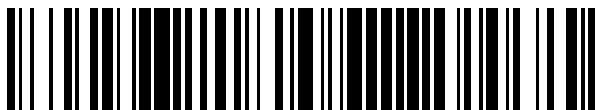


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 874 877**

(51) Int. Cl.:

G03G 9/087 (2006.01)
G03G 9/093 (2006.01)
G03G 9/097 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2015 PCT/US2015/037707**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15200647**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2015 E 15735823 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021 EP 3161558**

(54) Título: **Impresión electrostática de composiciones de ciclodextrina**

(30) Prioridad:

26.06.2014 US 201462017492 P
24.06.2015 US 201514748456

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.11.2021

(73) Titular/es:

VERDANT TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
4567 American Boulevard West
Bloomington, MN 55437, US

(72) Inventor/es:

WOOD, WILLARD E. y
KEUTE, JOSEPH S.

(74) Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 874 877 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Impresión electrostática de composiciones de ciclodextrina

Campo técnico

Esta descripción se refiere a la impresión de complejos de inclusión de ciclodextrina sobre sustratos usando métodos de impresión electrostáticos, y las aplicaciones de los sustratos impresos.

Antecedentes

Las ciclodextrinas son oligosacáridos cílicos de una glucopiranosa, formada mediante la acción de ciertas enzimas como ciclodextrina glicotransferasa (CGTasa). Tres ciclodextrinas, α -ciclodextrina, β -ciclodextrina y γ -ciclodextrina están disponibles en el comercio y consisten en seis, siete y ocho unidades de glucopiranosa unidas en α 14, respectivamente. La configuración molecular tridimensional de estos oligosacáridos es de una forma frustocónica o toroidal. El acoplamiento específico de los monómeros de glucosa proporciona ciclodextrinas en forma de una estructura molecular frustocónica y rígida con una cavidad central hueca, o porosa de un volumen específico. Todas las ciclodextrinas tienen una cavidad central relativamente hidrófoba y una superficie externa hidrófila. Las propiedades de las ciclodextrinas disponibles en el comercio se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades de la ciclodextrina

Propiedades típicas de la ciclodextrina

Propiedades de CD	α -CD	β -CD	γ -CD
Grado de polimerización (n=) tamaño molecular (\AA)	6	7	8
Diámetro interno	5,7	7,8	9,5
Diámetro externo	11,7	15,3	16,9
Altura	7,0	7,0	7,0
Rotación específica $[\alpha]^{25\text{D}}$	+150,5	+162,5	+177,4
Color del complejo de yodo	Azul	Amarillo	Marrón amarillento
Solubilidad en agua destilada (g/100 mL) a 25° C	14,50	1,85	23,20

Las ciclodextrinas son solubles en agua como se observa en la Tabla 1, sin embargo, tienen interiores hidrófobos capaces de complejarse con moléculas que tienen un tamaño que se ajusta al menos parcialmente en el interior toroidal. Debido a esta estructura única, la ciclodextrina es empleada ventajosamente en aplicaciones en las que ciertos compuestos perjudiciales son deseablemente eliminados de un entorno circundante, porque el interior del toroide permite que se formen espontáneamente complejos de inclusión de los compuestos perjudiciales dianas.

Por ejemplo, Wood et al., en las patentes de EE.UU. nº. 5.882.565; 6.218.013; 6.306.936; 6.541.560; 6.709.746 y publicaciones relacionadas describen la eliminación de compuestos perjudiciales malolientes y otros a partir de composiciones incorporando ciclodextrina, en realizaciones en forma de una versión funcionalizada (derivada) de la misma, para mejorar la compatibilidad de la ciclodextrina, por ejemplo, en una matriz polímera. Wood et al. en las patentes de EE.UU. nº 7.166.671; 7.385.004; 8.148.466 y publicaciones

relacionadas describen el uso de ciclodextrina injertada a polímeros para aplicaciones de eliminación y de películas de barrera.

