil-amonio), una poli(etilenimina), una poliimidazolina, una poli(vinil-amina), una poli(vinil-piridina), un poli(acrilamida/bromuro de metacriloxipropil-trimetil-amonio), un poli(cloruro de dialil-dimetil-amonio/N-isopropil-acrilamida), un poli(acrilato de dimetil-aminoetilo/acrilamida), un poli(metacrilato de dimetil-amino-etilo), una poli(dimetil-amino-epiclorhidrina), una poli(etilen-imino-epiclorhidrina), un poli(bromuro de metacriloxietil-trimetil-amonio), cloruro de hidroxipropil-metacriloxietil-dimetil-amonio, un poli(metacrilato de metil-dietil-aminoetilo/acrilamida), una poli(metil-guanidina), un poli(bromuro de metil-vinil-piridinio), un poli(vinil-pirrolidona-metacrilato de dimetil-aminoetilo) y un poli(bromuro de vinil-metil-piridinio).

Las partículas revestidas se pueden emplear como agentes colorantes para tintas de impresión, en particular para tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta, tóneres electrofotográficos, en particular tóneres de polimerización, barnices, barnices en polvo y filtros cromáticos.

## ES 2 345 452 T3

Los pigmentos encapsulados con polielectrólitos se pueden utilizar o bien en una forma aislada o en dispersión. La preparación de la dispersión se efectúa convenientemente con unos contenidos resultantes del pigmento de por lo menos 8% en peso, de manera preferida de por lo menos 10% en peso, con el fin de utilizar directamente estas dispersiones para la formulación de tintas. Después de la encapsulación, y después de cada etapa parcial (B), (C) ó (D), se puede efectuar una separación de compuestos de bajo peso molecular o de polielectrólitos que no envuelven. A este fin pasa a emplearse convenientemente una filtración de la dispersión a través de membranas o un aislamiento del pigmento mediante centrifugación o filtración y un subsiguiente lavado.

Los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento se distinguen por una alta estabilidad. En el caso del procedimiento de impresión por chorros de tinta, muchos pigmentos favorecen una obstrucción de las boquillas de la cabeza de impresión (en inglés “nozzle clogging”), lo que conduce a un mal comportamiento de impresión. Tal avería de boquillas individuales no se observa en caso de emplearse los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento, lo que hace posible una impresión exenta de franjas y, por consiguiente, uniforme.

Los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento se utilizan de manera preferida como agentes colorantes en tintas para la impresión por chorros de tinta sobre una base acuosa y no acuosa, en tintas en microemulsión así como en aquellas tintas que trabajan según el procedimiento de fusión en caliente (en inglés “hot melt”).

Objeto del invento son además unas tintas para la impresión por chorros de tinta de acuerdo con la reivindicación 7.

Las tintas en microemulsión se basan en disolventes orgánicos, agua y eventualmente una sustancia hidrófoba adicional (un agente mediador interfacial). Las tintas en microemulsión contienen, por lo general, de 0,5 a 30% en peso, de manera preferida de 1 a 15% en peso, de los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento, de 5 a 99% en peso de agua y de 0,5 a 94,5% en peso de un disolvente orgánico y/o un compuesto hidrófobo.

Las tintas para impresión por chorros de tinta, basadas en disolventes (en inglés “solvent based”), contienen de manera preferida de 0,5 a 30% en peso de los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento, de 85 a 99,5% en peso de un disolvente orgánico y/o compuestos hidrófobos.

Las tintas de fusión en caliente (en inglés hot-melt) se basan en la mayoría de los casos en ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas, que son sólidos/as a la temperatura ambiente y que se vuelven líquidos/as al calentarlos/as, estando situado el intervalo preferido de fusión entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 140°C. Las tintas para la impresión por chorros de tinta de fusión en caliente se componen p.ej. esencialmente de 20 a 90% en peso de una cera y de 1 a 10% en peso de los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento. Además pueden estar contenidos de 0 a 20% en peso de un polímero adicional, hasta 5% en peso de agentes auxiliares del dispersamiento, de 0 a 20% en peso de agentes modificadores de la viscosidad, de 0 a 20% en peso de agentes plastificantes, de 0 a 10% en peso de un aditivo para conferir pegajosidad, de 0 a 10% en peso de un agente estabilizador de la transparencia (que impide p.ej. la cristalización de las ceras) así como de 0 a 2% en peso de un agente antioxidante.

