

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 310**

51 Int. Cl.:
C09B 67/20 (2006.01)
G02F 1/167 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08870247 .7**
96 Fecha de presentación: **02.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2229420**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2010**

54 Título: **Utilización de formulaciones pigmentarias hidrófobas, basadas en disolventes, en presentadores visuales electrónicos**

30 Prioridad:
10.01.2008 DE 102008003829

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.04.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
**LÜCKE, Lars;
REICHWAGEN, Jens;
HUSBANDS, Mike y
PANESAR, Sarup**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 379 310 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

Utilización de formulaciones pigmentarias hidrófobas, basadas en disolventes, en presentadores visuales electrónicos

5 Es objeto del presente invento la utilización de unas formulaciones o respectivamente dispersiones pigmentarias hidrófobas, basadas en disolventes, para realizar la tinción de presentadores visuales electrónicos, en particular como agentes colorantes para la producción de una imagen óptica coloreada, para la generación de color tanto la aditiva como también la substractiva, en particular de una imagen óptica transmisiva (p.ej. las tecnologías de presentadores visuales que funcionan según el principio del filtro cromático) o de una imagen óptica reflectiva (p.ej. un presentador visual electroforético o que funciona según el principio de la humectación eléctrica (en inglés "electrowetting")).

10 El principio de la humectación eléctrica se describe, entre otros, en el documento de solicitud de patente internacional WO 2005 098524 A1. Éste contiene dos estados conmutables, que dependen de la humectabilidad de un material sólido polimérico, que tiene una superficie hidrófoba, con un líquido hidrófobo. El material sólido hidrófobo polimérico tiene de manera preferida un color blanco. El líquido hidrófobo y el material sólido están rodeados adicionalmente por un líquido hidrófilo (p.ej. agua). Una tensión eléctrica aplicada entre el líquido hidrófilo y el material sólido hidrófobo genera una diferencia de tensiones eléctricas y condiciona de este modo una modificación de la tensión superficial del líquido hidrófobo, ella se desvía del potencial eléctrico aplicado. El líquido hidrófobo, de esta manera, ya no cubre totalmente al fondo de píxel, que es preferiblemente blanco, sino sólo a una fracción de éste. Esta modificación de la tensión superficial en el caso de una tensión eléctrica aplicada de manera máxima y no aplicada es reconocible por el observador como el estado "encendido" o respectivamente "apagado" del píxel. En el estado "encendido" resulta una impresión óptica de color blanco del píxel, y en el estado "apagado" resulta una impresión óptica coloreada del píxel.

25 La tecnología de la humectación eléctrica en presentadores visuales tiene varias ventajas frente a otras tecnologías de presentadores visuales: un más pequeño consumo de energía y unos rápidos periodos de tiempo de conmutación de los estados de los píxeles, que son importantes para usos de vídeo. Además, los píxeles del presentador visual pueden representar diferentes colores, puesto que el carácter cromático de un píxel es asegurado por medio de un colorante disuelto en el líquido hidrófobo. El colorante tiene que ser insoluble en el líquido hidrófilo. Por consiguiente, se puede realizar un presentador visual transmisivo que se basa en los colores rojo, verde y azul ("RGB" de Red, Green and Blue) así como negro, o un presentador visual reflectivo que se basa en los colores cian, magenta y amarillo ("CMY" de Cyan, Magenta and Yellow) así como negro.

30 La modificación de la tensión superficial del líquido hidrófobo es proporcional a la tensión eléctrica aplicada. Así, en dependencia de la tensión eléctrica se pueden representar en el píxel diferentes escalas de grises y se puede producir una imagen de alta calidad en el presentador visual.

35 Aparte de para presentadores visuales, la humectación eléctrica se puede emplear también en filtros ópticos, lentes adaptables y usos como "lab-on-a-chip", que se puede traducir como "laboratorio integrado en un solo chip".

40 Para la tinción del uso antes mencionado en presentadores visuales se han descrito unas soluciones de colorantes hidrófobas, que se basan exclusivamente en disolventes. Los colorantes en soluciones tienen sin embargo, intrínsecamente una menor solidez frente a la luz, en comparación con unos pigmentos que se presentan en una forma cristalina en el medio de uso. Además, estas soluciones de colorantes tienen que ser desgasificadas de un modo costoso y complicado antes de la aplicación en el presentador visual, con el fin de excluir trazas de oxígeno en el líquido hidrófobo. El oxígeno puede falsear, blanquear y destruir a colorantes en el tono cromático a través de procesos oxidativos de degradación. En el caso del empleo de pigmentos en el medio hidrófobo, se suprime el gasto de la desgasificación para la consecución de una más alta solidez frente a la luz.

45 La tecnología de las presentadores visuales electroforéticos, que se describe p.ej. en el documento WO 0167170, emplea unas partículas de pigmentos de color blanco, que están cargadas eléctricamente y que son movibles a través de una tensión eléctrica aplicada, y que son por consiguiente controlables, las cuales están dispersadas en un medio hidrófobo teñido con un colorante. Si las partículas de pigmentos de color blanco son transportadas hasta la superficie del píxel con ayuda de una tensión eléctrica aplicada, entonces el píxel aparece como blanco para el observador. Si se transportan las partículas de pigmentos de color blanco con ayuda de una tensión eléctrica aplicada hasta el fondo del píxel, entonces el píxel aparece para el observador en el color en el que se ha teñido el medio hidrófobo con ayuda del colorante. También en este caso resulta, tal como se ha descrito más arriba, la desventaja intrínseca de que los colorantes no son tan sólidos frente a la luz como los pigmentos que se presentan en forma de partículas.

