



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 857**

51 Int. Cl.:  
**C09B 67/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05736120 .6**

96 Fecha de presentación : **21.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1743001**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de pigmentos encapsulados con polímeros.**

30 Prioridad: **28.04.2004 DE 10 2004 020 726**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.10.2011**

73 Titular/es:  
**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GmbH**  
**Brüningstrasse 50**  
**65929 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es: **Ganschow, Matthias;**  
**Metz, Hans, Joachim;**  
**Rohr, Ulrike;**  
**Schweikart, Karl-Heinz y**  
**Landfester, Katharina**

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

**ES 2 365 857 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

Procedimiento para la preparación de pigmentos encapsulados con polímeros

5 La presente invención se refiere a dispersiones de polímeros acuosas con contenido en pigmentos de partículas de polímeros finamente divididas y con contenido en pigmentos, y a polvos polímeros con contenido en pigmentos preparados a partir de ellas, así como a su empleo como agentes colorantes en el sector de la imprenta, así como su uso en barnices y en materiales sintéticos, tintas para chorro de tinta, filtros de color y tóners.

10 Dispersiones polímeras con contenido en agentes colorantes, en las que el agente colorante es un colorante soluble, son conocidas por el documento EP-A- 1 191 041. El colorante está contenido en una cantidad de solamente 0,5 a 50% en peso, referido a la matriz polímera. La polimerización tiene lugar mediante polimerización por emulsión habitual y el colorante se presenta en el polímero en forma disuelta.

15 En el documento DE-A-198 52 784 se describen miniemulsiones y microemulsiones que son adecuadas para la preparación de nanopartículas híbridas. En este procedimiento, el pigmento se dispersa en el monómero y resultan productos con una distribución muy amplia de la especie de partícula (relación diferente de pigmento a polímero en las distintas nanopartículas híbridas).

20 El documento EP-A-0 209 879 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones polímeras con contenido en pigmentos mediante polimerización por emulsión habitual. Este procedimiento conduce asimismo a una amplia distribución de la especie de partículas y a una proporción considerable de gotitas vacías, las denominadas partículas de homopolímeros, es decir, la formación de partículas puras de polímeros sin partículas sólidas encapsuladas en ellas. Además, no pueden alcanzarse elevados contenidos en pigmentos (> 70%), dado que en el caso de elevadas proporciones de pigmentos, las disoluciones se vuelven sólidas.

25 En el artículo *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 51-60 se describe la encapsulación de negro de carbono mediante un procedimiento de polimerización en miniemulsión. El negro de carbono es un material muy apolar, el cual es encapsulado con monómeros asimismo apolares. Según este método, no era de esperar una encapsulación de materiales orgánicos polares tales como pigmentos orgánicos, con interacciones dirigidas.

30 En el artículo *Polymer International* 2003, 52, 542-547 se describe la encapsulación con estireno de ftalocianinas mediante un procedimiento de polimerización en miniemulsión. También este procedimiento conduce a materiales con una distribución muy amplia de la especie de partículas, dado que el pigmento se dispersa en el monómero.

35 Existía la misión de proporcionar un procedimiento para la preparación de una dispersión polímera acuosa con contenido en pigmentos que produjera una proporción lo más baja posible de gotitas vacías y que permitiera una proporción ampliamente variable de pigmentos, pero que produjera a pesar de ello partículas con una distribución estrecha de la especie de partículas.

40 Se encontró que la combinación de las siguientes etapas del procedimiento resuelve de manera sorprendente la misión establecida.

Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de pigmentos encapsulados con polímeros, caracterizado porque

- (a) se proporciona una dispersión acuosa de pigmentos, que contiene al menos un pigmento P orgánico del grupo de los pigmentos azo, isoindolinona, isoindolina, antantrona, tioindigo, tiazinindigo, triarilcarbonio, quinoftalona, antraquinona, dioxazina, ftalocianina, quinacridona, quinacrinondonquinona, indantrona, perileno, perinona, pirantrona, dicetopirrolpirrol, isoviolantrona y azometina, al menos un tensioactivo T y agua;
- (b) se proporciona una miniemulsión de monómeros estabilizada mediante un compuesto orgánico hidrófobo que presenta una solubilidad en agua a 20°C de a lo sumo  $5 \times 10^{-5}$  g/l, a base de al menos un monómero polimerizable M y al menos un tensioactivo T, en agua;
- (c) se prepara una miniemulsión de monómeros con contenido en pigmentos, reuniendo la dispersión acuosa de pigmentos procedente de (a) y la miniemulsión de monómeros procedente de (b) y homogeneizándola, así como
- (d) la miniemulsión de monómeros con contenido en pigmentos procedente de (c) se polimeriza en presencia de un iniciador de la polimerización y/o mediante calor, teniendo lugar una encapsulación del pigmento con el polímero resultante en este caso.

Preparación de la dispersión acuosa de pigmentos (a):

60 Para la preparación de la dispersión acuosa de pigmentos, el pigmento P, la mayoría de las veces en forma de un polvo, granulado o torta de prensado, se amasa en agua junto con el tensioactivo T y se dispersa con ayuda de un grupo de molienda o de dispersión.

En calidad de pigmento P se emplea preferiblemente un pigmento finamente dividido, p. ej., molido y/o acabado, en

forma de polvo o torta de prensado. El pigmento P se emplea preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, preferiblemente de 5 a 40% en peso, en particular de 10 a 30% en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa de pigmentos.

Los tensioactivos T utilizados para la dispersión del pigmento P pueden ser de tipo no iónico, aniónico o catiónico.

5 Además, también pueden emplearse tensioactivos polímeros anfífilos o también tensioactivos polimerizables, que luego forman un componente de la cápsula polímera. El tensioactivo T se selecciona preferiblemente del grupo de los fosfatos, carboxilatos, etoxilatos polímeros, alquiletoxilatos, aminas grasas, etoxilatos de aminas grasas, etoxilatos de alcoholes grasos, sales de ácidos grasos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, sales de alquilamonio y etoxilatos de azúcares.

10 Ejemplos de tensioactivos particularmente preferidos son alquilsulfonatos tales como SDS (dodecilsulfato de sodio), sales de alquilamonio tales como CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) o etoxilatos de alquilo.