En las tintas para la impresión por chorros de tinta, los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento pueden estar matizados también con otros agentes colorantes, tales como, por ejemplo, pigmentos inorgánicos u orgánicos y/o colorantes. Así, en este caso, ellos se utilizan en conjuntos de tintas, que se componen de tintas de color amarillo, magenta, cian y negro, las cuales contienen como agentes colorantes ciertos pigmentos y/o colorantes. Por lo demás, ellos se pueden utilizar en unos conjuntos de tintas, que contienen adicionalmente uno o varios de los denominados “spot colors” (colores de motas) en los colores, por ejemplo, naranja, verde, azul, dorado y plateado.

En este contexto, se prefiere un conjunto de tintas de impresión, cuya preparación de color negro contiene de manera preferida negro de carbono como agente colorante, en particular un negro de carbono de gas o de horno; cuya preparación de color cian contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los pigmentos de ftalocianina, indantrona o triaril-carbonio, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 16, Pigment Blue 56, Pigment Blue 60 o Pigment Blue 61; cuya preparación de color magenta contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los pigmentos monoazoicos, disazoicos, de  $\beta$ -naftol, de naftol AS, azoicos enlacados, complejos con metales, de bencimidazolona, antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina, perileno, tioíndigo, triarilcarbonio o dicetopirrololpirrol, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 38, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 112, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 169, Pigment Red 170, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 207, Pigment Red 208, Pigment Red 209, Pigment Red 210, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 256, Pigment Red 257, Pigment Red 262, Pigment Red 263, Pigment Red 264, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 270, Pigment Red 272, Pigment Red 274, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23 o Pigment Violet 32; cuya preparación de color amarillo contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los pigmentos monoazoicos, disazoicos, de bencimidazolona, isoindolinona,

isoindolina o perinona, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 173, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 194, Pigment Yellow 196, Pigment Yellow 213 o Pigment Yellow 219; cuya preparación de color naranja contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los pigmentos disazoicos, de  $\beta$ -naftol, de naftol AS, de bencimidazolona o de perinona, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Orange 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 38, Pigment Orange 43, Pigment Orange 62, Pigment Orange 68, Pigment Orange 70, Pigment Orange 71, Pigment Orange 72, Pigment Orange 73, Pigment Orange 74 o Pigment Orange 81; cuya preparación de color verde contiene de manera preferida un pigmento escogido entre el conjunto formado por los pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Green 7 o Pigment Green 36.

Adicionalmente, los conjuntos de tintas pueden contener todavía colorantes matizadores, de manera preferida escogidos entre el conjunto formado por C.I. Acid Yellow 17 y C.I. Acid Yellow 23; C.I. Direct (directo) Yellow 86, C.I. Direct Yellow 98 y C.I. Direct Yellow 132; C.I. Reactive (reactivo) Yellow 37; C.I. Pigment (pigmento) Yellow 17, C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 155 y C.I. Pigment Yellow 180; C.I. Direct Red 1, C.I. Direct Red 11, C.I. Direct Red 37, C.I. Direct Red 62, C.I. Direct Red 75, C.I. Direct Red 81, C.I. Direct Red 87, C.I. Direct Red 89, C.I. Direct Red 95 y C.I. Direct Red 227; C.I. Acid Red 1, C.I. Acid Red 8, C.I. Acid Red 80, C.I. Acid Red 81, C.I. Acid Red 82, C.I. Acid Red 87, C.I. Acid Red 94, C.I. Acid Red 115, C.I. Acid Red 131, C.I. Acid Red 144, C.I. Acid Red 152, C.I. Acid Red 154, C.I. Acid Red 186, C.I. Acid Red 245, C.I. Acid Red 249 y C.I. Acid Red 289; C.I. Reactive Red 21, C.I. Reactive Red 22, C.I. Reactive Red 23, C.I. Reactive Red 35, C.I. Reactive Red 63, C.I. Reactive Red 106, C.I. Reactive Red 107, C.I. Reactive Red 112, C.I. Reactive Red 113, C.I. Reactive Red 114, C.I. Reactive Red 126, C.I. Reactive Red 127, C.I. Reactive Red 128, C.I. Reactive Red 129, C.I. Reactive Red 130, C.I. Reactive Red 131, C.I. Reactive Red 137, C.I. Reactive Red 160, C.I. Reactive Red 161, C.I. Reactive Red 174 y C.I. Reactive Red 180.

