(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 443 148**

(51) Int. CI.:

C09B 69/00 (2006.01)
G02F 1/167 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 10725136 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2445971**

(54) Título: **Partículas cargadas**

(30) Prioridad:

24.06.2009 EP 09163640

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2014

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

HAYOZ, PASCAL;
LAMATSCH, BERND;
FONTANA, MARGHERITA;
BURKHARDT, STEPHAN;
MICHAU, LAURENT;
LEHMANN, URS y
BUGNON, PHILIPPE

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Partículas cargadas

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden de forma específica partículas de tamaño nanométrico cargadas funcionalizadas y contraiones que comprenden un átomo de silicio que está unido directamente a un átomo de carbono, y al uso de dichas composiciones y contraiones en electroforesis, por ejemplo en pantallas electroforéticas.

La electroforesis es el movimiento de partículas dispersadas o moléculas cargadas relativo a un fluido bajo la influencia de un campo eléctrico.

Las pantallas electroforéticas por lo general comprenden una capa doble eléctrica producida en un interfaz entre un sólido (partícula cargada) y un líquido (medio de dispersión), en el que una partícula cargada migra a un electrodo que tiene una polaridad opuesta a la carga que prosee la partícula cargada usando, como fuerza motora, la fuerza ejercida por un campo eléctrico.

Es importante para las pantallas electroforéticas, especialmente para papel electrónico que, una vez que se muestren algunos contenidos, la pantalla puede ser retenida durante un periodo de tiempo prolongado incluso a pesar de que se aplique un voltaje en estado sin corriente. Esto contrasta con otros tipos de pantallas, por ejemplo, pantallas LCD o LED. Una diferencia adicional a las pantallas LCD reside en el hecho de que las pantallas electroforéticas pueden ser mucho más fáciles de visualizar a la luz del día brillante que las pantallas LCD.

La presente invención proporciona partículas cargadas dispersables que se pueden usar como tinta electrónica, tales como pantallas electroforéticas y que permiten cubrir todo el intervalo de color.

El documento WO 2007/048721 A1 (que se incorpora a la presente invención por referencia) describe partículas de tamaño nanométrico, submicrónico o micrónico para uso en pantallas electroforéticas, que portan una carga positiva o negativa y que comprende un núcleo inorgánico de SiO_2, Al_2O_3 o partículas de SiO_2 y Al_2O_3 mixtas a las que se une de forma covalente un cromóforo orgánico mediante un miembro puente a un átomo de oxígeno sobre la superficie de dicho núcleo inorgánico. Dicha carga positiva en dichas partículas se neutraliza con contraiones aniónicos preferiblemente seleccionados de flúor, cloro, metilsulfato, etilsulfato, formato o acetato. Dicha carga negativa en dichas partículas se neutraliza con contraiones catiónicos seleccionados de iones de metal alcalino o iones de amonio o de fosfonio.

Los contraiones descritos en el documento WO 2007/048721 A1 son claramente no ideales para uso en muchos disolventes apolares, como dodecano. Estos requieren disolventes polares para buena solvatación. Los disolventes polares, sin embargo, no son adecuados para pantallas electroforéticas eficientes energéticamente ya que su conductividad conduciría a una pérdida de energía eléctrica.

El problema que tiene que resolverse con la presente invención fue superar esta desventaja.

De acuerdo con la solución de este problema tal como se describe en esta invención se usan contraiones especiales, dichos contraiones comprenden restos de (poli)siloxano unidos mediante miembros puente adecuados a un grupo funcional cargado negativamente o preferiblemente positivamente.

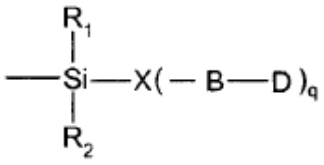
La invención se refiere a una composición que comprende una partícula cargada de volumen 5 nm^3 a 500 millones de nm^3, por ejemplo de 50 millones de nm^3, y un contraión que es separable de la partícula y no se encuentra covalentemente unido a la partícula, comprendiendo dicho contraión un átomo de silicio que está unido directamente a un átomo de carbono, especialmente a aquella composición en la forma de una dispersión homogénea.

Como se citó anteriormente la partícula cargada presenta un volumen de 5 nm^3 a 500 millones de nm^3, por ejemplo de 50 millones de nm^3, especialmente de 10 nm^3 a 1 millón de nm^3, preferiblemente de 25 nm^3 a 500.000 nm^3, lo más preferiblemente de 25 nm^3 a 100.000 nm^3. Las partículas son preferiblemente aproximadamente esféricas. El diámetro preferido de partículas esféricas está entre 2 nm y 500 nm, especialmente de 3 nm y 100 nm, preferiblemente de 3 nm y 50 nm, lo más preferiblemente de 3 nm y 30 nm. Usando la fórmula para el volumen V de una esfera, es decir, $V = 1/6\ \pi\ d^3$, estos diámetros d corresponden a un volumen de partícula aproximado de 4 nm^3 (diámetro de 2 nm), 14 nm^3 (diámetro de 3 nm), 14000 nm^3 (diámetro de 30 nm), 63000 nm^3 (diámetro de 50 nm), 500000 nm^3 (diámetro de 100 nm), y 63 millones de nm^3 (diámetro de 500 nm), respectivamente.

Preferiblemente, la partícula cargada presenta un núcleo inorgánico, especialmente como un núcleo de SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 o SiO_2, Al_2O_3 y/o TiO_2 mixtos. Partículas inorgánicas mixtas pueden contener, por ejemplo, un núcleo de TiO_2 o Al_2O_3, que está recubierto con SiO_2. De forma alternativa, el núcleo de la partícula cargada comprende un pigmento orgánico que está modificado normalmente como se describe a continuación. El núcleo de la partícula cargada no comprende un (co)polímero orgánico, como un (co)polímero que comprende poliestireno.

Preferiblemente, un tinte está unido covalentemente a dicho núcleo inorgánico directamente o mediante un miembro de puente.

Preferiblemente, la partícula cargada es una partícula de SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 o SiO_2, Al_2O_3 y/o TiO_2 mixtos que comprende, covalentemente unido a un átomo de oxígeno en la superficie, un radical de fórmula



(I)

en la que

q es 1 a 4,

R_1 y R_2 son independientemente uno de otro hidrógeno, -O- de superficie núcleo, o un sustituyente,

X es alquileno, como alquileno de cadena ramificada o preferiblemente lineal, que presenta preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente $-(CH_2)y$, en la que y es 1 a 8,

B es un enlace directo o un miembro de puente que se extiende hasta D, y

D es el residuo argado de un tinte, como especialmente un tinte que comprende un cromóforo orgánico.

Preferiblemente, D es el residuo cargado de un tinte. Si D no está cargado, la carga se puede introducir en la partícula con otro grupo cargado unido covalentemente a la partícula. En tal caso, por ejemplo, en la fórmula (I) anterior D o B-D puede estar reemplazado con un grupo cargado.

Hay algunos tintes que contienen ya un resto $-Si(R_1, R_2)-X-B-$ [se citan los tintes de fórmulas (72) a (76) siguientes]. En tal caso D puede estar unido directamente al núcleo inorgánico sin la necesidad de introducir otro resto $-Si(R_1, R_2)-X-B-$.

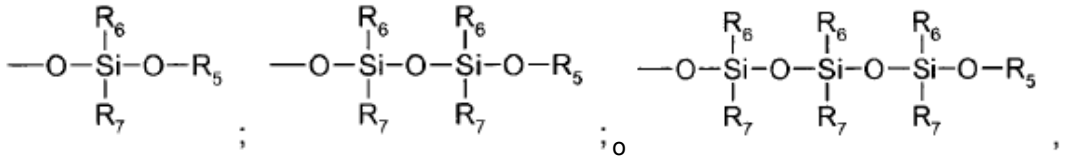
Las partículas pueden comprender mezclas de tintes. Normalmente se prefiere un tipo de tintes por partícula, excepto en el caso de mezclas de tinte negro.

Las partículas pueden comprender además grupos unidos a la superficie núcleo además del grupo de fórmula (I), por ejemplo, para mejorar la dispersibilidad de las partículas, para estabilizar las dispersiones, para estabilizar los tintes, etc.

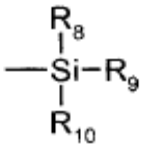
Además de un contraión que comprende un átomo de silicio que está unido directamente a un átomo de carbono, las partículas pueden comprender un contraión unido no covalentemente.

q es especialmente 1 ó 2, preferiblemente 1. Si el resto alquileno X contiene al menos 2 átomos de carbono q puede representar también 3 ó 4.

R_1 y R_2 son, por ejemplo, independientemente uno de otro hidrógeno; ciclcoalquilo C_5-C_{12}; alquilo C_1-C_{25} que puede estar interrumpido con -O- o -S- y/o sustituido con halógeno, como preferiblemente flúor; alquenilo C_2-C_{24}; fenilo; fenilalquilo C_7-C_9; $-OR_5$;



R_5 es hidrógeno; alquilo C_1-C_{25} que puede estar interrumpido con -O- o -S-; alquenilo C_2-C_{24}; fenilo; fenilalquilo C_7-C_9;



u oxígeno de superficie núcleo.

R_6 y R_7 son independientemente uno de otro hidrógeno; cicloalquilo C_5-C_{12}; alquilo C_1-C_{25} que puede estar

interrumpido con -O- o -S- y/o sustituido con halógeno, como preferiblemente flúor; alquenilo C_2-C_{24}; fenilo; fenilalquilo C_7-C_9; o -OR_5, y R_8, R_9 y R_{10} son independientemente uno de otro hidrógeno; alquilo C_1-C_{25} que puede estar interrumpido con -O- o -S-; alquenilo C_2-C_{24}; fenilo; o fenilalquilo C_7-C_9.

Cicloalquilo C_5-C_{12} puede estar no sustituido o sustituido con alquilo C_1-C_7 y es, por ejemplo, ciclopentilo, 1-metilo-ciclopentilo, ciclohexilo, 1-metilo-ciclohexilo, 2-metilo-ciclohexilo, 3-metilo-ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, o ciclododecilo.

R_1, R_2, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 y R_{10} como alquilo C_1-C_{25} pueden ser un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, icosilo o docosilo. Los radicales alquilo pueden estar no interrumpidos o interrumpidos por -O- o -S-. Radicales alquilo como alquilo C_2-C_{25}, especialmente alquilo C_3-C_{25}, que están interrumpidos por -O- o -S- son, por ejemplo, CH_3-O-CH_2CH_2-, CH_3-S-CH_2CH_2-, CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2- , CH_3-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-, CH_3-(O-CH_2CH_2-)$_2$O-CH_2CH_2- , CH_3-(O-CH_2CH_2-)$_3$O-CH_2CH_2- o CH_3-(O-CH_2CH_2-)$_4$O-CH_2CH_2-.

Se prefiere alquilo C_1-C_{12}, especialmente alquilo C_1-C_8, tales radicales alquilo pueden estar no interrumpidos o interrumpidos por -O-.

R_1, R_2, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 y R_{10} como alquenilo que presenta de 2 a 24 átomos de carbono pueden ser un radical ramificado o no ramificado tal como, por ejemplo, vinilo, propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-2,4-pentadienilo, 3-metil-2-butenilo, n-2-octenilo, n-2-dodecenilo, iso-dodecenilo, oleilo, n-2-octadecenilo o n-4-octadecenilo. Se da preferencia a alquenilo que presenta de 3 a 18, especialmente de 3 a 12, por ejemplo de 3 a 6, especialmente de 3 a 4 átomos de carbono.

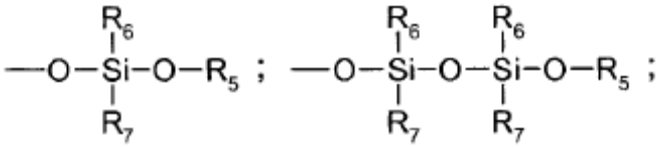
R_1, R_2, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9 y R_{10} como fenilalquilo C_7-C_9 son, por ejemplo, independientemente uno de otro bencilo, α-metilbencilo, α,α-dimetilbencilo o 2-feniletilo. Se da preferencia a bencilo.

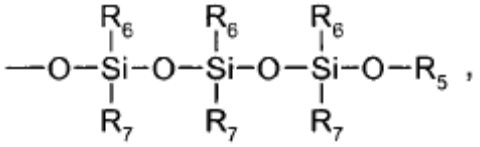
R_5 es preferiblemente hidrógeno, alquilo C_1-C_4, o la superficie de partícula, especialmente la superficie de partícula, como la superficie de Al_2O_3, superficie de TiO_2 o la superficie de SiO_2. Un significado muy preferido para R_5 es la superficie de SiO_2.

R_6 y R_7 son preferiblemente independientemente uno de otro -OR_5 o alquilo C_1-C_4, especialmente metilo.

R_8, R_9 y R_{10} son preferiblemente independientemente uno de otro alquilo C_1-C_4, especialmente metilo.

Preferiblemente, R_1 y R_2 son -OR_5;





especialmente un radical de fórmula -OR_5, en las que para R_5, R_6 y R_7 aplican los significados y preferencias anteriormente citados.

Más preferiblemente, R_1 y R_2 son un radical de fórmula -OR_5, en la que R_5 es parte de la superficie del núcleo, como la superficie de Al_2O_3, superficie de TiO_2 o la superficie de SiO_2, especialmente la superficie de SiO_2.

y es de 1 a 8, preferiblemente 2, 3 ó 4, especialmente 3.

El miembro puente B es cualquier tipo de puente químico que permita la unión covalente del tinte D con el resto alquileno X.

B es, por ejemplo, el enlace directo, o un miembro puente seleccionado de -NR_3-, -O-, -S-, -NR_3-alquileno C_1-C_{25}-NR_3-, -NR_3-SO_2-, -NR_3-CO-, -OC(O)-, -OC(O)O-, -OC(O)NR_3-, y alquileno C_1-C_{25}, tal alquileno puede estar unido y/o interrumpido por al menos uno de los radicales seleccionados del grupo constituido por -O-, -S-, -N(R_3)-, -N^+(R_3)$_2$-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_3)-CO-, -CO-N(R_3)- y fenileno, en los que R_3 es hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} no sustituido o sustituido, por ejemplo, alquilo C_1-C_{12} d-C_{12}alquyl sustituido con hidroxi, como 2-hidroxi-etilo. El radical alquileno C_1-C_{25} puede estar no sustituido o sustituido, por ejemplo, con un grupo catiónico o aniónico, como -N^+(R_3)$_3$, -SO_3^- o –COO^-, o con hidroxi, preferiblemente con hidroxi. El radical fenileno citado anteriormente puede estar no sustituido o sustituido, por ejemplo con hidroxilo, halógeno, carboxi, sulfonato, amino, acetilamino o mono- o di(alquil C_1-C_8)amino.

R_3 como radical alquilo puede estar sustituido con hidroxi o los grupos catiónicos o aniónicos citados anteriormente, especialmente con un grupo amonio catiónico o un grupo carboxi, sulfato o sulfonato aniónico. Si más de un grupo R_3 está presente en el miembro puente B los grupos R_3 pueden ser iguales o diferentes uno de otro. Preferiblemente, R_3 es hidrógeno o alquilo C_1-C_{12}, especialmente hidrógeno o alquilo C_1-C_4. Un significado muy preferido para R_3 es hidrógeno.

Preferiblemente, B es el enlace directo o un miembro puente de fórmula –A_1-alquilen C_1-C_{25}-A_2-, -A_1-alquilen C_1-C_{25}-fenilen-A_2- o –A_1-fenilen-alquilen C_1-C_{25}-A_2-, en los que el alquileno C_1-C_{25} puede estar no interrumpido o estar interrumpido como se indicó anteriormente y A_1 y A_2 son el enlace directo o radicales como se indicó anteriormente. Significados preferidos para A_1 y A_2 son el enlace directo, -O-, -S-, -N(R_3)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_3)-CO-, -CO-N(R_3)-, especialmente -N(R_3)-, -O- o -S-, en las que R_3 es como se definió anteriormente. Significados muy preferidos para A_1 y A_2 son el enlace directo o -N(R_3)-, especialmente el enlace directo o -NH-. Como para el alquileno C_1-C_{25} se prefiere que esté no interrumpido o interrumpido por al menos uno de los radicales seleccionados del grupo constituido por -O-, -N(R_3)-, -N^+(R_3)$_2$-, -CO-, -CO-O-, -CO-N(R_3)- y fenileno, especialmente -O-, -NH-, -CO-O-, -CO-NH- y fenileno, y más preferiblemente por -CO-O-, -CO-NH- y fenileno. Alquileno C_1-C_{25} y fenileno pueden estar sustituidos como se indicó anteriormente, o preferiblemente estar no sustituidos. En general, para radicales alquileno C_1-C_{25} se prefiere alquileno C_2-C_{25}, especialmente alquileno C_1-C_{16} o alquileno C_2-C_{16}, más especialmente alquileno C_1-C_7 o alquileno C_2-C_7.

Más preferiblemente, B es el enlace directo o un miembro puente de fórmula –A_1-alquilen C_1-C_{25}-A_2-, -A_1-alquilen C_1-C_{25}-fenilen-A_2- o -A_1-fenilen-alquilen C_1-C_{25}-A_2-, en las que

A_1 y A_2 son el enlace directo, -O-, -S-, -N(R_3)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_3)-CO- o -CO-N(R_3)-, el radical alquileno C_1-C_{25} está no interrumpido o interrumpido por al menos uno de los radicales seleccionados del grupo constituido por -O-, -S-, -N(R_3)-, -N^+(R_3)$_2$-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -N(R_3)-CO-, -CO-N(R_3)- y fenileno, y en los que R_3 es como se definió anteriormente.

Significados importantes para B son el enlace directo o un miembro puente de fórmula –A_1-alquilen C_1-C_{25}-A_2-, -A_1-alquilen C_1-C_{25}-fenilen-A_2- o -A_1-fenilen-alquilen C_1-C_{25}-A_2-, en las que

A_1 y A_2 son el enlace directo -N(R_3)-, -O- o -S-, en la que R_3 es como se definió anteriormente, y el radical alquileno C_1-C_{25} está no interrumpido o interrumpido por al menos uno de los radicales seleccionados del grupo constituido por -O-, -S-, -NH-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -NH-CO-, -CO-NH- y fenileno.

Significados muy importantes para B son el enlace directo o un miembro puente de fórmula -NH-alquilen C_1-C_{25}-A_2- o -NH-alquilen C_1-C_{25} fenilen-A_2-, en las que

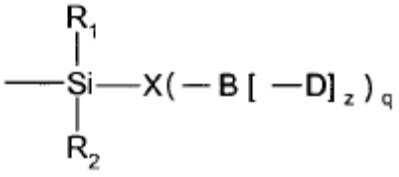
A_2 es el enlace directo o -NH-, y

el radical alquileno C_1-C_{25} está no interrumpido o interrumpido por al menos uno de los radicales seleccionados del grupo constituido por -CO-O-, -CO-NH- y fenileno.

Alquileno C_1-C_{25} y fenileno pueden estar sustituidos como se indicó anteriormente, o preferiblemente estar no sustituidos.

Los significados más importantes para B son el enlace directo, o un miembro puente seleccionado de -NR_3-, -O-, -S-, -NR_3-alquilen C_1-C_{25}–NR_3-, -NR_3-SO_2-, -NR_3-CO- -OC(O)- y -OC(O)NR_3-.

En función del tipo de miembro puente usado es también posible unir de forma covalente más de un tinte D al miembro puente B como se muestra en la fórmula Ia, en la que z es de 1 a 4 y los otros símbolos son como se definen anteriormente y a continuación.



(Ia)

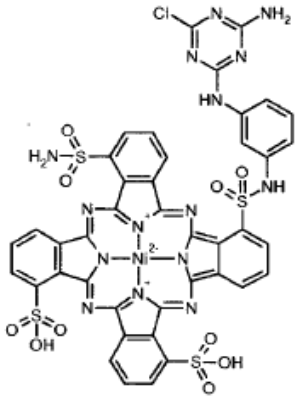
Por ejemplo, si B representa -NR_3- y R_3 representa 2-hidroxi-etilo es posible unir otra molécula de tinte mediante el grupo hidroxi.

D es el radical de un tinte que contiene preferiblemente grupos aniónicos y/o catiónicos, como boratos, sulfatos, fosfonatos, fosfatos, -CSS- , CSO- y especialmente amonio o fosfonio cuaternario, SO_3^- o COO^-, que contribuyen a la carga global de la partícula. Un tinte contiene un cromóforo que absorbe radiación electromagnética que presenta una longitud de onda de 200 a 1500 nm, especialmente de 400 a 800 nm.