50 Por lo tanto, fue una misión del presente invento poner a disposición una formulación pigmentaria adecuada para el uso en los sistemas de presentadores visuales electrónicos precedentemente mencionados.

55 Con el fin de garantizar la conmutabilidad de los estados ópticos "encendido" y "apagado" del píxel de un presentador visual, la formulación pigmentaria debería tener una alta estabilidad frente a la sedimentación en el

medio hidrófobo y una viscosidad que permitiese procesos de conmutación. La estabilidad frente a la sedimentación y la viscosidad deberían ser amplísimamente independientes de la tensión eléctrica aplicada.

5 Para la consecución de unas altas fuerzas cromáticas, de unos tonos cromáticos exactamente definidos y de una alta estabilidad frente a la sedimentación en el caso de una baja viscosidad, las partículas de pigmentos en la dispersión deben de estar muy bien estabilizadas por medio de agentes dispersivos y aditivos. Ni en el caso del proceso de dispersamiento ni tampoco en el caso del almacenamiento durante un prolongado período de tiempo y en el caso de la aplicación posterior deberían aparecer fenómenos de floculación, reaglomeraciones o sedimentaciones. Tales fenómenos conducirían, de lo contrario, a unas modificaciones en la viscosidad de la formulación y posiblemente a unas modificaciones en el tono cromático y a pérdidas de fuerza cromática, de capacidad de cubrimiento, de brillo, de homogeneidad, de brillantez, así como a unos tonos cromáticos mal reproducibles. Por lo demás, tales fenómenos, específicamente en el caso del uso en presentadores visuales transmisivos y reflectivos, dan lugar al fallo de los estados conmutables, en particular la conexión y la desconexión de impresiones visuales coloreadas (color apagado/encendido), que hacen posible la representación en colores de los píxeles de un presentador visual.

10 Las formulaciones pigmentarias deberían ser compatibles en lo posible con un amplio número de medios hidrófobos de uso, por lo que los agentes dispersivos y los aditivos tienen que ser compatibles con tales sistemas.

De modo sorprendente, se encontró que las formulaciones pigmentarias descritas en lo sucesivo tienen una alta estabilidad frente a la sedimentación, unas sobresalientes capacidades para fluir y una suficiente estabilidad en el campo eléctrico en el caso de su uso en un presentador visual, y por lo tanto ellas resuelven el problema planteado por la misión precedentemente mencionada.

20 Es objeto del presente invento la utilización de una formulación pigmentaria, que contiene

- (A) por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,
- (B) por lo menos un agente dispersivo polimérico, soluble en disolventes o dispersable en disolventes,
- (C) por lo menos una resina aldehídica o una resina cetónica,
- 25 (D) eventualmente otras sustancias aditivas usuales para la producción de formulaciones pigmentarias que contienen disolventes, y
- (E) por lo menos un disolvente hidrófobo

como agente colorante para la generación de una imagen óptica coloreada en un presentador visual electrónico.

30 Las formulaciones pigmentarias empleadas conforme al invento se adecuan para la generación de color tanto la aditiva como también la substractiva en un presentador visual. Ejemplos de una generación de color aditiva son las tecnologías de presentadores visuales transmisivos, p.ej. los que trabajan según el principio del filtro cromático.

Ejemplos de una generación de color substractiva son las tecnologías de presentadores visuales reflectivos, p.ej. los que trabajan según el principio electroforético o según el principio de la humectación eléctrica.

Unas formulaciones pigmentarias preferidas en el sentido del uso conforme al invento contienen

- 35 (A) de 0,1 a 80 % en peso, de manera preferida de 1 a 40 % en peso, de por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,
- (B) de 0,1 a 30 % en peso, de manera preferida de 1 a 20 % en peso, de por lo menos un agente dispersivo polimérico, soluble en disolventes o dispersable en disolventes,
- 40 (C) de 0,1 a 80 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 50 % en peso, de por lo menos una resina aldehídica o una resina cetónica,
- (D) de 0 a 50 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 20 % en peso, de otras sustancias aditivas usuales para la producción de formulaciones pigmentarias que contienen disolventes, y
- (E) de 5 a 99 % en peso, de manera preferida de 40 a 95 % en peso, de un disolvente hidrófobo,

en cada caso referido al peso total de la formulación pigmentaria.

45 El componente (A) es un pigmento orgánico o inorgánico finamente dividido, o una mezcla de diferentes pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El componente (A) puede ser también un colorante, que es insoluble en los disolventes para el uso conforme al invento, y que tiene en éstos el carácter de un pigmento.

Como pigmentos orgánicos entran en consideración pigmentos monoazoicos, disazoicos, azoicos enlacados, de β -naftol, de naftol AS, de bencimidazolona, de condensación disazoicos, pigmentos de compuestos complejos azoicos

con metales, y pigmentos policíclicos tales como, p.ej., pigmentos de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioíndigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrolpirrol, o negros de carbono.