Los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento se adecuan para la producción de tintas destinadas al empleo en todas las convencionales impresoras por chorros de tinta, en particular para las que se basan en los procedimientos de chorros de burbujas o piezoeléctricos.

Aparte de para la impresión de papel, materiales fibrosos naturales o sintéticos, láminas o materiales sintéticos, las formulaciones de pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento se pueden utilizar para la impresión de los más diferentes tipos de materiales de sustratos revestidos o sin revestir, así p.ej. para la impresión de cartón, cartulina, madera y materiales de madera, materiales metálicos, materiales semiconductores, materiales cerámicos, vidrios, fibras de vidrio y de materiales cerámicos, materiales inorgánicos, hormigón, cuero, alimentos, cosméticos, pieles y pelos. El material de sustrato puede ser en tal caso bidimensionalmente plano o estar extendido espacialmente, es decir puede estar estructurado tridimensionalmente y puede ser impreso o revestido, tanto de manera total como sólo parcialmente.

Las formulaciones de pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento son apropiadas también como agentes colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos, tales como p.ej. tóneres en polvo de un solo componente y de dos componentes (también denominados reveladores de un solo componente y de dos componentes), tóneres magnéticos, tóneres líquidos, tóneres de polimerización así como otros tóneres especiales. Típicos agentes aglutinantes para tóneres son resinas de polimerización, de poliadición y de policondensación, tales como p.ej. resinas epoxídicas de estireno, de estireno y acrilato, de estireno y butadieno, de acrilato, de poliésteres o de fenoles, polisulfonas o poliuretanos, individualmente o en combinación, así como polietilenos y polipropilenos, que pueden contener, otras sustancias constitutivas, tales como agentes para la regulación de las cargas eléctricas, ceras o agentes auxiliares de fluidez o ser modificadas posteriormente con estos aditivos.

Además, los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento son apropiados también como agentes colorantes en polvos y en barnices en polvo, en particular en barnices en polvo proyectables por medios triboeléctricos o electrocinéticos, que pasan a aplicarse para el revestimiento superficial de objetos hechos por ejemplo a base de metal, madera, material sintético, vidrio, material cerámico, hormigón, material textil, papel o caucho.

Además, las formulaciones pigmentarias conformes al invento son adecuadas también como agentes colorantes para filtros cromáticos, para la generación de color tanto aditiva como también para la substractiva, tal como, por ejemplo, en sistemas electro-ópticos, tales como pantallas de televisión, LCD (en inglés "liquid crystal displays" = pantallas de cristales líquidos), en dispositivos acoplados a cargas (en inglés "charge coupled devices"), en pantallas de plasma o en pantallas electroluminiscentes, que pueden ser, por su parte, pantallas ferroeléctricas activas (en inglés "twisted nematic" = nemáticas torsionadas) o pasivas (en inglés "supertwisted nematic" = nemáticas super torsionadas) o diodos que emiten luz, así como agentes colorantes para tintas electrónicas (en inglés "electronic inks" o respectivamente "e-inks") o para papeles electrónicos (en inglés "electronic paper", o respectivamente "e-paper"). En el caso de la producción de filtros cromáticos, a saber filtros cromáticos tanto reflectantes como transparentes, se aplican pigmentos en forma de una pasta o como fotomáscaras protectoras pigmentadas en apropiados agentes aglutinantes (acrilatos,



## ES 2 345 452 T3

ésteres acrílicos, poliimidas, poli(alcoholes vinílicos), epóxidos, poliésteres, melaminas, gelatinas, caseínas), sobre las respectivas piezas componentes de LCD (p.ej. TFT-LCD = Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays = presentadores visuales de cristal líquido con transistores en película delgada), o p.ej. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD = presentadores visuales de cristal líquido nemáticos (super) torsionados). Junto con una alta termoestabilidad, una condición previa para una pasta estable o bien para una fotomáscara pigmentada es también una alta pureza de los pigmentos. Además de esto, los filtros cromáticos pigmentados se pueden aplicar también mediante procedimientos de impresión por chorros de tinta u otros procedimientos de impresión apropiados.