El tensioactivo T se emplea preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, preferiblemente de 0,5 a 20% en peso, en particular de 1 a 10% en peso, referido al peso total de la dispersión acuosa de pigmentos.

15 Convenientemente, los componentes agua y tensioactivo T se mezclan primeramente y se homogeneizan, luego se incorpora con agitación el pigmento P en la mezcla dispuesta, en donde el pigmento se amasa y se dispersa previamente. En función de la dureza de los granos de los pigmentos empleados se procede, a continuación, a la dispersión fina o a la distribución fina, eventualmente bajo enfriamiento con ayuda de un grupo de molienda o de dispersión. Para ello, pueden utilizarse mecanismos agitadores, disolvedores (agitadores de diente de sierra),  
 20 molinos de rotor-estator, molinos de bolas, molinos de bolas con mecanismo agitador tales como molinos de arena y de perlas, mezcladores rápidos, equipos de amasado, molinos de cilindros o molinos de perlas de alto rendimiento. La dispersión fina o molienda de los pigmentos tiene lugar hasta la distribución deseada del tamaño de partículas y puede tener lugar a temperaturas en el intervalo de 0 a 100°C, convenientemente a una temperatura entre 10 y 70°C, preferiblemente a 20 hasta 60°C. A continuación de la dispersión fina, la dispersión de pigmentos puede  
 25 continuar siendo diluida con agua, preferiblemente agua desionizada o destilada.

Preparación de la miniemulsión de monómeros estabilizada (b):

30 Para la preparación de la miniemulsión de monómeros se incorporan con agitación y, eventualmente se dispersan uno o varios monómeros M polimerizables, preferiblemente a una temperatura entre 0°C y 100°C en una disolución acuosa de un tensioactivo T, resultando una emulsión de aceite en agua. En el caso de aplicar una presión elevada, la temperatura puede ascender también hasta 120°C.

Los monómeros M polimerizables están contenidos convenientemente en una cantidad de 0,1 a 80% en peso, preferiblemente de 10 a 70% en peso, referido al peso total de la citada emulsión.

35 El tensioactivo T está contenido convenientemente en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, referido al peso total de los monómeros M.

Además, se añade un compuesto orgánico hidrófobo que presenta una solubilidad en agua a 20°C de a lo sumo  $5 \times 10^{-5}$  g/l, denominado en lo que sigue ultrahidrófobo.

40 El ultrahidrófobo estabiliza, mediante una solubilidad en agua muy escasa, las gotitas de forma osmótica frente a una maduración de Ostwald.

Ejemplos del ultrahidrófobo son hidrocarburos, en particular hidrocarburos volátiles y eventualmente halogenados, p. ej. hidrocarburos fluorados, silanos, organosilanos, siloxanos, ésteres de cadena larga, aceites tales como, por ejemplo, aceites vegetales p. ej. aceite de oliva, isocianatos tapados así como productos de polimerización, policondensación y poliadición, oligómeros hidrófobos, ésteres alquílicos de ácidos grasos, triacrilato o trimetacrilato  
 45 de pentaeritrita, en la medida en que no rebasen la solubilidad en agua precedentemente mencionada.

El ultrahidrófobo está contenido convenientemente en una cantidad de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso, referido al peso total de los monómeros M.

50 La emulsión de aceite en agua precedentemente descrita presenta, por norma general, tamaños medios de gotitas di (media de intensidad) por encima de 1000 nm. Estas "macroemulsiones" convencionales se transforman luego, mediante homogeneización, en miniemulsiones de monómeros con tamaños de gotitas  $\leq 1000$  y, preferiblemente,  $\leq 500$  nm, convenientemente a una temperatura entre 0°C y 100°C. En el caso de aplicar una presión elevada, la temperatura puede ascender también hasta 120°C.

Preferiblemente, la homogeneización tiene lugar a una temperatura entre 10°C y 30°C.

55 La homogeneización tiene lugar preferiblemente mediante la aplicación de ultrasonidos, homogeneizadores a alta presión u otros equipos de homogeneización muy energéticos. La aplicación de ultrasonidos se ha manifestado como particularmente ventajosa y conduce, por norma general, a miniemulsiones de monómeros particularmente muy valiosas.

60 En el caso de esta denominada miniemulsión, la fase oleosa apolar de los monómeros M se dispersa en agua con ayuda de un tensioactivo T y bajo el empleo de fuerzas de cizalladura elevadas para formar gotitas con un diámetro medio di de  $\leq 1000$  nm, preferiblemente  $\leq 500$  nm y, en particular,  $\leq 400$  nm. Por normal general, di ascenderá al menos a 40 nm y, preferiblemente, al menos a 100 nm. El tamaño de las gotitas de la miniemulsión de monómeros

se determina mediante dispersión de la luz cuasi-elástica y dinámica. Preferiblemente, las gotitas en la miniemulsión de monómeros presentan un tamaño ampliamente unitario, es decir, el cociente  $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$  tiene un valor  $\leq 1$ , preferiblemente  $\leq 0,5$ , en particular  $\leq 0,25$ .

5 Los monómeros M:

La matriz polímera para la encapsulación de pigmentos puede obtenerse a partir de monómeros para reacciones de poliadición. En este caso, la matriz polímera resulta sucesivamente a partir de monómeros M sin disociación de productos secundarios. Un ejemplo de ello es la preparación de poliuretanos a partir de compuestos hidroxí multifuncionales e isocianatos multifuncionales, la preparación de poliureas a partir de aminas multifuncionales e isocianatos multifuncionales, la preparación de ácidos polihidroxicarboxílicos, poliaminoácidos, poliamidas, poliésteres, poliimidas, policarbonatos, aminoplastos, fenoplastos, polisulfuros, y la preparación de poliepóxidos a partir de epóxidos multifuncionales y aminas multifuncionales, tioles y/o compuestos hidroxí. Ejemplos son poliuretanos a base de diisocianato de isoforona o naftodiisocianato y alcoholes divalentes o de mayor valencia, en particular octanodiol y dodecanodiol. Los poliuretanos resultan, por ejemplo, a partir de la condensación de diisocianato de isoforona o naftodiisocianato con aminas divalentes, en particular con fenilendiaminas eventualmente sustituidas, etilendiamina, propilendiamina o 1,6-hexilendiamina. Poliepóxidos son, por ejemplo, productos de adición de diglicidiléter, epóxido de butadieno o resinas poliepoxídicas basadas en novolacas con alcoholes polivalentes, en particular glicoles, preferiblemente hexanodiol.