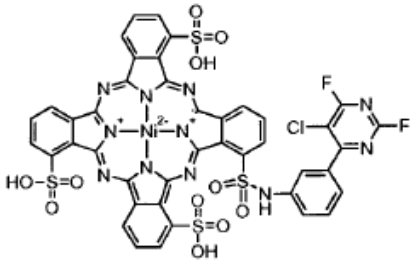
D es preferiblemente el radical de una acridina, antraquinona, azometina, monoazo, disazo, poliazo, benzodifuranona, coumarina, dicetopirrolopirrol, dioxazina, difenilmetano, formazán, indigoid, metina, polimetina, naftalimida, naftoquinona, nitroarilo, oxazina, perinona, perileno, fenazina, ftalocianina, pirenequinona, quinacridona, quinoneimina, quinoftalona, estilbeno, estirilo, tiazina, tioxanteno, triarilmetano, xanteno o tinte de complejo metálico, y más preferiblemente el radical de un monoazo, disazo, poliazo, antraquinona, ftalocianina, formazán, dioxazina o tinte de complejo metálico, y como los descritos en el documento WO 2007/048721 A1 que se incorpora a esta invención por referencia. Lo más preferiblemente, D es el radical de un tinte de antraquinona, azometina, monoazo, disazo, poliazo, benzodifuranona, dioxazina, formazán, ftalocianina, triarilmetano, complejo azo metálico, polimetina, xanteno, fenazina, diazastirilo o antrapiridona, por ejemplo como se ejemplifica en esta invención a continuación.

Las fórmulas de ejemplos de tintes reactivos seleccionados que se pueden usar dentro del contexto de la presente invención se ilustran a continuación. De forma convencional, las fórmulas o tintes se representan en la forma de su ácido y/o base libre, independientemente del hecho de que los tintes se usen normalmente en su forma de sal. Tintes reactivos contienen grupos reactivos que se pueden usar para unir estos tintes a las partículas descritas en esta invención de una forma conocida por el especialista en la técnica, por ejemplo, mediante reacción de adición o sustitución.

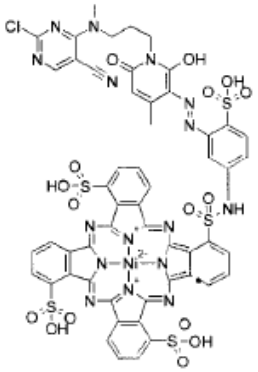
Ejemplos de tintes verdes reactivos son los siguientes:



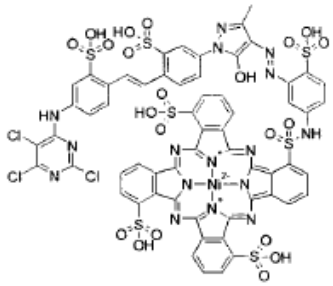
(42)



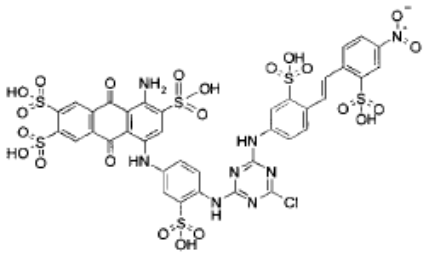
(43)



(44)

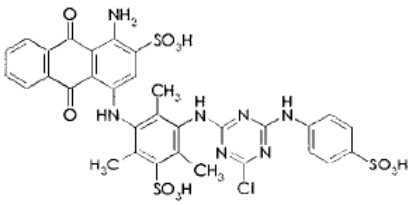


(45)

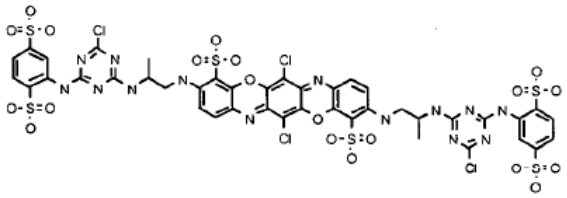


(46)

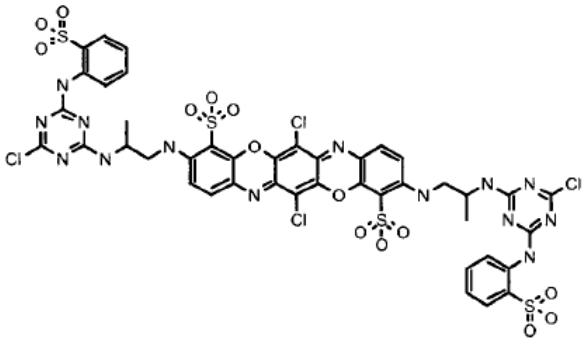
Ejemplos de tintes azules reactivos que se pueden usar en el contexto de la presente invención son el tinte azul de fórmula (24) ilustrado en la forma de su sal sódica en el ejemplo 5, etapa 5.1 y los siguientes:



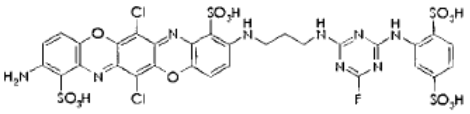
(47)



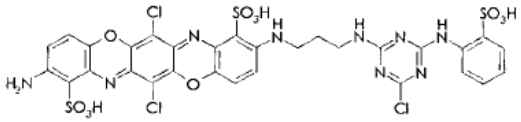
(48)



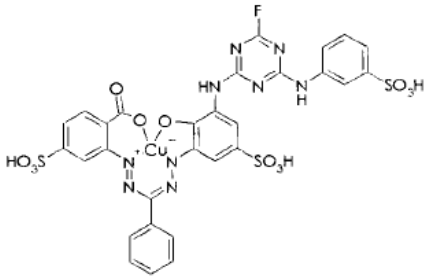
(49)



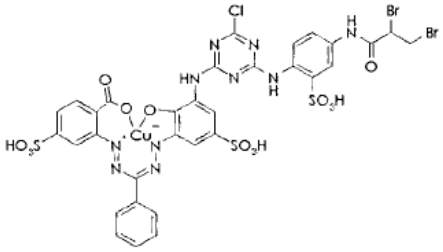
(50)



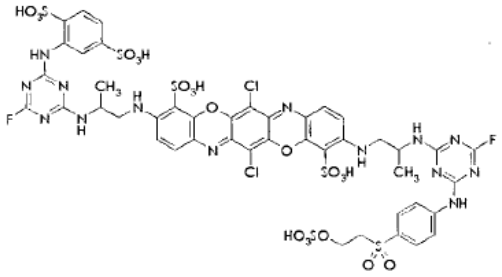
(51)



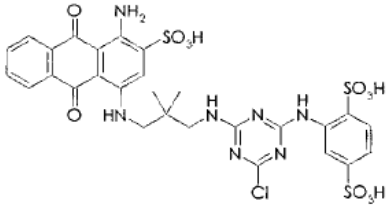
(52)



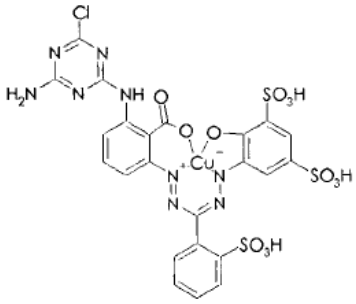
(53)



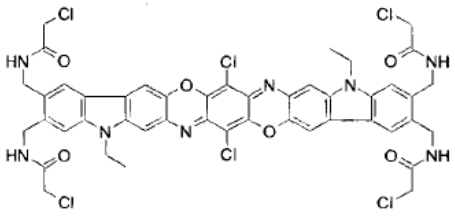
(54)



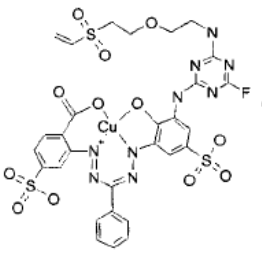
(55)



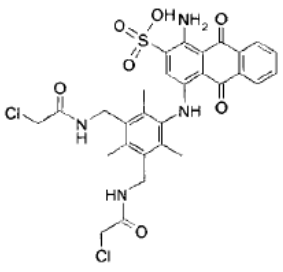
(56)



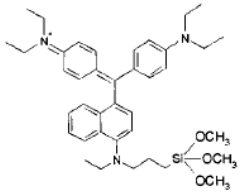
(57)



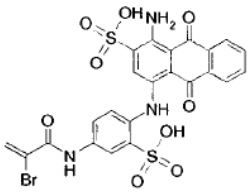
(58)



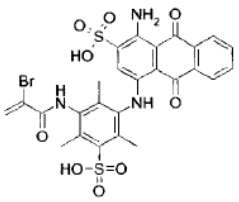
(59)



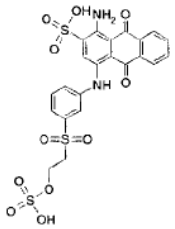
(60)



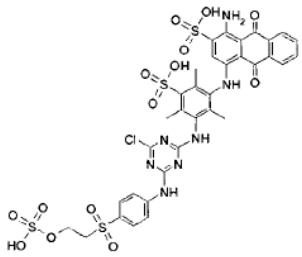
(61)



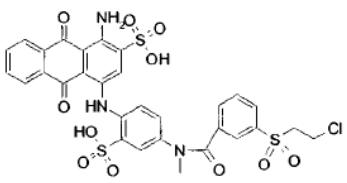
(62)



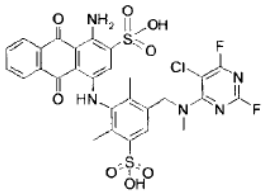
(63)



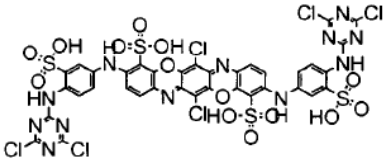
(64)



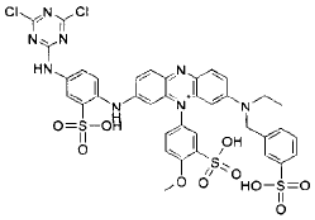
(65)



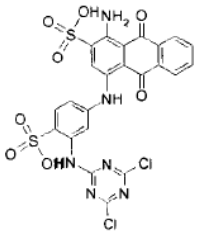
(66)



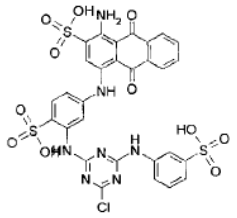
(67)



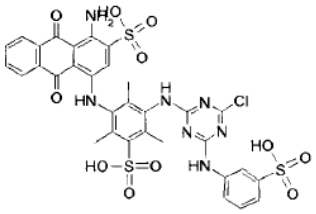
(68)



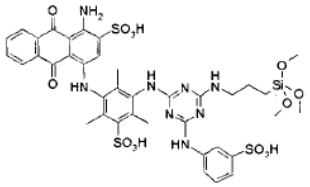
(69)



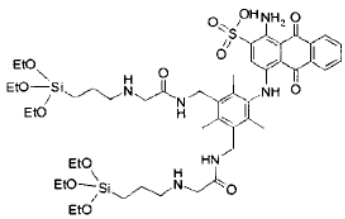
(70)



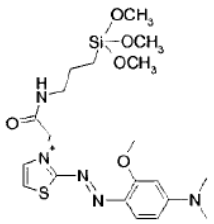
(71)



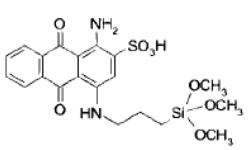
(72)



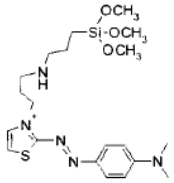
(73)



(74)

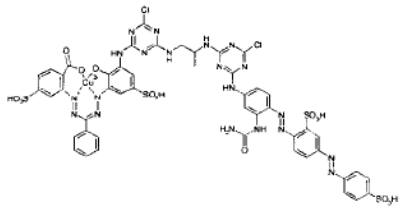


(75)

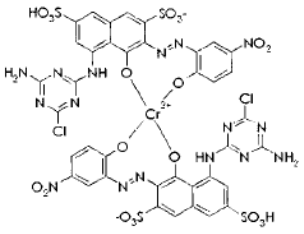


(76)

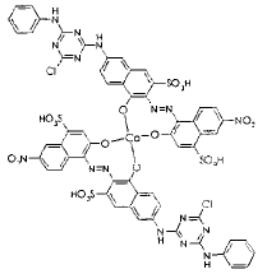
Ejemplos de tintes negros reactivos y mezclas de tales tintes que se pueden usar en el contexto de la presente invención son los siguientes:



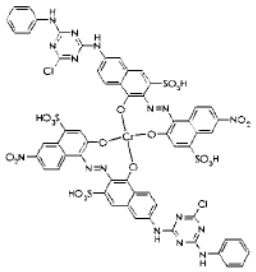
(77)



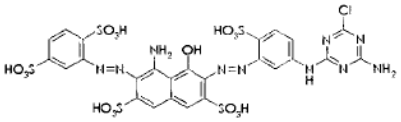
(78)



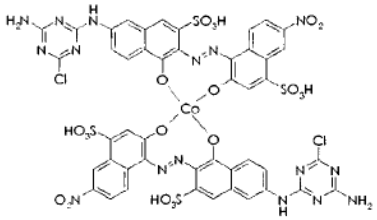
(79)



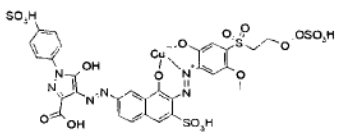
(80)



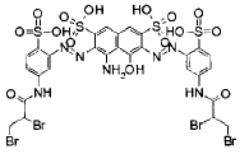
(81)



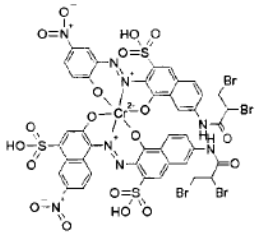
(82)



(83)



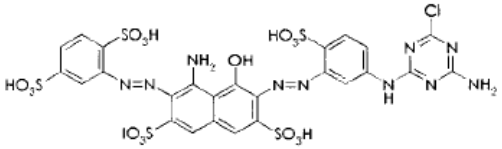
(84)



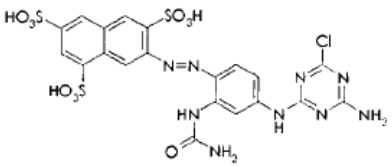
(85)

Mezcla que comprende:

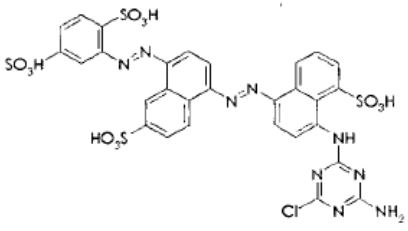
52 partes



12 partes

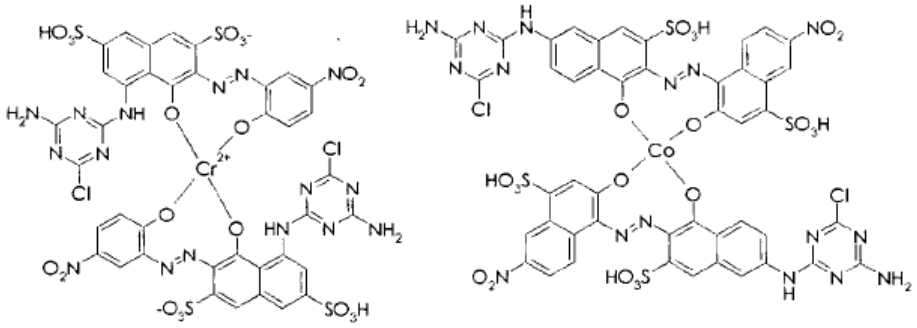


22 partes



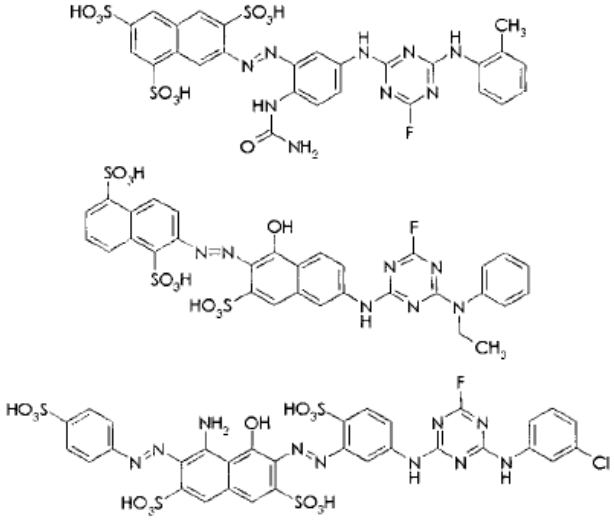
(86)

Mezcla que comprende:



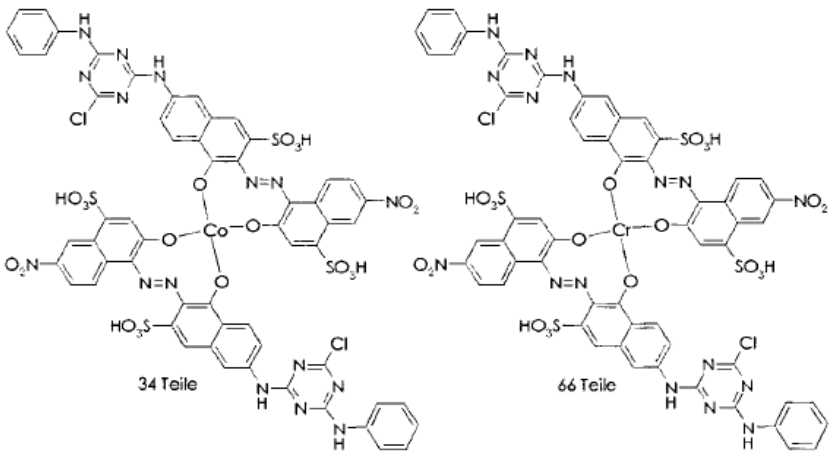
(87)

Mezcla que comprende:



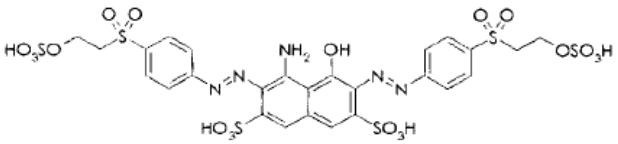
(88)

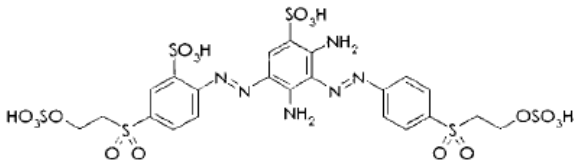
Mezcla que comprende:



(89)

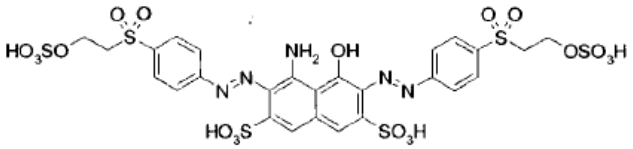
Mezcla que comprende:

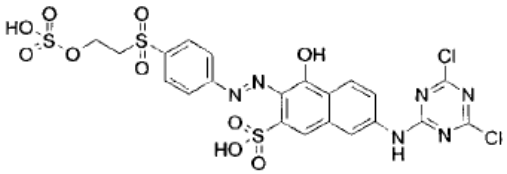




(209)

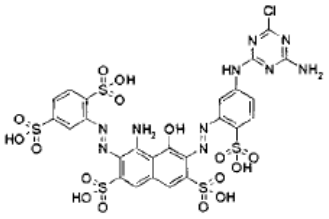
Mezcla que comprende:

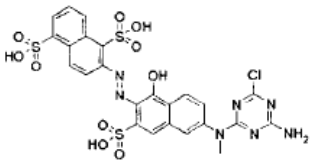
90 partes 

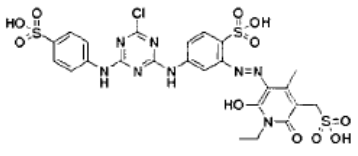
10 partes 

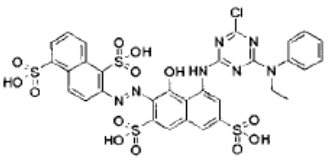
(90)

Mezcla que comprende:

62 partes de 

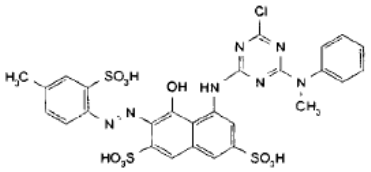
15 partes de 

14 partes de 

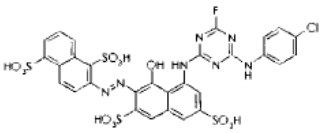
9 partes de 

(90a)

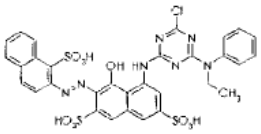
Ejemplos de tintes rojo o magenta reactivos que se pueden usar en el contexto de la presente invención son los tintes magenta de fórmulas (4) y (32) ilustradas en el ejemplo 1, etapa 1.2, y ejemplo 6, etapa 6.4, respectivamente, y los siguientes:



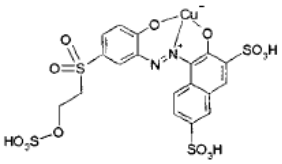
(91)



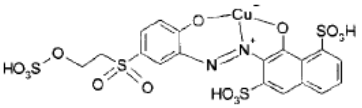
(92)



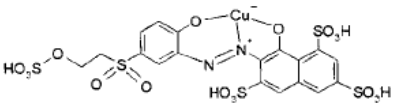
(93)