5 Como una selección ilustrativa de pigmentos orgánicos especialmente preferidos, se han de citar en este caso pigmentos de negro de carbono, tales como p.ej. negros de carbono de gas o de horno; pigmentos monoazoicos y disazoicos, en particular los pigmentos del Colour Index, Pigment Yellow (amarillo) 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 174, 10 Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 191, Pigment Yellow 213, Pigment Yellow 214, Pigment Red (rojo) 38, Pigment Red 144, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 262, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 274, Pigment Orange (anaranjado) 13, Pigment Orange 34 ó Pigment Brown (pardo) 41; pigmentos de naftol y naftol AS, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 53:1, Pigment Red 112, Pigment Red 146, 15 Pigment Red 147, Pigment Red 170, Pigment Red 184, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 210, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 256, Pigment Orange 5, Pigment Orange 38 ó Pigment Brown 1; pigmentos azoicos enlacados y de compuestos complejos azoicos con metales, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 57:1, Pigment Red 257, Pigment Orange 68 ó Pigment Orange 70; pigmentos de bencimidazolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 175; Pigment Yellow 180, 20 Pigment Yellow 181, Pigment Yellow 194, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 185, Pigment Red 208, Pigment Violet (violeta) 32, Pigment Orange 36, Pigment Orange 62, Pigment Orange 72 ó Pigment Brown 25; pigmentos de isoindolinona e isoindolina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 139 ó Pigment Yellow 173; pigmentos de ftalocianina, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Blue (azul) 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 16, Pigment Green (verde) 7 ó Pigment Green 36; pigmentos de antantrona, antraquinona, quinacridona, dioxazina, indantrona, perileno, perinona y tioíndigo, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Yellow 196, Pigment Red 122, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Red 263, Pigment Blue 60, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23, ó Pigment Orange 43; pigmentos de triarilcarbonio, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 169, Pigment Blue 56 ó Pigment Blue 61; pigmentos de dicetopirrolpirrol, en particular los pigmentos del Colour Index Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 264, Pigment Red 270, Pigment Red 272, Pigment Orange 71, Pigment Orange 73, Pigment Orange 81.

35 Unos pigmentos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, dióxidos de titanio, sulfuros de zinc, óxidos de zinc, óxidos de hierro, óxidos de hierro y manganeso, óxidos de cromo, azul ultramarino, óxidos de níquel o cromo, antimonio y titanio, óxidos de cobalto, óxidos mixtos de cobalto y de aluminio, pigmentos de fases mixtas de rutilo, sulfuros de los elementos de las tierras raras, vanadatos de bismuto así como pigmentos en forma de mezclas.

El pigmento orgánico puede ser combinado con un negro de carbono y/o dióxido de titanio.

40 Unos colorantes adecuados en el sentido del presente invento pueden pertenecer al conjunto que se compone de colorantes poliméricos, colorantes de carácter ácido, colorantes reactivos, colorantes de carácter básico, colorantes de disolventes, mordientes, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes fluorescentes, colorantes sulfurados, colorantes de tina y compuestos complejos con metales. Además, se adecuan unos colorantes enlacados tales como unos barnices de Ca, Mg y Al de colorantes que contienen grupos de ácidos sulfónicos y/o de ácidos carboxílicos.

45 En el caso del componente (B) se trata de agentes dispersivos poliméricos solubles en disolventes o dispersables en disolventes, que poseen una masa molar de 500 a 500.000 g/mol, de manera preferida de 1.000 a 500.000 g/mol. Estos agentes dispersivos abarcan de manera preferida compuestos no iónicos, tales como poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno), poli(oximetilenos), poli(óxidos de trimetileno), poliamidas, de manera preferida la Solsperse® 11200 de la entidad Lubrizol Inc., poli(aril-amidas) y sus copolímeros;

50 poli(etileniminas), poli(vinil-metil-éteres), poli(metacrilatos), poli(metacrilamidas), poli-(N,N-dimetil-acrilamidas), poli-(N-isopropil-acrilamidas), poli-(N-acril-glicinamidas), poli-(N-metacril-glicinamidas), poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), poli(vinil-pirrolidonas), poli(vinil-oxazolidonas), poli(vinil-metil-oxazolidonas) y sus copolímeros; productos de reacción de óxidos de alquilenos con alcoholes grasos, aminas grasas, ácidos grasos, fenoles, alquil-fenoles, aril-alquil-fenoles, tales como condensados de estireno y fenol, que se obtienen mediante una reacción por adición de estirenos, eventualmente sustituidos, a fenoles eventualmente sustituidos, y mediante reacción con óxido de etileno y/u óxido de propileno, asimismo sus derivados modificados iónicamente, por ejemplo como ésteres de ácidos sulfónicos, de ácido sulfúrico y de ácidos fosfóricos, así como amidas de ácidos carboxílicos y resinas naturales.

De manera más aún preferida se emplea el agente dispersivo del tipo Solsperse® 16000 de la entidad Lubrizol Inc.

Como componente (C) sirven de manera preferida unas resinas de urea y aldehídos o de aldehídos y cetonas, que abarcan de manera preferida unos aldehídos de C₁-C₄, de manera especialmente preferida formaldehído, o dialdehídos alifáticos, de manera preferida glioxal. Las resinas en el sentido del presente invento son obtenibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial Laropal® (de BASF AG), de manera preferida los policondensados de ciclohexanona del tipo Laropal K80, o Synthetic resin TC® (de Evonik Industries). Estas resinas se componen de un producto de condensación de bajo peso molecular de urea con un aldehído alifático, o de un aldehído alifático con una cetona. El punto de reblandecimiento de estas resinas se sitúa entre 70 y 110 °C.

Como componente (D) se utilizan por ejemplo compuestos catiónicos, aniónicos, anfóteros o no ionógenos, de manera preferida unos compuestos no ionógenos que favorecen la humectación de los pigmentos (agentes humectantes), y que se diferencian de los de los componentes (B) y (C). También pasan a emplearse agentes espesantes, agentes conservantes, agentes estabilizadores de la viscosidad, agentes auxiliares de molienda, materiales de carga y agentes de retención.

Otras sustancias aditivas usuales pueden ser agentes contra la sedimentación, agentes fotoprotectores, antioxidantes, biocidas, agentes desgasificadores/antiespumantes, agentes reductores de la espuma, agentes antiaglomerantes, así como los aditivos que influyen positivamente sobre la viscosidad y la reología.

