



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 185**

51 Int. Cl.:
C09D 11/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02711820 .7**

86 Fecha de presentación : **29.01.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1366126**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.12.2003**

54 Título: **Líquido de marcación.**

30 Prioridad: **30.01.2001 DE 101 03 982**
20.07.2001 DE 101 35 530
19.09.2001 DE 101 46 187
19.09.2001 DE 101 46 188

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.01.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.01.2008

73 Titular/es: **Schwan-STABILO Schwanhäuser**
GmbH & Co. KG.
Schwanweg 1
90562 Heroldsberg, DE

72 Inventor/es: **No consta**

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 288 185 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

Líquido de marcación.

5 La invención se refiere a un líquido de marcación y su uso.

Los líquidos de marcación se usan para marcar textos o zonas de textos mediante su color luminoso. El líquido de marcación se expulsa habitualmente por un aparato de aplicación o de escritura con una punta correspondientemente configurada. Habitualmente, los líquidos de marcación contienen colores luminosos a la luz diurna o colores fluorescentes o agentes colorantes, que generan el efecto luminoso sobre la superficie de una base de escritura, por ejemplo, un papel. El líquido de marcación, al barrer por encima del texto escrito, tiene que resaltarlo pero no modificarlo, particularmente no borrarlo ni modificar su color.

10 Se producen problemas si se usan líquidos de marcación con base acuosa para marcar textos impresos por una impresora de chorro de tinta.

Las impresoras de chorro de tinta están ampliamente distribuidas, al igual que el marcado de textos y zonas de textos con tintas fluorescentes con rotuladores marcados y rotuladores fluorescentes. Las tintas que se usan para la impresión de chorro de tinta se basan la mayoría de las veces en líquidos acuosos o son soluciones de colorantes solubles en agua o dispersiones acuosas de pigmentos o partículas poliméricas coloreadas, que también se denominan tintas pigmentadas. Las tintas pigmentadas se usan siempre porque poseen una mayor resistencia a la luz que la mayoría las producidas usando colorantes solubles en agua, y además permiten impresiones más finas con una mayor resolución. Las tintas basadas en colorantes penetran más profundamente en el papel usado y colorean las fibras de forma más intensa, y por ello, también se adhieren mejor, sin embargo, tienen la desventaja de una menor resistencia a la luz y además se pueden modificar en el color o eliminar mediante los denominados borradores de tinta, la mayor parte de las veces, soluciones de agentes reductores y/o ácidos.

En la tinta de impresión por chorro de tinta pigmentada, los pigmentos usados para la impresión se dispersan con estabilizadores que después del secado quedan como película sobre el papel. Cuando un líquido acuoso entra en contacto con el texto seco, el medio acuoso al menos empieza a disolver la capa que estabiliza el pigmento, por lo que las partículas del pigmento se pueden desplazar. De este modo se borra o se mancha el texto. Este proceso de secado dura entre algunos segundos y varios minutos, en los que la imagen impresa es particularmente sensible. Los mismos problemas también pueden aparecer en un texto que impreso con una tinta pigmentada basada en partículas poliméricas.

35 Para las tintas de impresión de chorro pigmentadas se usan muy a menudo polímeros o dispersiones poliméricas de partícula fina solubles en agua o dispersables en agua. Estas son a menudo homopolímeros o copolímeros basados en acrilato, metacrilato y estírol, y copolímeros basados en estírol y acrilnitrilo. Estas dispersiones poliméricas tienen a menudo un valor de pH básico o muy débilmente alcalino, los estabilizantes por tanto también se vuelven a disolver o empiezan a disolverse por soluciones acuosa básicas o muy débilmente alcalinas, y también por agua neutral.

Los agentes de marcación usados en los denominados rotuladores marcadores o rotuladores fluorescentes habitualmente son preparaciones acuosas de un colorante fluorescente o un colorante luminoso a la luz diurna, que a menudo son débilmente básicos. La piranina (C.I. Solvent Green 7, N° 59.040), un colorante usado muy habitualmente con una fluorescencia amarillo fuerte, se ilumina por ejemplo en un intervalo alcalino de pH entre 8 y 12, particularmente también con un pH de entre 8 y 10. A partir del documento US-A 6169185 también se conoce el uso de dispersiones de poliéster para la fabricación de tintas de impresión de chorro fluorescentes, que tienen que cumplir características particulares, para adecuarse para la impresión de chorro.

50 Por tanto, cuando se barre por encima de un texto impreso con tinta pigmentada o que contiene pigmentos por una impresora de chorro de tinta con un marcador que contiene un líquido de marcación alcalino, incluso después del secado completo de la tinta se vuelve a disolver el estabilizante de la tinta, lo que conduce al borrado de las letras por desplazamiento de las partículas pigmentadas. Tal texto reacciona de manera particularmente sensible al final o justo después de la fase de secado. Este problema también aparece cuando se usa agua destilada para la producción de líquido de marcación y el valor del pH es aproximadamente neutro.

Una solución ofrecida del problema consiste en ajustar el líquido de marcación en el intervalo ácido, ya que entonces el estabilizante, incluso cuando se disuelve por el medio acuoso, puede volver a precipitar inmediatamente. La adición de ácido, sin embargo, no se ha demostrado en la práctica como adecuada, ya que por un lado los colorantes reaccionan a modificaciones del valor de pH a menudo con cambios de color, y por otro lado, la propia adición de ácidos inestabiliza el líquido de marcación. Los líquidos de marcación que contienen piranina no muestran fluorescencia con un ajuste ácido, y por tanto, son desventajosos para el propósito de utilización. Sin embargo, tampoco líquidos de marcación con un valor de pH en el intervalo débilmente ácido muestran una mejora de la situación, ya que su acidez es menor que la basicidad de los estabilizantes en las tintas de impresión de chorro de tinta, y por tanto, éstos no pueden precipitar de forma espontánea en el papel al hacer el barrido.

65 Hacer que los productores de tintas de impresión por chorro de tinta adapten sus productos a las condiciones de las tintas de marcación no es una vía posible.

ES 2 288 185 T3

El documento EP-A 0761783 describe un medio de escritura para una impresora de chorro en el que el pigmento dispersado precipita por adición de una sal. La sal se puede añadir solamente directamente durante la impresión, ya que de lo contrario la dispersión es inestable.

5 También se conoce a partir del documento WO 00/71629, que por el uso de sales, particularmente de sales alcalinas, una aplicación de color transparente se puede hacer opaca.