La matriz polímera puede también constituirse mediante reacciones de policondensación a partir de los monómeros adecuados. Reacciones de policondensación discurren en etapas con disociación de productos secundarios. Ejemplos son, entre otros, unipolicondensaciones que discurren bajo la participación de un monómero M único, p. ej. de un ácido hidroxicarboxílico o un aminoácido, o en las que participan dos monómeros diferentes, p. ej. la preparación de poliamidas a partir de ácidos carboxílicos multifuncionales y aminas multifuncionales, o la preparación de poliésteres a partir de ácidos carboxílicos multifuncionales y compuestos hidroxí multifuncionales. Otro ejemplo de policondensaciones son copolicondensaciones en las que participan más de dos monómeros distintos. También pueden prepararse polímeros mediante policondensación a partir de los correspondientes monómeros, p. ejj. poliimidas, policarbonatos, aminoplastos, fenoplastos, polisulfuros o resinas de urea.

Preferiblemente, la matriz polímera puede ser constituida a partir de monómeros M polimerizables en los radicales, del grupo del ácido acrílico, éster acrílico, acrilonitrilo, acrilamidas, ácido metacrílico, éster metacrílico, alcoholes vinílicos, vinil-éteres, vinil-aminas, acetatos de vinilo, ésteres vinílicos, estirenos, ésteres del ácido maleico, anhídrido maleico y ácido maleico.

En el caso de la polimerización en los radicales, los monómeros M pueden componerse de monómeros de la clase M1, monómeros reticulantes de la clase M2 y/o monómeros hidrófilos de la clase M3, pudiendo utilizarse también mezclas de varios monómeros de las mismas clases o mezclas de varios monómeros de diferentes clases.

Los monómeros M1 se seleccionan preferiblemente de:

40 ésteres alquílicos  $C_1-C_{20}$  y cicloalquílicos  $C_5-C_{10}$  de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en particular del ácido acrílico y del ácido metacrílico. Ésteres preferidos son metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de ciclohexilo y acrilato de 2-etilhexilo;

45 ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos  $C_1-C_8$ , por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo y hexanoato de vinilo;

monómeros vinil-aromáticos, en particular estireno;

olefinas  $C_2-C_6$  tales como etileno, propeno, 1-buteno, 2-buteno e isobuteno.

50 Los monómeros M1 constituyen, por norma general, el 20 a 100% en peso, preferiblemente el 70 al 99,5% en peso, en particular el 80 al 99% en peso de la mezcla de monómeros M.

También se ha manifestado ventajoso que los monómeros M comprendan, junto a los monómeros M1, también monómeros M2 reticulantes que presentan al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados y no conjugados. Monómeros M2 adecuados comprenden, p. ej., los ésteres vinílico, alílico, metálico y triclododecénico de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados arriba mencionados, en particular del ácido metacrílico y del ácido acrílico;

los ésteres de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados arriba mencionados con alcoholes polivalentes tales como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de trietilenglicol, trimetacrilato de trietilenglicol, triacrilato y trimetacrilato de tris-(hidroximetil)etano, triacrilato y trimetacrilato de pentaeritrita;

60 los ésteres alílico y metálico de ácidos carboxílicos polifuncionales tales como maleato de dialilo, fumarato de dialilo

y ftalato de dialilo.

Ejemplos de monómeros M2 son divinilbenceno, divinilurea, dialilurea, cianurato de trialilo, N,N'-divinil- y N,N'-dialilimidazolidin-2-ona, así como metilbisacrilamida y metilbismetacrilamida.

Los monómeros M2 constituyen, por norma general, el 0 a 30% en peso, preferiblemente el 0,1 a 20% en peso, en particular el 0,5 a 10% en peso de la cantidad total de la mezcla de monómeros M.

Los monómeros M pueden comprender, además, los monómeros M3 hidrófilos que son distintos de los monómeros M1 y M2 antes mencionados. A ellos pertenecen monómeros, cuyos homopolímeros presentan una elevada solubilidad en agua (es decir >80 g/l a 25°C). Monómeros M3 de este tipo sirven como monómeros modificantes. A los monómeros M3 pertenecen tanto monómeros monoetilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido, p. ej. un grupo COOH, SO<sub>3</sub>H o un grupo PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> que también puede presentarse en forma de sal (en lo que sigue designados como monómeros aniónicos) y monómeros neutros monoetilénicamente insaturados.

Ejemplos de monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados son los ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados antes mencionados, en particular ácido acrílico y ácido metacrílico, ácidos sulfónicos y ácidos fosfónicos monoetilénicamente insaturados, p. ej. ácido vinilsulfónico, ácido alquilsulfónico, ácido metilalilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilnaftalinsulfónico y ácido (met)acrilamido-2-metilpropanosulfónico, además ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácido metalilfosfónico, ácido estirenofosfónico y ácido (met)acrilamido-2-metilpropanofosfónico, así como sus sales solubles en agua, p. ej. sus sales de metales alcalinos o sus sales de amonio, en particular sus sales de sodio.

Ejemplos de monómeros neutros, monoetilénicamente insaturados, son, en particular, las amidas de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como acrilamida, metacrilamida, además N-vinil-lactamas con 3 a 8 átomos de C tales como N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama. Monómeros M3 típicos son compuestos tales como ácido acrílico, acrilamida o ácido estirenosulfónico.

Los monómeros M3 pueden constituir el 0 a 80% en peso, preferiblemente el 0,1 a 40% en peso y, en particular, el 1 a 20% en peso del peso total de los monómeros M. En el caso de utilizar monómeros M3 solubles en agua, éstos penetran por difusión durante la polimerización en la fase oleosa, formada a partir de los monómeros M1 y, eventualmente, M2 hidrófobos.