Además, los pigmentos encapsulados con polielectrólitos conformes al invento se adecuan para la pigmentación de pinturas para extender con brocha y en dispersión, barnices en dispersión, para tintas de impresión, por ejemplo tintas para la estampación de materiales textiles, para la impresión por flexografía, para la impresión decorativa o para la impresión por huecogrado, para tintas para papeles pintados, para barnices diluibles con agua, para sistemas protectores de la madera, para la tinción de viscosa durante la hilatura, para barnices, para tripas para embutidos, para material de simiente, para botellas de vidrio, para la tinción en masa de tejas para tejados, para revoques, para el decapado de madera, para minas de lápices multicolores, para rotuladores de fibras, para tintas chinas, para pastas para bolígrafos, para gredas y tizas, para agentes de lavado y limpieza, para agentes para el cuidado de los calzados, para la tinción de productos de látex, para agentes abrasivos, así como para la tinción de materiales sintéticos y macromoleculares.

En los siguientes Ejemplos, los datos porcentuales significan tantos por ciento en peso y las partes significan partes en peso, siempre y cuando que no se indique lo contrario.

Una característica esencial de los siguientes Ejemplos reside en el hecho de que durante el revestimiento se aplica un agente tensioactivo no iónico. De esta manera se puede mantener bajo control el crecimiento del tamaño de partículas debido a una aglomeración al realizar el revestimiento, de tal manera que los pigmentos encapsulados con polielectrólitos resultantes muestran para la aplicación unos/as adecuados/as tamaños de partículas, cargas eléctricas superficiales y estabilidades en dispersión.

### *Preparación de pigmentos encapsulados con polielectrólitos mediante la tecnología de capa por capa*

#### *Ejemplo 1*

#### *Revestimientos de C.I. Pigment Blue 15:3 comenzando con una capa catiónica*

##### *Ejemplo 1a*

##### *Preparación de la dispersión pigmentaria*

Una mezcla que se compone de 50 partes de C. I. Pigment Blue 15:3, 13,5 partes de un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno (Pluronic® F68, de BASF), 1 parte de dodecil-sulfato de sodio y 435,5 partes de agua desmineralizada se dispersa previamente con una Ultra-Turrax® y a continuación se dispersa con un homogeneizador a alta presión hasta que la distribución de los tamaños de partículas sea constante.

##### *Ejemplo 1b*

##### *Revestimiento con una capa catiónica de hidrocloreto de poli(alil-amina) (PAH)*

A la dispersión pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 1a se añaden 2.000 partes de una solución al 1,0% de PAH (15.000 g/mol, tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M) y la mezcla se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

##### *Ejemplo 1c*

##### *Revestimiento con una capa catiónica de poli(cloruro de dialil-dimetil-amonio) (PDADMAC)*

La dispersión pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 1a se mezcla con 2.000 partes de una solución al 1,0% en peso de PDADMAC (0,1% en peso de Pluronic® F68, tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M) y se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

##### *Ejemplo 1d*

##### *Revestimiento con una capa aniónica de un poli(ácido estireno-sulfónico) (PSS)*

La formulación pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 1b se dispersa en 440 partes de agua desmineralizada y se mezcla con 2.000 partes de una solución al 0,5% en peso de un poli(ácido estireno-sulfónico), que contiene un

## ES 2 345 452 T3

agente tensioactivo (70.000 g/mol, 0,1% en peso de Pluronic® F68, tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M) y se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