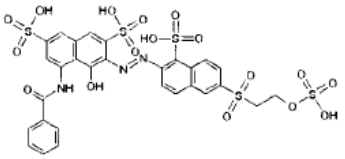
(94)



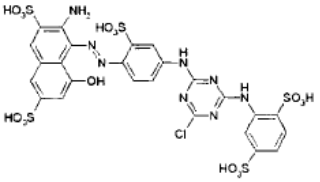
(95)



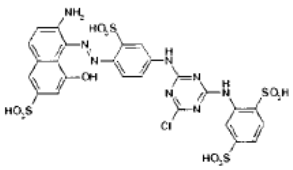
(96)



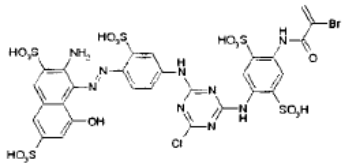
(97)



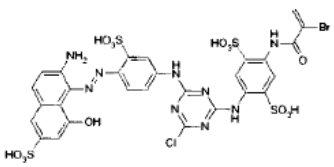
(98)



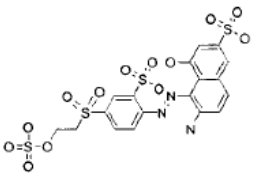
(99)



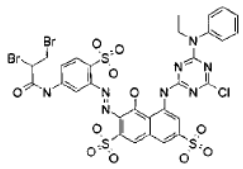
(100)



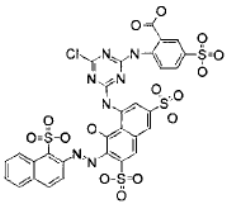
(101)



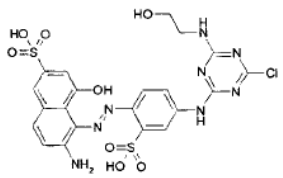
(102)



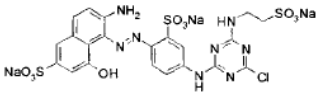
(103)



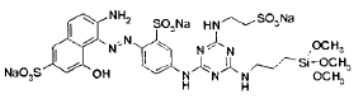
(104)



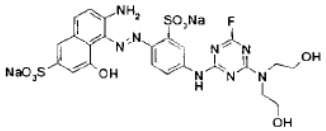
(105)



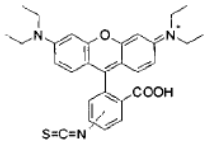
(106)



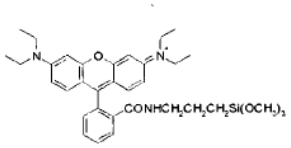
(107)



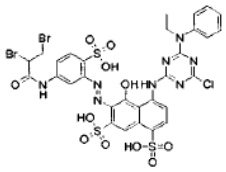
(108)



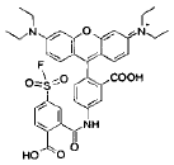
(109)



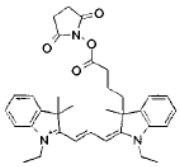
(110)



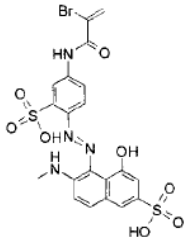
(111)



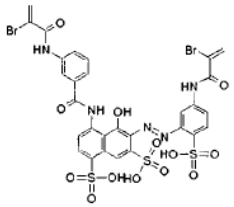
(112)



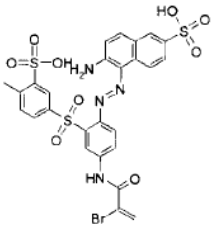
(113)



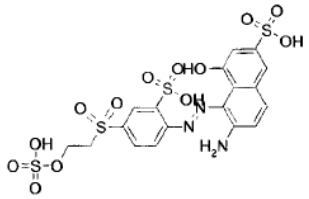
(114)



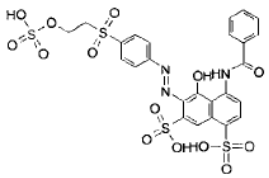
(115)



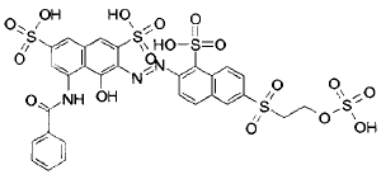
(116)



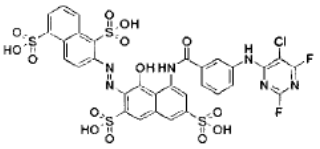
(117)



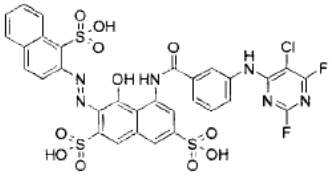
(118)



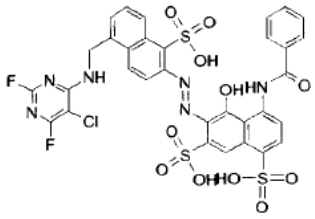
(119)



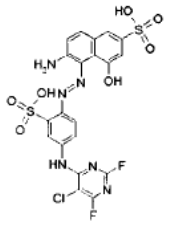
(120)



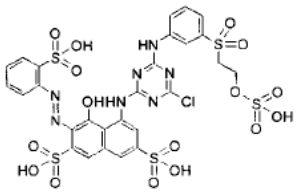
(121)



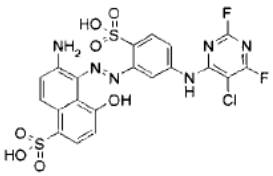
(122)



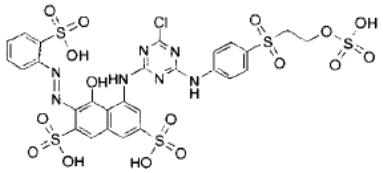
(123)



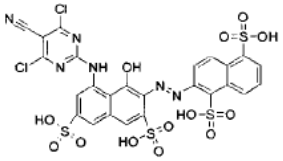
(124)



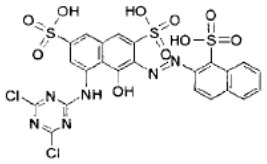
(125)



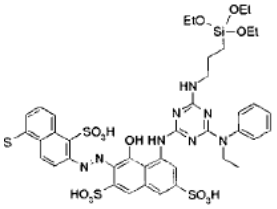
(126)



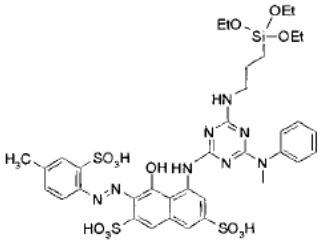
(127)



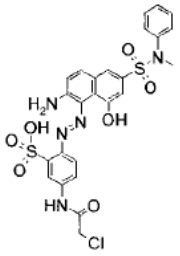
(128)



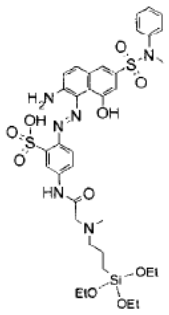
(129)



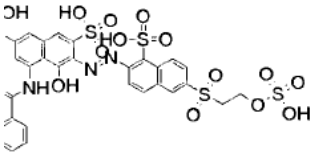
(130)



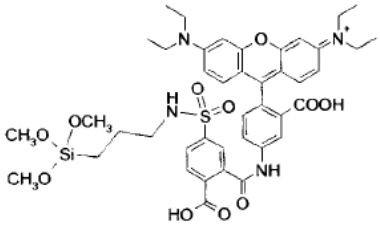
(131)



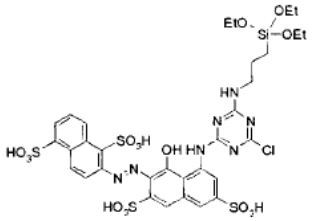
(132)



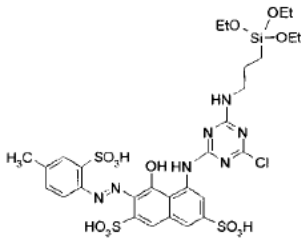
(133)



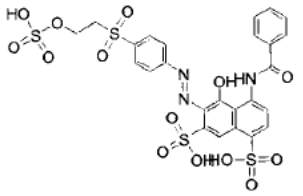
(134)



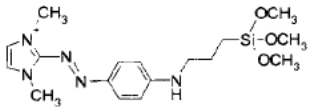
(135)



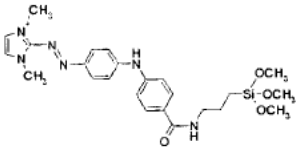
(136)



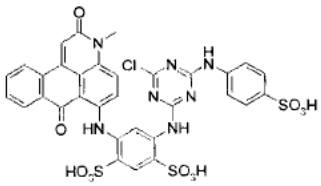
(137)



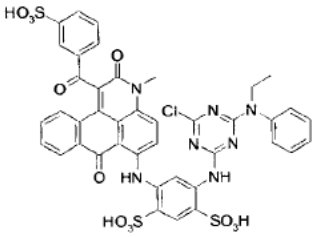
(138)



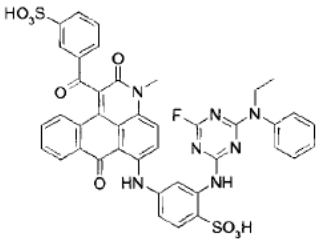
(139)



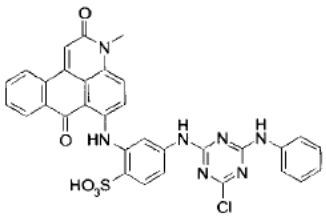
(210)



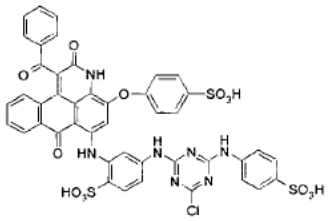
(211)



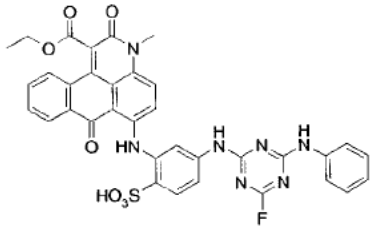
(212)



(213)

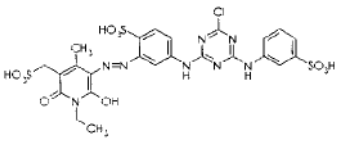


(214)

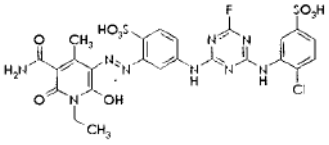


(215)

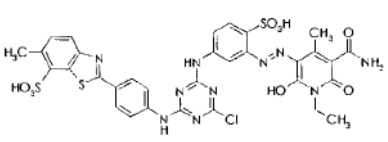
Ejemplos de tintes amarillo reactivos que se pueden usar en el contexto de la presente invención son los compuestos de fórmula (12) descritos en el ejemplo 2, etapa 2.1, y los siguientes:



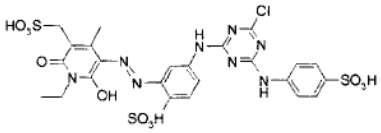
(140)



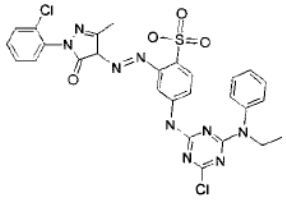
(141)



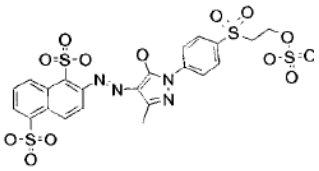
(142)



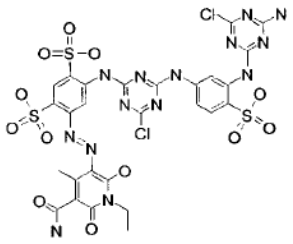
(143)



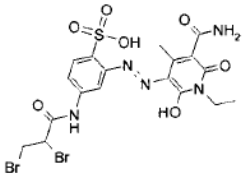
(144)



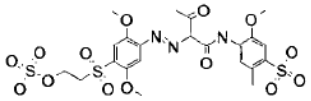
(145)



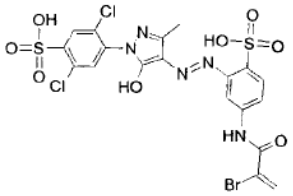
(146)



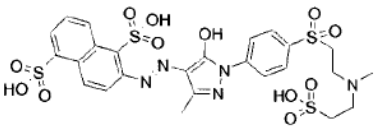
(147)



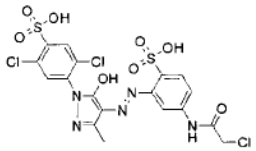
(148)



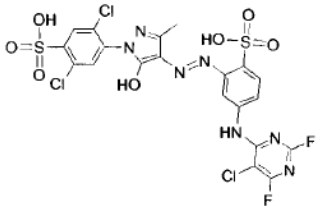
(149)



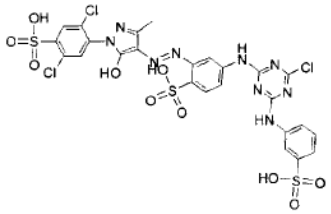
(150)



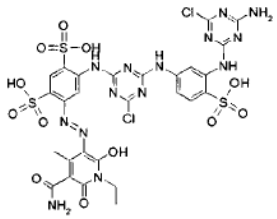
(151)



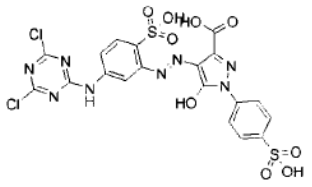
(152)



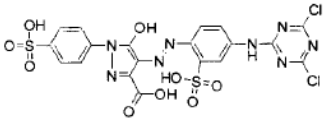
(153)



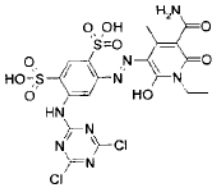
(154)



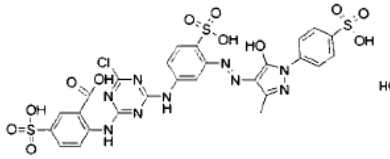
(155)



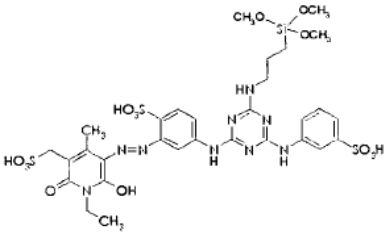
(156)



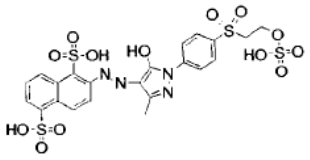
(157)



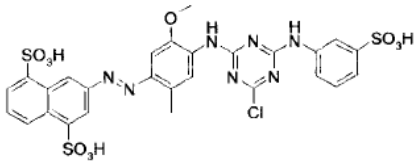
(158)



(159)

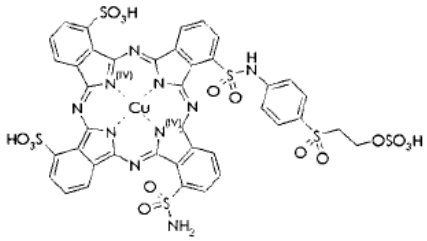


(160)

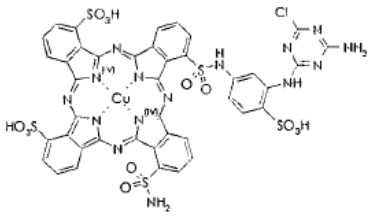


(216)

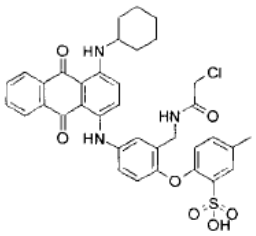
Ejemplos de tintes cián reactivos que se pueden usar en el contexto de la presente invención son el compuesto de fórmula (17) descrito en el ejemplo 2, etapa 2.1, y los siguientes:



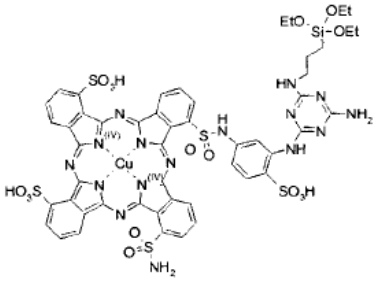
(161)



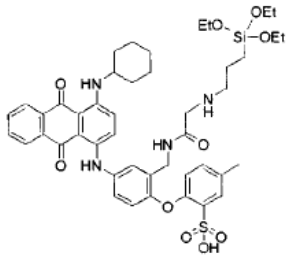
(162)



(163)



(164)



(165)

Las partículas funcionalizadas que comprenden un núcleo inorgánico y un tinte unido covalentemente se usan preferiblemente como componentes verde, azul, cián, rojo, magenta, amarillo o negro.

Preferiblemente, la invención se refiere a una composición que comprende una partícula cargada de volumen 5 nm3 a 500 millones de nm3 que presenta un núcleo inorgánico y un contraión que es separable de la partícula y no se encuentra covalentemente unido a la partícula, comprendiendo dicho contraión un resto (poli)siloxano unido mediante miembros puente adecuados a un grupo funcional cargado positiva o negativamente.

En lugar de un núcleo inorgánico, las partículas funcionalizadas pueden contener un núcleo hecho de, o que comprende esencialmente un pigmento orgánico que se ha modificado normalmente como se describe a continuación y es diferente de un pigmento polimérico o tinte polimérico y/o no contiene un (co)polímero orgánico, como un (co)polímero orgánico que comprende poliestireno.

De ahí que la invención se refiere también a una composición que comprende una partícula cargada de volumen 5 nm^3 a 500 millones de nm^3 que presenta un núcleo constituido esencialmente por un pigmento orgánico y/o un derivado de pigmento orgánico, y un contraión que es separable de la partícula y no se encuentra covalentemente unido a la partícula, comprendiendo dicho contraión un átomo de silicio que está unido directamente a un átomo de

carbono, como preferiblemente un resto (poli)siloxano unido mediante miembros puente adecuados a un grupo funcional cargado positiva o negativamente. Pigmentos orgánicos preferidos son, por ejemplo, negro de carbono o pigmentos de la serie de 1-aminoantraquinona, antantrona, antrapirimidina, azo, azometina, quinacridona, quinacridonequinona, quinoftalona, dioxazina, dicetopirrolopirrol, flavantrona, indantrona, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona, perinona, perileno, ftalocianina, pirantrona, tioindigo o oxobenzofuraniliden-dihidroindolona, en caso de ser aplicable, en la forma de complejos de metal o lacas, de forma particular ftalocianinas no sustituidas o parcialmente halogenadas, oxo- o tio-sustituidas tales como ftalocianinas de cobre, cinc o níquel, 1,4-diceto-3,6-diaril-pirrolo[3,4-c]pirroles, dioxazinas, isoindolinonas, indantronas, perilenos y quinacridonas. Pigmentos azo pueden ser, por ejemplo, pigmentos mono- o dis-azo de cualquier subclase conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, mediante acoplamiento, condensación o formación de laca. De forma reseñable son útiles los pigmentos descritos en el Colour Index, incluyendo pigmento amarillo 1, 3, 12, 13, 14, 15, 17, 24, 34, 42, 53, 62, 73, 74, 83, 93, 95, 108, 109, 110, 11 1 , 119, 120, 123, 128, 129, 139, 147, 150, 151, 154, 164, 168, 173, 174, 175, 180, 181, 184, 185, 188, 191 , 191 :1 , 191 :2, 193, 194 y 199; pigmento naranja 5, 13, 16, 22, 31, 34, 40, 43, 48, 49, 51, 61, 64, 71, 73 y 81; pigmento rojo 2, 4, 5, 23, 48, 48:1 , 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 53:1, 57, 57:1 , 88, 89, 101, 104, 112, 122, 144, 146, 149, 166, 168, 170, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 190, 192, 194, 202, 204, 206, 207, 209, 214, 216, 220, 221, 222, 224, 226, 242, 248, 254, 255, 262, 264, 270 y 272; pigmento marrón 23, 24, 25, 33, 41, 42, 43 y 44; pigmento violeta 19, 23, 29, 31, 37 y 42; pigmento azul 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 25, 26, 28, 29, 60, 64 y 66; pigmento verde 7, 17, 36, 37 y 50; pigmento negro 7, 20, 21, 31 y 32; Vat Red 74; 3,6-di(3',4'-dicloro-fenil)-2,5-dihidro-pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona, 3,6-di(4'-ciano-fenil)-2,5-dihidro-pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona, 3-fenil-6-(4'-terc-butil-fenil)-2,5-dihidro-pirrolo[3,4-c]pirrol-1,4-diona y el compuesto que presenta la fórmula tentativa (208) ilustrada en la etapa 16.1 de la presente solicitud; y mezclas y soluciones sólidas de los mismos.

Tal como se estableció anteriormente, los pigmentos orgánicos necesitan normalmente ser modificados con el fin de hacerlos útiles dentro del contexto de la presente solicitud. Esta modificación es necesaria para todos los pigmentos orgánicos que no portan una carga positiva o negativa en su superficie debido a que tal carga se necesita para atraer al contraión definido en la reivindicación 1 de la presente solicitud.