Preparación de la miniemulsión de monómeros con contenido en pigmentos c):

La dispersión acuosa de pigmentos a base de (a) y la miniemulsión de monómeros a base de (b) se añaden conjuntamente y homogeneizan convenientemente en una relación ponderal, referida al pigmento y monómero M, de 5 a 95 hasta 95 a 5, preferiblemente de 50 a 50 hasta 90 a 10, en particular de 75 a 25 hasta 85 a 15. La homogeneización tiene lugar, tal como se ha descrito precedentemente bajo (b), preferiblemente mediante aplicación de ultrasonidos. En este caso, a lo largo del denominado proceso de fisión/fusión tiene lugar una encapsulación del pigmento P con los monómeros M.

Preparación de la dispersión acuosa de pigmentos encapsulados con polímeros (d):

La preparación de la dispersión acuosa de pigmentos encapsulados con polímeros tiene lugar mediante polimerización por miniemulsión acuosa de la miniemulsión de monómeros (c) con contenido en pigmentos homogeneizada, cuyas gotitas de emulsión contienen dispersado al pigmento y que, a diferencia de emulsiones de aceite en agua convencionales, presentan un diámetro de las gotitas < 1000 nm, en particular ≤ 500 nm. En el caso de una poliadición o policondensación, la polimerización tiene lugar, por norma general, a una temperatura de 30°C hasta 100°C, preferiblemente de 50°C hasta 90°C. En el caso de una polimerización en los radicales, la polimerización se lleva a cabo en presencia de un iniciador de la polimerización PI.

Las temperaturas de polimerización se orientan, de manera conocida, en primer término, según el sistema de iniciador empleado en cada caso. Habitualmente, las temperaturas de polimerización se encuentran en el intervalo de 0 a 95°C, preferiblemente en el intervalo de 30 a 90°C. En el caso de aplicar una presión elevada, la temperatura de polimerización puede ascender también hasta 120°C. Habitualmente, se polimeriza a presión normal (1 bar).

La cantidad de iniciador empleada se encuentra, por norma general, en el intervalo de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,2 a 8% en peso y, a menudo, en el intervalo de 0,3 a 5% en peso, referido a los monómeros M. En este caso, en el caso de iniciadores de la polimerización PI solubles en agua, se procede de manera que la miniemulsión de monómeros con contenido en pigmentos se dispone en un reactor después de la homogeneización y, a ello, se añade el iniciador de la polimerización PI bajo condiciones de polimerización de una vez o en varias porciones o de forma continua conforme a su consumo. También se puede añadir primeramente una parte o la cantidad completa del iniciador de la polimerización a la emulsión y, a continuación, calentar hasta la temperatura de polimerización.

También es posible añadir al reactor una parte o la cantidad total de la miniemulsión de monómeros con contenido en pigmentos bajo condiciones de polimerización conforme al progreso de la reacción. Preferiblemente, en este caso se aporta al reactor el iniciador de la polimerización, al menos en parte paralelamente a la adición de la miniemulsión de monómeros con contenido en pigmentos.

5 En el caso de iniciadores de la polimerización PI solubles en aceite, la adición del iniciador de la polimerización tiene lugar preferiblemente antes de la homogeneización arriba descrita. La subsiguiente polimerización tiene lugar de forma análoga.

10 Como iniciador de la polimerización en los radicales entran en consideración, en principio, todos aquellos que estén en condiciones de desencadenar una polimerización en los radicales. En este caso, se trata tanto de peróxidos, hidroperóxidos, como también de compuestos azo. Los iniciadores de la polimerización en los radicales pueden ser tanto solubles en agua como también solubles en aceite, es decir solubles en los monómeros. Ejemplos de iniciadores solubles en agua son ácido peroxodisulfúrico y sus sales de amonio y de metales alcalinos, peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos de bajo peso molecular tales como hidroperóxido de terc-butilo o compuestos azo a modo de sales, p. ej., dihidrohaluro de 2,2'-azobis-2-amidinopropano.

15 Ejemplos de iniciadores de la polimerización solubles en aceite son iniciadores azo hidrófobos, p. ej. AIBN (azoisobutironitrilo), además ácidos peroxocarboxílicos C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, así como sus ésteres, p. ej. peroctanoatos y perbenzoatos tales como peroctanoato de terc-butilo y perbenzoato de terc-butilo, así como peróxidos de diacilo tales como peróxido de dibenzoílo.

20 Los iniciadores de la polimerización peroxídicos solubles en agua antes mencionados pueden también combinarse con un agente reductor y, eventualmente, con un compuesto metálico soluble en un medio acuoso (los denominados sistemas de iniciador redox). Estos son suficientemente conocidos por el experto en la materia. Ejemplos de iniciadores de la polimerización en los radicales particularmente preferidos son AIBN (azoisobutironitrilo) o MCPBA (ácido 3-cloroperbenzoico).

25 La matriz polímera:

30 Durante la polimerización tiene lugar una encapsulación del pigmento con una matriz polímera. El tamaño medio de partículas (diámetro de las partículas) de las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros se encuentra preferiblemente en el intervalo de 50 a 500 nm y, en particular, en el intervalo de 70 a 300 nm. El tamaño medio de partículas corresponde a la media de intensidad que puede determinarse, de manera conocida, mediante dispersión cuasi-elástica de la luz de una dispersión acuosa diluida de las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros (calculada mediante análisis unimodal de la función de autocorrelación). Por norma general, las mediciones se efectúan en muestras al 0,1% en peso en condiciones normales (1 bar, 25°C).

35 La homogeneidad de la especie se determina mediante ultracentrifugación en gradientes de azúcares (azúcar doméstico, gradiente en 4 etapas, de 0% de azúcar hasta una disolución acuosa saturada de azúcar).