A partir del documento US-A 5 294 664 se conocen dispersiones acuosas de pigmentos fluorescentes, que se pueden producir por polimerización en emulsión. En este caso, durante el proceso de producción se añade una sal de poca solubilidad como emulgente de Pickering, que ya no se contiene en la dispersión final.

En el documento US-A 4 664 711 se describe una tinta de marcación que contiene dióxido de titanio y a la que se pueden añadir colorantes fluorescentes. Sin embargo, no se menciona en este documento un líquido de marcación que permite un barrido por tinta de impresión por chorro de tinta.

15 Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar un líquido de marcación que, también durante el barrido de texto escrito con tinta de impresión por chorro de tinta, particularmente tinta pigmentada, no borre o manche el mismo, y particularmente pueda precipitar el estabilizante contenido en las tintas de impresión por chorro de tinta, por lo que el líquido de marcación conserva al mismo tiempo su estabilidad.

20 Este objetivo se resuelve por un líquido de marcación como se define en las reivindicaciones.

Un líquido de marcación de acuerdo con la invención contiene una dispersión polimérica con partículas que están coloreadas con agente de marcación, en un caso dado otros colorantes y agentes de marcación, una o varias sales de un catión polivalente, particularmente bivalente o trivalente, agua y en un caso dado agente humectante y otros aditivos habituales, donde el polímero formado por las partículas poliméricas se selecciona del grupo compuesto por poliésteres, amidas de poliéster, polímeros y copolímeros basados en acrilato o metacrilato con una proporción de grupos libres de ácido carboxílico de menos del 10% en peso, resinas de melamina-formaldehído-sulfonamida y mezclas de los mismos y donde la cantidad total de las sales de cationes polivalentes se sitúa en un intervalo hasta el límite de saturación de la solución.

Sorprendentemente, se comprobó que el uso de una dispersión polimérica que contiene partículas poliméricas cargadas con agente de marcación, donde los polímeros se seleccionan de los que han mencionado anteriormente, en combinación con sales basadas en cationes polivalentes en medio acuoso produce un líquido de marcación estable, que al barrer por encima de un texto impreso con tinta de impresora de chorro de tinta pigmentada o texto escrito con tinta pigmentada, no le influye negativamente.

Además de esto, la adición prevista de acuerdo con la invención de sales de cationes polivalentes, también durante un almacenamiento más prolongado con temperaturas variables entre -20°C y +50°C, que se pueden producir en transportes por nuestras zonas climáticas, no produce modificaciones reológicas desventajosas ni separaciones, floculaciones, coagulaciones o similares.

Por lo tanto, el núcleo de la invención es la combinación de partículas poliméricas especiales como soportes o estabilizantes para el agente de marcación en combinación con sales basadas en cationes polivalentes, particularmente bivalentes o trivalentes. Esta combinación produce por un lado un líquido de marcación estable y por otro lado, al barrer por encima de texto impreso o escrito no conduce a un borrado a pesar del disolvente acuoso. Con el líquido de marcación de acuerdo con la invención es incluso posible marcar documentos directamente después de la impresión sin que se borre la tinta. Esto hasta ahora no era posible con los rotuladores marcadores y rotuladores fluorescentes conocidos hasta ahora.

50 Uno de los componentes esenciales del líquido de marcación de acuerdo con la invención son partículas poliméricas coloreadas o cargadas con colorantes fluorescentes o colores luminosos a la luz diurna. Se conocen muchos colorantes fluorescentes y luminiscentes y colores luminosos, que se iluminan en los colores más diversos. Todos estos colorantes conocidos, que se usan habitualmente en marcadores y rotuladores fluorescentes, son adecuados en este documento. Se denominan en lo sucesivo "agentes de marcación". Los agentes de marcación se usan por norma cargando con los mismos las partículas poliméricas del tipo definido. Tales partículas poliméricas cargadas están disponibles en el mercado en forma de dispersiones acuosas coloreadas. Se producen habitualmente produciendo *in situ* polimerización y coloreado. Las tintas de diferente coloreado se pueden obtener por mezcla y dilución sencilla de concentrados disponibles en el mercado. De este modo, están disponibles dispersiones poliméricas fluorescentes amarillas, azules o rojas, cuya mezcla produce después otros tonos de color.

65 El polímero usado de acuerdo con la invención para dispersión polimérica se selecciona del grupo compuesto por poliésteres, amidas de poliéster, polímeros y copolímeros basados en acrilato o metacrilato, resinas de melamina-formaldehído-sulfonamida o mezclas de los mismos. Se observó que estos polímeros seleccionados son adecuados para la producción de tintas de marcación estables. También son adecuadas mezclas de estos polímeros, donde se pueden usar mezclas de polímeros de un tipo polimérico y también mezclas de polímeros de los diferentes tipos poliméricos que se han mencionado. Particularmente se consideran mezclas de dispersiones poliméricas para generar preparaciones de un tono de color deseado mediante mezcla.

ES 2 288 185 T3

Del grupo de los poliésteres se consideran, entre otros, aquellos poliésteres que se componen de monómeros de ácido carboxílico dibásicos o polibásicos y de alcoholes bivalentes o polivalentes. Como monómeros de ácido carboxílico se consideran particularmente monómeros lineales, ramificados o alicíclicos con dos grupos carboxilo, preferiblemente con entre uno y ocho y particularmente entre dos y seis átomos de carbono o derivados reactivos de los mismos. Son monómeros de ácido carboxílico adecuados, por ejemplo, ácido dicarboxílico de ciclohexano, particularmente ácido 1,4- y 1,2-dicarboxílico de ciclohexano, y ácido adípico y ácido succínico y los anhídridos de los mismos.

Como alcoholes se usan alcoholes bivalentes o polivalentes lineales, ramificados o alicíclicos entre uno y 10, preferiblemente entre dos y ocho átomos de carbono. Son ejemplos el ciclohexadimetanol, neopentilglicol, etilenglicol, propilenglicol, o 2-metil-1,3-propandiol. El poliéster puede contener, además de las unidades de ácido carboxílico y unidades de alcohol que se han mencionado, otros monómeros monofuncionales, que se usan particularmente para detener la cadena. Son ejemplos de esto metanol, etanol y propanol.