Un uso relacionado de la ciclodextrina es en la forma de un complejo de inclusión de la misma para una liberación posterior de compuestos bajo condiciones de activación y/o debido a la pérdida de equilibrio en un entorno abierto. Numerosas aplicaciones de los complejos de ciclodextrina con diversos medicamentos, por ejemplo, son empleadas para suministrar compuestos hidrófobos al cuerpo de un ser humano o animal en una forma soluble en agua, tras lo cual la ciclodextrina proporciona una función de liberación en el tiempo para el medicamento. Las características multifuncionales de las ciclodextrinas han hecho posible que sean usadas en casi cualquier sistema de suministro de fármacos, incluidos el suministro de fármacos por vía oral, transdermal u ocular. La viabilidad comercial de las formulaciones orales basadas en ciclodextrinas ha sido establecida con la comercialización de más de 20 productos en todo el mundo. Las ventajas de emplear complejos de ciclodextrinas incluyen una solubilidad aumentada en sistemas biológicos, biodisponibilidad aumentada, estabilidad de fármacos mejorada, por ejemplo, mediante la prevención de la cristalización de los fármacos, reducción o irritación a tejidos de suministro sensibles mediante la reducción de las concentraciones localizadas de fármacos, prevención incompatibilidad entre fármacos y/o aditivos, enmascaramiento de olores y sabores de los fármacos y manejo mejorado del material para fármacos aceitosos o líquidos.

Muchos compuestos distintos de medicamentos son incorporados de forma útil en los complejos de ciclodextrinas. Daly et. al., en las patentes de EE.UU nº 6.017.849 y 6.313.068 exponen que el 1-metilciclopreno, eficaz, como un inhibidor olefínico para productos frescos, es complejado con α -ciclodextrina para la liberación en presencia de humedad atmosférica, activando así su liberación en presencia de las plantas transpirantes para proporcionar la ventaja de la inhibición olefínica de la planta y retrasar su maduración. Baier et al, en la patente de EE.UU. nº 8.603.524 y Wood et al., en la patente de EE.UU. nº 8.414.989 y publicaciones relacionadas exponen que el 1-metilciclopreno complejado con α -ciclodextrina es ventajosamente combinado en forma de retículos polímeros. Etherton et al., en la patente de EE.UU. nº 7.019.073 exponen que los compuestos de fragancias, compuestos antimicrobianos, compuestos colorantes y similares son ventajosamente complejados con ciclodextrina injertada sobre polímeros para una liberación controlada o, en algunos casos para el suministro de los compuestos en entornos por lo demás incompatibles.

Dada la utilidad de la ciclodextrina tanto para capturar compuestos de un entorno circundante como para la liberación de compuestos en un entorno seleccionado, es deseable suministrar ciclodextrina o un complejo de la misma usando métodos convenientes que sean fácilmente accesibles al usuario. Estos métodos de suministro son deseablemente reproducibles y precisos en términos de la ciclodextrina o complejo de inclusión de ciclodextrina suministrado. Es ventajoso proporcionar ciclodextrina o un complejo de inclusión de ciclodextrina usando un método a demanda, de forma que se minimicen las existencias de materiales.

Compendio de la invención

En la presente memoria descriptiva se describe un método para la impresión de una composición de ciclodextrina sobre un sustrato, incluyendo el método la formación de uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina, comprendiendo el uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina, ciclodextrina complejada con un medicamento, una fragancia, un colorante, un producto antimicrobiano o 1-metilciclopreno; combinar un polímero y el uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina para formar una composición electrostáticamente imprimible; disponer la composición imprimible dentro de un cartucho, estando diseñado y adaptado el cartucho para estar conectado a una impresora electrostática para suministrar la composición imprimible durante a impresión electrostática; conectar el cartucho a la impresora electrostática y dirigir la impresora para imprimir electrostáticamente una imagen sobre un sustrato electrostáticamente imprimible, de forma que el medicamento, fragancia, producto antimicrobiano o 1-metilciclopreno complejado es desprendible después de la impresión. En algunas realizaciones, dos o más cartuchos están conectados a la impresora electrostática, incluyendo cada uno de los dos o más cartuchos una composición imprimible diferente. En algunas realizaciones, la dirección se realiza usando un ordenador. En algunas realizaciones, la dirección incluye la selección de un modelo de impresión, una zona de impresión o ambos. En algunas realizaciones, la composición imprimible incluye un colorante.

También se describe en la presente memoria descriptiva una composición electrostáticamente imprimible que

incluye una materia en forma de partículas de corteza-núcleo que tiene un tamaño medio de partículas basado en volumen de 4 µm a 16 µm, que incluye una materia en forma de partículas de núcleo polímero y una composición de corteza que cubre de 50% a 250% del área superficial teórica del producto en forma de partículas del núcleo, comprendiendo la composición de corteza uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina que comprenden ciclodextrina complejada con un medicamento, una fragancia un colorante, un producto antimicrobiano o 1-metilciclopopeno, de forma que la composición es imprimible usando un método de impresión electrostática. En algunas realizaciones, el polímero está reticulado. En algunas realizaciones, la composición incluye adicionalmente un colorante.