### Ejemplo 1e

#### *Revestimiento con una capa aniónica de un poli(ácido estireno-sulfónico) (PSS)*

La formulación pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 1c se dispersa en 440 partes de agua desmineralizada y se mezcla con 2.000 partes de una solución al 0,5% en peso de un poli(ácido estireno-sulfónico), que contiene un agente tensioactivo (70.000 g/mol, 0,1% en peso de Pluronic® F68, tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M) y se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

### Ejemplo 1f

#### *Revestimiento con una capa catiónica de PAH*

La formulación pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 1d se mezcla con 2.000 partes de una solución al 1,0% en peso de PAH (15.000 g/mol, 0,1% en peso de Pluronic® F68, tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M) y se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

### Ejemplo 1g (comparativo)

#### *Revestimiento con una capa catiónica de un poli(cloruro de dialil-dimetil-amonio) (PDADMAC)*

La formulación pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 1e se mezcla con 2.000 partes de una solución al 1,0% en peso de PDADMAC (tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M) y se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

TABLA 1

*Dispersiones de una parte de C.I. Pigment Blue 15:3 (encapsulado) en 9 partes de agua desmineralizada*

|            | Potencial zeta (mV) | Tamaño de partículas $d_{50}$<br>(determinado mediante PCS en nm) |
|------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Ejemplo 1a | -54                 | 164                                                               |
| Ejemplo 1b | +32                 | 254                                                               |
| Ejemplo 1c | +22                 | 403                                                               |
| Ejemplo 1d | -47                 | 287                                                               |
| Ejemplo 1e | -48                 | 298                                                               |
| Ejemplo 1f | +40                 | 285                                                               |
| Ejemplo 1g | +41                 | 2.832                                                             |

PCS = espectroscopía de correlación de fotones (en inglés "Photon Correlation Spectroscopy")

La Tabla 1 muestra que mediante la encapsulación en forma de capas del C.I. Pigment Blue 15:3 se influye grandemente sobre el potencial zeta y por consiguiente sobre la carga eléctrica superficial. Por consiguiente, se pueden ajustar deliberadamente unos valores situados dentro de un amplio intervalo. Sin un agente tensioactivo no iónico resultan unas partículas más grandes en un factor de 10 (Ejemplo 1g).

## ES 2 345 452 T3

### Ejemplo 2

*Encapsulación de dos capas de C.I. Pigment Yellow 213 comenzando con una capa catiónica*

#### Ejemplo 2a

*Preparación de la dispersión pigmentaria*

Una mezcla de 50 partes de C.I. Pigment Yellow 213, 13,5 partes de Pluronic® F68, 1 parte de dodecil-sulfato de sodio y 435,5 partes de agua desmineralizada se dispersan previamente con una Ultra-Turrax®, y a continuación con un homogeneizador de alta presión hasta que la distribución de tamaños de partículas sea constante.

#### Ejemplo 2b

*Revestimiento con una capa catiónica de polielectrolito de hidrocloruro de poli(alil-amina) (PAH)*

A la dispersión pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 2a se le añaden 2.000 partes de una solución al 1,0% en peso de PAH (15.000 g/mol, tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M) y la mezcla se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

#### Ejemplo 2c

*Revestimiento con una capa catiónica de polielectrolito de Eudragit E*

A la dispersión pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 2a se le añaden 2.000 partes de una solución al 0,1% en peso de un copolímero de acrilato (Eudragit E) (0,1% en peso de Pluronic® F68, NaCl 0,2 M, pH 4,6) y la mezcla se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

#### Ejemplo 2d

*Revestimiento con una capa aniónica de un poli(ácido estireno-sulfónico) (PSS)*

La formulación pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 2b se dispersa en 440 partes de agua desmineralizada y se mezcla con 2.000 partes de una solución al 0,5% en peso de un poli(ácido estireno-sulfónico), que contiene un agente tensioactivo (70.000 g/mol, 0,1% en peso de Pluronic® F68, tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M) y se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

#### Ejemplo 2e

*Revestimiento con una capa aniónica de un poli(ácido estireno-sulfónico) (PSS)*

La formulación pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 2c se dispersa en 440 partes de agua desmineralizada y se mezcla con 2.000 partes de una solución al 0,5% en peso de un poli(ácido estireno-sulfónico), que contiene un agente tensioactivo (70.000 g/mol, 0,1% en peso de Pluronic® F68, tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M) y se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