El poliéster se polimeriza de forma adecuada en presencia del agente de marcación, de manera que el agente de marcación colorea las partículas y se mantiene adherido a las mismas y no se desplaza a la fase líquida. Las dispersiones de tales poliésteres coloreados por agente de marcación que se consideran para el líquido de marcación de acuerdo con la invención como soportes del colorante o del agente de marcación, están disponibles en el mercado y su producción no requiere más explicación. Son ejemplos de poliésteres adecuados y de dispersiones producidas con ellos los descritos por ejemplo en la Patente de Estados Unidos N° 6.169.185, a la que se hace referencia en este documento. Además, se ofrecen y se comercializan dispersiones adecuadas, por ejemplo, por las empresas Mikuni, Sinloihy y Day-Glo Color Corporation. Las tintas de diferente color se pueden obtener de manera conocida por mezcla y dilución sencilla de concentrados disponibles en el mercado. A estas mezclas además se pueden añadir otros aditivos adicionales que se describen a continuación.

Otro polímero de acuerdo con la invención que se puede cargar con colorantes fluorescentes, es la resina de amida de poliéster. Se trata de colorantes fluorescentes, los denominados colores fluorescentes a la luz diurna, una dispersión de resina de amida de poliéster coloreada en dispersión acuosa. Tales polímeros coloreados no se mencionan en el índice de color, por tanto, tampoco se puede realizar una correspondiente asignación. Están disponibles en el mercado y se comercializan, por ejemplo, por la empresa SWADA (Londres) Ltd. con el nombre comercial "Fiesta". Se trata polvos de partícula fina de diversas coloraciones, que se dispersan con adición de un agente estabilizante, por ejemplo, hidroxietilcelulosa o alginato de sodio, en agua, y a continuación se muelen con un molino de bolas o un dispositivo de molienda similar hasta un tamaño de partículas definitivo en el intervalo de entre 50 y 500 nm. Preferiblemente se siguen procesando "dispersiones madre" coloreadas con un contenido polimérico de entre un 30 y un 40% en peso.

Las partículas de resina de amida de poliéster coloreadas están disponibles en el mercado como polvos poliméricos con las más diversas coloraciones con colorantes fluorescentes, los denominados colorantes luminosos a la luz diurna, entre otros, por la empresa SWADA (Londres) Ltd., de forma que para el especialista, después de un tratamiento correspondiente como se ha expuesto anteriormente, queda disponible una amplia gama de dispersiones poliméricas coloreadas diferentes basadas en resinas de amida de poliéster, que se pueden seguir procesando directamente o que se pueden mezclar entre sí y después seguir procesando.

Durante el procesado de dispersiones de resina de amida de poliéster se tiene que tener en cuenta que la dispersión, el mezclado y la molienda se realizan esencialmente a temperatura ambiente y a ser posible no se sobrepasa una temperatura de 40°C. Si fuera necesario, se tendría que realizar un enfriamiento durante la molienda. Además, durante el uso de resinas de amida de poliéster se tiene que controlar el valor del pH de la mezcla acuosa, y si fuera necesario, se tiene que ajustar por la adición de ácido mineral diluido, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido carboxílico diluido, por ejemplo, ácido acético o ácido cítrico, hasta un valor de entre 5 y 7, preferiblemente de entre 5,6 y 6,3.

Los polvos de amida de poliéster disponibles en el mercado que se han mencionado anteriormente se pueden procesar de manera muy sencilla a dispersiones poliméricas acuosas teniendo en cuenta las condiciones límite mencionadas, y después se pueden seguir procesando hasta un agente de marcación del color adecuado. Sin embargo, básicamente también es posible producir partículas de amida de poliéster mediante polimerización en dispersión y colorearlas posteriormente con colorantes adecuados. Puede permanecer una parte del colorante en la solución acuosa. Los agentes de marcación producidos de este modo a menudo tienen color menos fuerte y son menos resistentes a la luz. A los agentes de marcación que se han obtenido de este modo se pueden añadir a continuación aditivos habituales y conocidos por el especialista, como sustancias de actividad superficial, agentes humectantes, estabilizadores del pH, conservantes, etc.

Durante el procesado de las dispersiones de resina de amida de poliéster se tiene que tener en cuenta que la dispersión, la mezcla y la molienda se realizan esencialmente a temperatura ambiente y que a ser posible no se sobrepasa una temperatura de 40°C. Si fuera necesario se tiene que realizar un enfriamiento durante la molienda. Además, durante el uso de resinas de amida de poliéster se tiene que controlar el valor del pH de la mezcla acuosa y se tiene que ajustar, si fuera necesario, por la adición de ácido mineral diluido, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido carboxílico diluido, por ejemplo, ácido acético o ácido cítrico, hasta un valor de entre 5 y 7, preferiblemente de entre 5,6 y 6,3.

También las dispersiones de resina disponibles en el mercado que se han mencionado anteriormente se tienen que procesar de forma sencilla teniendo en cuenta las condiciones límite hasta dispersiones poliméricas acuosas, y después de manera sencilla hasta agentes de marcación del color adecuado. Sin embargo, básicamente también es

ES 2 288 185 T3

posible producir las partículas poliméricas mediante la policondensación y colorearlas posteriormente con colorantes adecuados. Una parte de los colorantes puede quedar en la solución acuosa. Los agentes de marcación producidos de este modo a menudo tienen un color menos fuerte y son menos resistentes a la luz. A los agentes de marcación obtenidos de este modo se les puede añadir a continuación aditivos habituales y conocidos por el especialista, como sustancias con actividad superficial, sustancias humectantes, estabilizadores del pH, conservantes, etc.

Para la producción de la preparación de acuerdo con la invención también se puede usar una dispersión polimérica con partículas poliméricas basadas en homopolímeros o copolímeros de acrilato o metacrilato, que no comprenden grupos de ácidos carboxílicos libres o sólo proporciones muy pequeñas, como soporte o estabilizante, donde la proporción de grupos de ácidos carboxílicos libres es menor del 10% en peso, preferiblemente menor del 5% en peso, respecto a la sustancia seca de polímero.

En una realización preferida, las partículas poliméricas se obtienen por reacción de condensación de un alcohol bivalente o polivalente con un ácido dibásico o polibásico en presencia del colorante presente.

En otra realización adicional, las partículas de poliéster que llevan el agente de marcación se producen por polimerización en emulsión en presencia del agente de marcación.

Para la fabricación de la preparación de acuerdo con la invención se cargan las partículas poliméricas que se han definido anteriormente basadas en homopolímeros o copolímeros de acrilato o metacrilato con colorantes o colores luminosos fluorescentes o luminiscentes. Son adecuados todos los agentes de marcación conocidos que se han descrito anteriormente. Las dispersiones coloreadas de tales partículas poliméricas también están disponibles en el mercado, por ejemplo, por la empresa MIKUNI, Japón, con nombres comerciales como por ejemplo "Victoria Yellow", o por la empresa DAYGLO, USA, con nombres comerciales como "Saturn Yellow ECX".