Se describe también en la presente memoria descriptiva un sistema de impresión electrostática, incluyendo el sistema una impresora electrostática, un ordenador adaptado para dirigir la impresora, uno o más cartuchos funcionalmente conectados a la impresora para la impresión electrostática de una composición electrostáticamente imprimible sobre un sustrato electrostáticamente imprimible, en el que al menos uno de los cartuchos comprende una composición electrostáticamente imprimible que incluye un producto en forma de partículas que comprende un polímero y uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina, comprendiendo los unos o más complejos de inclusión de ciclodextrina, ciclodextrina complejada con un medicamento, una fragancia, un colorante, un producto antimicrobiano o 1-metilciclopopeno y una o más láminas o rodillos de sustrato electrostáticamente imprimible. En algunas realizaciones, la impresora electrostática incluye un rodillo de fusión que tiene una temperatura variable, de forma que la temperatura se selecciona por el usuario utilizando el ordenador para dirigir la impresora para ajustar la temperatura del rodillo de fusión. En algunas realizaciones, la composición imprimible incluye un colorante, y de forma que el sistema de impresión incluye adicionalmente una guía electrónica o impresa que muestra la correspondencia de color sobre un sustrato impreso respecto a la cantidad de ciclodextrina o complejo de inclusión de ciclodextrina que es depositada en una zona impresa de ese color. En algunas realizaciones, el sistema incluye adicionalmente un aparato de estratificación para poner en contacto un sustrato de estratificación respecto a un sustrato impreso para formar una estructura estratificada.

Otras ventajas y nuevas características de la invención se expondrán en parte en la descripción que sigue, y en parte serán evidentes para los expertos en la técnica tras un examen de lo que sigue o pueden ser concebidas a través de una experimentación rutinaria tras la práctica de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama de un dispositivo de recuento que puede ser usado conjuntamente con una o más impresoras electrostáticas como se describen en la presente memoria descriptiva.

Descripción detallada

Definiciones

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "cyclodextrina" se refiere de forma colectiva y general a cualquier especie de cyclodextrina que incluye cualquiera de las tres especies de cyclodextrinas disponibles en el comercio, α-cyclodextrina (A-cyclodextrina), β-cyclodextrina (β-cyclodextrina), γ-cyclodextrina (γ-cyclodextrina) o cualquier derivado de las mismas como se define con posterioridad, y combinaciones de dos o más de estas. Cuando se especifique una especie de cyclodextrina particular incluye sus derivados, salvo que se indique otra cosa.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "complejo de inclusión de cyclodextrina", "complejo de cyclodextrina" o "complejo de inclusión" significa la combinación de un compuesto y una cyclodextrina, de forma que al menos una parte del compuesto está dispuesto en el poro del anillo de la cyclodextrina. El compuesto complejado debe cumplir el criterio de tamaño de encajar al menos parcialmente en el poro de la cyclodextrina para formar un complejo de inclusión. Los complejos de inclusión de cyclodextrina incluyen, de forma inherente a la formación y la existencia del complejo de inclusión, alguna cantidad de cyclodextrina "no complejada"; esto es porque (1) en realizaciones de síntesis del complejo de inclusión no resulta una formación de 100% de complejo de inclusión; y 2) en algunas realizaciones, el complejo de inclusión está en equilibrio con cyclodextrina no complejada/compuesto no complejado. Cada combinación de cyclodextrina y compuesto tiene un equilibrio característico asociado al complejo de inclusión