40 Polvos polímeros con contenido en pigmentos:

Objeto de la presente invención son también partículas de pigmento encapsuladas mediante una envoltura de polímero, en donde el pigmento es un pigmento orgánico P del grupo de los pigmentos azo, isoindolinona, isoindolina, antantrona, tioindigo, tiazinindigo, triarilcarbonio, quinoftalona, antraquinona, dioxazina, ftalocianina, quinacridona, quinacridonquinona, indantrona, perileno, perinona, pirantrona, dicetopirrolpirrol, isoviolantrona y azometina; las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros tienen un tamaño medio de partículas di (media de intensidad) entre 50 y 600 nm;

45 el contenido en pigmentos de las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros asciende a 50 hasta 95% en peso, preferiblemente a 50 hasta 90% en peso, en particular a 75 hasta 85% en peso, y el contenido en partículas de homopolímeros es menor que 5% en peso, preferiblemente menor que 4% en peso, en particular menor que 3% en peso, referido al peso total de las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros. Por norma general, el contenido en partículas de homopolímeros se encuentra entre 0,01% en peso y 4,9% en peso, a menudo entre 0,1% en peso y 3,9% en peso y, la mayoría de las veces, entre 0,5 y 2,0% en peso. La distribución de la especie de partículas, es decir la desviación de las partículas individuales entre si en relación con su tamaño, es la mayoría de las veces menor que 20%, en particular menor que 10%, y la desviación en relación con su contenido en pigmentos es, la mayoría de las veces, menor que 5%, preferiblemente menor que 3%, en particular menor que 2%.

55 Pigmentos preferidos son amarillo 83, 74 C.I. del pigmento, rojo 122 del pigmento, azul 15:3 del pigmento.

60 El polvo de pigmentos encapsulado con polímeros puede obtenerse mediante evaporación de los componentes volátiles de la dispersión acuosa de pigmentos encapsulados con polímeros. La evaporación de los componentes volátiles tiene lugar de manera análoga a procedimientos conocidos de la preparación de polvo a partir de dispersiones acuosas de polímeros. Sorprendentemente, la evaporación de los componentes volátiles se consigue

también sin la adición, habitualmente necesaria, de coadyuvantes de pulverización. De manera distinta a la de dispersiones de polímeros convencionales, las dispersiones de acuerdo con la invención no muestran, en la evaporación de los componentes volátiles, agregación irreversible indeseada alguna de las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros. Los polvos de pigmentos encapsulados con polímeros se pueden, por lo tanto, volver a dispersar de nuevo fácilmente en una fase acuosa.

5 La evaporación de los componentes volátiles tiene lugar, por ejemplo, mediante secado por pulverización de la dispersión de pigmentos encapsulada con polímeros de acuerdo con la invención en una corriente de aire caliente o mediante liofilización. El experto en la materia conoce procedimientos para el secado por pulverización y para la liofilización de dispersiones acuosas.

10 Componentes no volátiles, p. ej. los tensioactivos T, pueden separarse, p. ej., mediante ultracentrifugación, diálisis o filtración a través de membrana.

Aplicaciones:

15 Las partículas de pigmentos encapsuladas de acuerdo con la invención se pueden utilizar para la pigmentación de materiales orgánicos de elevado peso molecular de origen natural o sintético, por ejemplo de materiales sintéticos, resinas, barnices, pinturas, tóners electrofotográficos y reveladores, materiales de electrónica, filtros de color así como de tintas y tintas de imprenta. Materiales orgánicos de elevado peso molecular, que pueden ser pigmentados con los colorantes de acuerdo con la invención, son, por ejemplo, compuestos de celulosa tales como, por ejemplo, éteres y ésteres de celulosa tales como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetatos de celulosa o butiratos de celulosa, aglutinantes naturales tales como, por ejemplo, ácidos grasos, aceites grasos, resinas y sus productos de transformación, o resinas sintéticas tales como policondensados, poliaductos, polímeros y copolímeros tales como, por ejemplo, aminoplastos, en particular resinas de urea y de melamina-formaldehído, resinas alquídicas, resinas acrílicas, fenoplastos y resinas fenólicas tales como novolacas o resoles, resinas de urea, polivinilos, tales como poli(alcoholes vinílicos), polivinil-acetales, poli(acetatos de vinilo) y polivinil-éteres, policarbonatos, poliolefinas tales como poliestireno, poli(cloruro de vinilo), polietileno o polipropileno, poli(met)acrilatos y sus copolímeros tales como ésteres del ácido poliacrílico o poliacrilonitrilos, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, resinas de cumarona-indeno y de hidrocarburos, resinas epoxídicas, resinas sintéticas insaturadas (poliésteres, acrilatos), con los distintos mecanismos endurecedores, ceras, resinas de aldehído y cetona, caucho vulcanizado, caucho y sus derivados y

20 25 30 látices, caseína, siliconas y resinas de silicona; individualmente o en mezclas.

En este caso no importa el que los compuestos orgánicos de elevado peso molecular mencionados se presenten en forma de masas plásticas, masas fundidas o en forma de soluciones para hilatura, dispersiones, barnices, materiales de pintura o tintas de imprenta. En función de la finalidad de uso, se manifiesta ventajoso utilizar los colorantes de acuerdo con la invención como mezcla o en forma de preparados o dispersiones. Referido al material orgánico de elevado peso molecular a pigmentar, los colorantes de acuerdo con la invención se emplean en una cantidad de 0,05 a 30% en peso, preferiblemente de 0,1 a 15% en peso.

35

Los colorantes de acuerdo con la invención son también adecuados para la tinción de tóners electrofotográficos y reveladores tales como, por ejemplo, tóners en polvo de uno o de dos componentes (también denominados reveladores de uno o de dos componentes), tóners magnéticos, tóners líquidos, tóners de látex, tóners de polimerización así como tóners especiales.

40

Agentes aglutinantes de tóners típicos son resinas de polimerización, poliadición y policondensación tales como resinas de estireno, acrilato de estireno, estireno-butadieno, acrilato, poliéster, fenol-epoxídicas, polisulfonas, poliuretanos, individualmente o en combinación, así como polietileno y polipropileno que pueden contener, además, otras sustancias constitutivas tales como agentes controladores de la carga, ceras o coadyuvantes del flujo, o que pueden ser modificadas posteriormente con estos aditivos.

45

Además de ello, los agentes colorantes de acuerdo con la invención son adecuados para la tinción de polvos y barnices en polvo, en particular de barnices en polvo rociables de forma triboeléctrica o electrocinética que pasan a emplearse para el revestimiento de superficies de objetos, por ejemplo de metal, madera, material sintético, vidrio, cerámica, hormigón, material textil, papel o caucho.