Como agentes para la regulación de la viscosidad entran en cuestión p.ej. un poli(alcohol vinílico) y derivados de celulosas. Asimismo entran en consideración ciertas/os resinas así como polímeros naturales o artificiales (sintéticos) solubles en disolventes como agentes formadores de películas o respectivamente como agentes aglutinantes para el aumento de la resistencia adhesiva y de la resistencia a la abrasión. Como agentes reguladores del valor del pH pasan a emplearse bases y ácidos orgánicas/os o inorgánicas/os. Unas bases orgánicas preferidas son ciertas aminas, tales como p.ej. aminas grasas, etanol-amina, dietanol-amina, trietanol-amina, N,N-dimetil-etanol-amina, diisopropil-amina, trietil-amina, diisopropil-etil-amina, aminometil-propanol o dimetilaminometil-propanol. Unas bases inorgánicas preferidas son los hidróxidos de sodio, potasio o litio, o amoniaco. Otras sustancias aditivas usuales pueden ser también grasas y aceites de procedencia vegetal y animal, por ejemplo, sebo de bovino, grasa de pepita de palma, grasa de coco, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de soja, aceite de cacahuete y aceite de ballena, aceite de semilla de algodón, aceite de maíz, aceite de adormidera, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de nabo, aceite de cártamo, aceite de haba de soja, aceite de girasol, aceite de arenque y aceite de sardina. También los ácidos grasos saturados e insaturados de orden superior son también aditivos corrientes, p.ej. ácido palmítico, ácido caprílico (¿ciprílico?), ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido palmitoleico, ácido gadoleico, ácido erúxico y ácido ricinoleico, así como sales de éstos.

Para la producción de las formulaciones pigmentarias conformes al invento se utiliza un disolvente hidrófobo, componente (E). Los disolventes hidrófobos en el sentido del presente invento se distinguen por un índice de Reichardt E_T(30), que es mayor que 27 kcal/mol y menor que 50 kcal/mol. El índice de Reichardt es definido en los siguientes documentos: C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects: An Introduction (Disolventes y efectos de disolventes: Una introducción), Organic Process Research & Development **2007**, **11**, 105 - 113 y C. Reichardt, Chem. Rev. **1994**, **94**, 2319 - 2358.

Los disolventes hidrófobos con un índice de Reichardt mayor que 27 kcal/mol y menor que 50 kcal/mol abarcan alcanos de C₄-C₃₀ lineales y/o ramificados o cíclicos, de manera preferida pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, metil-ciclohexano, de manera especialmente preferida decano y undecano o una mezcla de éstos en una relación arbitraria;

halógeno-alcanos de C₁-C₃₀ lineales y/o ramificados y/o cíclicos, de manera preferida diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, dicloroetano, tricloroetano, tetracloroetano, cloro-ciclohexano y sus isómeros de posición; compuestos aromáticos de C₆-C₂₂, de manera preferida benceno, tolueno, xileno, mesitileno, o una mezcla de éstos en una relación arbitraria; o compuestos aromáticos de C₆-C₂₂ hidrogenados, de manera preferida tetralina, cis- y trans-decalina o una mezcla de éstas en una relación arbitraria, de manera especialmente preferida cis- y trans-decalina;

compuestos aromáticos halogenados de C₆-C₂₂, de manera preferida cloro- y fluoro-benceno, dicloro o difluoro-benceno, tricloro o trifluoro-benceno, cloro- o fluoro-naftaleno y sus isómeros de posición;

alcoholes de C₄-C₂₂ lineales y/o ramificados y/o cíclicos, de manera preferida butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, undecanol, dodecanol, alcohol bencílico, fenil-etanol, ciclopentanol, ciclohexanol, cicloheptanol o ciclooctanol y sus isómeros de posición;

éteres lineales y/o ramificados y/o cíclicos, de manera preferida dietil-éter, dipropil-éter, terc.-butil-metil-éter, terc.-amil-metil-éter, terc.-amil-etil-éter, dimetoxietano, dietoxietano, diglima, triglima, furano, tetrahidrofurano, tetrahidro-metil-furano, dioxolano, tetrahidrotiofeno, tetrahidropirano, dioxano, metoxibenceno, metiltiobenceno y etoxibenceno y sus isómeros de posición;

etonas lineales y/o ramificadas y/o cíclicas, de manera preferida acetona, tricloroacetona, butanona, pentanona, hexanona, heptanona, octanona, nonanona, ciclopentanona, ciclohexanona, acetofenona, acetilacetona y sus isómeros de posición;

5 nitroalcanos lineales y/o ramificados y/o cíclicos, de manera preferida nitrometano, nitroetano, nitrociclohexano y sus isómeros de posición;

compuestos nitroaromáticos de C₆-C₂₂, de manera preferida nitrobenceno;

aminas lineales y/o ramificadas y/o cíclicas, de manera preferida terc.-butil-amina, diaminoetano, dietilamina, trietilamina, tributilamina, pirrolidina, piperidina, morfolina, N-metil-anilina y N,N-dimetil-anilina y sus isómeros de posición;

10 o una mezcla de los disolventes arriba mencionados en una relación arbitraria.

Como disolventes hidrófobos se prefieren especialmente decano, decalina, tetralina o una mezcla de éstos/as, o los que contienen a los mencionados como componente principal.