de ciclodextrina. En algunas realizaciones, un complejo de ciclodextrina es indicado como "X/c/CD" de forma que X es el compuesto complejado.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "derivado de ciclodextrina" significa una ciclodextrina que tiene un grupo funcional unido a uno de los grupos hidroxilo del resto de glucosa de la ciclodextrina. Se describen algunos derivados de ciclodextrina, por ejemplo, en la patente de EE.UU. nº 6.709.746.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "impresora electrostática" o "dispositivo de impresora electrostática" significa un dispositivo que tiene una fotocopiadora, impresora láser o impresora LED que aplica uno o más materiales a un sustrato usando una tecnología electrostática o xerográfica. Esta aplicación de materiales, es decir, de impresión incluye necesariamente la aplicación sin disolventes dirigida por ordenador de partículas a un sustrato empleando una atracción electrostática. Esta impresión puede incluir, aunque no es necesario, el calentamiento de las composiciones impresas o los sustratos impresos. Las impresoras electrostáticas incluyen dispositivos de impresora de alimentación de láminas y rodillos.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "composición imprimible" significa una composición en forma de partículas sin disolvente que incluye al menos una especie de complejo de inclusión de ciclodextrina, y es capaz de imprimir usando un dispositivo de impresora electrostático. En algunas realizaciones, la composición imprimible es una composición de tóner para impresión electrostática en el que se añade al menos una especie de complejo de inclusión de ciclodextrina a la composición de tóner, por ejemplo, en forma de una mezcla. Una vez que se ha imprimido sobre un sustrato, la composición imprimible es una composición impresa.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "fuente de tóner" significa un recipiente diseñado para contener una composición de tóner en un dispositivo de impresora electrostática y suministra el tóner sobre un sustrato durante la impresión electrostática. La fuente de tóner es usada también para almacenar las composiciones de tóner antes de instalarlas en una impresora electrostática. En muchas realizaciones, la fuente de tóner se cita como un "cartucho" que es un recipiente diferenciado separado del dispositivo impreso pero diseñado para estar dispositivo en conexión con el dispositivo de impresora y adaptado para suministrar una cantidad dirigida por ordenador de composición de tóner al cilindro fotorreceptor, o tambor, en el interior del dispositivo de la impresora. En algunas realizaciones, la fuente de tóner está diseñada y adaptada para recibir y suministrar una composición imprimible. En otras realizaciones, la fuente de tóner no está particularmente adaptada, y además una composición imprimible para la fuente de tóner es suficiente para hacer posible el suministro de la composición imprimible de la fuente de tóner, cuando la fuente de tóner está dispuesta en el dispositivo de impresora.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "sustrato imprimible" significa un material que es imprimible usando métodos de impresión electrostáticos. En las realizaciones en las que se emplea un dispositivo de impresora electrostática convencional para la impresión, el sustrato es una lámina o película, o un rodillo de las mismas. Las láminas y películas se caracterizan por ser artículos sustancialmente planos que tienen dos lados principales y bordes exteriores que definen un grosor. Una vez que se dispone una composición imprimible sobre el sustrato imprimible, el sustrato imprimible es un sustrato impreso.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "estratificado" significa un sustrato impreso que está además cubierto con un sustrato de estratificación de una forma en la que el sustrato impreso y el sustrato de estratificación están sustancialmente adheridos sobre al menos una parte de sus superficies en contacto.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, "sustrato de estratificación" significa una lámina o película que es adherida al sustrato impreso empleando un adhesivo o calor, o una combinación de los mismos.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término "permeable", aplicado a un sustrato imprimible o un material estratificado significa que el sustrato imprimible o sustrato de estratificación tiene una permeabilidad a un compuesto liberado desde un complejo de inclusión de ciclodextrina que es igual o mayor a $0,01 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bar)}$ a temperatura y presión estándar (STP) y 0% de humedad relativa; o una permeabilidad al vapor de agua igual o mayor a $0,1 \text{ (g} \cdot \text{mm/m}^2 \cdot 24 \text{ h)}$ a 38°C y 90% de humedad relativa al

ser medida según la norma ASTM D96, o una permeabilidad a O₂ igual o mayor a 0,1 (cm³ • mm/m² • 24 hr • bar) a 23° C y 0% de humedad relativa, al ser medida según la norma ASTM 3985; o una permeabilidad a CO₂ igual o mayor a 0,1 (cm³ • mm/m² • 24 h • bar) a 23°C y 0% de humedad relativa, al ser medida según la norma ASTM D134; o una combinación de las mismas.