Estos productos son, por ejemplo, dispersiones coloreadas de copolímero de metacrilonitrilo/ácido metacrílico o copolímero de glicidilmetacrilato/metilmetacrilato/estireno o de mezclas de las dos dispersiones de partículas poliméricas.

Se producen por ejemplo porque se realiza polimerización y coloración mediante polimerización en dispersión *in situ*. Se pueden obtener tintas de diferentes colores por mezcla y dilución sencilla de concentrados disponibles en el mercado. De este modo, están disponibles como polímeros dispersiones poliméricas amarillas, rojas o azules basadas en homopolímeros o copolímeros de acrilato o metacrilato, que no comprenden grupos de ácidos carboxílicos libres o sólo proporciones muy pequeñas, donde la proporción de grupos de ácidos carboxílicos libres es menor del 10% en peso, preferiblemente menor del 5% en peso, respecto a la sustancia seca, cuya mezcla produce tonos de color adicionales. Sin embargo, básicamente también es posible producir partículas poliméricas mediante la polimerización en dispersión, y colorearlas posteriormente con colorantes adecuados, con los problemas que se han descrito anteriormente para las amidas de poliéster.

Para la producción de la preparación de acuerdo con la invención también se puede usar una resina coloreada de melamina-formaldehído-sulfonamida en una dispersión acuosa. Tales polímeros coloreados no se mencionan en el índice de color, y por lo tanto no se puede realizar una asignación correspondiente. Están disponibles en el mercado y se comercializan, por ejemplo, por la empresa SWADA (Londres) con el nombre comercial de "Fiesta". Se trata de dispersiones acuosas de partícula pequeña de diferentes coloraciones, que de forma adecuada, antes del procesamiento posterior hasta líquidos de marcación, se vuelven a moler con un molino de bolas o un dispositivo de molienda similar hasta un tamaño de partícula en el intervalo de entre 50 y 500 nm.

Las partículas poliméricas coloreadas de resina de melamina-formaldehído-sulfonamida están disponibles en el mercado como polvos poliméricos de las coloraciones más diversas con colorantes fluorescentes, los denominados colores luminosos a la luz diurna, entre otros, por la empresa SWADA (Londres) Ltd, de manera que para el especialista, después de un tratamiento correspondiente como se ha expuesto anteriormente, está disponible una amplia gama de dispersiones poliméricas coloreadas diferentes basadas en estas resinas, que puede procesar directamente o que puede mezclar entre sí y después seguir procesando.

El otro componente esencial del líquido de marcación de acuerdo con la invención es una sal basada en un catión polivalente, particularmente un catión bivalente o trivalente. También se pueden usar mezclas de sales de diferentes cationes, particularmente polivalentes. También son adecuadas sales de cationes tetravalentes, cuando son estables en solución acuosa, solos en combinación con otras sales basadas en cationes bi y o trivalentes. La formación de sales también se puede realizar *in situ*, por neutralizado de una base adecuada con un ácido o por la transformación de un óxido de metal con un ácido. Preferiblemente se usan aquellas sales que influyen poco en el color del líquido de marcación por su color propio en solución acuosa. Las sales de los cationes monovalentes habituales tales como sodio, potasio y amonio no son adecuadas.

Se han demostrado como particularmente adecuadas las sales de cationes divalentes y/o trivalentes, sobre todo de aquellas que se derivan de magnesio, calcio, cinc, estaño, cobalto, hierro (II), hierro (III), aluminio y titanio.

El anión usado como contraión no es crítico y puede ser, por ejemplo, el anión de un ácido inorgánico u orgánico, por ejemplo, un ácido de halógeno, como ácido clorhídrico, de ácido sulfúrico o ácido nítrico y un ácido carboxílico

ES 2 288 185 T3

5 monovalente o polivalente, particularmente con entre uno y 10 átomos de carbono. Se prefiere el contraión del catión polivalente seleccionado de halogenuros, por ejemplo, cloruros, nitratos, sulfatos, alcanos lineales, ramificados o alicíclicos de entre uno y diez, particularmente entre dos y cuatro átomos de carbono y con uno, dos o tres grupos carboxilo, fosfatos, boratos o mezclas de los mismos. Particularmente preferibles como aniones son cloruro, nitrato, sulfato, acetato, citratos y propionato. También son adecuados borato y fosfatos. Se obtuvieron resultados particularmente buenos con cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de cinc, acetato de cinc, nitrato de cinc, cloruro de estaño, sulfato de hierro II, cloruro de hierro III, cloruro de aluminio, acetato de aluminio, hidroxiacetato de aluminio, cloruro de titanio IV y otros.

10 La selección de la sal de un catión polivalente se realiza teniendo en cuenta entre otras cosas también el color deseado del líquido de marcación. Algunas de las sales, particularmente de hierro, cobalto y titanio, presentan en solución un fuerte color propio y por lo tanto solamente se pueden usar para líquidos de marcación que también están fuertemente coloreados.

15 La cantidad total de la sal se sitúa en un intervalo hasta la saturación de la solución, y preferiblemente entre el 0,3 y el 10% en peso, particularmente preferido entre el 1 y el 10% en peso. Por debajo del 0,3% en peso, el efecto no es suficiente, mientras que por encima del 10% en peso, no se producen mejoras adicionales de las características. De forma particularmente preferida, la cantidad de aplicación se sitúa entre el 0,8 y el 7% en peso y especialmente para los poliésteres entre el 2 y el 8% en peso, particularmente entre el 1,2 y el 5% en peso, especialmente para los poliésteres entre el 3 y el 6% en peso, las indicaciones de porcentaje en peso se refieren respectivamente a la cantidad total del líquido de marcación.

25 El líquido de marcación de acuerdo con la invención puede contener, además de las partículas poliméricas coloreadas y la o las sales de cationes polivalentes, otras sustancias habituales en tales líquidos de marcación.

El medio base del líquido de marcación de acuerdo con la invención es acuoso, de manera que el agua forma el componente principal del líquido. En un caso dado también se pueden contener, en una menor cantidad, disolventes solubles en agua, si esto es necesario.