50

Como resinas de barnices en polvo se emplean típicamente resinas epoxídicas, resinas de poliéster con contenido en grupos carboxilo e hidroxilo, resinas de poliuretano y acrílicas junto con endurecedores habituales. También pueden encontrar aplicación combinaciones de resinas. Así, por ejemplo, a menudo se emplean resinas epoxídicas en combinación con resinas de poliéster con contenido en grupos carboxilo e hidroxilo. Componentes endurecedores típicos (en función del sistema de resina) son, por ejemplo, anhídridos de ácidos, imidazoles así como dicianidamida y sus derivados, isocianatos tapados, bisaciluretanos, resinas de fenol y melamina, isocianuratos de triglicídilo, oxazolininas y ácidos dicarboxílicos.

55

Objeto de la invención es, además, el uso de los colorantes descritos para la tinción de tintas de imprenta, en particular para tintas para chorro de tinta. Por tintas para chorro de tinta se entienden tanto tintas de una base acuosa (incluidas tintas de microemulsión) como no acuosa (“basadas en disolvente”), tintas endurecibles por UV, así como tintas que actúan según el procedimiento de fusión en caliente. Tintas para chorro de tinta a base de disolvente contienen, esencialmente, 0,5 a 30% en peso, preferiblemente 1 a 15% en peso de los colorantes de acuerdo con la invención, 70 a 95% en peso de un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos y/o un compuesto hidrófobo. Eventualmente, las tintas para chorro de tinta basadas en disolventes pueden contener materiales de soporte y aglutinantes que son solubles en el “disolvente” tales como, p. ej., poliolefinas, caucho natural y sintético, poli(cloruro de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, polivinilbutirales, sistemas de cera/látex o combinaciones de estos compuestos.

Eventualmente, las tintas para chorro de tinta basadas en disolventes pueden contener, además, otros aditivos tales como p. ej., agentes humectantes, desgasificantes/desespumantes, agentes conservantes y antioxidantes.

Las tintas en microemulsión se basan en disolventes orgánicos, agua y, eventualmente, una sustancia adicional que actúa como inductor de la tensión superficial (tensioactivo). Tintas en microemulsión contienen 0,5 a 30% en peso, preferiblemente 1 a 15% en peso de los colorantes de acuerdo con la invención, 0,5 a 95% en peso de agua y 0,5 a 95% en peso de disolventes orgánicos y/o inductores de la tensión superficial. Tintas endurecibles por UV contienen esencialmente 0,5 a 30% en peso de los colorantes de acuerdo con la invención, 0,5 a 95% en peso de agua, 0,5 a 95% en peso de un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos, 0,5 a 50% en peso de un aglutinante endurecible por radiación y, eventualmente, 0 a 10% en peso de un fotoiniciador.

Tintas de fusión en caliente se basan, la mayoría de las veces, en ceras, ácidos grasos, alcoholes grasos o sulfonamidas, que son sólidas a la temperatura ambiente y que al calentarlas se vuelven líquidas, encontrándose el intervalo de fusión preferido entre aprox. 60 y aprox. 140°C.

Las tintas para chorro de tinta de fusión en caliente se componen esencialmente de 20 a 90% en peso de cera y 1 a 10% en peso de los colorantes de acuerdo con la invención. Además, pueden estar contenidos 0 a 20% en peso de un pigmento adicional (en calidad de “desprendedor del colorante”), 0 a 5% en peso de agentes dispersantes, 0 a 20% en peso de modificadores de la viscosidad, 0 a 20% en peso de plastificantes, 0 a 10% en peso de un aditivo de pegajosidad, 0 a 10% de un estabilizador de la transparencia (evita, p. ej., la cristalización de la cera), así como 0 a 2% en peso de un antioxidante.

Las tintas de imprenta de acuerdo con la invención, en particular tintas para chorro de tinta, pueden prepararse incorporando por dispersión el colorante en el medio de microemulsión, en el medio no acuoso o en el medio para la producción de las tintas endurecibles por UV o en la cera para la preparación de una tinta para chorro de tinta de fusión en caliente.

Convenientemente, las tintas de imprenta obtenidas en este caso para aplicaciones de chorro de tinta son subsiguientemente filtradas (p. ej. a través de un filtro de 1 µm).

Las tintas de imprenta de acuerdo con la invención pueden utilizarse en conjuntos de colores consistentes en cian, magenta, amarillo y negro, en conjuntos para conjuntos de tintas para chorro de tinta para cubrir el espacio de pintura.

Para el sombreado (shaden) de las tintas de imprenta de acuerdo con la invención pueden añadirse sustancias colorantes.

Además, los colorantes de acuerdo con la invención son adecuados también para la tinción de filtros de color, tanto para la creación de color aditiva como también para la sustractiva, así como en calidad de colorantes para tintas electrónicas (“electronic inks” o “tintas e”) o “papel electrónico” (“papel-e”).

En la producción de los denominados filtros de color, tanto filtros de color reflectantes como transparentes, se aplican pigmentos en forma de una pasta o en forma de líquidos fotorresistentes (fotoresists) en aglutinantes adecuados (acrilatos, ésteres acrílicos, poliimidas, poli(alcoholes vinílicos), epóxidos, poliésteres, melamina, gelatina, caseína) sobre los respectivos componentes LCD (p. ej. TFT-LCD = pantallas de cristal líquido de transistor de película delgada (siglas en inglés) o, p. ej., ((S) TN-LCD = pantallas de cristal líquido (super) nemático retorcido (siglas en inglés)). Junto a una elevada termoestabilidad, para una pasta estable o un fotoresist pigmentado es también premisa una elevada pureza del pigmento. Además de ello, los filtros de color pigmentados pueden aplicarse también mediante procesos de impresión por chorro de tinta u otros procesos de imprenta adecuados.

En los siguientes ejemplos, porcentajes significan porcentajes en peso.