- 5 Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término “impermeable, aplicado a un sustrato imprimible o un material estratificado, significa que el sustrato imprimible o sustrato de estratificación tiene una permeabilidad respecto a un compuesto liberado desde un complejo de inclusión de ciclodextrina de menos de 0,01 (cm³ • mm/m² • 24 h • bar) a STP y 0% de humedad relativa, o una permeabilidad respecto al vapor de agua de menos de 0,1 (g • mm/m² • 24 h) a 38° C y 90% de humedad relativa, al ser medida según la norma ASTM D96; o una permeabilidad al O₂ de menos de 0,1 (cm³ • mm/m² • 24 h • bar) a 23% y 0% de humedad relativa, al ser medida según la norma ASTM D3985; o una permeabilidad al CO₂ de menos de 0,1 (cm³ • mm/m² • 24 h • bar) a 23° C y 0% de humedad relativa, al ser medida según la norma ASTM D1434; o una combinación de las mismas.
- 10

- 15 El término “productos”, “productos frescos” o “material de productos” incluye cualquier planta completa, parte de planta como fruto, flor, flor cortada, semilla, bulbo, esqueje, esqueje, hoja, flor u otro material que esté en respiración activa y, como parte de su maduración, genera etileno como hormona de maduración (climactérica) o madura sin etileno ni golpes de respiración (no climactérica).

- 20 Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término “aproximadamente” para modificar, por ejemplo, la cantidad de un ingrediente en una composición, concentración, volumen, temperatura del procedimiento, tiempo del procedimiento, rendimiento, caudal, presión y valores similares, y sus intervalos, empleado en la descripción de las realizaciones de la descripción se refiere a una variación en la cantidad numérica que se puede producir, por ejemplo, a través de procedimientos típicos de medición y manejo usados para preparar compuestos, composiciones, concentrados o formulaciones de uso; a través de un error inapreciable en estos procedimientos; a través de diferencias en la fabricación, fuente o pureza de los materiales de partida o ingredientes usados para llevar a cabo los métodos y consideraciones relacionadas análogas. El término “aproximadamente” abarca también cantidades que difieren debido al envejecimiento de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular, y a cantidades que difieren debido a la mezcla tratamiento de una formulación con una concentración o mezcla inicial particular. Cuando estén modificadas mediante el término “aproximadamente”, las reivindicaciones anejas incluyen equivalentes a estas cantidades. Además, 25 cuando se emplea “aproximadamente” para describir un intervalo de valores, por ejemplo, “aproximadamente 1 a 5”, la expresión significa “de 1 a aproximadamente 5” y “de aproximadamente 1 a 5” salvo que esté específicamente limitada por el contexto.
- 30

- 35 Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término “modificar” “sustancialmente”, por ejemplo, el tipo o cantidad de un ingrediente en una composición, una propiedad, una cantidad medible, un método, una posición, un valor o un intervalo, empleados para describir las realizaciones de la descripción, se refiere a una variación que no afecta a la composición, propiedad, cantidad, método, posición, valor o intervalo globales citados, o un intervalo de los mismos, de manera que se oponga a una composición, propiedad, cantidad, método, posición, valor o intervalo previstos. Las propiedades previstas incluyen, solamente a modo de ejemplo no limitativos de las mismas, el grosor de una capa impresa o un sustrato, el tamaño de partículas o 40 la constante de equilibrio para un complejo de inclusión. Las posiciones previstas incluyen imprimir un material en un lugar especificado sobre un sustrato. El efecto sobre los métodos que están modificados mediante “sustancialmente” incluyen los efectos provocados por una variación en el número o concentración de partículas depositadas sobre un sustrato o la cantidad de complejos de infusión frente a ciclodextrina no complejada suministrada, de forma que la manera o el grado del efecto no se opone a una o más 45 propiedades o resultados previstos; y consideraciones análogas de este tipo. Cuando estén modificadas mediante el término “sustancialmente”, las reivindicaciones anejas al presente documento incluyen equivalentes para estos tipos y cantidades de materiales.

Consideraciones generales

- 50 Se describen en la presente memoria descriptiva materiales y métodos de impresión electrostáticos para imprimir complejos de inclusión de ciclodextrina sobre un sustrato. Los métodos se emplean convenientemente de una manera convencional, es decir, usando una impresora electrostática estándar como una impresora láser u otros métodos xerográficos de impresión. Cuando se proporcionan más de una

fuente para los materiales imprimibles en la impresora, es posible imprimir combinaciones de dos o más complejos de inclusión de ciclodextrina en una impresión única sobre un sustrato. Las cantidades de complejos de inclusión de ciclodextrina depositados sobre un sustrato, incluidas las cantidades individuales de dos o más complejos de inclusión de ciclodextrina, son fácilmente manipuladas usando una técnica de impresión a demanda. De esta manera, el usuario no tiene que mantener un inventario de las láminas o rodillos anchos de materiales revestidos que contienen complejos de inclusión de ciclodextrina para un uso ocasional. En lugar de ello, el usuario simplemente mantener uno o más cartuchos que contienen los complejos de inclusión de ciclodextrina para estar disponibles con una impresora e imprimir una cantidad seleccionada de 1 o más complejos de inclusión de ciclodextrina en la medida necesaria, con cantidades que sean fácilmente repetidas o variadas según las necesidades.