15 Las formulaciones pigmentarias utilizadas conforme al invento se pueden producir dispersando el componente (A) en forma de un polvo, un granulado o una torta de prensa acuosa, de manera preferida una torta de prensa secada previamente, en presencia del disolvente hidrófobo (E) así como del componente (B), a continuación añadiendo y mezclando eventualmente más cantidad del disolvente hidrófobo (E), así como (C) y eventualmente (D), y ajustando la dispersión pigmentaria obtenida a la concentración deseada con el disolvente hidrófobo (E). De manera preferida, los componentes (B), (C) y eventualmente (D) se añaden, mezclan y homogeneizan en primer lugar, luego el componente (A) se introduce con agitación en la mezcla dispuesta previamente, siendo el pigmento empastado y dispersado previamente. Según sea la dureza de los granos del pigmento empleado, a continuación se dispersa finamente o se distribuye finamente con ayuda de un equipo de molienda o dispersamiento eventualmente mediando refrigeración. Para esto se pueden utilizar dispositivos agitadores, aparatos disolvedores (agitadores con ruedas dentadas), molinos de estator y rotor, molinos de bolas, molinos de bolas con mecanismo agitador, tales como molinos de arena y de perlas, mezcladores rápidos, equipos de amasadura, molinos de cilindros o molinos de perlas de alto rendimiento. El dispersamiento fino o respectivamente la molienda de los pigmentos se efectúa hasta que se alcance el deseado tamaño de partículas y se puede efectuar a unas temperaturas situadas en el intervalo de 0 a 20 25 100 °C, convenientemente a una temperatura comprendida entre 10 y 70 °C, de manera preferida a 20 hasta 60 °C. A continuación del dispersamiento fino, la formulación pigmentaria se puede diluir adicionalmente con un disolvente hidrófobo (E).

30 Las formulaciones pigmentarias hidrófobas utilizadas conforme al invento disponen de altas fuerzas cromáticas y de unos tonos cromáticos definidos a una baja viscosidad, lo que presupone una buena estabilización de las partículas del pigmento en la dispersión. En el caso del proceso de dispersamiento y también en el caso del almacenamiento no aparecen fenómenos de floculación, reaglomeraciones o sedimentaciones o sólo aparecen de un modo muy insignificante. Una alta estabilidad en almacenamiento se establece, por ejemplo, a partir de la observación de que no se haya producido ninguna sedimentación en el transcurso de un período de tiempo de tres semanas a la 35 temperatura ambiente.

También son objeto del invento unas formulaciones pigmentarias que contienen

- (A) de 0,1 a 80 % en peso, de manera preferida de 1 a 40 % en peso, de por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,
- 40 (B) de 0,1 a 30 % en peso, de manera preferida de 1 a 20 % en peso, de por lo menos un agente dispersivo polimérico, soluble en disolventes o dispersable en disolventes,
- (C) de 0,1 a 80 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 50 % en peso, de por lo menos una resina aldehídica o una resina cetónica, en particular de un producto de condensación de urea con un aldehído alifático, o de un producto de condensación de un aldehído alifático con una cetona;
- 45 (D) de 0 a 50 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 20 % en peso, de otras sustancias aditivas usuales para la producción de formulaciones pigmentarias que contienen disolventes, y
- (E) de 5 a 99 % en peso, de manera preferida de 40 a 95 % en peso, de decano, tetralina, decalina o de una mezcla de éstos,

en cada caso referido al peso total de la formulación pigmentaria.

50 Las formulaciones pigmentarias conformes al invento, junto a los usos antes descritos, son también adecuadas para la tinción de tóneres, que constituyen el fundamento de la tecnología electroforética que se describe en el documento de patente europea EP 1855154. En este caso, los tóneres móviles electroforéticamente no son movidos por un medio líquido, sino por un medio gaseoso con ayuda de una tensión eléctrica aplicada.

- Las formulaciones pigmentarias conformes al invento, junto a los usos antes descritos, son adecuadas también como agentes colorantes para filtros cromáticos, para la generación de color tanto la aditiva como también la substractiva, tal como, por ejemplo, en sistemas electro-ópticos, tales como pantallas de televisión, LCD (en inglés "liquid crystal displays" = presentadores visuales de cristales líquidos), en dispositivos acoplados a cargas (en inglés "charge coupled devices"), en presentadores visuales de plasma o en presentadores visuales electroluminiscentes, que pueden ser, por su parte, presentadores visuales ferroeléctricos activos (en inglés "twisted nematic" = nemáticos torsionados) o pasivos (en inglés "supertwisted nematic" = nemáticos super torsionados) o diodos que emiten luz, así como para la tecnología BiNem[®], que se distingue por unos estados nemáticos, cristalinos líquidos torsionables y biestables, es decir que son estables sin ninguna aportación externa de energía.
- Las formulaciones pigmentarias conformes al invento se pueden emplear también como agentes colorantes para tintas destinadas a la impresión por chorros de tinta, que se basan en disolventes. Como disolventes entran en consideración, por ejemplo, ésteres, cetonas, acetatos, alcoholes, amidas y éteres. Se prefieren N-metil-pirrolidona, ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de i-butilo, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, acetato de n-butilo, acetato de propilo, acetato de (1-metoxi-2-propilo), éster 2-hidroxibutílico de ácido propanoico, acetato de 2-butoxi-etanol, 2-butoxi-etanol (¿etanol?, 1-metoxi-2-propanol y 2-metil-2,4-pentanodiol.

Ejemplos

Producción de una formulación pigmentaria.