#### Ejemplo 1

a) Preparación de la dispersión acuosa de pigmentos:  
En un vaso de precipitados se disponen 200 ml de agua y 6 g de SDS (dodecilsulfato de sodio) y se mezclan. En esta mezcla se incorporan 68 g del polvo de pigmento P.Y. 74 y se dispersan previamente con ayuda de un



disolvedor durante 15 min a 3500 rpm. A continuación, la mezcla se añade a un molino de perlas que es cargado con perlas de material cerámico (0,6-0,8 mm) hasta un 85-90%. La mezcla se muele durante 2 horas a 2000 rpm. A continuación, se añade agua (123 ml), y la molienda se continúa todavía durante 15 min con el fin de mezclar homogéneamente el agua. Después, la dispersión se deja salir del molino.

5 b) Preparación de la miniemulsión de monómeros estabilizada:  
6 g de estireno (monómero M), 250 mg de hexadecano (ultrahidrófobo) y 100 mg de AIBN (iniciador de la polimerización PI) se añaden a una disolución a base de 72 mg de dodecilsulfato de sodio (tensoactivo T) en 24 g de agua y se emulsiona durante una hora a la máxima etapa del agitador magnético. A continuación, tiene lugar la miniemulsión a una amplitud del 90% (Branson Sonifier W450) bajo enfriamiento con hielo.

10 c) Preparación de la miniemulsión de monómeros con contenido en pigmentos:  
20 g de una dispersión de pigmentos al 10% diluida con agua de P.Y. 74 de la etapa a) se mezcla con 2,5 g de una miniemulsión de estireno al 20% procedente de la etapa b) bajo agitación a la temperatura ambiente.  
15 A continuación, tiene lugar otra miniemulsión durante otros 2 min bajo enfriamiento con hielo. En este caso, a lo largo del denominado proceso de fisión/fusión tiene lugar una encapsulación del pigmento con el monómero.

d) Polimerización:  
20 A continuación, se lleva a cabo la polimerización del estireno con agitación mediante calentamiento hasta una temperatura de 70°C.  
La homogeneidad de los pigmentos encapsulados se determinó a través de ultracentrifugación en gradientes de azúcar y a través de fotografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM – siglas en inglés). La distribución del tamaño antes y después de la encapsulación se determinó mediante la dispersión dinámica de la luz (di = media de intensidad).

25 Ejemplo 2  
La relación de pigmento a estireno se ajustó a 50/50. Preparación análoga al Ejemplo 1.

Ejemplo 3  
30 Preparación análoga al Ejemplo 1. En lugar de estireno se empleó acrilato de butilo.

Ejemplo 4  
Preparación análoga al Ejemplo 1. En lugar de estireno se empleó una mezcla a base de 90% de estireno y 10% de ácido acrílico.

35 Ejemplo 5  
Preparación análoga al Ejemplo 1. En lugar de P.Y. 74 se utilizó un P.Y. 83.

Ejemplo 6  
40 Preparación análoga al Ejemplo 1. En lugar de P.Y. 74 se empleó P.R. 122, y la cantidad de AIBN se aumentó de 100 mg hasta 250 mg.

Ejemplo 7  
45 Preparación análoga al Ejemplo 1. En lugar de P.Y. 74, se empleó P.B. 15:3, y la cantidad de AIBN se aumentó desde 100 mg hasta 250 mg.

Ejemplo 8  
Encapsulación con poliuretano: Preparación análoga al Ejemplo 1. En lugar de estireno se empleó una mezcla a base diisocianato de isoforona y dodecanodiol en la relación 1:1, y en lugar de AIBN se empleó laurato de dibutil-estaño. La polimerización se llevó a cabo a 60°C.

Ejemplo 9  
Preparación análoga al Ejemplo 8. Diisocianato de isoforona y dodecanodiol se emplearon en la relación 1,05:1.

55 Ejemplo 10  
Preparación análoga al Ejemplo 8. El diisocianato de isoforona y dodecanodiol se emplearon en la relación 1,1:1.

Ejemplo 11  
Preparación análoga al Ejemplo 8. En lugar de dodecanodiol, se empleó octanodiol.

60 Ejemplo 12  
Encapsulación con poliésteres: Preparación análoga al Ejemplo 1. En lugar de estireno se empleó pentadecanolida

(1-oxa-ciclohexanodecan-2-ona) sin un catalizador. La polimerización para dar éster del ácido poli- $\omega$ -hidroxipentanodecanoico se llevó a cabo a 30-40°C mediante la adición de la enzima lipasa PS (al 0,5% referido al monómero).

5 Ejemplo 13

Preparación análoga al Ejemplo 12, ajustándose el contenido en sólidos a 7,3% mediante la adición de agua antes del comienzo de la polimerización.

10 Tabla 1: Distribución de tamaños antes y después de la encapsulación, determinada mediante dispersión dinámica de la luz

	Relación pigmento/polímero	di [nm] (a partir de la dispersión dinámica de la luz)
PY74	100 / 0	127
Ejemplo 1	80 / 20	160
Ejemplo 2	50 / 50	190
Ejemplo 3	80 / 20	170
Ejemplo 4	80 / 20	208
PY83	100 / 0	162
Ejemplo 5	80 / 20	166
PR122	100 / 0	< 110
Ejemplo 6	80 / 20	149
PB15:3	100 / 0	< 100
Ejemplo 7	80 / 20	115
PY74	100 / 0	127
Ejemplo 8	80 / 20	156
Ejemplo 9	80 / 20	138
Ejemplo 10	80 / 20	300
Ejemplo 11	80 / 20	481
Ejemplo 12	80 / 20	499
Ejemplo 13	80 / 20	276

15 En todos los Ejemplos se examinaron las partículas de pigmento encapsuladas con polímeros obtenidas, mediante ultracentrifugación en el gradiente de densidades así como mediante fotografías de TEM. No se detectaron prácticamente partículas de homopolímeros (gotitas vacías)