Además, cuando se proporciona más de una fuente de un complejo de inclusión de ciclodextrina particular con una única impresora, se suministran opcionalmente una o más de las fuentes con una concentración conocida de partículas de tóner coloreadas para ayudar a identificar tanto el tipo como la cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina dispuestos en una impresora. El color específico, o la saturación de color de una zona impresa, por lo tanto, se emplearán de forma útil para identificar tanto los tipos como las cantidades de los diversos complejos de inclusión de ciclodextrina dispuestos sobre la zona del sustrato. Por tanto, junto con el suministro de un complejo de inclusión de ciclodextrina en una fuente en una impresora, el usuario emplea opcionalmente un listado que describe la tendencia que corresponde a una cantidad específica de un complejo de inclusión de ciclodextrina diana.

Todavía adicionalmente, los sustratos impresos que tienen uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina dispuestos sobre los mismos están opcionalmente estratificados con un sustrato de estratificación en soporte de adhesivo, proporcionando al usuario la capacidad de seleccionar una capa de barrera o barrera parcial que añade un control adicional de la liberación de un compuesto a partir de un complejo de inclusión de ciclodextrina, o evita una liberación más allá de la capa de barrera conjuntamente, o proporciona un control de la difusión de los compuestos hacia la ciclodextrina, en donde resultarían complejados.

Estas y otras ventajas de los métodos resultarán evidentes para un experto en la técnica.

Las etapas básicas de la impresión electrostática son como sigue. Los sustratos imprimibles son impresos usando una metodología electrostática, también denominada metodología xerográfica. Los métodos de impresión electrostáticos son empleados en máquinas fotocopiadoras, impresoras láser e impresoras LED (que emplean una matriz de yodos emisores de luz, LEDs, en lugar de un láser). En las impresoras de alimentación tanto por láminas como por rodillos, se proporciona un cilindro o tambor fotorreceptor rotatorio con una carga positiva total mediante un hilo de corona de carga, que es un alambre con una corriente eléctrica que corre a través del mismo. En algunas realizaciones, se emplea un rodillo cargado para estos fines en lugar de un hilo de corona. A medida que el tambor rota, el haz de láser o matriz LED dirige un modelo de luz a través de la superficie del tambor para descargar ciertos puntos. Dicho de otro modo, la luz "dibuja" una imagen electrostática sobre el tambor. El sistema puede funcionar también con las cargas invertidas, es decir, una imagen electrostática positiva sobre un fondo negativo.

Después de que se forma el modelo, el tambor es revestido con tóner de carga positiva, que es sustancialmente un material de tinta en forma de partículas. Como tiene una carga positiva, el tóner se adhiere solamente a las zonas de carga negativa del tambor. Para una impresión monocroma, el tóner incluye uno o más polímeros termoplásticos o termoestables y negro de carbón. Para una impresión multicolor, múltiples cartuchos de tóner suministran combinaciones de 1 o más polímeros termoplásticos o termoestables y pigmentos coloreados, es decir, pigmentos que reflejan longitudes de onda cian, magenta y amarillo de la luz visible. En algunas realizaciones se incluyen otros aditivos para mejorar la adhesión final del tóner al sustrato o la apariencia del tóner. Con el modelo de tóner fijado a los mismos, el tambor rota sobre el sustrato imprimible, que se desplaza a lo largo de una cinta, por debajo, a la misma velocidad que está rotando el tambor. Antes de alcanzar el tambor, se le proporciona una carga negativa al sustrato imprimible mediante el hilo de corona de transferencia o rodillo cargado. La carga aplicada al sustrato imprimible es más fuerte que la carga negativa de la imagen electrostática en el tambor, de forma que el sustrato imprimible atrae las partículas de tóner desde el tambor. El sustrato imprimible se desplaza a través del tambor para captar el modelo de imagen exactamente. Para evitar que el sustrato imprimible se adhiera al tambor, es descargado mediante un hilo de corona aparte después de captar el tóner. Finalmente, el sustrato impreso que tiene el polvo de tóner disperso depositado sobre el mismo se hace pasar a través de una línea de