- El pigmento se empastó o bien como un polvo, granulado o como una torta de prensa, en común con los agentes dispersivos y con las otras adiciones en el correspondiente disolvente, y luego se homogeneizó y dispersó previamente con un aparato disolvedor (p.ej. de la entidad VMA-Getzmann GmbH, tipo AE3-M1) o con otro equipo adecuado. El subsiguiente dispersamiento fino se efectuó con ayuda de un molino de perlas (p.ej. de la entidad Eiger, tipo Mini Motormill 250 Mk II M250/100 VSE-EXD) o sino con otro equipo dispersador adecuado, efectuándose la molienda con perlas de silicuarcita o con perlas de óxidos mixtos de zirconio, que tienen el tamaño $d = 1 \text{ mm}$, mediando refrigeración hasta llegar a la fuerza cromática y a las características colorísticas deseadas. A continuación, la dispersión se ajustó con el correspondiente disolvente (E) o, cuando era necesario, con una solución de los componentes (B), (C) y eventualmente (D) en el disolvente (E) a la deseada concentración del pigmento, se separaron los cuerpos de molienda y se aisló la formulación pigmentaria.

- Las formulaciones pigmentarias descritas en los siguientes Ejemplos se produjeron según el procedimiento previamente descrito, utilizándose los siguientes componentes en las proporciones indicadas, de tal manera que resulten 100 partes de la respectiva formulación pigmentaria. Las partes significan partes en peso.

Ejemplo 1

- | | |
|-------------|---|
| 33 partes | de C.I. Pigment Violett 19 (componente A), |
| 13 partes | de Solsperse [®] 11200 (componente B), |
| 19 partes | de Laropal [®] K80 (de BASF AG, componente C), |
| 35 el resto | de decalina (componente E) |

La formulación pigmentaria tiene una alta fuerza cromática y es estable frente a la floculación. La formulación pigmentaria posee unas muy buenas propiedades reológicas, se manifiesta como bien capaz de fluir y estable en almacenamiento. La viscosidad después de la producción es de 414 mPa·s.

Ejemplos de dilución 1a-d

- La formulación pigmentaria producida en el Ejemplo 1 se mezcló con tanta cantidad de una solución al 50 % de Laropal[®] K80 en decalina, hasta que el contenido de pigmento fuese de 5 partes (Ejemplo 1a), 10 partes (Ejemplo 1b), 15 partes (Ejemplo 1c) o 20 partes (Ejemplo 1d) de la formulación pigmentaria del Ejemplo 1. Las viscosidades de los Ejemplos 1a-d se recopilan en la Tabla 1. Las formulaciones pigmentarias poseen unas muy buenas propiedades reológicas y se manifiestan como bien capaces de fluir y estables en almacenamiento.

Ejemplos de dilución 1e-h

La formulación pigmentaria producida en el Ejemplo 1 se mezcló con tanta cantidad de decalina, hasta que el contenido de pigmento fuese de 5 partes (Ejemplo 1e), 10 partes (Ejemplo 1f), 15 partes (Ejemplo 1g) o 20 partes (Ejemplo 1h) de la formulación pigmentaria del Ejemplo 1. Las viscosidades de los Ejemplos 1e-h se recopilan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1i

- | | |
|-----------|--|
| 20 partes | de C.I. Pigment Violett 19 (componente A), |
|-----------|--|

15 partes de Laropal® K80 (de BASF AG, componente C),
 el resto de decalina (componente E)

5 La formulación pigmentaria tiene una alta fuerza cromática, pero no es estable frente a la floculación. La formulación pigmentaria no posee buenas propiedades reológicas de ningún tipo, puesto que se efectuaba una sedimentación y por consiguiente tampoco es estable en almacenamiento.

Ejemplo 2

33 partes de C.I. Pigment Violet 19 (componente A),
 13 partes de Solsperse® 16000 (de Lubrizol, componente B),
 6 partes de Laropal® K80 (de BASF AG, componente C),
 10 el resto de decalina (componente E)

La formulación pigmentaria tiene una alta fuerza cromática y es estable frente a la floculación. La formulación pigmentaria posee unas muy buenas propiedades reológicas, se manifiesta como desde medianamente hasta bien capaz de fluir y estable en almacenamiento. La viscosidad después de su producción es de 512 mPa·s.

Ejemplo 3

15 33 partes de C.I. Pigment Violet 19 (componente A),
 13 partes del agente dispersivo de acuerdo con el documento WO 0234840, Ejemplo 1 (componente B),
 19 partes de Laropal® K80 (de BASF AG, componente C),
 el resto de decalina (componente E)

20 La formulación pigmentaria tiene una alta fuerza cromática y es estable frente a la floculación. La formulación pigmentaria posee unas muy buenas propiedades reológicas, se manifiesta como bien capaz de fluir y estable en almacenamiento. La viscosidad después de su producción es de 426 mPa·s.

Ejemplo 4

22 partes de C.I. Pigment Black 7 (componente A),
 13 partes de Solsperse® 16000 (de Lubrizol, componente B),
 25 40 partes de Laropal® K80 (de BASF AG, componente C),
 el resto de decalina (componente E)

La formulación pigmentaria tiene una alta fuerza cromática y es estable frente a la floculación. La formulación pigmentaria posee unas muy buenas propiedades reológicas, se manifiesta como bien capaz de fluir y estable en almacenamiento. La viscosidad después de su producción es de 124 mPa·s.

30 **Ejemplos de dilución 4a-c**

35 La formulación pigmentaria producida en el Ejemplo 4 se mezcló con tanta cantidad de una solución al 50 % de Laropal® K80 en decalina, hasta que el contenido de pigmento fuese de 5 partes (Ejemplo 4a), 10 partes (Ejemplo 4b) y 15 partes (Ejemplo 4c) de la formulación pigmentaria del Ejemplo 4. Las viscosidades de los Ejemplos 4a-c se recopilan en la Tabla 1. Las formulaciones pigmentarias poseen unas muy buenas propiedades reológicas y se manifiestan como bien capaces de fluir y estables en almacenamiento.