TABLA 2

*Dispersiones de una parte de C.I. Pigment Yellow 213 (encapsulado) en 9 partes de agua desmineralizada*

|            | Potencial zeta (mV) | Tamaño de partículas $d_{50}$<br>determinado mediante PCS (nm) |
|------------|---------------------|----------------------------------------------------------------|
| Ejemplo 2a | -60                 | 146                                                            |
| Ejemplo 2b | +45                 | 184                                                            |
| Ejemplo 2c | +25                 | 229                                                            |
| Ejemplo 2d | -46                 | 255                                                            |
| Ejemplo 2e | -52                 | 293                                                            |

## ES 2 345 452 T3

La Tabla 2 muestra que mediante la encapsulación en forma de capas de C.I. Pigment Yellow 213 se influye grandemente sobre el potencial zeta y por consiguiente sobre la carga eléctrica superficial. Por consiguiente, se pueden ajustar deliberadamente unos valores situados dentro de un amplio intervalo.

### Ejemplo 3

*Revestimiento con polielectrólitos de C.I. Pigment Blue 15:3 comenzando con una capa aniónica de polielectrólito*

#### Ejemplo 3a

*Revestimiento con una capa aniónica de un poli(ácido estireno-sulfónico) (PSS)*

A la dispersión pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 1a se le añaden 2.000 partes de una solución polielectrolítica al 0,1% en peso de PSS, que contiene un agente tensioactivo (70.000 g/mol, tampón de acetato 0,05 M de pH 5,6, NaCl 0,2 M), y la mezcla se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

#### Ejemplo 3b

*Revestimiento con una capa catiónica de polielectrólito de Eudragit E*

La formulación pigmentaria obtenida a partir del Ejemplo 3a se dispersa en 440 partes de agua desmineralizada y se mezcla con 2.000 partes de una solución al 0,1% en peso de Eudragit E (de pH 4,7, NaCl 0,2 M) y se mezcla con 0,1% en peso de Pluronic® F68, y la mezcla se agita durante 20 min a la temperatura ambiente. Las partículas pigmentarias revestidas se separan a continuación mediante centrifugación y se lavan dos veces con 500 partes de agua desmineralizada.

TABLA 3

*Dispersiones de una parte de C.I. Pigment Blue 15:3 (encapsulado) en 9 partes de agua desmineralizada*

|            | Potencial zeta (mV) | Tamaño de partículas d <sub>50</sub><br>determinado mediante PCS (nm) |
|------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Ejemplo 1a | -54                 | 164                                                                   |
| Ejemplo 3a | -49                 | 222                                                                   |
| Ejemplo 3b | +20,5               | 320                                                                   |

La Tabla 3 muestra que mediante la encapsulación en forma de capas de C.I. Pigment Blue 15:3 se influye grandemente sobre el potencial zeta y por consiguiente sobre la carga eléctrica superficial. Por consiguiente, se pueden ajustar deliberadamente unos valores situados dentro de un amplio intervalo.

*Valoración de las propiedades de técnica de aplicaciones de las formulaciones pigmentarias conformes al invento*

*Preparación de dispersiones para la impresión por chorros de tinta*

#### Ejemplo de aplicación 1

*Dispersión pigmentaria de C.I. Pigment Blue 15:3*

Una dispersión se obtiene mediante dispersamiento de una formulación pigmentaria según el Ejemplo 1e en agua desionizada, que contiene 10,5% en peso de C.I. Pigment Blue 15:3.

#### Ejemplo de aplicación 2

*Dispersión pigmentaria de C.I. Pigment Yellow 213*

Una dispersión se obtiene mediante dispersamiento de una formulación pigmentaria según el Ejemplo 2e en agua desionizada, que contiene 9,2% en peso de C.I. Pigment Yellow 213.