30 Como sustancias adicionales se consideran particularmente agentes humectantes o retardantes de secado. Se tienen que mencionar en este punto los medios usados habitualmente para líquidos de marcación. Son particularmente adecuados glicerina, diglicerina, triglicerina, diglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicoles, hexilenglicoles, dietilenglicol, trietilenglicol, sorbitán, manita, xilita, glucosa, fructosa, sacarosa, urea y otros productos disponibles en el mercado. Los agentes humectantes se usan en las cantidades usadas habitualmente, preferiblemente en una cantidad de entre el 3 y 15% en peso.

40 El líquido de marcación de acuerdo con la invención se puede usar de manera conocida para la producción de rotuladores marcadores y rotuladores fluorescentes. Los marcadores producidos de este modo son particularmente adecuados para la marcación de textos escritos o impresos con tinta soluble en agua.

Otro objeto de la invención es, por lo tanto, el uso del líquido de marcación para la producción de lápices de marcación, particularmente de aquellos para marcación de textos escritos o impresos con tinta pigmentada o que contiene pigmentos.

45 A continuación la invención se explica por los siguientes ejemplos sin limitarla. Las cantidades indicadas en los ejemplos se indican respectivamente en porcentaje en peso respecto a la cantidad total del líquido de marcación. Para la denominación de los tensioactivos no iónicos usados se usaron denominaciones internacionales habituales de la nomenclatura INCI (INCI = International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook).

50 Ejemplo 1

Líquido de marcación con fluorescencia amarilla

55	Dispersión de poliéster, fluorescencia amarilla	70,000
	Cloruro de cinc	5,000
	Glicerina	5,000
60	Agua, desmineralizada	20,000

65 Para la producción se proporciona dispersión de poliéster en un recipiente adecuado y se diluye con agua, después se añade glicerina de forma lenta y después se añade el cloruro de cinc con agitación de forma lenta y se sigue agitando durante 15 minutos.

ES 2 288 185 T3

Ejemplo 2

Líquido de marcación con fluorescencia roja

5	Dispersión de poliéster, fluorescencia roja	70,000
	Cloruro de aluminio	4,000
	Sorbitol, 70% en peso de agua	8,000
10	Agua, desmineralizada	18,000

La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 1.

15 Ejemplo 3

Líquido de marcación con fluorescencia naranja

20	Dispersión de poliéster, fluorescencia roja	25,000
	Dispersión de poliéster, fluorescencia amarilla	45,000
	Cloruro de magnesio	2,500
25	Cloruro de aluminio	1,500
	Sacarosa (azúcar de caña)	4,500
	Agua	21,500

30 La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 1.

Ejemplo 4

35 *Líquido de marcación verde*

	Dispersión de poliéster, fluorescencia amarilla	41,000
40	Dispersión de poliéster, azul	29,000
	Hidroxiacetato de aluminio	2,000
	Cloruro de calcio	3,500
45	Triglicerina	5,500
	Agua, desmineralizada	19,000

50 La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 1.

Si fuera necesario se pueden añadir a las mezclas finales medios conservantes adecuados. Las personas con olfato sensible pueden molestarse con el ligero olor a vinagre de los productos basados en acetatos. Por lo tanto, se prefieren los cloruros.

55 Se recomienda filtrar las mezclas terminadas por un paño, para separar posibles cuerpos sólidos. Las tintas obtenidas se adecuan directamente para el llenado en aparatos de marcación y se pueden seguir procesando de manera habitual. Se caracterizan por una baja viscosidad y una excelente luminosidad y también se pueden usar sobre impresiones recientes de impresoras de chorro de tinta o sobre notas manuales recientes.

60

65

ES 2 288 185 T3

Ejemplo 5

Líquido de marcación con fluorescencia amarilla

5	Saturn Yellow ECX 17 (DAYGLO)	25,000
	Óxido de cinc, sin agua	2.000
	Ácido acético al 80% (VN)	5,000
10	Dietilenglicol	10,000
	Conservantes	0,150
15	Agua, desmineralizada	57,850

20 Para la producción se disuelve el óxido de cinc en el ácido acético, sin es necesario se tiene que realizar un ligero calentamiento. En un recipiente adecuado se proporciona la dispersión de Saturn Yellow ECX17 y se diluye con un suave agitado con un mezclador propulsor con la misma cantidad de agua. Después se añaden el dietilenglicol y el agente conservante. La solución producida de acetato de cinc se diluye con la cantidad residual de agua desmineralizada y después se introduce lentamente en la mezcla. Se sigue agitando durante otros 30 minutos, si es necesario se ajusta el valor del pH a entre 5,3 y 5,6 y a continuación se filtra la mezcla a través de un paño. De este modo se obtiene un líquido de marcación amarillo opaco con una fluorescencia amarilla fuerte.

25 Ejemplo 6

Líquido de marcación con fluorescencia azul

30	Viktoria Blue G 25 (MIKUNI)	25,000
	Cloruro de cinc, sin agua	8,000
	1,2-propilenglicol	20,000
35	Conservante	0,150
	Agua, desmineralizada	46,850

40 Para la producción se disuelve el óxido de cinc que en una cantidad de agua. La dispersión de Viktoria Blue G25 se proporciona en un recipiente adecuado y se mezcla con una suave agitación con un mezclador propulsor. A continuación se añade el resto del agua. Se añade a continuación el 1,2-propilenglicol y el agente conservante y se añade lentamente la solución de cloruro de cinc. Se ajusta el valor del pH con ácido acético a entre 5,3 y 5,6 y se filtra la mezcla a través de un paño. Se obtiene un líquido de marcación azul luminoso opaco, que muestra sobre el papel una bonita fluorescencia azul.

45 Ejemplo 7

Líquido de marcación con fluorescencia roja

50	Rocket Red ECX 13	30,000
	Cloruro de cinc, sin agua	3,000
	1,2-propilenglicol	15,000
55	Conservante	0,150
	Agua, desmineralizada	51,850

60 La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 6, se obtiene un líquido de marcación brillante rojo opaco con una fluorescencia roja fuerte.

65

ES 2 288 185 T3

Ejemplo 8

Líquido de marcación con fluorescencia verde

5	Saturn Yellow ECX 17 (DAYGLO)	30,000
	C.I. Acid Blue 9 (Nº 42090)	0,300
	Cloruro de cinc, sin agua	5.000
10	1,2-propilenglicol	15,000
	Conservante	0,150
15	Agua, desmineralizada	49,500

La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 6. Si fuera necesario se pueden añadir a las mezclas finales conservantes adecuados adicionales y los valores de pH se pueden ajustar hasta el valor deseado mediante la adición de ácidos o soluciones alcalinas. También se pueden añadir sustancias tampón para la estabilización del valor de pH deseado.