Ejemplos de dilución 4d-f

La formulación pigmentaria producida en el Ejemplo 4 se mezcló con tanta cantidad de decalina, hasta que el contenido de pigmento fuese de 5 partes (Ejemplo 4d), 10 partes (Ejemplo 4e) y 15 partes (Ejemplo 4f) de la formulación pigmentaria del Ejemplo 4. Las viscosidades de los Ejemplos 4d-f se recopilan en la Tabla 1.

40 **Ejemplo 5a**

22 partes de C.I. Pigment Black 7 (componente A),
 13 partes de Solsperse® 16000 (de Lubrizol, componente B),
 40 partes de Synthetic Resin TC® (de Evonik Industries, componente C),

el resto de decalina (componente E)

La formulación pigmentaria tiene una alta fuerza cromática y es estable frente a la floculación. La formulación pigmentaria posee unas muy buenas propiedades reológicas, se manifiesta como bien capaz de fluir y estable en almacenamiento. La viscosidad después de su producción es de 55 mPa·s.

5 **Ejemplo 5b**

22 partes de C.I. Pigment Black 7 (componente A),

13 partes de Solsperse® 16000 (de Lubrizol, componente B),

40 partes de Synthetic Resin TC® (de Evonik Industries, componente C),

el resto de decano (componente E)

10 La formulación pigmentaria tiene una alta fuerza cromática y es estable frente a la floculación. La formulación pigmentaria posee unas muy buenas propiedades reológicas, se manifiesta como bien capaz de fluir y estable en almacenamiento. La viscosidad después de su producción es de 19 mPa·s.

Viscosidad de las formulaciones pigmentarias:

15 La viscosidad se determinó con un viscosímetro de cono y placa (Roto Visco 1) de la entidad Haake a 20°C (cono de titanio: Ø 60 mm, 1°), investigándose la dependencia de la viscosidad con respecto del gradiente de cizalladura en un intervalo comprendido entre 0 y 200 s⁻¹. Las viscosidades se midieron en el caso de un gradiente de cizalladura de 60 s⁻¹.

20 Para realizar la evaluación de la estabilidad en almacenamiento de las dispersiones se midió la viscosidad directamente después de la producción de la formulación, así como después de tres semanas de almacenamiento a la temperatura ambiente (TA) y después de un almacenamiento en una cámara climatizada con < 0 °C.

Las formulaciones pigmentarias conformes al invento se investigaron cualitativamente en cuanto a la homogeneidad bajo un microscopio. Se presenta un buen dispersamiento cuando la dispersión es homogénea bajo el microscopio, sin aglomerados ni separaciones de fases reconocibles, y cuando el ensayo en un filtro muestra un breve período de tiempo de filtración sin ningún bloqueo del filtro.

25 Ensayo en un filtro:

30 200 ml de la formulación pigmentaria se filtraron a la temperatura ambiente a través de un filtro de fibras de vidrio de Sartorius (glass microfibre GMF 4, n° de serie FT-3-1104-047) y bajo una presión reducida. Para todas las formulaciones pigmentarias mencionadas en los Ejemplos 1-5 se determinó el período de tiempo de filtración en segundos. Cuando el filtro se bloquea durante la filtración, es decir que ya no se captura nada de material filtrado, entonces es que no se ha alcanzado el objetivo de calidad.

Los resultados de las mediciones de la viscosidad después de la producción y después de tres semanas de almacenamiento a la temperatura ambiente, del período de tiempo de filtración, de la evaluación visual de la formulación pigmentaria y de la sedimentación de los Ejemplos 1 hasta 5, se encuentran en la Tabla 1.

35 Las formulaciones pigmentarias, después de un barnizado de muestra (en inglés drawdown) sobre un papel especial del tipo Renolit ML se evaluaron visualmente según los siguientes criterios con unos índices característicos de 1 a 4:

Índice característico 1 --- Una distribución homogénea muy fina de la formulación pigmentaria con una alta estabilidad o una muy buena impresión cromática después de haber impreso en el barnizado de muestra

40 Índice característico 2 --- Una distribución homogénea fina de la formulación pigmentaria con una buena estabilidad o una buena impresión cromática después de haber impreso en el barnizado de muestra

Índice característico 3 --- Formulación pigmentaria no homogénea con partículas visibles, una estabilidad restringida o una impresión cromática no aceptable después de haber impreso en el barnizado de muestra

45 Índice característico 4 --- Formulación pigmentaria no homogénea con partículas, que son visibles a simple vista después de un breve período de tiempo, o una impresión cromática no homogénea después de haber impreso en el barnizado de muestra, las partículas del pigmento son visibles después de haber impreso sobre el papel.