**Ejemplos comparativos**

En los siguientes Ejemplos, el pigmento se empasta en agua desmineralizada conjuntamente con los agentes dispersivos mencionados a continuación, con el disolvente orgánico y con los otros aditivos, y luego se dispersa previamente con un disolventador. El subsiguiente dispersamiento fino se efectúa mediando enfriamiento con ayuda de un molino de perlas durante un período de tiempo de 2 horas. A continuación, la dispersión se ajusta con agua desmineralizada a la deseada concentración de pigmentos de 20%, resultando 100 partes de la respectiva dispersión y significando las partes, partes en peso.

## Ejemplo comparativo 1

*Dispersión pigmentaria que se basa en acrilato de estireno y C.I. Pigment Blue 15:3, no encapsulado*

|            |                                                                    |
|------------|--------------------------------------------------------------------|
| 20 partes  | de C.I. Pigment Blue 15:3                                          |
| 2,5 partes | de una resina de acrilato, sal de Na (agente dispersivo)           |
| 1,2 partes | de un poli(etilenglicol)alquil-éter, sal de Na (agente dispersivo) |
| 1 parte    | de un agente humectante                                            |
| 25 partes  | de glicol                                                          |
| 0,2 partes | de un agente conservante                                           |
| el resto   | agua                                                               |

## Ejemplo comparativo 2

*Dispersión pigmentaria que se basa en un agente tensioactivo aniónico y C.I. Pigment Yellow 213, no encapsulado*

|            |                                                        |
|------------|--------------------------------------------------------|
| 20 partes  | de C.I. Pigment Yellow 213                             |
| 2 partes   | de un agente tensioactivo aniónico (agente dispersivo) |
| 2 partes   | de Disperbyk® 190 (agente dispersivo)                  |
| 25 partes  | de glicol                                              |
| 0,2 partes | de un agente conservante                               |
| el resto   | agua                                                   |

*Ensayo de las propiedades técnicas de impresión de las formulaciones pigmentarias**Producción de las tintas de ensayo*

A fin de evaluar las propiedades técnicas de impresión, a partir de las dispersiones de los Ejemplos de aplicación 1 y 2 y de los Ejemplos comparativos 1 y 2 se produjeron unas tintas de ensayo y se investigó su imprimibilidad con una impresora térmica de chorros de tinta.

Para la producción de las tintas de ensayo, primeramente las dispersiones se filtraron finamente a través de un filtro de 1  $\mu\text{m}$ , a fin de separar los materiales desprendidos por abrasión de los cuerpos de molienda y unas eventuales porciones gruesas. Después de esto, las dispersiones filtradas de agentes colorantes se diluyeron con agua y se mezclaron con otros alcoholes y políoles de bajo peso molecular, ajustándose el contenido de pigmentos a 5% en peso, referido a la tinta (100% en peso).

*Viscosidad*

Las tintas que son adecuadas para la impresión por chorros de tinta tienen que cumplir una serie de propiedades físicas. Así, es necesario que ellas tengan una viscosidad lo más pequeña que sea posible (de manera preferida < 5 mPas), con el fin de evitar una obstrucción de las boquillas de la impresora y de producir una uniforme imagen impresa.

## ES 2 345 452 T3

La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono y placa (RS 1) de la entidad Haake (cono de titanio:  $\varnothing$  60 mm, 1°). Los valores de la viscosidad indicados en la Tabla 4 se midieron a una velocidad de cizalladura de  $60 \text{ s}^{-1}$ .

Con la impresora 960C (de Hewlett Packard) se imprimieron imágenes de ensayo sobre papeles normales usuales en el comercio (papeles para copiadoras) y sobre papeles especiales (de calidad óptima = premium). La evaluación de la imagen impresa en lo que se refiere a la calidad y la bondad de la imagen impresa se efectuó mediante una consideración visual.

### *Evaluación de la densidad óptica*

Para la evaluación de la densidad óptica se imprimieron las tintas de ensayo con la impresora HP 960C en una impresión por toda la superficie sobre un papel no revestido de la entidad DataCopy y se midió la densidad óptica con ayuda de un fotómetro espectral de la entidad Gretag MacBeth. Los resultados se recopilan en la Tabla 4.