La modificación se puede llevar a cabo de diferentes formas, por ejemplo, como se ejemplifica en los ejemplos 11 a 23 de la presente solicitud, siendo suficiente producir justo un pequeño porcentaje de un derivado que porte un grupo aniónico o catiónico del pigmento y usar dicho pequeño porcentaje de dicho derivado de pigmento para cubrir la superficie del pigmento no modificado, por ejemplo, a modo de adsorción o precipitación. Esto se puede efectuar, por ejemplo, como se describe en los documentos WO 02/48268 A1 y WO 02/48269 A1 (ambos se incorporan alpresente documento por referencia).

El derivado de pigmento aniónico es preferiblemente un derivado de uno de los pigmentos orgánicos anteriormente citados, preferiblemente un sulfonato, sulfato, carboxilato, carbonato, fosfonato o fosfato, lo más preferiblemente un sulfonato o sulfato. Estos grupos pueden estar unidos por un grupo de unión no conjugado, por ejemplo, un grupo alquileno, éter y/o tio, pero están preferiblemente unidos directamente a un grupo aromático del cromóforo. De forma adecuada, la cantidad de derivado de pigmento aniónico es de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 0,2 a 12% en peso, lo más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, calculado como forma ácida protonada y relativo al pigmento no modificado.

El derivado de pigmento catiónico es preferiblemente un derivado de uno de los pigmentos orgánicos anteriormente citados, preferiblemente un fosfonio y lo más preferiblemente un derivado de amonio. Estos grupos de fosfonio o amonio pueden estar unidos a través de un grupo de unión, por ejemplo un grupo fenileno, naftileno, alquileno, alquenileno, cicloalquileno, cicloalquenileno, alquinilo, carbonilo, carbonato, éster, amida, éter o tio, o está unido directamente a un grupo aromático del cromóforo. Preferiblemente, amonio o fosfonio está unido al pigmento mediante un grupo de unión que no está conjugado o solo parcialmente conjugado. El pigmento catiónico o derivado de pigmento catiónico puede ser alternativamente la forma protonada de un pigmento o la forma catiónica de un colorante de trifenilmetano. De forma adecuada, la cantidad de derivado de pigmento catiónico es de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 0,2 a 12% en peso, lo más preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, relativo al pigmento no modificado.

Más preferiblemente, se usa una combinación de las partículas funcionalizadas, por ejemplo, para la producción de pantallas electroforéticas, y las partículas funcionalizadas se usan como componentes rojo, verde y azul (RGB, valores estándar de European Broadcasting Union E. B. U. Tech 3213-E), o las partículas funcionalizadas se usan como componentes cián, magenta, amarillo y comodín (negro) (CMYK, norma ISO 2846).

Usando diferentes tintes de color es posible sintetizar partículas más bien homodispersas con cualquier color necesario, con un amplio intervalo de potencial zeta, y que son estables en dispersiones.

Cuando el tamaño de partícula es fácil de adaptar a una estrecha distribución de tamaño de partícula es posible producir partículas de color transparentes así como también opacas. Esto es importante cuando para diferentes enfoques de pantalla pudieran ser necesarias bien partículas de color transparentes u opacas.

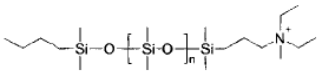
Un contraión (que es separable de la partícula y no está unido covalentemente a ella) que comprende un átomo de silicio que está unido directamente a un átomo de carbono comprende preferiblemente un resto (poli)siloxano unido

mediante miembros puente adecuados a un grupo cargado, por ejemplo, un grupo funcional cargado negativa o preferiblemente positivamente. De forma particular, dicho contraión comprende al menos uno, especialmente de 1 a 4, más especialmente de 1 a 3, y preferiblemente de 1 a 2 restos de (poli)siloxano unidos mediante miembros puente adecuados, por ejemplo, grupos alquileno, a un grupo cargado, por ejemplo, un grupo funcional cargado negativamente o preferiblemente positivamente, por ejemplo, un complejo de metal cargado, un átomo de nitrógeno o fósforo cuaternario (cargado positivamente), o un grupo aniónico, por ejemplo un anión carboxilato (COO^-), o preferiblemente un borato, por ejemplo -[$B(OH)_3$]-, un sulfato (-OSO_3-), un fosfonato, un fosfato, -CSS- o CSO-, o especialmente preferiblemente un anión sulfonato (SO_3^-), o a un resto que porta un grupo aniónico. Preferiblemente, el contraión comprende solo un grupo cargado/sitio cargado y/o, en caso de que el núcleo de la partícula cargada comprenda un pigmento orgánico y/o derivado de pigmento, no comprende un anión carboxilato (COO^-).

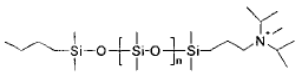
Un siloxano es cualquier compuesto químico cuyo esqueleto está principalmente compuesto de unidades de la forma -Si(R'_2)-O-, donde R' es un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo no sustituido o halogenado, como especialmente alquilo C_1-C_7, preferiblemente metilo o etilo, o, en caso de un siloxano ramificado, un resto de fórmula -O-Si(R''_2)- u otro resto siloxano constituido por unidades de la forma -O-Si(R''_2)-, en la que R'' tiene uno de los significados de R', pero puede ser el mismo o diferente de R'. Un siloxano presenta un esqueleto ramificado o no ramificado de átomos de silicio y oxígeno alternantes -Si-O-Si-O-, con cadenas laterales R' (y R'', respectivamente) unidas a los átomos de silicio. Se conocen habitualmente siloxanos polimerizados con cadenas laterales orgánicas (R' y R'' ≠ H) como siliconas o como polisiloxanos. En los (poli)siloxanos dicho esqueleto de átomos de silicio y oxígeno alternantes -Si-O-Si-O- está normalmente terminado con -Si-H y/o grupos terminales unidos a un átomo de silicio en el esqueleto mediante un enlace directo a un átomo de carbono en el grupo terminal. Grupos terminales usuales de (poli)siloxanos son restos hidrocarburo, como grupos alquilo, cicloalquilo o fenilo, todos ellos pueden estar halogenados, por ejemplo, fluorados. En el caso de la presente invención al menos un grupo terminal de los (poli)siloxanos comprende un grupo cargado, por ejemplo, como se definió anteriormente.

Menos preferidos son contraiones que comprenden un grupo cargado como se definió anteriormente y un átomo de silicio que para las cuatro valencias del mismo está unido directamente a un átomo de carbono, como se ejemplifica con las fórmulas (203) y (204) siguientes.

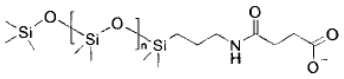
Ejemplos de un contraión que comprende un átomo de silicio que está unido directamente a un átomo de carbono son los siguientes:



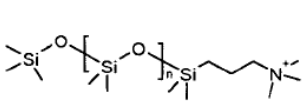
(175)



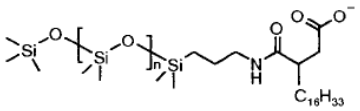
(176)



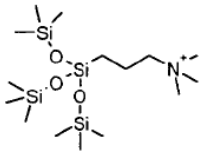
(177)



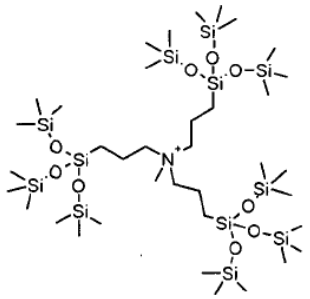
(178)



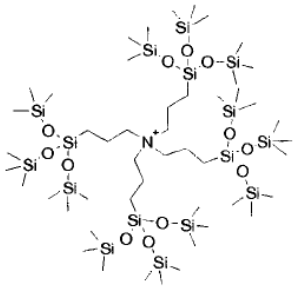
(179)



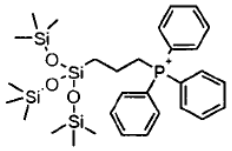
(180)



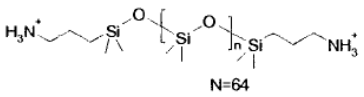
(181)



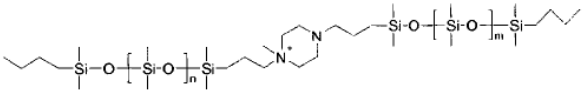
(182)



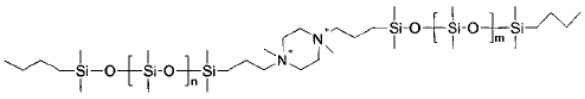
(183)



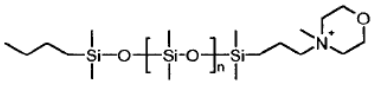
(184)



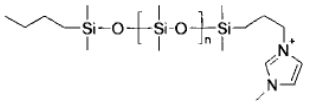
(185)



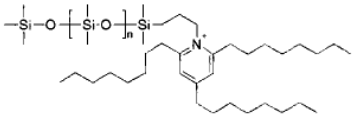
(186)



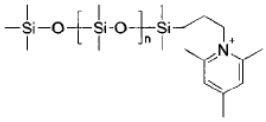
(187)



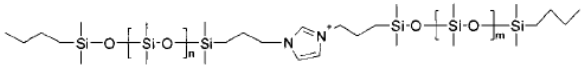
(188)



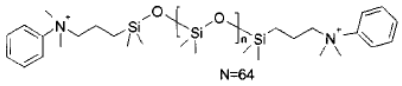
(189)



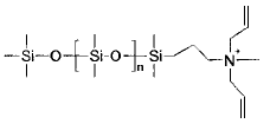
(190)



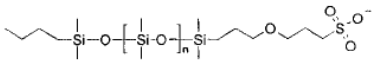
(191)



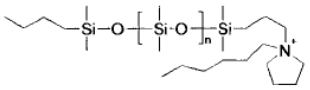
(192)



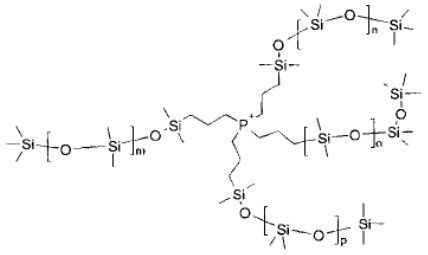
(193)



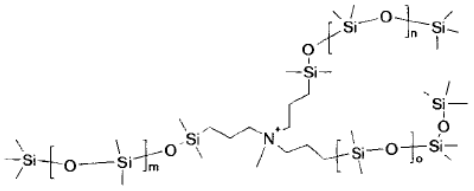
(194)



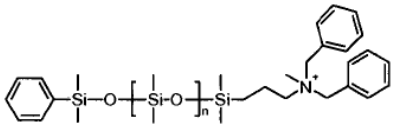
(195)



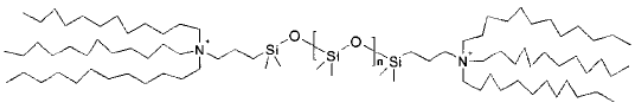
(196)



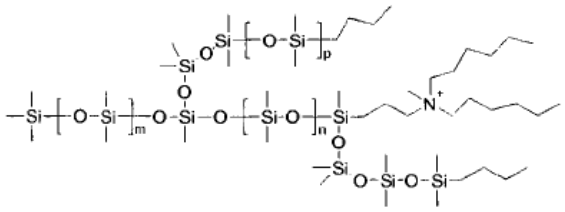
(197)



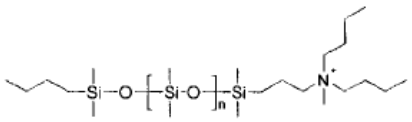
(198)



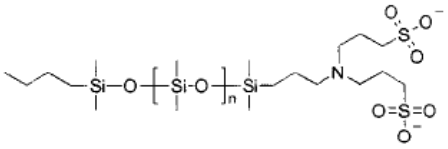
(199)



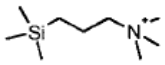
(200)



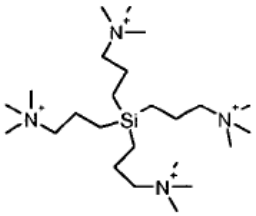
(201)



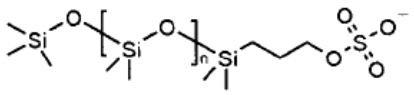
(202)



(203)



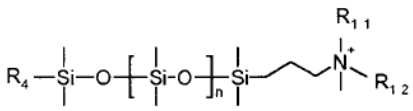
(204)



(224)

En los ejemplos anteriores n representa de 0 a 1000, especialmente de 0 a 100 ó de 10 a 100, más especialmente de 0 a 50 ó de 0 a 20, preferiblemente de 5-20 ó de 5-15, por ejemplo de 10 a 13, preferiblemente 11.

Contraiones preferidos son aquellos de fórmula (II), en la que n presenta cualquiera de los significados anteriores y cada uno de R_4, R_{11} y R_{12}, independientemente uno de otro, representa hidrógeno o alquilo C_1-C_{12}, preferiblemente alquilo C_1-C_{12}.



(II)

Los contraiones que forman parte de la presente invención se pueden preparar de forma conocida por un especialista en la técnica, por ejemplo, los documentos WO 2008/033908 A2, DE 2226823 A1 , US 4005028 A, US 2008/0076938 A1 y US 4587321 A.

Por ejemplo, con el fin de producir contraiones que comprenden un átomo de nitrógeno cuaternario, se puede comenzar partiendo de un (poli)siloxano que porta un átomo de hidrógeno terminal [véase el ejemplo 1, etapa 1.3, fórmula (6)] y hacerlo reaccionar con una amina alifática que porta un enlace doble C=C terminal, por ejemplo, alilamina, en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, óxido de platino. El grupo amino en el producto obtenido se sustituye luego en N y finalmente se cuaterniza, por ejemplo, mediante reacción con un haluro alifático adecuado, como un haluro de alquilo, como bromuro de n-butilo y/o yoduro de metilo [véase el ejemplo 1, etapas 1.3 y 1.5] o un haluro de alquilo sustituido con un resto siloxano [véase el ejemplo 6, etapas 6.2 y 6.3 y fórmula (28) en la etapa 6.2]. De forma ventajosa por razones de impedimento estérico, se usa un haluro alifático pequeño, como yoduro de metilo, para la etapa de cuaternización final. Se puede usar también yoduro de metilo para efectuar la sustitución en N para crear el átomo de nitrógeno secundario, terciario y cuaternario en una única etapa de reacción [véase el ejemplo 7, etapa 7.1].

Contraiones que comprende un átomo de fósforo cuaternario pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de un haluro de alquilo sustituido con un resto siloxano [véase la fórmula (28) en etapa 6.2] con una fosfina adecuada, es decir, un fosfano trisustituido, como trifenilfosfina, en un disolvente adecuado, como un éter adecuado, por ejemplo un éter cíclico, como tetrahidrofurano, en presencia de una base adecuada, como carbonato de sodio [véase el ejemplo 8, etapa 8.1].

Se pueden sintetizar contraiones que comprenden un grupo carboxilato como aquellos de fórmulas (177) o (179) anteriores, por ejemplo, haciendo reaccionar un siloxano sustituido con amino preferiblemente primario con anhídrido succínico o derivados del mismo.

Se pueden sintetizar contraiones que comprenden un grupo sulfonato como aquellos de fórmulas (202) o (194) anteriores, por ejemplo, haciendo reaccionar un siloxano sustituido con amino o hidroxi y una sulfona, por ejemplo, 1,3-propanosulfona (2,2-dióxido de 1,2-oxatiolano; Chemical Abstracts nº 1120-71-4).

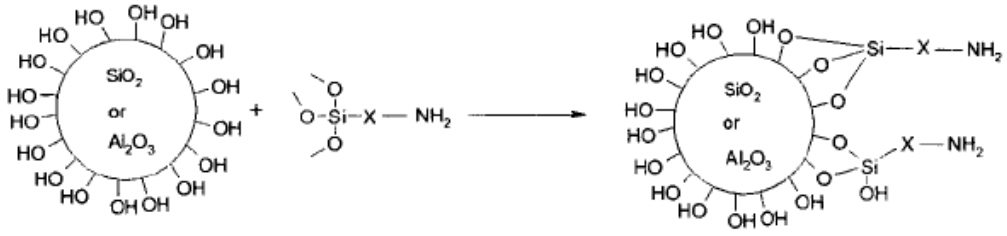
La invención se refiere también al uso de los contraiones en dispositivos electroforéticos y a nuevos contraiones per se. Especialmente muchos contraiones que comprenden un átomo de fósforo cuaternario [véase fórmula (37) en etapa 8.1] son nuevos y se reivindican per se.

Las partículas cargadas que comprende un núcleo inorgánico y un tinte unido covalentemente al mismo se pueden fabricar también de forma conocida por un especialista en la técnica, por ejemplo, de forma análoga a los procedimientos de preparación descritos en el documento WO 2007/048721 A1 que se incorpora a la presente invención por referencia, o en el documento US 5378574 A, o como se describe por de F. M. Winnik y col., "New water-dispersible silica-based pigments: synthesis and characterization", Dyes and Pigments volumen 14, serie 2, 1990, páginas 101-112.

Partículas no modificadas, es decir, no funcionalizadas, especialmente aquellas partículas de tamaño nanométrico, útiles como materiales de partida para la producción de partículas cargadas que comprende un núcleo inorgánico y un tinte covalentemente unido al mismo se encuentran comercialmente disponibles en diferentes suministradores tales como Degussa, Hanse Chemie, Nissan Chemicals, Clariant, H. C. Starck, Nanoproducts o Nyacol Nano Technologies como polvo o como dispersiones. Ejemplos de partículas de sílice comercialmente disponibles de tamaño nanométrico son Aerosil® de Degussa, Ludox® de DuPont, Snowtex® de Nissan Chemical, Levasil® de Bayer, o Sylysia® de Fuji Silysia Chemical. Ejemplos de partículas de Al_2O_3 de tamaño nanométrico comercialmente disponibles son productos Nyacol® de Nyacol Nano Technologies Inc., o productos Disperal® de Sasol. El especialista está al tanto de diferentes procedimientos bien establecidos para acceder a partículas de diferentes tamaños, con diferentes propiedades físicas y con diferentes composiciones tales como hidrólisis a la llama (proceso con Aerosil), procedimiento del plasma, procedimiento del arco y procedimiento de reactor de pared caliente para reacciones en fase gas o fase sólida o procedimientos de intercambio de iones y procedimientos de precipitación para reacciones basadas en solución. Se hace referencia a diferentes referencias que describen los procedimientos detallados tales como los documentos EP-A-1236765, US-B-5.851.507, US-B-6.719.821, US-A-2004-178530, US-B-2.244.325, WO-A-05/026068, EP-A-1048617.

El núcleo inorgánico de las partículas no funcionalizadas (como partículas de sílice, alúmina o dióxido de titanio) comprende en la superficie grupos hidroxi libres como es evidente, por ejemplo, de la fórmula (1) en el ejemplo 1, etapa 1.1. El tinte está unido de forma covalente a tales grupos hidroxi, bien directamente o, preferiblemente, indirectamente, por ejemplo, como se ilustra con las fórmulas (I) o (Ia) anteriores de este documento.

Por ejemplo, el núcleo inorgánico se puede hacer reaccionar en primer lugar con una amina alifática que porta un grupo trialcoxi-sililo, un grupo dialcoxi-alquil-sililo o un grupo alcoxi-dialquil-sililo, preferiblemente un grupo trimetoxisililo, unido a un átomo de carbono en la parte alifática de la amina, por ejemplo, con 3-trimetoxisilil-propilamina [véase el ejemplo 1, etapa 1.1, fórmula (2)] como se ilustra con el esquema de reacción siguiente en el que X representa, por ejemplo, un grupo alquileno, por ejemplo trimetileno. De forma alternativa se puede usar otras funcionalidades en el átomo de silicio en lugar de grupos alcoxi como, por ejemplo, haluros (especialmente cloruros) o silamidas.



Preferiblemente, las partículas modificadas en superficie obtenidas se purifican con eliminación de partes solubles de una forma conocida por un especialista en la técnica, por ejemplo, mediante filtración adecuada, centrifugación, diálisis, ósmosis, sedimentación etc.

El intermedio obtenido se puede hacer reaccionar luego con un tinte que porta un grupo funcional que puede reaccionar con el grupo amino en el intermedio. Un grupo funcional de este tipo es un átomo de halógeno, como especialmente un sustituyente de color, en una anillo de 1,3,5-triazina como se encuentra presente, por ejemplo, en el tinte de fórmula (4) ilustrado en el ejemplo 1, etapa 1.2.

Un número de tintes, como aquellos de fórmulas (72) a (76) ilustrados en esta invención anteriormente, contienen restos trialcoxi-sililo. Estos tintes pueden estar directamente unidos al núcleo inorgánico sin introducir primero un miembro puente. La unión covalente de este tipo de tintes al núcleo inorgánico puede llevarse a cabo de forma análoga a la reacción anterior del núcleo inorgánico con una amina alifática que porta un grupo trialcoxi-sililo.

Preferiblemente, las partículas tintadas obtenidas son purificadas por eliminación de partes solubles de forma conocida por el especialista en la técnica, por ejemplo por filtración adecuada, centrifugación, diálisis, ósmosis, sedimentación etc.