Se recomienda filtrar las mezclas, por ejemplo a través de un paño, para separar posibles sustancias sólidas. Las tintas obtenidas se adecuan directamente para el llenado en aparatos de marcación como rotuladores marcadores o rotuladores fluorescentes y se pueden seguir procesando de la forma habitual. Se caracterizan por una baja viscosidad y excelente luminosidad y se pueden usar sobre impresiones de impresoras de chorro de tinta o sobre notas manuales recientes.

Ejemplo 9

Producción de una dispersión de pigmentos acuosa

	Fiesta Solar Yellow NFS-7	40,000
35	Solución de alginato de sodio (5% en peso)	10,000
	Conservante	0,150
	Ceteareth-20	2,000
40	Agua desmineralizada	47,850

El Ceteareth-20 (tensoactivo no iónico) se disuelve en un recipiente separado en aproximadamente 10 veces la cantidad de agua; si es necesario se tiene que calentar ligeramente. En un recipiente adecuado se proporciona el resto de la cantidad de agua, después se añade la solución de alginato de sodio producida de forma separada y se añade el conservante y la solución de tensoactivo. Con agitación con un agitador de alta revolución, por ejemplo, un disco dentado, se añade lentamente el polvo de pigmentos a aproximadamente 1500 U/min y la mezcla se agita a temperatura ambiente hasta que se produce una dispersión homogénea. La dispersión se pasa a continuación al menos dos veces por un molino de bolas, por ejemplo FRYMA o NETZSCH, hasta que se alcanza el tamaño de partículas deseado en el intervalo entre 50 nm y 500 nm. Se obtiene una solución fluorescente amarilla. Esta “dispersión madre” se ajusta con ácido clorhídrico diluido o solución de ácido cítrico (u otro ácido mineral adecuado o ácido carboxílico) hasta un valor de pH de entre 5 y 7, preferiblemente de entre 5,5 y 6,5, y como se describe a continuación, se sigue procesando hasta líquidos de marcación.

De forma análoga, se pueden obtener a partir de Fiesta Laser Red (fluorescencia roja), Fiesta Stellar Green NFS-8 (fluorescencia verde), Fiesta Margenta NSF-10 (fluorescencia rojo violeta), Fiesta Comet Blue NFS-60 (fluorescencia azul) o Fiesta Astral Pink NFS-1 (rosa) otras “dispersiones madre” para la producción de líquido de marcación. Es esencial que la temperatura de la mezcla no aumente por encima de los 40°C durante el proceso, porque sino influye sobre la fluorescencia de las mezclas.

60

65

ES 2 288 185 T3

Ejemplo 10

Líquido de marcación con fluorescencia amarilla

5	Fiesta Solar Yellow NFS-7 (40 % en peso)	45,000
	Acetato de cinc	3,000
	1,2-propilenglicol	10,000
10	Cetareth-20	2,000
	Conservante	0,150
15	Agua, desmineralizada	39,850

En un recipiente separado se disuelve el acetato de cinc en una cantidad suficiente (solución 1). El Cetareth-20 se disuelve en un recipiente separado en la cantidad restante de agua y después se añade conservante y 1,2-propilenglicol (solución 2). La “dispersión madre” se proporciona en un recipiente adecuado. A continuación, la solución 2 se añade y se agita durante 5 minutos con agitación suave en un agitador propulsor. Después, con una agitación algo más fuerte, se añade la solución 1. Se sigue agitando durante otros 30 minutos, se ajusta al valor del pH a entre 5,3 y 5,6, y se filtra la mezcla a continuación a través de un paño. De este modo se obtiene un líquido de marcación opaco, con una fluorescencia amarillo fuerte y una estabilidad a la luz excelente, que se puede usar de la manera habitual para la producción de aparatos de marcación.

25 Ejemplo 11

Líquido de marcación con fluorescencia azul

30	Fiesta Comet Blue NFS-60 (40 % en peso)	16,000
	Cloruro de cinc, sin agua	4,500
	1,2-propilenglicol	10,000
35	Cetareth-20	2,000
	Conservante	0,150
40	Agua, desmineralizada	67,350

La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 10. Se obtiene un líquido de marcación azul con una fluorescencia azul débil y una estabilidad a la luz muy buena.

45 Ejemplo 12

Líquido de marcación con fluorescencia roja

50	Fiesta Laser Red NFS-3 (40 % en peso)	50,000
	Óxido de cinc, sin agua	3,000
	Ácido cítrico (80% v/v)	6,500
55	1,2-propilenglicol	12,500
	Cetareth-20	2,000
	Conservante	0,150
60	Agua desmineralizada	25,850

Para la producción se disuelve el óxido de cinc en la solución de ácido acético, donde anteriormente se diluyó el ácido acético a aproximadamente 1:1 con agua. La producción por lo demás se realiza de forma análoga al Ejemplo 10. Se obtiene un líquido de marcación luminoso rojo opaco con una fluorescencia rojo fuerte y una estabilidad a la luz excelente. Además de para la aplicación en aparatos de marcación, este color se adecua también bien como color de efecto en rotuladores de fibra con una punta fina (los denominados “rotuladores de neón”).

ES 2 288 185 T3

Ejemplo 13

Líquido de marcación con fluorescencia verde

5	Fiesta Solar Yellow NFS-7 (40 % en peso)	35,000
	C.I. Acid Blue 9 (N° 42090)	0,300
	Cloruro de cinc, sin agua	3,500
10	1,2-propilenglicol	12,000
	Pareth-25-12	2,000
15	Agente conservante	0,150
	Agua, desmineralizada	47,050

20 La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 10, donde a la mezcla, antes de la adición de las soluciones 1 y 2, se añade primero el colorante fácilmente soluble en agua C.I. Acid Blue 9. Después se procede como se describe en el Ejemplo 10. Se obtiene un líquido de marcación opaco con una fluorescencia claramente verde y una buena estabilidad a la luz.

Ejemplo 14

Líquido de marcación con fluorescencia verde

	Fiesta Solar Yellow NFS-7 (40 % en peso)	37,500
30	Fiesta Comet Blue NFS-60 (40 % en peso)	12,500
	Sulfato de magnesio	4,000
	1,4-butilenglicol	13,500
35	Ceteareth-20	2,000
	Conservante	0,150
40	Agua, desmineralizada	30,350

La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 10. Se obtiene un líquido de marcación opaco verde con una fluorescencia amarillo-verde y una estabilidad a la luz muy buena.