Evaluación óptica de la sedimentación con unos índices característicos de 1 a 5:

ES 2 379 310 T3

Índice característico 1 --- ninguna sedimentación o una sedimentación no perceptible

Índice característico 2 --- una sedimentación muy ligera, apenas perceptible

Índice característico 3 --- una sedimentación ligera, perceptible

Índice característico 4 --- una sedimentación significativa, bien perceptible

5 Índice característico 5 --- una sedimentación muy fuertemente perceptible

Tabla 1:

| Producida según el | Formulaciones pigmentarias | | | | |
|--------------------|---|--|--|---|--|
| | Viscosidad mPa·s [s ⁻¹] | Viscosidad mPa·s [s ⁻¹] [#] | Período de tiempo de filtración [s] | Evaluación óptica después del barnizado sobre un papel Renolit ML | Evaluación óptica de la sedimentación [#] |
| Ejemplo 1 | 414 | 451 | 15 | 1 | 1 |
| Ejemplo 1a | 236 | 244 | 18 | 1 | 1 |
| Ejemplo 1b | 154 | 149 | 13 | 1 | 2 |
| Ejemplo 1c | 117 | 98 | 11 | 1 | 2 |
| Ejemplo 1d | 113 | 121 | 8 | 1 | 1 |
| Ejemplo 1e | 0 | 5 | 6 | 2 | 1 |
| Ejemplo 1f | 1 | 4 | 8 | 2 | 1 |
| Ejemplo 1g | 1 | 7 | 4 | 2 | 2 |
| Ejemplo 1h | 12 | 14 | 9 | 2 | 2 |
| Ejemplo 1i | | | filtro bloqueado | 4 | 4 |
| Ejemplo 2 | 512 | 551 | 22 | 2 | 2 |
| Ejemplo 3 | 426 | 412 | 15 | 2 | 2 |
| Ejemplo 4 | 124 | 113 | 12 | 1 | 1 |
| Ejemplo 4a | 249 | 273 | 14 | 1 | 1 |
| Ejemplo 4b | 169 | 156 | 13 | 1 | 1 |
| Ejemplo 4c | 12 | 19 | 6 | 1 | 1 |
| Ejemplo 4d | 0 | 1 | 5 | 2 | 2 |
| Ejemplo 4e | 0 | 1 | 4 | 2 | 2 |
| Ejemplo 4f | 12 | 14 | 7 | 2 | 2 |
| Ejemplo 5a | 55 | 52 | 5 | 1 | 1 |
| Ejemplo 5b | 19 | 23 | 6 | 2 | 2 |

[#] después de un período de tiempo de tres semanas a la TA

Laropal[®] es una marca registrada de la entidad BASF AG, Solperse[®] es una marca registrada de la entidad Lubrizol[®] Corporation, y Synthetic Resin TC[®] es una marca registrada de la entidad Evonik Industries.

10 Ejemplos de uso

Las formulaciones pigmentarias producidas bajo los Ejemplos 1-6, con la excepción del Ejemplo 1i, se emplearon como agentes colorantes en un presentador visual que funciona según el principio de la humectación eléctrica, de

una manera análoga a la del documento WO 2005098524. El presentador visual muestra unos muy buenos períodos de tiempo de conmutación para la activación de los píxeles y un alto valor de contraste con una brillante impresión cromática.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una formulación pigmentaria, que contiene
- (A) por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,
 - (B) por lo menos un agente dispersivo polimérico, soluble en disolventes o dispersable en disolventes,
- 5 (C) por lo menos una resina aldehídica o una resina cetónica,
- (D) eventualmente otras sustancias aditivas usuales para la producción de formulaciones pigmentarias que contienen disolventes, y
 - (E) por lo menos un disolvente hidrófobo;
- como agente colorante para la generación de una imagen óptica coloreada en un presentador visual electrónico.
- 10 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 como agente colorante en un presentador visual que funciona según el principio de la humectación eléctrica.
3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 como agente colorante en un presentador visual que funciona electroforéticamente.
- 15 4. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada porque la formulación pigmentaria contiene
- (A) de 0,1 a 80 % en peso de por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,
 - (B) de 0,1 a 30 % en peso de por lo menos un agente dispersivo polimérico, soluble en disolventes o dispersable en disolventes,
 - (C) de 0,1 a 80 % en peso de por lo menos una resina aldehídica o una resina cetónica,
- 20 (D) de 0 a 50 % en peso de otras sustancias aditivas usuales para la producción de formulaciones pigmentarias que contienen disolventes, y
- (E) de 5 a 99 % en peso de un disolvente hidrófobo,
- en cada caso referido al peso total de la formulación pigmentaria.
- 25 5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada porque el pigmento orgánico se escoge entre el conjunto que se compone de los pigmentos monoazoicos, disazoicos, azoicos enlacados, de β -naftol, de naftol AS, de bencimidazolona, de condensación disazoicos, de compuestos complejos azoicos con metales, o de los pigmentos policíclicos tomados del conjunto que se compone de pigmentos de ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioíndigo, antantrona, antraquinona, flavantrona, indantrona, isoviolantrona, pirantrona, dioxazina, quinoftalona, isoindolinona, isoindolina y dicetopirrolpirrol, o negros de
- 30 carbono.
6. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada porque el disolvente hidrófobo (E) se distingue por un índice de Reichardt $E_T(30)$, que es mayor que 27 kcal/mol y menor que 50 kcal/mol.
7. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada porque el disolvente hidrófobo (E) es decano, decalina o tetralina o una mezcla de éstos, o los contiene como componente principal.
- 35 8. Formulación pigmentaria, que contiene
- (A) de 0,1 a 80 % en peso de por lo menos un pigmento orgánico y/o inorgánico,
 - (B) de 0,1 a 30 % en peso de por lo menos un agente dispersivo polimérico, soluble en disolventes o dispersable en disolventes,
 - (C) de 0,1 a 80 % en peso de por lo menos una resina aldehídica o una resina cetónica,
- 40 (D) de 0 a 50 % en peso de otras sustancias aditivas usuales para la producción de formulaciones pigmentarias que contienen disolventes, y
- (E) de 5 a 99 % en peso de decano, tetralina, decalina o una mezcla de éstos,
- en cada caso referido al peso total de la formulación pigmentaria.

9. Formulación pigmentaria de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque el componente (C) es un producto de condensación de urea con un aldehído alifático, o un producto de condensación de un aldehído alifático con una cetona.