La composición que comprende las partículas cargadas y los contraiones de la presente invención se puede usar, por ejemplo, en la forma de una dispersión. Se prepara una dispersión líquida, por ejemplo, como sigue:

Se añade una dispersión acuosa de las partículas cargadas a una solución de los contraiones en una mezcla de un alcanol adecuado, como etanol, y un alcano adecuado, por ejemplo, pentano o hexano o una mezcla de los mismos, como éter de petróleo con un punto de ebullición de 40 a 60º C, y el sistema de dos fases obtenido se agita a una temperatura elevada, por ejemplo, de 60º C. Después de enfriar y de la separación de fase de la fase orgánica se lava por completo con agua desionizada. Se añade un disolvente adecuado es líquido a temperatura ambiente y a presión normal, por ejemplo, un disolvente de hidrocarburo no sustituido o halogenado adecuado, por ejemplo, tetracloroetileno o un alcano adecuado, como n-dodecano, o un hidrocarburo cíclico adecuado, como tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno), o cualquier otro disolvente orgánico de gran aislamiento citado a continuación, a la fase orgánica y se eliminan a vacío los disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición dando una dispersión de la composición deseada que comprende las partículas cargadas y los contraiones en el disolvente, por ejemplo, dodecano.

Si se desea, la dispersión obtenida se puede hacer homogénea, por ejemplo, mediante eliminación de los aglomerados por centrifugación. De forma típica las partículas dispersadas son partículas de tamaño nanométrico que presentan un diámetro o tamaño de partícula medio entre aproximadamente 10 y 1000, especialmente entre 10 y 600 ó 500, preferiblemente entre 10 y 300 ó 200 nanómetros (nm), por ejemplo, entre 50 y 500 o entre 100 ó 300 nm. Como un límite inferior del tamaño de partícula medio se prefiere 10 nm, especialmente 20 nm. Usando la fórmula para el volumen V de una esfera, es decir $V = 1/6\ \pi\ d^3$, estos diámetros d corresponden a un volumen de partícula aproximado de aproximadamente 500 nm^3 (diámetro de 10 nm), 63000 nm^3 (diámetro de 50 nm), 500000 nm^3 (diámetro de 100 nm), 4 millones de nm^3 (diámetro de 200 nm), 14 millones de nm^3 (diámetro de 300 nm), 63 millones de nm^3 (diámetro de 500 nm), 110 millones de nm3 (diámetro de 600 nm), y 500 millones de nm3 (diámetro de 1000 nm), respectivamente. El tamaño de partícula puede determinarse, por ejemplo, por microscopía electrónica o dispersión dinámica de luz también conocido como espectroscopía de correlación de fotones o dispersión de luz cuasi-elástica.

Con el fin de preparar una composición que comprende las partículas cargadas y los contraiones de la presente invención en una forma no dispersada uno puede preceder como se describió anteriormente, pero, en lugar de añadir un disolvente de hidrocarburo de mayor peso molecular, como dodecano a la fase orgánica que se ha lavado con agua desionizada, se evapora dicha fase orgánica a vacío. Si se desea, la composición no dispersada obtenida se puede dispersar como se describió anteriormente. Es también posible, no obstante, usar la composición de la presente invención en la forma de un polvo dispersado en un gas, como un gas protector, como argon ("fluido gaseoso") o incluso a vacío. Dispersiones de materiales electro-ópticos en fluidos gaseosos se describen, por ejemplo, en el documento US20090122389 A1 (véase el párrafo [0015]).

El contenido orgánico de las partículas de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, de 5 a 95 por ciento en peso, especialmente de 10 a 90, de 20 a 90, de 30 a 90, de 40 a 90 o de 50 a 90 por ciento en peso, en base al peso total de la partícula.

La invención se refiere a las composiciones tanto en forma pura, es decir, en forma no dispersada, y en forma dispersada, especialmente homogéneamente dispersada.

Para tales dispersiones electroforéticas es importante que no tenga lugar sedimentación de las partículas.

Como medio de dispersión líquido se prefieren disolventes orgánicos de alto aislamiento. Estos disolventes incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xilenos y alquilbencenos; hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, octano, decano o dodecano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, tetracloro-etileno, y 1,2-dicloro-benceno; aceite mineral tales como aceite de silicona y aceite de fluorocarbono; aceite vegetal tal como aceite de oliva; y ésteres de ácido graso de cadena larga. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación. Se prefieren hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos.

El medio de dispersión líquido puede comprender las partículas funcionalizadas de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 0,01 a 50 en peso, preferiblemente de 0,01 a 25 % en peso, especialmente de 0,1 a 10 % en peso.

La dispersión puede contener además aditivos, como dispersantes adecuados, agentes de control de carga y/o estabilizantes.

La invención se refiere también al uso de estas composiciones en la forma de una tinta electroforética, también denominada “tinta electrónica” para pantallas electroforéticas, preferiblemente para papel electrónico.

El principio de funcionamiento de una pantalla de tinta electroforética se describe en muchos dispositivos diferentes en patentes (véase, por ejemplo, el documento US 2009/0040594 A1 y todas las patentes relativas a estructuras de pantalla y tecnología de pantalla ahí citada, y las solicitudes de patente adicionales citadas a continuación) y publicaciones y es conocido por el especialista en la técnica. El principio de trabajo básico de una pantalla de tinta electroforética es muy simple. Por ejemplo, se dispone un fluido ópticamente activo (la tinta electroforética) entre dos electrodos. Uno de estos electrodos es transparente, de modo que son visibles cualquier cambio de color. El fluido activo se verá influenciado por cambios en el campo eléctrico aplicado entre los electrodos. Se construye, por ejemplo, una pantalla de tinta electroforética con tres capas. Por ejemplo, la primera capa es una lámina transparente recubierta con óxido de indio y estaño (ITO). Esta capa actúa como el electrodo superior. La segunda capa, la estructura de píxeles, está hecha de película seca resistente. Este es un material sensible a la luz y se puede construir con procedimientos litográficos. La estructura de la capa pixelada asegura que la tinta electroforética permanezca en el lugar. La tercera capa es el electrodo posterior. Para una pantalla flexible se usa una lámina flexible. Para una pantalla no flexible se puede usar una placa de circuito impreso normal.

Un posible principio de funcionamiento para la pantalla de tinta electroforética es como sigue: en el primer estado del campo eléctrico todas las partículas cargadas de color serán atraídas al electrodo posterior. Ahora el color del fluido de contraste aparecerá en el electrodo transparente. Cuando el campo eléctrico se invierte las partículas serán atraídas por el electrodo frontal. El color de la parte frontal transparente cambiará al color de las partículas. Debido a que la viscosidad del fluido en el que están dispersas las partículas, y debido a la atracción electrostática las partículas permanecerán en su lugar. Las partículas son demasiado ligeras para fluir en torno al fluido. Esto es una gran ventaja de esta tecnología, debido a que no se requiere energía durante el tiempo de reposo.

Los componentes principales de tintas electrónicas son un gran número (por ejemplo millones) de microcápsulas menudas, aproximadamente del diámetro de un cabello humano, en una película para integración en pantallas electrónicas. En una realización, una pantalla negra y blanca, cada microcápsula contiene partículas blancas cargadas positivamente y partículas negras cargadas negativamente suspendidas en un fluido transparente. Cuando se aplica un voltaje negativo (campo) al electrodo superior, las partículas blancas se muevan a la parte superior de la microcápsula donde comienzan a ser visibles para el usuario. Esto hace que la superficie parezca blanca en este punto. Al mismo tiempo un voltaje positivo opuesto empuja a las partículas cargadas negativamente negras al fondo de las microcápsulas donde se ocultan. Invirtiendo este proceso las partículas negras aparecen en la parte superior de la cápsula, que hace ahora que la superficie parezca oscura en ese punto. Con este enfoque se puede visualizar una imagen o un texto en las superficies de la pantalla.

Un objeto más de la presente invención son pantallas electroforéticas, especialmente papel electrónico, que comprende como partículas de proyección de imagen electroforéticas partículas funcionalizadas de acuerdo con la presente invención. A las partículas funcionalizadas aplican las definiciones y preferencias dadas anteriormente.

Se conocen sistemas de pantalla electroforética que incluye dispositivos electroforéticos en los que se pueden usar las composiciones de la presente invención (véase, por ejemplo, los documentos US-B-5.914.806, US-A-2004/0094422, y WO-A-02/079869). Los sistemas de pantalla electroforéticos comprenden normalmente una pluralidad de tales dispositivos electroforéticos.

El sistema de pantalla electroforética incluye, por ejemplo, los dispositivos electroforéticos que incluyen cada uno un par de sustratos (electrodos) y una dispersión electroforética dispuesta entre los sustratos, en los que al menos uno de los sustratos comprende un material transparente, presentando los sustratos una distancia predeterminada entre ellos, y la dispersión electroforética contiene al menos un medio de dispersión líquido y partículas electroforéticas que presentan una carga de superficie. Cuando se aplica un voltaje entre los sustratos las partículas electroforéticas migran electroforéticamente en función de la carga de superficie y la dirección del campo eléctrico, con lo que cambia la distribución de las partículas electroforéticas. Por tanto, el color del dispositivo electroforético se ve cambiado cuando se ven desde la parte del sustrato transparente. A saber, cuando las partículas cargadas se mueven a uno de los sustratos, que sirve como una superficie de pantalla, se reconoce el color poseído por las partículas cargadas. Por tanto, una imagen deseada puede ser mostrada controlando el voltaje que es aplicado.

Se prefiere que algunos dispositivos de pantalla contengan partículas rojas, algunos dispositivos de pantalla contienen partículas verdes y algunos dispositivos de pantalla contienen partículas azules. De acuerdo con otra realización se prefiere que algunos dispositivos de pantalla contengan partículas cián, algunos dispositivos de pantalla contienen partículas magenta, algunos dispositivos de pantalla contienen partículas amarillas y algunos dispositivos de pantalla contienen partículas negras. Dirigiendo los dispositivos de pantalla individualmente se puede hacer que una pantalla tenga una apariencia que corresponda a un color seleccionado en un nivel de brillo seleccionado.

Tipos interesantes de pantallas electroforéticas son las denominadas pantallas electroforéticas de microcelda. En pantallas electroforéticas de microcelda el medio de dispersión que contiene partículas es retenido en una pluralidad de cavidades formadas dentro de un medio portador (véase, por ejemplo, el documento WO-A-02/01281).

Una pantalla electroforética preferida es papel electrónico. Este es de forma típica una pantalla tipo hoja que comprende una capa de función de pantalla a modo de hoja.

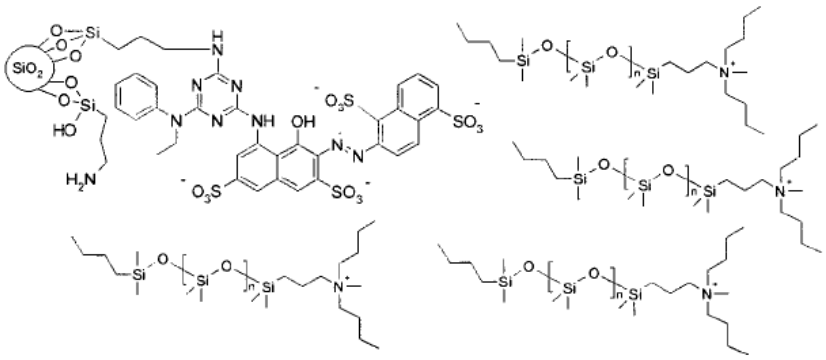
En una estructura de dispositivo especial se pueden mostrar más de un color diferente y transparente en un sistema multicapa al mismo tiempo, donde el color mixto se ve con el ojo humano.

La presente invención se refiere también a una composición reivindicada en la forma de una dispersión homogénea, para su uso en una pantalla electroforética y para el uso de un contraión que comprende un resto (poli)siloxano unido mediante miembros puente adecuados a un átomo de nitrógeno o de fósforo cuaternario, cargado positivamente, o a un resto que porta un grupo funcional aniónico en electroforesis. La presente invención se refiere también a nuevos contraiones per se.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: partículas de tamaño nanométrico tintadas con magenta modificadas con aminosiloxano de fórmula (10)



(10)

Se disuelven 34 mg de compuesto (9) descrito en la etapa 1.5 siguiente en una mezcla de 3 ml de etanol y 3 ml de éter de petróleo (intervalo de ebullición de 40 a 60º C) y se añaden 0,89 g de una dispersión acuosa de compuesto (5) descrito en la etapa 1.2 siguiente, que contiene 3,3% en peso de partículas de tamaño nanométrico tintadas (sal sódica). El sistema de dos fases se agita durante 15 minutos a 60º C en un vial sumergido en un baño de aceite calentado. Después de enfriar se separan las dos fases. La fase orgánica se lava dos veces con 4 ml de agua desionizada. Se añade 1 ml de n-dodecano. Tras reposar durante la noche se eliminan los disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición a vacío, dando tras ello 0,75 g de una dispersión roja de las partículas de tamaño nanométrico (10) en dodecano. Tras eliminación de los aglomerados por centrifugación, la dispersión es homogénea para el ensayo aplicacional (véase los resultados a continuación). Se puede usar en un dispositivo como tinta electroforética magenta.

Las partículas de tamaño nanométrico cargadas dispersadas presentan un diámetro de 176 nm medido por dispersión dinámica de luz por medio de un equipo Malvern Zetasizer Nanoseries (Malvern Instruments Ltd., Reino Unido).

Las partículas de tamaño nanométrico cargadas dispersadas modificadas en superficie muestran un potencial zeta (ξ) de -19,4 mV medido por medio de un equipo Malvern Zetasizer Nanoseries y, una movilidad electroforética μ, calculada a partir de la relación de Smoluchowsky (ξ= μη/ε donde μ es la movilidad, η = 1,344 mPa*s es la viscosidad del medio a 25º C y ε = 2,0 es la constante dieléctrica a 20º C) de -1,66e^{-2} x 10^{-8} m^2/Vs a 40V.

La importancia del potencial zeta es que su valor absoluto (es decir, positivo o negativo) está relacionado con la estabilidad de las dispersiones coloidales. El potencial zeta indica el grado de repulsión entre partículas adyacentes, cargadas de forma similar, en una dispersión. Para moléculas y partículas que son suficientemente pequeñas, como las partículas de tamaño nanométrico de la presente invención, un potencial zeta alto confiere estabilidad, es decir, la dispersión resiste la aglomeración. Cuando el potencial es bajo, la atracción supera la repulsión y la dispersión se romperá y floculará. De este modo los coloides con potencial zeta alto (negativo o positivo) son estabilizados eléctricamente mientras que los coloides con potenciales zeta bajos tienden a coagular o flocular. La otra importancia del potencial zeta es que la movilidad de una partícula bajo influencia de un campo eléctrico es

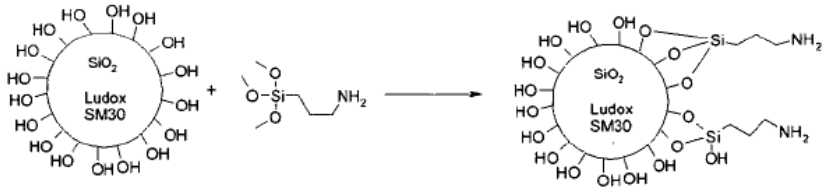
proporcional al potencial zeta. Cuanto mayor es el potencial zeta (el absoluto), más rápido es el movimiento de las partículas y la conexión entre los dos estados.

La movilidad electroforética es el coeficiente de proporcionalidad entre velocidad de partícula y resistencia al campo eléctrico.

Con el fin de preparar partículas de tamaño nanométrico tintadas con magenta modificadas con amoniosiloxano de fórmula (10) en una forma no dispersada se puede proceder como se describió anteriormente, pero, en lugar de añadir dodecano a la fase orgánica que se ha lavado dos veces con 4 ml de agua desionizada, dicha fase orgánica se evapora a vacío.

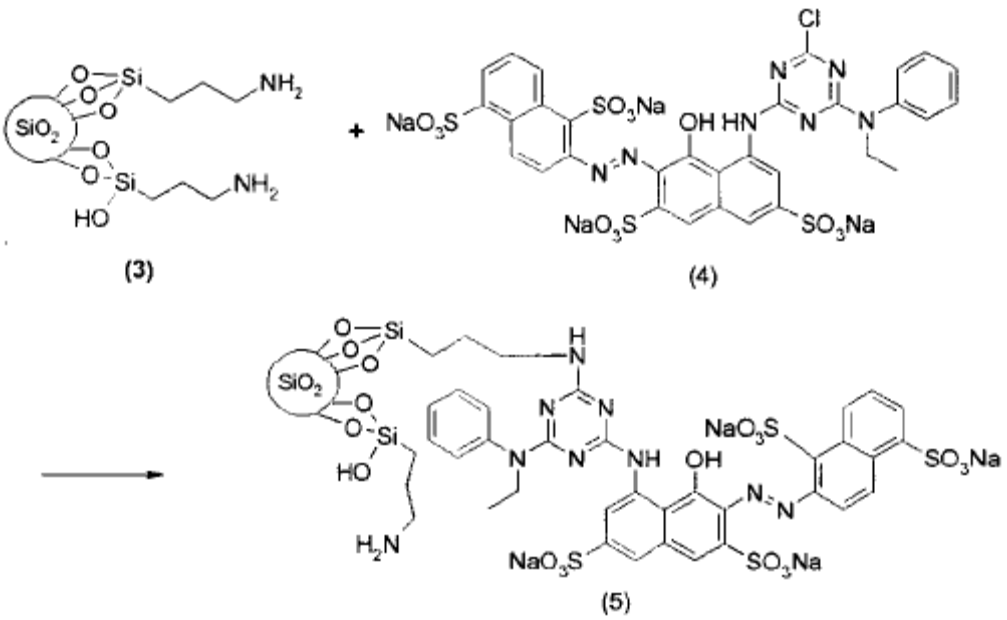
Los materiales de partida (**9**) y (**5**) se preparan como sigue:

Etapa 1.1: Partículas de tamaño nanométrico modificadas con aminopropilo (**3**)



Se diluyen 46,3 g de LUDOX SM-30 (dispersión de partículas de sílice de tamaño nanométrico al 30% en peso en agua; Grace-Davison; diámetro medio entre 5 y 15 nm, especialmente entre 7 y 10 nm, por ejemplo, de 8 nm) de la "fórmula" esquemática (1) con 46 ml de agua y se agita durante 10 minutos a temperatura ambiente con 13,8 g de Amberlite® IR-120 recién activado con ácido, es decir, una resina de tipo gel fuertemente ácida con funcionalidad ácido sulfónico (Rohm and Haas). Tras eliminación del intercambiador iónico por una frita gruesa, se diluye la dispersión de sílice con 1200 ml de terc-butanol y se agita a temperatura ambiente durante 21 horas. A la dispersión transparente resultante se añade por goteo una solución de 21,52 g de (3-aminopropil)-trimetoxisilano (2) en 80 ml de terc-butanol con agitación durante un periodo de dos horas. La dispersión turbia resultante se agita a temperatura ambiente durante 1,5 horas, luego durante otras 3 horas a 80º C a reflujo. Luego a la misma temperatura, se eliminan agua y metanol junto con una parte del terc-butanol mediante destilación azeotrópica durante 5 horas, destilando en total 490 ml. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se cambia el disolvente por etanol mediante destilación azeotrópica a vacío, tras adición de una cantidad suficiente de etanol. La dispersión se separa del material disuelto y se concentra a vacío dando 302 g de una dispersión que contiene 5,1% en peso de partículas de tamaño nanométrico de sílice modificadas con 3-aminopropilsilano (**3**).

Etapa 1.2: Partículas modificadas con tinte magenta de tamaño nanométrico (contraión: sodio) (**5**)

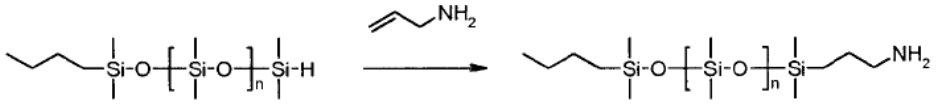


Se añaden 22,5 g de una dispersión de sustancia (**3**) (5,1% en peso de sólidos en etanol) a 30 ml de N,N-dimetilacetamida en un matraz de reacción. Se añaden 530 mg de carbonato de sodio anhidro, luego una solución de 4,77 g de un tinte magenta reactivo de fórmula (**4**) en 30 ml de N,N-dimetilacetamida. La mezcla se calienta con agitación durante 16 horas a 105º C, luego se enfría hasta temperatura ambiente.

La mezcla de reacción se vierte en 800 ml de etanol, se aísla el producto por centrifugación, y se redispersa en agua. Se separa la partícula del material disuelto, y finalmente se concentra hasta un volumen de 100 ml. Esta dispersión contiene 3,3% en peso de partículas unidas a tinte de tamaño nanométrico (**5**). Las partículas cargadas dispersadas de tamaño nanométrico tienen un diámetro de 174 nm medido por dispersión dinámica de luz por medio de un equipo Malvern Zetasizer Nanoseries.

Se describe un procedimiento de síntesis alternativo en el documento EP 0355062, ejemplo VI (sílice modificada con aminopropiltrietoxisilano), ej. XVI usando el tinte de la fórmula anterior (**4)** (sal sódica) en lugar de un Procion Turquoise HA (sílice unida a tinte).