Ejemplo 15

Líquido de marcación con fluorescencia naranja

50	Fiesta Solar Yellow NFS-7 (40% en peso)	30,000
	Fiesta Laser Red NFS-3 (40% en peso)	20,000
	Acetato de cinc	3,500
55	Sacarosa	10,000
	Oleth-25	2,000
	Conservante	0,150
60	Agua desmineralizada	34,350

65 La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 10. Se obtiene una dispersión opaca con una fluorescencia naranja muy bonita y una estabilidad a la luz excelente. Además del uso en aparatos de marcación, este color también se adecua particularmente bien para los denominados "rotuladores de neón".

ES 2 288 185 T3

Ejemplo 16

Líquido de marcación con fluorescencia rosa

5	Fiesta Astral Pink NFS-1 (40% en peso)	35,000
	Sulfato de magnesio	3,000
	Sorbitol (70% en peso)	10,000
10	Pareth-25-12	2,000
	Conservante	0,150
15	Agua, desmineralizada	49,850

La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 10. Se obtiene un líquido de marcación coloreado rosa opaco con una fluorescencia rojo claro y una buena estabilidad a la luz. Se adecua también para los denominados "rotuladores de neón".

En un caso dado, a las mezclas finales se les puede añadir conservantes adecuados adicionales y los valores de pH se pueden ajustar por adición de ácidos o soluciones alcalinas hasta el valor deseado. También se pueden añadir sustancias tampón para la estabilización del valor de pH deseado.

Se recomienda filtrar las mezclas, por ejemplo a través de un paño, para separar posibles sustancias sólidas. Las tintas obtenidas se adecuan directamente para el llenado en aparatos de marcación como rotuladores marcadores o rotuladores fluorescentes y se pueden seguir procesando de manera habitual. Se caracterizan por baja viscosidad y excelente luminosidad y también se pueden usar sobre impresiones recientes de impresoras de chorro de tinta o sobre notas manuales recientes.

Ejemplo 17

Líquido de marcación con fluorescencia amarilla

35	Fiesta Solar Yellow T-7	30,000
	Acetato de cinc	3,000
	1,2-propilenglicol	10,000
40	Cetareth-20	2,000
	Conservante	0,150
45	Agua, desmineralizada	54,850

El Cetareth-20 se disuelve con calentamiento en aproximadamente 10 partes de agua y se añade con agitación a la dispersión de color. Después, esta mezcla se pasa al menos dos veces por un molino de bolas de agitación del sistema FRYMA o NETZSCH, y se pasa a un recipiente adecuado y se determina el tamaño de partículas medio. En un recipiente separado se disuelve el acetato de cinc en aproximadamente 10 partes de agua. A la mezcla se le añade ahora con agitación con un disco dentado lentamente el conservante y el 1,2-propilenglicol. Después se añade lentamente la solución de acetato de cinc. Se sigue agitando durante otros 30 minutos, se ajusta el valor de pH a entre 5,3 y 5,6 y se filtra la mezcla a continuación a través de un paño. De este modo se obtiene un líquido de marcación amarillo opaco con una fluorescencia amarilla fuerte y una estabilidad a la luz excelente, que se puede emplear de manera habitual para la producción de aparatos de marcación.

ES 2 288 185 T3

Ejemplo 18

Líquido de marcación con fluorescencia azul

5	Fiesta Comet Blue T-60	18,000
	Cloruro de cinc, sin agua	3,500
	1,2-propilenglicol	10,000
10	Cetearth-20	2,000
	Conservante	0,150
15	Agua, desmineralizada	66,350

La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 17. Se obtiene un líquido de marcación azul con una fluorescencia azul débil y una muy buena estabilidad a la luz.

Ejemplo 19

Líquido de marcación con fluorescencia roja

25	Fiesta Laser Red T-3	35,000
	Óxido de cinc, sin agua	3,000
	Ácido acético (80% VN)	6,500
30	1,3-butilenglicol	12,500
	Oleth-25	2,000
	Agente conservante	0,150
35	Agua, desmineralizada	40,850

Para la producción se disuelve el óxido de cinc en el ácido acético, donde el ácido acético se diluyó anteriormente aproximadamente 1:1 con agua. Por lo demás, la producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 17. Se obtiene un líquido de marcación rojo luminoso opaco con una fluorescencia rojo fuerte y una estabilidad a la luz excelente. Además del uso en aparatos de marcación, este color se adecua también bien como color de efecto en rotuladores de fibra con punta fina en (los denominados "rotuladores de neón").

Ejemplo 20

Líquido de marcación con fluorescencia verde

50	Fiesta Lunar Yellow GT-27	30,000
	C.I. Acid Blue 9 (N° 42090)	0,300
	Cloruro de cinc, sin agua	3,500
	Sorbitol (70% en peso)	12,000
55	Pareth-25-12	2,000
	Conservante	0,150
60	Agua, desmineralizada	52,050

La producción se realiza de forma análoga al ejemplo 17, donde a la mezcla, antes de la adición de la solución de cloruro de cinc, primero se añade el colorante fácilmente soluble en agua C. I. Acid Blue 9. Después se sigue procediendo como se describe en el Ejemplo 17. Se obtiene un líquido de marcación opaco con una fluorescencia claramente verde y una buena estabilidad a la luz.

65

ES 2 288 185 T3

Ejemplo 21

Líquido de marcación con fluorescencia verde

5	Fiesta Lunar Yellow GT-27	27,500
	Fiesta Comet Blue T-60	10,500
	Sulfato de magnesio	4,000
10	1,4-butilenglicol	11,500
	Ceteareth-20	2,000
15	Conservante	0,150
	Agua, desmineralizada	44,350

20 La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 17. Se obtiene un líquido de marcación opaco verde con fluorescencia amarillo-verde y una estabilidad a la luz muy buena.

Ejemplo 22

Líquido de marcación con fluorescencia naranja

25	Fiesta Solar Yellow T-7	28,000
	Fiesta Laser Red GT-3	13,00
30	Acetato de cinc	3,500
	Sacarosa	10,000
	Oleth-25	2,000
35	Conservante	0,150
	Agua, desmineralizada	43,350

40 La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 17. Se obtiene una dispersión opaca con una fluorescencia naranja muy bonita y una estabilidad a la luz excelente. Además del uso en aparatos de marcación, este color también se adecua particularmente bien para los denominados "rotuladores de neón".