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de pigmentos encapsulados con polímeros, caracterizado porque
- 5 (a) se proporciona una dispersión acuosa de pigmentos, que contiene al menos un pigmento P orgánico del grupo de los pigmentos azo, isoindolinona, isoindolina, antantrona, tioindigo, tiazinindigo, triarilcarbonio, quinoftalona, antraquinona, dioxazina, ftalocianina, quinacridona, quinacrinonquinona, indantrona, perileno, perinona, pirantrona, dicetopirrololpirrol, isoviolantrona y azometina, al menos un tensioactivo T y agua;
- 10 (b) se proporciona una miniemulsión de monómeros estabilizada mediante un compuesto orgánico hidrófobo que presenta una solubilidad en agua a 20°C de a lo sumo  $5 \times 10^{-5}$  g/l, a base de al menos un monómero polimerizable M y al menos un tensioactivo T, en agua;
- (c) se prepara una miniemulsión de monómeros con contenido en pigmentos, reuniendo la dispersión acuosa de pigmentos procedente de (a) y la miniemulsión de monómeros procedente de (b) y homogeneizándola, así como
- 15 (d) la miniemulsión de monómeros con contenido en pigmentos procedente de (c) se polimeriza en presencia de un iniciador de la polimerización y/o mediante calor, teniendo lugar una encapsulación del pigmento con el polímero resultante en este caso.
- 20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (a), el pigmento P se amasa en agua junto con el tensioactivo T y se dispersa con ayuda de un grupo de molienda o de dispersión.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la etapa (a) el tensioactivo T se emplea en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, referida al peso total de la dispersión acuosa de pigmentos.
- 25 4.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el tensioactivo T se selecciona del grupo de los fosfatos, carboxilatos, etoxilatos polímeros, aminas grasas, etoxilatos de aminas grasas, etoxilatos de alcoholes grasos, sales de ácidos grasos, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, sales de alquilamonio y etoxilatos de azúcares.
- 30 5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa (a), el pigmento P se emplea en una cantidad de 0,1 a 50% en peso referido al peso total de la dispersión acuosa de pigmentos.
- 6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la etapa (b) se incorpora con agitación al menos un monómero M polimerizable en una disolución acuosa de un tensioactivo T, se añade un compuesto orgánico hidrófobo que presenta una solubilidad en agua a 20°C de a lo sumo  $5 \times 10^{-5}$  g/l y se homogeneiza para formar una miniemulsión de monómeros.
- 35 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el monómero M polimerizable es un compuesto polimerizable de los radicales del grupo del ácido acrílico, éster acrílico, acrilonitrilo, acrilamidas, ácido metacrílico, éster metacrílico, alcoholes vinílicos, vinil-éteres, vinilaminas, acetatos de vinilo, ésteres vinílicos, estirenos, ésteres del ácido maleico, anhídrido maleico y ácido maleico.
- 40 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el pigmento se encapsula mediante una envolvente de polímero, seleccionada del grupo de los ácidos polihidroxicarboxílicos, poliaminoácidos, poliamidas, poliésteres, poliimididas, policarbonatos, aminoplastos, fenoplastos, polisulfuros, poliepóxidos y resinas de urea.
- 45 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el pigmento se encapsula mediante una envolvente de polímero seleccionada del grupo de los poliuretanos, poliureas y poliepóxidos.
- 50 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en la etapa (b) el monómero M polimerizable se añade en una cantidad de 0,1 a 80% en peso, referida al peso total de la emulsión.
- 55 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en la etapa (b) el tensioactivo T se añade en una cantidad de 0,1 a 50% en peso, referido al peso total de los monómeros M.
- 60 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en la etapa (b) el compuesto orgánico hidrófobo se añade en una cantidad de 1 a 50% en peso, referida al peso total de los monómeros M.
- 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque en la etapa (c) la

dispersión acuosa de pigmentos procedente de (a) y la miniemulsión de monómeros procedente de (b) se añaden conjuntamente en una relación ponderal de 5 a 95 hasta 95 a 5, referido al peso de los monómeros M y al peso del pigmento P.

5 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la homogeneización tiene lugar mediante la acción de ultrasonidos.

10 15.- Partículas de pigmentos encapsuladas mediante una envoltura de polímeros, en donde el pigmento es un pigmento orgánico P del grupo de los pigmentos azo, isoindolinona, isoindolina, antantrona, tioindigo, tiazinindigo, triarilcarbonio, quinoftalona, antraquinona, dioxazina, ftalocianina, quinacridona, quinacridonquinona, indantrona, perileno, perinona, pirantrona, dicetopirrolopirrol, isoviolantrona y azometina;

las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros tienen un tamaño medio de partículas di (media de intensidad) entre 50 y 600 nm;

15 el contenido en pigmentos de las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros es de 50 hasta 95% en peso; y

el contenido en partículas de homopolímeros es menor que 5% en peso, referido al peso total de las partículas de pigmentos encapsuladas.

20 16.- Partículas de pigmentos encapsuladas según la reivindicación 15, caracterizadas porque la desviación de las partículas individuales entre sí en relación con su tamaño de partículas es menor que 20% y la desviación en relación con su contenido en pigmentos es menor que 5%.

25 17.- Partículas de pigmentos encapsuladas mediante una envoltura de polímeros, obtenibles según procedimiento conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el pigmento es un pigmento orgánico P del grupo de los pigmentos azo, isoindolinona, isoindolina, antantrona, tioindigo, tiazinindigo, triarilcarbonio, quinoftalona, antraquinona, dioxazina, ftalocianina, quinacridona, quinacridonquinona, indantrona, perileno, perinona, pirantrona, dicetopirrolopirrol, isoviolantrona y azometina;

las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros tienen un tamaño medio de partículas di (media de intensidad) entre 30 y 600 nm;

30 el contenido en pigmentos de las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros es de 5 hasta 95% en peso; y el contenido en partículas de homopolímeros es menor que 5% en peso, referido al peso total de las partículas de pigmentos encapsuladas.

35 18.- Partículas de pigmentos encapsuladas según la reivindicación 15, 16 ó 17, caracterizadas porque las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros tienen un tamaño medio de partículas di (media de intensidad) entre 70 y 300 nm; y el contenido en pigmentos de las partículas de pigmentos encapsuladas con polímeros es de 75 a 85% en peso.

40 19.- Uso de las partículas de pigmentos encapsuladas según la reivindicación 15, 16, 17 ó 18, para la pigmentación de materiales sintéticos, resinas, barnices, pinturas, tintas de imprenta, tóners electrofotográficos y reveladores, polvos y barnices en polvo, tintas, materiales electrónicos, tintas para chorro de tinta y filtros de color.