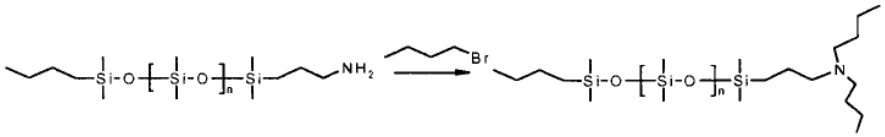
Etapa 1.3: Aminopropil-polidimetilsiloxano (7)



(6) (7)

Se añade 1 g de compuesto (6), un poli(dimetilsiloxano) lineal con un peso molecular en torno a 1000 (es decir, n es aproximadamente 11) terminado con un grupo butilo en un extremo y un hidruro en el otro extremo, comercializado por Chisso Corp., Japón, con el nombre comercial FM 0111, a una suspensión de 11,5 mg de óxido de platino en 375 µl (286 mg) de alilamina. Se agita la mezcla durante 16 horas a 105º C en un vial sumergido en un baño de aceite calentado. Después de enfriar a temperatura ambiente, se filtra la mezcla de reacción a través de un filtro de membrana (politetrafluoro-etileno [PTFE], tamaño de poro 0,45 µm). Tras eliminación del exceso de alilamina a vacío, el producto de fórmula (7) permanece en la forma de un líquido ligeramente turbio amarillento. El RMN ^{1}H revela la desaparición completa del hidrodosilano de partida y que la reacción tiene lugar con > 90% de selectividad en la posición 3 de la alilamina (en comparación con la posición 1); RMN ^{1}H (ppm, $CDCl_3$): 2,60 2H t, 1,39 2H txt, 1,28-1,21 4H m, 0,84 3H t, 0,48 4H t, 0 CH_3-Si s.

Etapa 1.4: N,N-Dibutilamino-propil-polidimetilsiloxano (8)

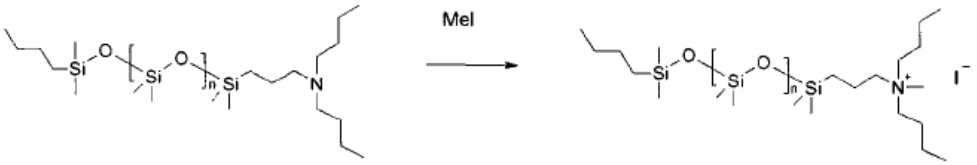


(**7**) (**8**)

Se disuelven 3 g de compuesto (**7**) en 10 ml de bromuro de n-butilo, se añaden 1,73 g de carbonato de sodio anhidro, y se agita la suspensión durante 3 horas a 105º C en un vial cerrado sumergido en un baño de aceite calentado. Después de enfriar a temperatura ambiente, se diluye la mezcla de reacción con cloruro de metileno y se lava con agua, y se extrae una vez más la fase acuosa con cloruro de metileno. Se secan las fases orgánicas reunidas en sulfato de sodio anhidro, dando, tras eliminación del disolvente a vacío, 3,0 g de un aceite parduzco-amarillo.

Se purifican 2 g de esta mezcla de reacción bruta mediante HPLC (gel de sílice, heptano-isopropanol 90:10), dando 0,57 g de un aceite transparente ligeramente amarillento, siendo >95% amina terciaria (**8**) de acuerdo con RMN ^{1}H y ^{13}C.

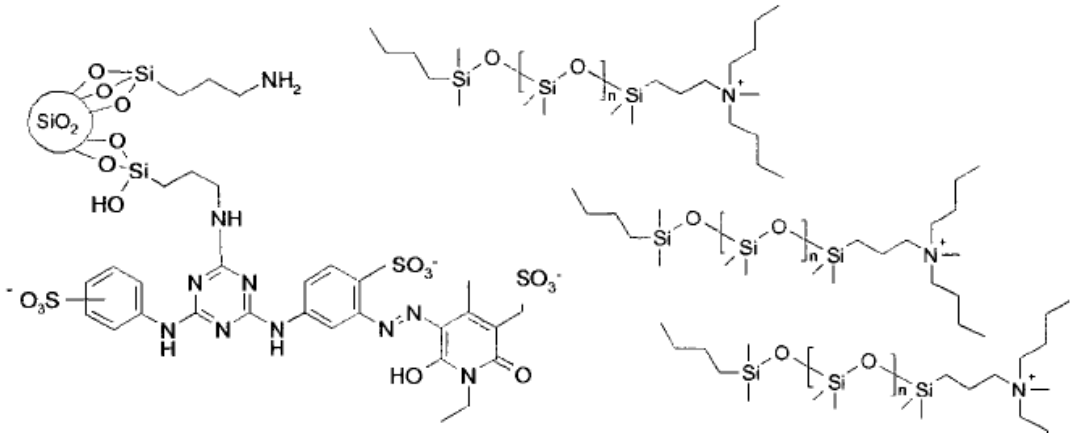
Etapa 1.5: Metil-dibutil-amoniopropil-polidimetilsiloxano (9)



(8) (9)

Se disuelven 560 mg de compuesto (8) en 2,7 ml de yoduro de metilo, y se agita esta solución durante 20 minutos a 45º C en un vial cerrado sumergido en un baño de aceite calentado. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se elimina el exceso de yoduro de metilo a vacío, dando el compuesto (9) en la forma de un aceite viscoso amarillento que muestra por RMN ^{1}H conversión completa de la amina terciaria en la sal de amonio cuaternario; RMN ^{1}H (ppm, $CDCl_3$): 3,45-3,28 6H m, 3,25 3H s, 1,75-1,55 6H m, 1,45 4H txq, 1,26-1,20 4H m, 0,95 6H t, 0,81 3H t, 0,55-0,43 4H m, 0,09 6H s, 0 CH3-Si s.

Ejemplo 2: partículas de tamaño nanométrico tintadas de amarillo modificadas con amoniosiloxano



(11)

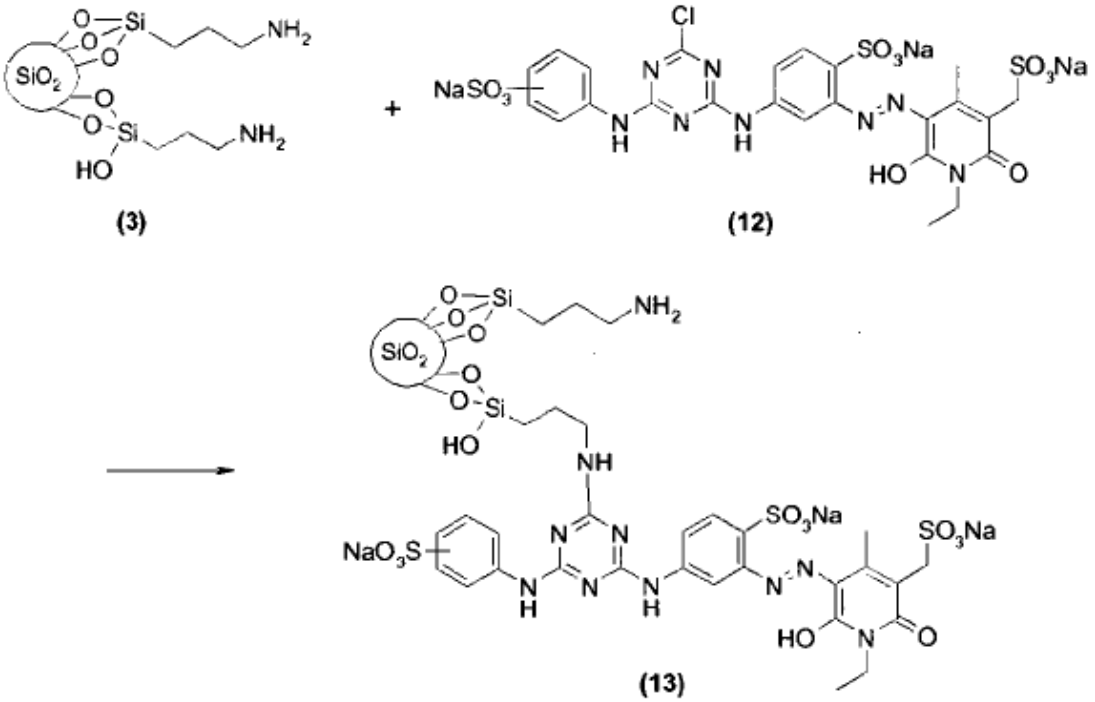
Se disuelven 34 mg de compuesto (9) descrito en la etapa 1.5 en una mezcla de 3 ml de etanol y 3 ml de éter de petróleo (intervalo de ebullición de 40 - 60º C) y se añaden 1,94 g de una dispersión acuosa de (13), que contiene 1,9% en peso de las partículas de tamaño nanométrico como sal sódica. El sistema de dos fases se agita durante 15 minutos a 60º C en un vial sumergido en un baño de aceite calentado. Después de enfriar, se separan las dos fases. La fase orgánica se lava dos veces con 4 ml cada vez de agua desionizada. Se añade 1 ml de n-dodecano. Tras reposar durante la noche, se eliminan los disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición a vacío, dando 0,77 g de una dispersión amarilla de las partículas de tamaño nanométrico (**11**) en dodecano. Tras eliminación de los aglomerados por centrifugación, la dispersión es homogénea y se puede usar en un dispositivo como tinta electroforética amarilla.

Las partículas cargadas dispersadas de tamaño nanométrico tienen un diámetro de 213 nm según se mide por dispersión dinámica de luz por medio de un equipo Malvern Zetasizer Nanoseries.

Las partículas cargadas dispersadas de superficie modificada de tamaño nanométrico muestran un potencial zeta (ξ) de -7,74 mV medido por medio de un equipo Malvern Zetasizer Nanoseries y, una movilidad electroforética μ, calculada a partir de la relación de Smoluchowsky, de $-6{,}64e^{-3}$ x 10^{-8} m^2/Vs a 40V.

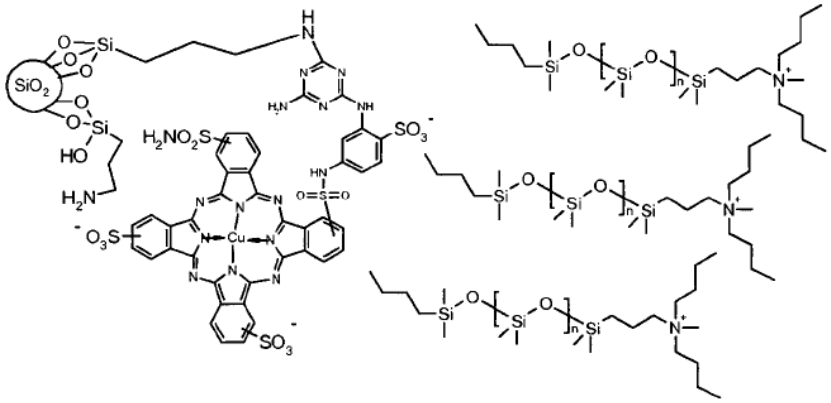
Se prepara como sigue el material de partida de fórmula (13):

Etapa 2.1: partículas de tamaño nanométrico (13) modificadas con tinte amarillo (contraión: sodio)



Se añaden 22,5 g de una dispersión de compuesto (**1**) (5,1% en peso de sólidos en etanol) a 30 ml de N,N-dimetilacetamida en un matraz de reacción. Se añaden 530 mg de carbonato de sodio anhidro, luego una suspensión de 3,99 g de un tinte amarillo reactivo de fórmula (12) en 30 ml de N,N-dimetilacetamida. Se calienta la mezcla con agitación durante 16 horas a 105º C, y luego se enfría hasta temperatura ambiente. Se vierte la mezcla de reacción en 800 ml de etanol, se aísla el producto por centrifugación, y se redispersa en agua. Se separa la dispersión de partículas del material disuelto, y finalmente se concentra hasta una masa de 72,04 g. Esta dispersión contiene 1,9% en peso de partículas de tamaño nanométrico unidas a tinte (13).

Ejemplo 3: Partículas de tamaño nanométrico tintadas con cián modificada con amoniosiloxano (14)

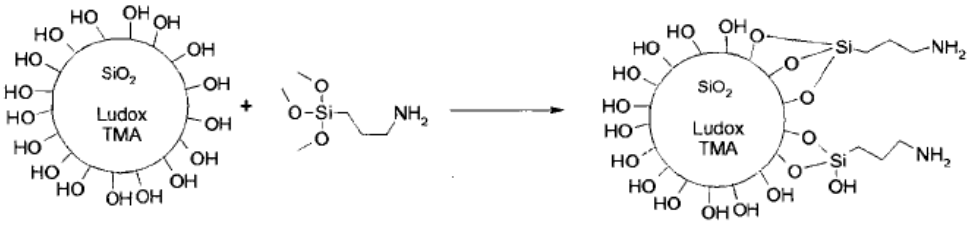


(14) (ex LUDOX TMA)

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2 se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico (18) con el amonio-polidimetilsiloxano (9) descrito en la etapa 1.5 dando una dispersión homogénea de partículas de tamaño nanométrico tintadas con cián (14) en dodecano en la que n es aproximadamente 11 [véase etapa 1.3, fórmula (7)]. Esta dispersión se puede usar en un dispositivo como una tinta electroforética.

El material de partida se prepara como sigue:

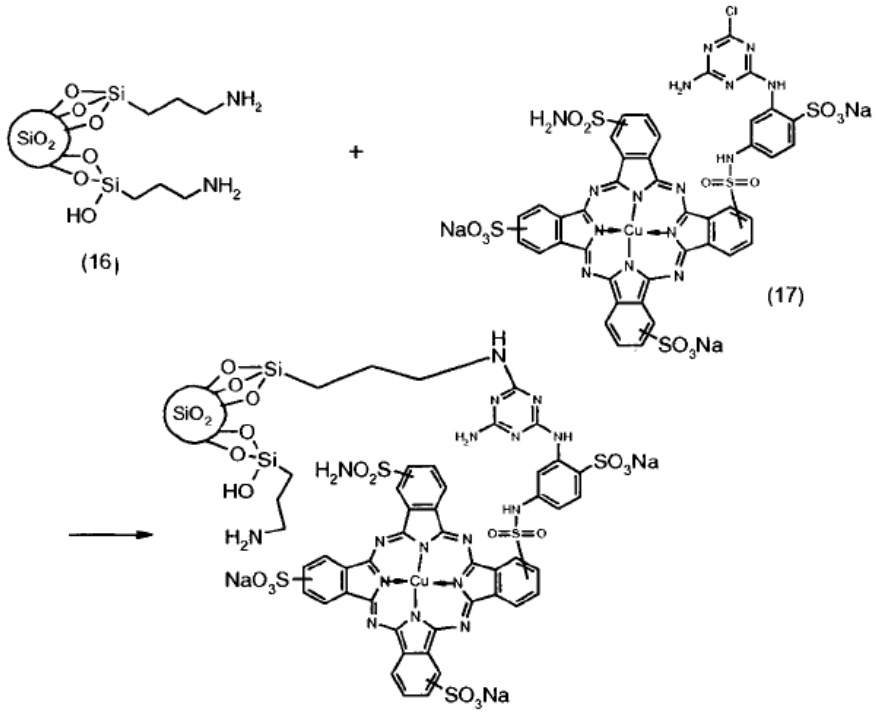
Etapa 3.1 : partículas de tamaño nanométrico modificadas con aminopropilo (16)



(15) (2) (16)

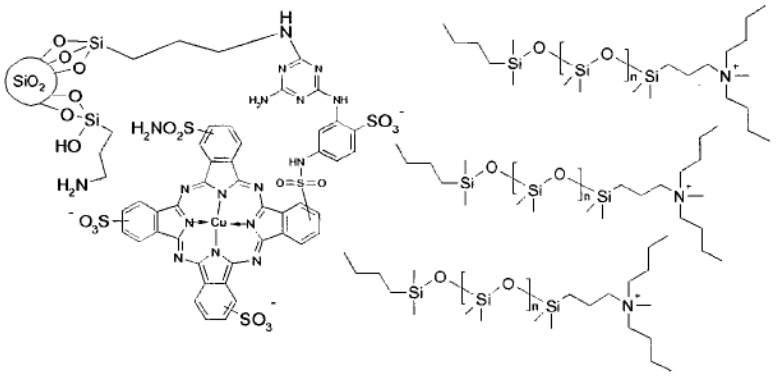
Se hace reaccionar LUDOX TMA (dispersión de partículas de sílice de tamaño nanométrico al 34% en peso en agua; Aldrich) de la "fórmula" esquemática (15) con 3-aminopropil)-trimetoxisilano (2) de forma análoga a lo descrito en la etapa 1.1 dando partículas de tamaño nanométrico modificadas orgánicamente en etanol de fórmula (16) (contenido en sólidos de la dispersión: 13%, análisis elemental en residuo sólido: N: 1,1%).

Etapa 3.2: partículas de tamaño nanométrico modificadas con tinte cián (contraión: sodio) (18)



De forma análoga a lo descrito en la etapa 1.2, se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico (**16**) con un tinte cián reactivo de fórmula (**17**) dando las partículas cián de tamaño nanométrico (**18**) (contenido en sólidos de la dispersión: 2.1%, análisis elemental en residuo sólido: C: 7,28%, H: 1,16%, N: 2,95%, S: 1,58%).

Ejemplo 4: partículas de tamaño nanométrico tintadas con cián modificadas con amoniosiloxano (19)

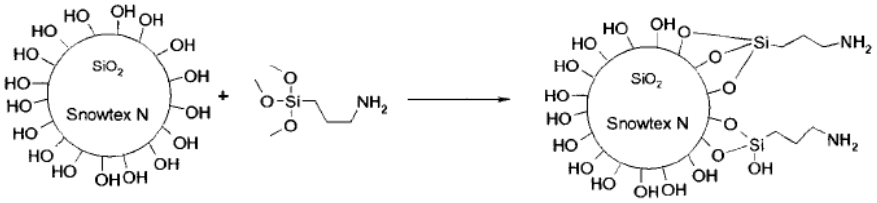


(**19**) (ex Snowtex N)

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico (22) (véase etapa 4.2) con el amonio-polidimetilsiloxano (**9**) dando una dispersión homogénea de partículas de tamaño nanométrico tintadas con cián (**19**) (ex Snowtex N) en dodecano. Esta dispersión se ensayo como una tinta electroforética.

El material de partida se prepara como sigue:

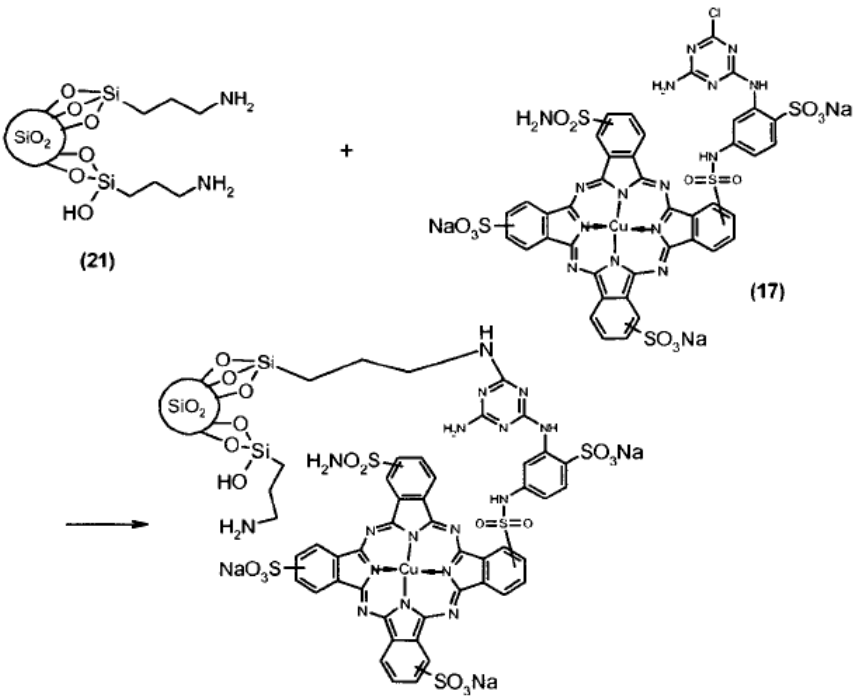
Etapa 4.1: partículas de tamaño nanométrico modificadas con aminopropilo (21)



(20) (2) (21)

De forma análoga a la etapa 1.1 se hace reaccionar Snowtex N (dispersión de partículas de sílice de tamaño nanométrico al 21% en peso en agua; Nissan Chemicals) de la “fórmula” esquemática (20) con 3-aminopropil)-trimetoxisilano (2) dando partículas de tamaño nanométrico modificadas orgánicamente (21) en etanol (contenido en sólidos de la dispersión: 5,4%, análisis elemental en residuo sólido: C: 4,91%, H: 1,23%, N: 1,72%).