Ejemplo 23

45 *Líquido de marcación con fluorescencia rosa*

	Fiesta Astral Pink GT-1	30,000
50	Sulfato de magnesio	3,000
	Sorbitol (70% en peso)	10,000
	Pareth-25-12	2,000
55	Conservante	0,150
	Agua, desmineralizada	54,850

60 La producción se realiza de forma análoga al Ejemplo 17. Se obtiene un líquido de marcación coloreado rosa opaco con fluorescencia rojo claro y una buena estabilidad a la luz. Además, se adecua bien para los denominados "rotuladores de neón".

65 En un caso dado, a las mezclas finales se les puede añadir conservantes adecuados adicionales y los valores de pH se pueden ajustar por adición de ácido o soluciones alcalinas hasta el valor deseado. También se pueden añadir sustancias tampón para la estabilización del valor de pH deseado.

ES 2 288 185 T3

Se recomienda filtrar las mezclas, por ejemplo a través de un paño, para separar sus posibles sustancias sólidas. Las tintas obtenidas se adecuan directamente para el llenado en aparatos de marcación como rotuladores marcadores o rotuladores fluorescentes y se pueden seguir procesando de manera habitual. Se caracterizan por baja viscosidad y excelente luminosidad y también se pueden usar sobre impresiones recientes de impresoras de chorro tinta o sobre notas manuales recientes.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un líquido de marcación que contiene una dispersión polimérica con partículas que está coloreadas con agente de marcación, en un caso dado colorantes adicionales y agentes de marcación, una o varias sales de un catión polivalente, particularmente bivalente o trivalente, agua y en un caso dado agente humectante y otros aditivos adicionales, donde el polímero que forma las partículas poliméricas se selecciona del de grupo poliésteres, amidas de poliéster, copolímeros basados en acrilato o metacrilato con una proporción de grupos de ácido carboxílico libre de menos del 10% en peso, resinas de melamina-formaldehído-sulfonamida y mezclas de los mismos y donde la proporción total de las sales de cationes polivalentes se sitúa en un intervalo hasta el límite de saturación de la solución.

10 2. El líquido de marcación de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene partículas de poliéster con al menos un agente de marcación, en un caso dado otros colorantes y agentes de marcación, una o varias sales de un catión polivalente, agua y en un caso dado agentes humectante y otros aditivos adicionales.

15 3. El líquido de marcación de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene partículas poliméricas basadas en resina de amida de poliéster, con al menos un agente de marcación, en un caso dado otros colorantes y agentes de marcación, una o varias sales de un catión polivalente, agua y en un caso dado agentes humectantes y otros aditivos adicionales.

20 4. El líquido de marcación de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene partículas poliméricas basadas en homopolímeros o copolímeros de acrilato o metacrilato que no contienen grupos de ácidos carboxílicos libres o solamente pequeñas proporciones, con al menos un agente de marcación, en un caso dado otros colorantes y agentes de marcación, una o varias sales de un catión polivalente, agua y en un caso dado agentes humectantes y otros aditivos habituales.

25 5. El líquido de marcación de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene partículas poliméricas basadas en resina de melamina-formaldehído-sulfonamida con al menos un agente de marcación, en un caso dado otros colorantes y agentes de marcación, una o varias sales de un catión polivalente, agua y en un caso dado agentes humectantes y otros aditivos adicionales.

30 6. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene partículas poliméricas que están cargadas con diferentes colorantes o colores luminosos a la luz diurna fluorescentes.

35 7. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque las partículas poliméricas son partículas poliméricas cargadas con colorante fluorescente.

40 8. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene una combinación de colorantes fluorescentes.

45 9. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque las partículas poliméricas coloreadas se proporcionan en forma de una dispersión acuosa.

50 10. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la sal es una sal de un catión bivalente o trivalente o una mezcla de las mismas.

55 11. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la sal es una sal de magnesio, calcio, cinc, estaño, cobalto, hierro (II), hierro (III), aluminio y/o titanio.

60 12. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el contraíón del catión polivalente se deriva de un ácido inorgánico u orgánico.

65 13. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el contraíón del catión polivalente se selecciona de halogenuros, por ejemplo, cloruros, nitratos, sulfatos, alcanos lineales, ramificados o alicíclicos con entre uno y 10, particularmente entre dos y cuatro átomos de carbono y con uno, dos o tres grupos carboxilo, fosfatos, boratos o mezclas de los mismos, donde la cantidad total de la sal en el líquido de marcación se sitúa en un intervalo entre el 0,3% en peso y la saturación de la solución.

14. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el catión polivalente es magnesio, calcio, cinc o hierro (II).

15. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el catión es aluminio o hierro (III).

65 16. El líquido de marcación de acuerdo una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la sal o la mezcla de las sales se contiene en una cantidad de entre el 0,3 y el 10% en peso.

ES 2 288 185 T3

17. El líquido de marcación de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado** porque la sal o la mezcla de las sales se contiene en una cantidad de entre el 2 y el 8% en peso, particularmente entre el 0,8 y 7% en peso en el caso de los poliésteres, respecto al líquido de marcación usado.

5 18. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como agente humectante se contiene glicerina, diglicerina, triglicerina, diglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicoles, hexilenglicoles, dietilenglicol, trietilenglicol, sorbitán, manita, xilita, glucosa, fructosa y/o urea.

10 19. El líquido de marcación de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado** porque el agente humectante se contiene en una cantidad de entre el 3 y 15% en peso respecto al líquido de marcación.

15 20. El líquido de marcación de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque las partículas de poliéster se pueden obtener por reacción de condensación de un alcohol bivalente o polivalente con un ácido dibásico o polibásico en presencia del colorante fluorescente.

21. El líquido de marcación de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque las partículas de poliéster que llevan el agente de marcación se pueden producir por polimerización en emulsión en presencia del agente de marcación.

20 22. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la cantidad total de las sales de cationes polivalentes se sitúan en un intervalo de entre el 0,3% en peso hasta el límite de saturación.

25 23. El líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la cantidad total de las sales de cationes polivalentes se sitúa en un intervalo de entre el 1% en peso y el 10% en peso.

24. Un uso del líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 23 para la producción de marcadores, rotuladores fluorescentes y rotuladores de neón.

30 25. El uso del líquido de marcación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 23 para el marcado de textos impresos o escritos con tinta pigmentada acuosa.

35

40

45

50

55

60

65