TABLA 4

*Viscosidades y densidades ópticas de las tintas de ensayo*

|                         | Viscosidad de la tinta de ensayo | Densidad óptica |
|-------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Ejemplo de aplicación 1 | 2,9 mPas                         | 1,12            |
| Ejemplo de aplicación 2 | 2,4 mPas                         | 1,22            |
| Ejemplo comparativo 1   | 4,9 MPas                         | 0,99            |
| Ejemplo comparativo 2   | 4,3 mPas                         | 1,12            |

Las tintas de ensayo producidas a partir de las dispersiones de los Ejemplos de aplicación 1 y 2 poseen una muy baja viscosidad, que está mejorada en comparación con los Ejemplos comparativos 1 y 2, y muestran un muy buen comportamiento de impresión. En particular, resultan una alta fiabilidad en el transcurso de la impresión (un muy buen comportamiento de impresión incipiente, ninguna obstrucción de las boquillas) y una muy uniforme imagen de impresión con una excelente calidad sobre los diferentes papeles utilizados. Las impresiones de las tintas de ensayo producidas según los Ejemplos de aplicación 1 y 2 sobre un papel no revestido (plain paper) muestran en comparación con las tintas de ensayo de los Ejemplos comparativos 1 y 2 una densidad óptica más alta. Además, las impresiones de los Ejemplos de aplicación 1 y 2, en contraposición a las de los Ejemplos comparativos 1 y 2, tienen una imagen impresa exenta de franjas. Las tintas de ensayo producidas de acuerdo con los Ejemplos de aplicación 1 y 2 cumplen por consiguiente de un modo sobresaliente los requisitos planteados en la impresión por chorros de tinta.

# REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la encapsulación de partículas pigmentarias, **caracterizado** por

- (A) la preparación de una dispersión del pigmento que se ha de encapsular,
- (B) la subsiguiente aplicación de una capa de polielectrólito sobre la superficie de las partículas pigmentarias,
- (C) la ulterior aplicación de una capa de polielectrólito que está cargada eléctricamente con signo contrario al de la capa de (B) y/o la adición de iones plurivalentes de bajo peso molecular, que están cargados eléctricamente con signo contrario al de la capa de (B) y
- (D) eventualmente la repetición de las etapas (B) y (C),

realizándose que las etapas (B), (C) y eventualmente (D) se llevan a cabo en presencia de un agente tensioactivo no iónico.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque se aplican por lo menos dos capas de polielectrólitos, cargadas eléctricamente con signo contrario.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque las por lo menos dos capas de polielectrólitos se aplican mediante una técnica de capa por capa.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque las por lo menos dos capas de polielectrólitos se aplican consecutivamente sin ningún aislamiento intermedio sobre las partículas pigmentarias.

5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la aplicación de las capas de polielectrólitos se efectúa mediante precipitación sobre la superficie de las partículas pigmentarias.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque la precipitación se efectúa mediante modificación de la concentración de los polielectrólitos y/o del valor del pH.

7. Tinta para la impresión por chorros de tinta que contiene como agente colorante unas partículas revestidas, que tienen un núcleo que es un pigmento orgánico con un tamaño medio de partículas  $d_{50}$  situado por debajo de 200 nm, y por lo menos dos capas de polielectrólitos con una carga eléctrica diferente en un espesor de capa en cada caso de 1 a 150 nm, **caracterizado** porque el pigmento orgánico es un pigmento que se escoge entre el conjunto que se compone de los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 191, Pigment Red 38, Pigment Red 144, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 262, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 274, Pigment Orange 13, Pigment Orange 34, Pigment Brown 41; Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 53:1, Pigment Red 112, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 170, Pigment Red 184, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 210, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 256, Pigment Orange 5, Pigment Orange 38, Pigment Brown 1; Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 57:1, Pigment Red 257, Pigment Orange 68, Pigment Orange 70; Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 194, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 185, Pigment Red 208, Pigment Violet 32, Pigment Orange 36, Pigment Orange 62, Pigment Orange 72, Pigment Brown 25; Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 173; Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 16, Pigment Green 7, Pigment Green 36; Pigment Yellow 196, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Red 263, Pigment Blue 60, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, Pigment Blue 80, Pigment Orange 43; Pigment Red 169, Pigment Blue 56, Pigment Blue 61 y Pigment Red 254.