Etapa 4.2: partículas de tamaño nanométrico modificadas con tinte cián (contraión: sodio) (22)

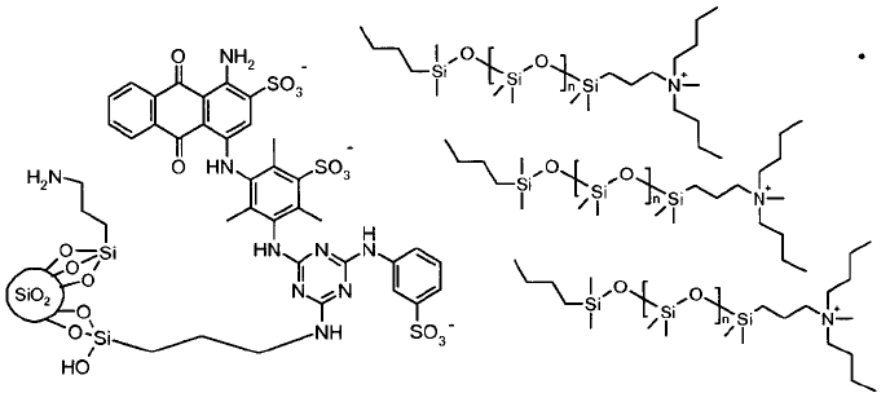


(22) (ex Snowtex N)

De forma análoga a la etapa 1.2, se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico (**21**) (ex Snowtex N) con el tinte cián reactivo de fórmula (17) dando las partículas cián de tamaño nanométrico (**22**) (contenido en sólidos de la dispersión: 1,36%, análisis elemental en residuo sólido: C: 11,08%, H: 1,43%, N: 4,52%, S: 2,47%).

Ejemplo 5: (partículas de tamaño nanométrico azul cargadas)

Partículas de tamaño nanométrico tintadas de azul modificadas con amoniosiloxano (23)



(**23**) (ex Ludox SM30)

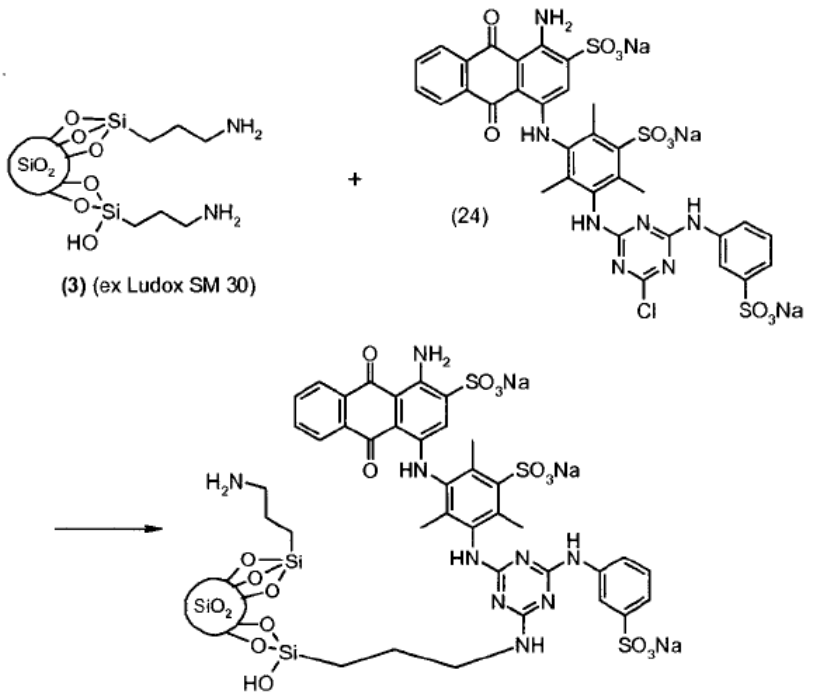
De forma análoga al ejemplo 1 se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico (**25**) (véase etapa 5.1) con el amonio-polidimetilsiloxano (**9**) dando una dispersión homogénea de partículas de tamaño nanométrico tintadas en azul (**23**) en dodecano. Esta dispersión se puede usar en un dispositivo como tinta electroforética azul.

Las partículas de tamaño nanométrico cargadas dispersadas tienen un diámetro de 164 nm medido por dispersión dinámica de luz por medio de un equipo Malvern Zetasizer Nanoseries.

Las partículas de superficie modificada de tamaño nanométrico cargadas dispersadas muestran un potencial zeta (ξ) de -17,7 mV medido por medio de un equipo Malvern Zetasizer Nanoseries y, una movilidad electroforética μ, calculada a partir de la relación de Smoluchowski de $-1{,}52e^{-2} \times 10^{-8}$ m^2/Vs a 40V.

El material de partida se prepara como sigue:

Etapa 5.1: partículas de tamaño nanométrico modificada con tinte azul (contraión: sodio) (25)



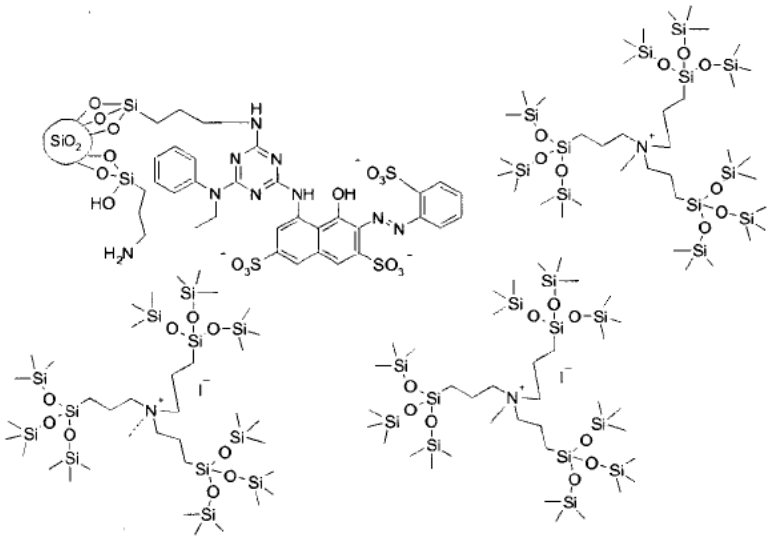
(3) (ex Ludox SM 30)

(24)

(25) (ex Ludox SM 30)

De forma análoga a lo descrito en la etapa 1.2 se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico (**3**) con un tinte azul reactivo de fórmula (**24**) dando las partículas azules de tamaño nanométrico (**25**) (contenido en sólidos de la dispersión: 3,3%, análisis elemental en residuo sólido: C: 15,48%, H: 2,02%, N: 4,33%, S: 3,02%).

Ejemplo 6: Partículas de tamaño nanométrico tintadas con magenta modificadas con amoniosiloxano (26)



(26) (ex Ludox TMA)

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico (**33**) (véase etapa 6.4) con el amonio-polidimetilsiloxano (**31**) dando una dispersión homogénea de partículas de tamaño nanométrico tintadas con magenta (**26**) en dodecano. Esta dispersión se puede usar en un dispositivo como tinta electroforética.

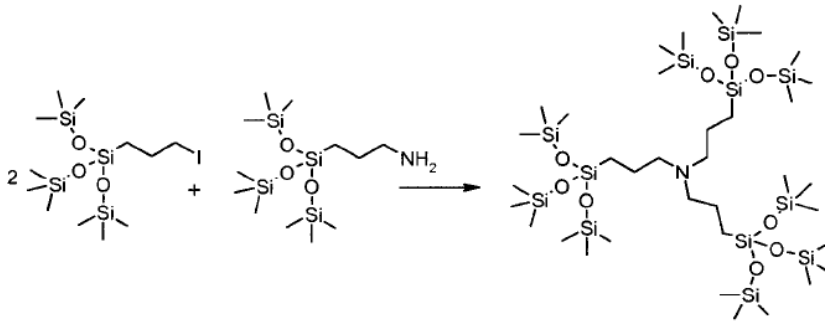
El material de partida se prepara como sigue:

Etapa 6.1: Yodopropilsilano (28)

(27) (28)

Se añaden 90 g de 3-cloropropiltris(trimetilsiloxi)silano (27) (Chem. Abstracts Nº 18077-31-1) y 105,22 g de yoduro de sodio a 250 ml de acetona y se agita durante 24 horas a reflujo. Se evapora la acetona y se recoge el residuo en cloruro de metileno. Se lava la fase orgánica con agua, se seca y se evapora. Se obtienen 89 g del 3-yodopropil-tris(trimetilsiloxi)silano (**28**) deseado; RMN ^{1}H (ppm, $CDCl_3$): 3,12 2H t, 1,75 2H txt, 0,43 2H t, 0 27H s.

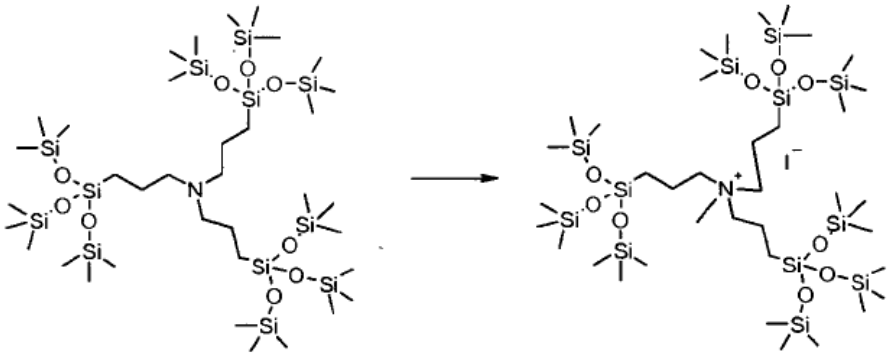
Etapa 6.2: Tris(tris(trimetilsiloxi)sililpropil)amina (30)



(28) (29) (30)

Se añaden 14,3 g de 3-yodopropiltris(trimetilsiloxi)silano (**28**), 5,7 g de 3-aminopropiltris(trimetil-siloxi)silano y 9,6 g de carbonato de sodio a 50 ml de dimetilacetamida y se agita durante 15 horas at 80º C. Se evapora luego la dimetilacetamida y se recoge el residuo en cloruro de metileno. Se lava la fase orgánica con agua, se seca y se evapora. Se purifica el producto mediante cromatografía en columna en gel de sílice dando 7 g de un aceite ligeramente amarillento de fórmula (30); RMN ^{1}H (ppm, $CDCl_3$): 2,21 6H t, 1,38 6H txt, 0,28 6H t, 081 H s.

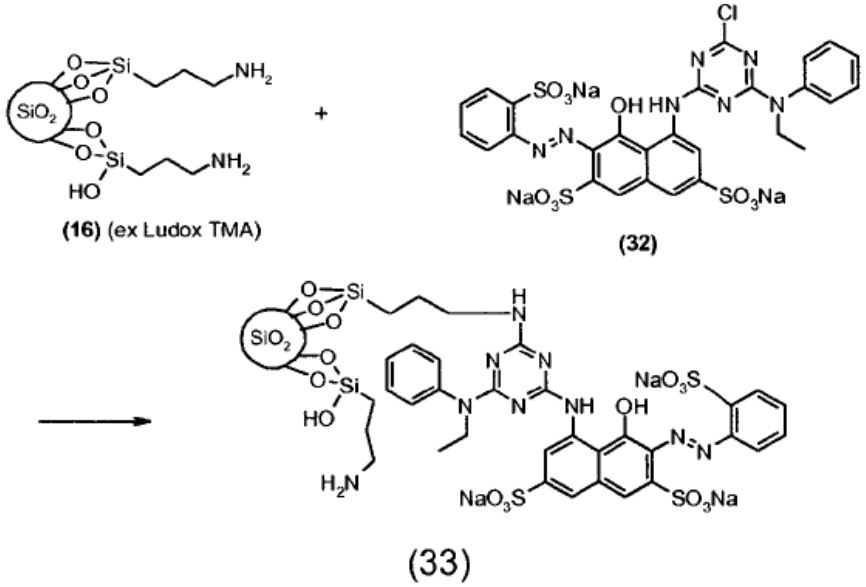
Etapa 6.3: Yoduro de metil-tris(tris(trimetilsiloxi)sililpropil)amonio (31)



(30) (31)

Se añaden 1,42 g de tris(tris(trimetilsiloxi)sililpropil)amina (**30**), 1,2 g de yoduro de metilo y 0,9 g de carbonato de sodio a 50 ml de acetona. Se agita la mezcla de reacción durante 15 horas a reflujo. Se evapora el disolvente y se recoge el residuo en cloruro de metileno. Se lava luego la fase orgánica con agua, se seca y se evapora. El residuo contiene el producto deseado yoduro de metil-tris(tris(trimetilsiloxi)sililpropil)amonio (**31**); RMN ^{1}H (ppm, $CDCl_3$): 3,27 6H t, 3,18 3H s, 1,56-1,50 6H m, 0,37 6H t, 081 H s.

Etapa 6.4: Partículas de tamaño nanométrico modificadas con tinte magenta (contraión: sodio) (33)



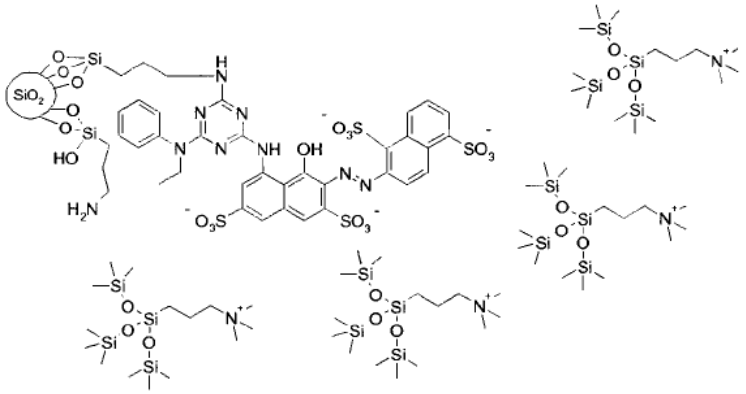
(16) (ex Ludox TMA)

(32)

(33)

De forma análoga a lo descrito en la etapa 1.2 se hacen reaccionar partículas de tamaño nanométrico de fórmula (**16**) con un tinte magenta reactivo de fórmula (**32**) dando las partículas magenta de tamaño nanométrico (**33**) (contenido en sólidos de la dispersión: 8,6%, análisis elemental en residuo sólido: S: 1,33%).

Ejemplo 7: Partículas de tamaño nanométrico tintadas con magenta modificadas con amoniosiloxano (34)

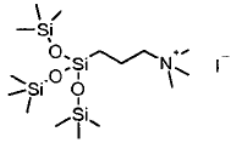


(**34**) (ex Ludox SM30)

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico de fórmula (**5)** descritas en la etapa 1.2 con el amonio-polidimetilsiloxano de fórmula (**35**) descrito en la etapa 7.1 dando una dispersión homogénea de partículas de tamaño nanométrico de fórmula tintadas con magenta (**34**).

Como disolvente para la dispersión de las partículas de tamaño nanométrico de fórmula (**34**) se puede usar tetralina en lugar de dodecano. Esta dispersión se puede usar en un dispositivo como tinta electroforética magenta.

Etapa 7.1: Yoduro de N,N,N-trimetil-N-[3-(tris-trimetilsiloxi-silil)-propil]amonio (**35**)

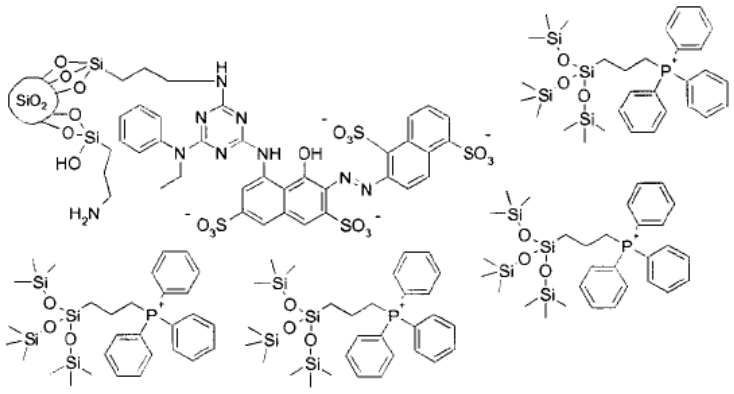


(**35**)

Se añaden 0,8 g de 3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)silano, 1,8 g de yoduro de metilo y 1,35 g de carbonato de sodio a 50 ml de dimetilformamida. Se agita la mezcla de reacción durante 3 horas a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente y se recoge el residuo en cloruro de metileno y agua. Se lava luego la fase orgánica con agua, se seca y

se evapora con lo que se obtiene el compuesto (35); RMN ^{1}H (ppm, $CDCl_3$): 3,45-3,32 11 H m, 1,68-1,58 2H m, 0,39 2H t, 0,00 27H s.

Ejemplo 8: Partículas de tamaño nanométrico tintadas con magenta modificadas con fosfoniosiloxano (36)

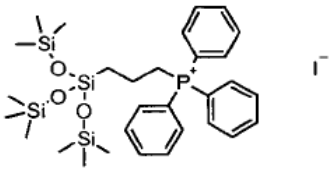


(**36**) (ex Ludox SM30)

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico de fórmula (**5)** descritas en la etapa 1.2 con el yoduro de trifenil-(tris(trimetilsiloxi)sililpropil)fosfonio de fórmula (**37**) descrito en la etapa 8.1 dando una dispersión homogénea de partículas de tamaño nanométrico de fórmula tintadas con magenta (**36**).

Como disolvente para la dispersión para las partículas de tamaño nanométrico de fórmula (**36**) se puede usar tetralina en lugar de dodecano. Esta dispersión se puede usar en un dispositivo como tinta electroforética magenta.

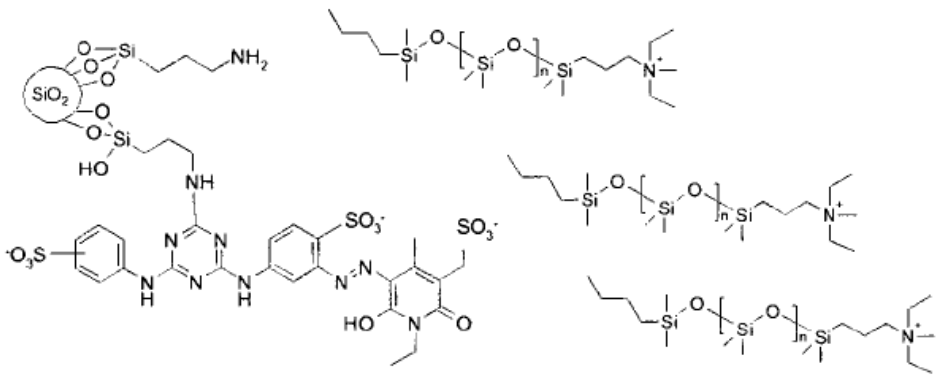
Etapa 8.1: Yoduro de trifenil-(tris(trimetilsiloxi)sililpropil)fosfonio (**37**)



(**37**)

Se añaden 1,0 g de 3-yodopropiltris(trimetilsiloxi)silano (28) descrito en la etapa 6.1, 1,7 g de trifenilfosfina y 0,69 g de carbonato de sodio a 50 ml de tetrahidrofurano. Se agita la mezcla de reacción durante 2 días a reflujo. Se evapora el disolvente y se purifica el residuo mediante cromatografía en columna en gel de sílice dando la sal de fosfonio deseada (37); EM ESI: M+ 599,58.

Ejemplo 9: partículas de tamaño nanométrico tintadas con amarillo modificadas con amoniosiloxano (38)



(**38**) (ex Ludox SM30)

De forma análoga a lo descrito para el compuesto (**11**) en el ejemplo 2, se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico (**13**) con el compuesto (**39)** (véase la etapa 9.1) dando una dispersión homogénea de partículas de tamaño nanométrico tintadas de amarillo 26. En lugar de dodecano se usa Isopar G como disolvente de la dispersión. Esta dispersión se usa en un dispositivo como tinta electroforética amarilla.

Etapa 9.1: Metil-dietil-amoniopropileno-polidimetilsiloxano (**39**)

De forma análoga a lo descrito para el compuesto (**9**) en la etapa 1.5 se prepara el compuesto (**39**); RMN ^{1}H (ppm, $CDCl_3$): 3,58 4H c, 3,32 2H t, 3,20 3H s, 1,70-1,55 4H m, 1,35 6H t, 1,30-1,2 4H m, 0,82 3H t, 0,55-0,46 4H m, 0,08 6H s, 0,00 CH_3-Si s.

Ejemplo 10: Partículas de tamaño nanométrico tintadas con cián modificadas con amoniosiloxano (40)

De forma análoga a lo descrito para el compuesto (**19**) en el ejemplo 4, se hacen reaccionar las partículas de tamaño nanométrico (**22**) con compuesto (**41**) (véase la etapa 10.1) dando una dispersión homogénea de partículas de tamaño nanométrico tintadas con cián (**40**). Esta dispersión se usa en un dispositivo como una tinta electroforética.

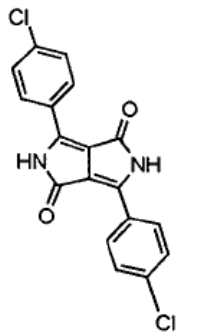
Etapa 10.1: Metil-diisopropil-amoniopropileno-polidimetilsiloxano (**41**)

De forma análoga a lo descrito para el compuesto (**9**) en la etapa 1.5 se prepara el compuesto (**41**); RMN ^{1}H (ppm, $CDCl_3$): 4,08 2H dxq, 3,22 2H t, 3,07 3H s, 1,75-1,61 4H m, 1,50 6H d, 1,45 6H d, 1,30-1,2 4H m, 0,82 3H t, 0,55-0,46 4H m, 0,08 6H s, 0,00 CH_3-Si s.

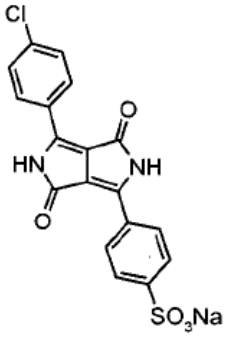
Ejemplo 11: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento rojo

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2, se hace reaccionar la suspensión acuosa de las partículas de pigmento modificadas descrita en la etapa 11.1 con el amonio-polidimetilsiloxano de fórmula (9) ilustrado en la etapa 1.5. El sistema de dos fases se agita durante 15 minutos a 6º C en un vial sumergido en un baño de aceite calentado. Después de enfriar, se separan las dos fases. Se lava la fase orgánica. Tras reposar durante la noche, se eliminan los disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición a vacío, dando una dispersión roja del pigmento modificado en dodecano. Tras eliminación de los aglomerados por centrifugación, la dispersión es homogénea y se puede usar en un dispositivo como tinta electroforética roja.

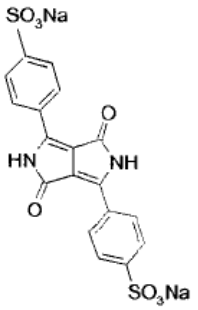
Etapa 11.1: se dispersan 39,1 g de una torta de prensa acuosa al 41,1% de sal amasada de C.I. (Colour Index) Pigment Red 254 [nº CAS 84632-65-5; IRGAZIN DPP Red BO ex CIBA SC; 3,6-bis(4-clorofenil)-2,5-dihidropirrol[3,4-c]pirrol-1,4-diona] de fórmula (205) y 0,28 g de una torta de filtro acuosa al 28,6% de la sal sódica de una mezcla parcialmente sulfonada de los tres compuestos que presentan las fórmulas químicas (**205**), (**206**) y (**207**)



(205)



(206)



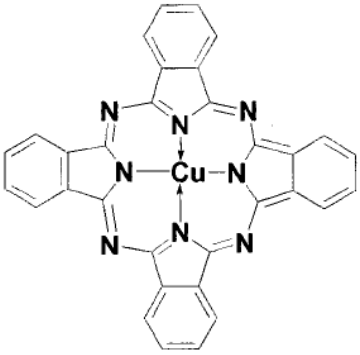
(207)

que se pueden obtener como se describe en el ejemplo 1a) y 1b) del documento DE-4037556 A1 con un mezclador de dispersión (disolvedor Cowles) durante 90 minutos en 150 ml de agua.

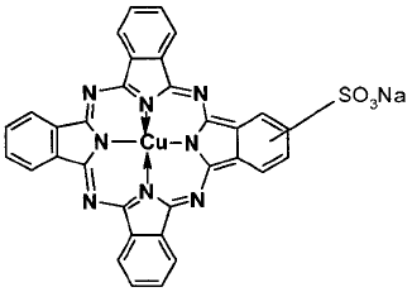
Ejemplo 12: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento azul

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2, se hace reaccionar la suspensión acuosa del pigmento preparado como se describe en la etapa 12.1 con el amonio-polidimetilsiloxano de fórmula (**9**) ilustrado en la etapa 1.5 para preparar una tinta electroforética azul.

Etapa 12.1: se dispersan conjuntamente 23,1 g de una torta de filtro acuosa al 49,2% de sal amasada Copper Phthalocyanine Blue 15.3 (C.I. Pigment Blue 15.3; C.I. Nº: 74160:3; nº CAS: 147-14-8; IRGALITE Blue GLO; ex CIBA SC) de fórmula (**221**) y 0,42 g de un derivado de ftalocianina de cobre mono-sulfonatado (como sal sódica) (como torta de filtro acuosa al 26,4%) de fórmula (**222**) en 100 ml de agua con un disolvedor Cowles durante 90 minutos.



(221)



(222)

Ejemplo 13: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento azul

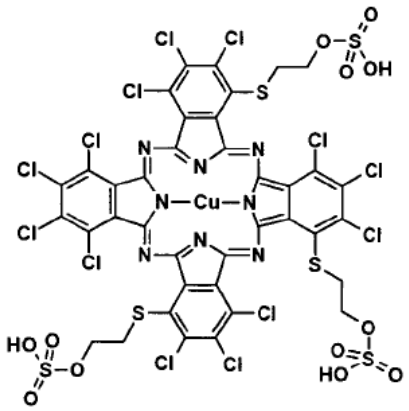
De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2, se hace reaccionar la suspensión acuosa del pigmento preparado como se describe en la etapa 13.1 con el amonio-polidimetilsiloxano de fórmula (**9**) ilustrado en la etapa 1.5 para preparar una tinta electroforética azul.

Etapa 13.1: se dispersan conjuntamente 23,4 g de una torta de filtro acuosa al 49,2% de sal amasada C.I. Pigment Blue 15.3 (IRGALITE Blue GLO ex CIBA SC) de fórmula (221) y 0,23 g del sinergista pigmentario (dispersante) SOLSPERSE 5000 [nº CAS 70750-63-9; Lubrizol Advanced Materials Inc.; que se corresponde con la fórmula (**222**) con la diferencia de que SOLSPERSE 5000 no es sal sódica, pero si una sal de amonio cuaternario] en 100 ml de agua con un disolvedor Cowles durante 90 minutos. Después de que la suspensión se filtra en un filtro de papel, se lava con agua y se seca el producto en una estufa de vacío a 80º C.

Ejemplo 14: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento verde

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2, se hace reaccionar la suspensión acuosa del pigmento preparado como se describe en la etapa 14.1 con el amonio-polidimetilsiloxano de fórmula (9) ilustrado en la etapa 1.5 para preparar una tinta electroforética verde.

Etapa 14.1: Se dispersan 13,5 g de una torta de filtro acuosa al 38,9% de C.I. Pigment Green 7 (C.I. 74260; Copper Phthalocyanine Green; policloro-ftalocianina de cobre; IRGALITE Green GFNP; ex CIBA SC) y 0,11 g del derivado de ftalocianina de cobre (**217**)



(217)

con un disolvedor Cowles durante 90 minutos.

Ejemplo 15: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento verde

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2, se hace reaccionar la suspensión acuosa del pigmento preparado como se describe en la etapa 15.1 con el amonio-polidimetilsiloxano de fórmula (9) ilustrado en la etapa 1.5 para preparar una tinta electroforética verde.

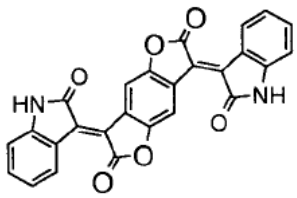
Etapa 15.1: se dispersan 14 g de una torta de filtro acuosa al 35,5% de Cl Pigment Green 36 (polvo verde de ftalocianina de cobre [cp green 360009]; polibromoftalo verde; C.I. Nº: 74265 nº CAS: 14302-13-7; IRGALITE Green 6G ex CIBA SC) y 0,12 g del derivado de ftalocianina de cobre (**217**) ilustrado en la etapa 14.1 con un disolvedor

Cowles durante 90 minutos.

Ejemplo 16: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento negro

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2, se hace reaccionar la suspensión acuosa del pigmento preparado como se describe en la etapa 16.1 con el amonio-polidimetilsiloxano de fórmula (9) ilustrado en la etapa 1.5 para preparar una tinta electroforética negra.

Etapa 16.1: se dispersan 10 g de una oxobenzofuraniliden-dihidroindolona micronizada que se puede obtener de acuerdo con el ejemplo 12B de la página 35 del documento WO 00/24736 A1 y que presenta la fórmula tentativa (**208**)



(208)

en 100 ml de agua durante 18 horas.

La sustancia de fórmula tentativa (**208**) se describe en el documento WO 00/24736 A1 como un “polvo violeta”. Aunque los inventores de la presente solicitud de patente consideran que la fórmula (**208**) anterior representa la estructura más probable del producto obtenido de acuerdo con dicho ejemplo 12b, la estructura no es absolutamente segura. La estructura correcta podría corresponderse también con un isómero, especialmente un isómero cis/trans de fórmula (**208**), o con una mezcla de tales isómeros.

Se tratan por separado 0,7 g de ácido sulfanílico (ácido 4-aminobencenosulfónico) en 2,9 g de agua y 1,38 g de ácido clorhídrico acuoso al 35% con 1,08 ml de solución de $NaNO_2$ 4 M acuosa a 4º C. Se añade la sal de diazonio a la suspensión de pigmento obtenida de acuerdo con la etapa 16.1. Se retira el enfriamiento y se deja calentar la mezcla de 4º C a 23º C con agitación constante y luego se calienta hasta 50º C durante una hora.

Ejemplo 17: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento negro

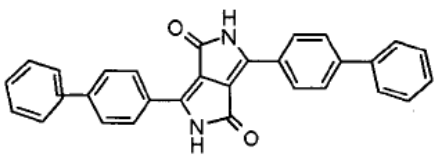
De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2, se hace reaccionar la suspensión acuosa del pigmento preparado como se describe en la etapa 17.1 con el amonio-polidimetilsiloxano de fórmula (**9)** ilustrado en la etapa 1.5 para preparar una tinta electroforética negra.

Etapa 17.1: Se dispersan 10 g de C.I. Pigment Black 7 durante la noche en 100 ml de agua. Se tratan por separado 0,7 g de ácido sulfanílico en 2,9 g de agua y 1,38 g de ácido clorhídrico concentrado con 1,08 ml de solución de $NaNO_2$ 4 M a 4º C. Se añade lentamente la sal de diazonio a la suspensión de pigmento. Se retira el enfriamiento y se deja calentar la mezcla desde 4º C a temperatura ambiente con agitación constante y luego se calienta hasta 40º C durante dos horas.

Ejemplo 18: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento rojo

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2, se hace reaccionar la suspensión acuosa del pigmento preparado como se describe en la etapa 18.1 con la sal dipotásica de fórmula (**225**) preparada según se describe en la etapa 18.2 para preparar una tinta electroforética roja.

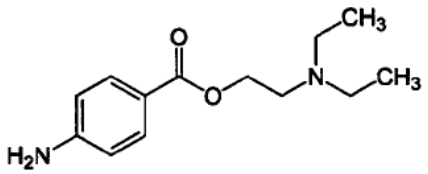
Etapa 18.1: Se dispersan 45,6 g de una torta de prensa acuosa al 43,8% de sal amasada C.I. Pigment Red 264 de fórmula (**218**)



(218)

en 200 ml de agua. Por separado, se trata una solución de 5,5 g del clorhidrato de procaína que tiene la fórmula

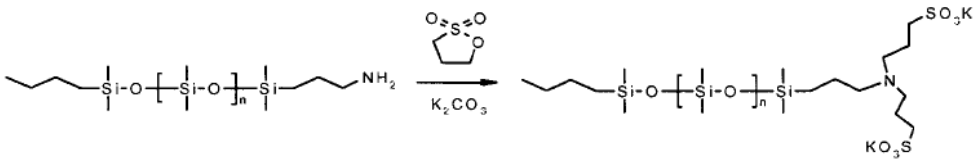
(219)



(219)

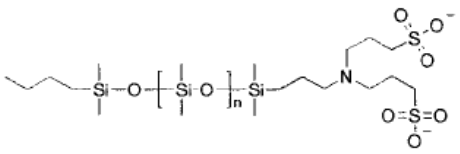
en 15 g de agua y 7 ml de HCl con 5,5 ml de solución acuosa de $NaNO_2$ 4M a 0-4º C. Se añade la sal de diazonio lentamente a la suspensión de pigmento. Después de agitar a 0-4º C durante 15 minutos se agitó la suspensión durante una hora a 23º C y luego se calienta a 50º C y se agitó durante una hora más.

Etapa 18.2: preparación de la sal potásica de fórmula (**225**)



(**7**) (**225**)

Se disuelven 2 g de compuesto (**7**) descrito en la etapa 1.3 en 10 ml de dimetilformamida, luego se añaden 0,8 g de carbonato de potasio anhidro y 0,7 g de 1,3-propanosulfona, y se agita la suspensión durante la noche a 105º C. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se diluye la mezcla de reacción con agua, y se separa la sal dipotásica de fórmula (**225**) [véase el anión correspondiente de fórmula (**202**) descrito en la página 23 del documento de prioridad de la presente solicitud].



(202)

Ejemplo 19: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento azul

Se procede como en el ejemplo 18, con la diferencia de que se usa una torta de prensa de C.I. Pigment Blue 15:3 (Copper Phthalocyanine Blue; C.I. nº: 74160:3; nº CAS: 147-14-8) en lugar de una torta de prensa de C.I. Pigment Red 264.

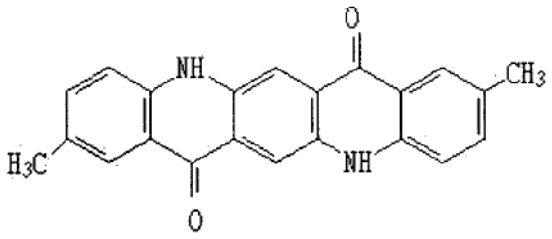
Ejemplo 20: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento azul

Se procede como en el ejemplo 18, con la diferencia de que se usa una torta de prensa de C.I. Pigment Blue 15:1 (otra modificación distinta del C.I. Pigment Blue 15:3) en lugar de una torta de prensa de C.I. Pigment Red 264.

Ejemplo 21: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento magenta

De forma análoga a lo descrito en el ejemplo 2, se hace reaccionar la suspensión acuosa del pigmento preparado como se describe en la etapa 21.1 con el polidimetilsiloxano sulfonado de fórmula (**225**) descrito en la etapa 18.2 para preparar una tinta electroforética magenta.

Etapa 21.1: Se dispersan 63 g de una torta de prensa acuosa al 31,5% de C.I. Pigment Red 122 (nº CAS 980-26-7 y 16043-40-6; EU nº 213-561-3; C.I. nº: 73915) de fórmula

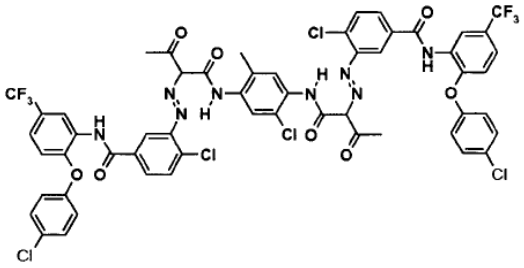


(220)

en 180 ml de agua. Por separado se trata una solución de 5,5 g de clorhidrato de procaína en 15 g de agua y 7 ml de HCl con 5,5 ml de solución de $NaNO_2$ acuoso 4 M a 0-4º C. La sal de diazonio se añade a la suspensión de pigmento.

Ejemplo 22: Tinta electroforética que comprende partículas de pigmento amarillo

Se procede como en el ejemplo 21, con la diferencia de que se usa una torta de prensa de C.I. Pigment Yellow 128 de fórmula (223) en lugar de una torta de prensa de C.I. Pigment Red 122.



(223)

Ejemplo 23: tinta electroforética que comprende partículas de pigmento rojo

Se procede como en el ejemplo 11, con la diferencia de que se reemplaza el pigmento rojo C.I. 254 con la misma cantidad (calculado en peso seco) de

a) el carboxilato de dicetopirrolopirrol descrito en el ejemplo 11 A del documento US-A-4914211, o

b) el fosfonato de dicetopirrolopirrol descrito en el ejemplo 16 del documento US-A-4914211.

REIVINDICACIONES

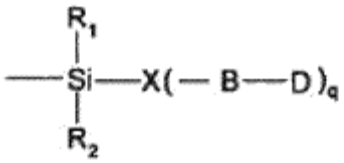
1. Composición que comprende una partícula cargada de volumen de 5 nm^3 a 500 millones de nm^3 y un contraión que es separable de la partícula y no se encuentra covalentemente unido a la partícula, comprendiendo dicho contraión un resto poli(siloxano) que comprende un átomo de silicio que está unido directamente a un átomo de carbono, estando unido dicho resto (poli)siloxano mediante miembros puente adecuados a un grupo funcional cargado positiva o negativamente.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una partícula cargada de volumen de 5 nm^3 a 500 millones de nm^3 que tiene un núcleo inorgánico y un contraión que es separable de la partícula y no se encuentra covalentemente unido a la partícula, comprendiendo dicho contraión un resto (poli)siloxano unido mediante miembros puente adecuados a un grupo funcional cargado positiva o negativamente.

3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el núcleo inorgánico es un núcleo de SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 o SiO_2, Al_2O_3 mixto y/o TiO_2.

4. Composición de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en la que el tinte está unido covalentemente al núcleo.

5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el tinte está unido covalentemente a un átomo de oxígeno en la superficie del núcleo, mediante un radical de fórmula



(I)

en la que

q es 1 a 4,

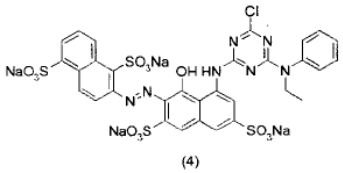
R_1 y R_2 son independientemente uno de otro hidrógeno, -O- de superficie del núcleo, o un sustituyente,

X es alquileno,

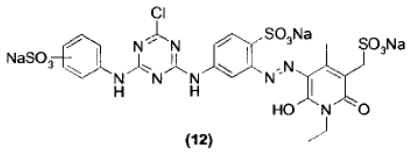
B es un enlace directo o un miembro puente que se extiende hasta D, y

D es el residuo cargado de un tinte.

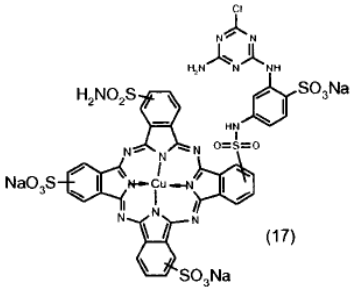
6. Composición de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, en la que el tinte es seleccionado de un tinte magenta de fórmula (4), un tinte amarillo de fórmula (12), un tinte cián de fórmula (17), un tinte azul de fórmula (24) y un tinte magenta de fórmula (32).



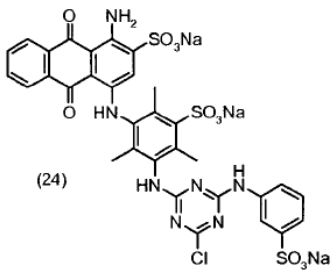
(4)



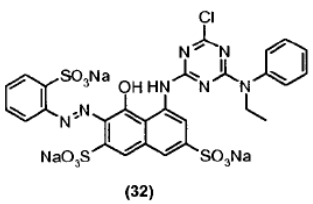
(12)



(17)



(24)



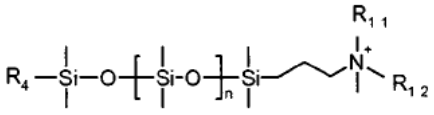
(32)

7. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una partícula cargada de volumen de 5 nm^3 a 500 millones de nm^3 que tiene un núcleo que consiste esencialmente en un pigmento orgánico y/o un derivado de pigmento orgánico, y un contraión que es separable de la partícula y no se encuentra covalentemente unido a la

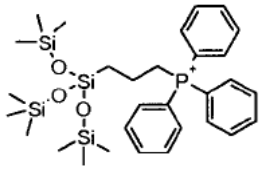
partícula, comprendiendo dicho contraión un resto (poli)siloxano unido mediante miembros puente adecuados a un grupo funcional cargado positiva o negativamente.

8. Composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el pigmento orgánico es seleccionado de negro de carbono y pigmentos de series de 1-aminoantraquinona, antantrona, antrapirimidina, azo, azometina, quinacridona, quinacridonaquinona, quinoftalona, dioxazina, dicetopirrolopirrol, flavantrona, indantrona, isoindolina, isoindolinona, isoviolantrona perinona, perileno, ftalocianina, pirantrona, tioindigo o oxobenzofuraniliden-dihidroindolona.

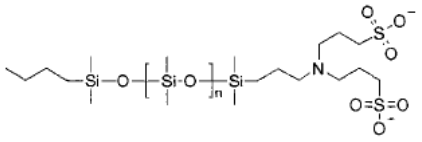
9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el contraión tiene la fórmula (II) ó (202), en cada una de las cuales n representa 5 a 20 y en cada una R_4, R_{11} y R_{12}, representando independientemente cada uno de los otros alquilo C_1-C_{12}, o fórmula (183).



(II)



(183)



(202)

10. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la forma de una dispersión homogénea.

11. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la forma de una tinta electroforética.

12. Uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en una pantalla electroforética.

13. Uso de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para efectuar un cambio de color en las condiciones electroforéticas.

14. Uso de un contraión que comprende un resto (poli)siloxano unido mediante miembros puente adecuados a un átomo de nitrógeno o de fósforo cuaternario, cargado positivamente, o a un resto que porta un grupo funcional aniónico en electroforesis.