contacto que tiene los rodillos de fusión o una barra de fusión, en la que el calor es suficiente para fundir al menos una parte del polímero incluido en las partículas de tóner, y comprime los materiales fundidos contra el sustrato imprimible, fundiendo las partículas sobre el sustrato. Normalmente, la barra de calentamiento se ajusta a una temperatura de aproximadamente 200° C y la velocidad del sustrato la expone a la barra calentadora durante un total de aproximadamente 0,1 segundo a 5 segundos, para una sección del sustrato de aproximadamente 30 cm de longitud, o aproximadamente 0,2 segundos a 3 segundos, aproximadamente 0,3 segundos a 1 segundo, para una sección de sustrato de aproximadamente 30 cm de longitud.

Las composiciones imprimibles adecuadamente impresas mediante el uso de métodos de impresión electrostáticos incluyen un complejo de inclusión de ciclodextrina. En algunas realizaciones, el complejo de inclusión de ciclodextrina está presente sustancialmente en lugar del pigmento o colorante presente en una composición de tóner convencional; en otras realizaciones, está presente además de un pigmento o colorante. En algunas realizaciones, las composiciones imprimibles incluyen adicionalmente un polímero en lugar del (o los) polímero(s) empleado(s) en una composición de tóner convencional; en otras realizaciones, las composiciones imprimibles incluyen una cera o un polímero además del (o de los) polímero(s) empleado(s) en una composición de tóner convencional. Los métodos emplean cualquiera de un cierto número de sustratos imprimibles, de forma que los sustratos generalmente son los mismos que los empleados en una metodología de impresión electrostática convencional. Se describen a continuación otras variaciones de métodos de impresión electrostáticos, útilmente empleados para formar sustratos impresos, y otros aspectos de los métodos y artículos formados.

20 Composiciones imprimibles.

Las composiciones imprimibles empleadas conjuntamente con la impresión electrostática incluyen un complejo de inclusión de ciclodextrina, comprendiendo el uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina, una ciclodextrina complejada con un medicamento, una fragancia, un colorante, un producto antimicrobiano o 1-metilciclopropeno. Cualquiera de las ciclodextrinas conocidas, incluidas, pero sin limitación a-ciclodextrina, β -ciclodextrina, γ -ciclodextrina, derivados de ciclodextrinas, ciclodextrinas injertadas con polímeros y combinaciones de dos o más de las mismas son útilmente incluidos en las composiciones imprimibles. Por ejemplo, cualquiera de los derivados de ciclodextrinas expuestos por Wood et al., patentes de EE.UU. nº 5.882.565, 6.218.013, 6.306.936, 6.541.560 6.709.746 y publicaciones relacionadas, y cualquiera de las ciclodextrinas injertadas expuestas por Wood et al., patentes de EE.UU. nº 7.166.671, 7.385.004, 8.148.466 y publicaciones relacionadas son útilmente incluidas en las composiciones imprimibles.

Los métodos para preparar estos complejos de inclusión son bien comprendidos por los expertos en la técnica. Estos complejos de inclusión son generalmente incluidos en las composiciones imprimibles con la intención de una liberación ocasional como una liberación controlada o liberación provocada, después de la impresión. Los complejos de inclusión se forman con ciclodextrinas, sus derivados o con ciclodextrinas injertadas con polímeros.

En algunas realizaciones, un complejo de inclusión de ciclodextrina en la composición imprimible no está destinado a una liberación del compuesto complejado o la liberación del compuesto complejado no está previsto que sea consecuencia de su pérdida posterior a partir del sustrato imprimible. Una de estas aplicaciones es un complejo de inclusión de un colorante. Los complejos de inclusión de ciclodextrina de estos colorantes, por ejemplo, en una ciclodextrina injertada con un polímero dan lugar a una facilidad de la incorporación del colorante en una composición imprimible. La posterior liberación provocada de las moléculas de colorante, como mediante calor, da lugar a algunas realizaciones en la liberación de colorante a partir del complejo de inclusión, pero la retención del colorante en el polímero fundido sobre el sustrato impreso. En algunas realizaciones, la liberación por activación del calor es proporcionada mediante la etapa de fusión en la impresión electrostática.

En otras realizaciones, el calor es una fuente externa que provoca la liberación de colorante para que actúe como un indicador térmico. En otras realizaciones, el propio complejo de inclusión de ciclodextrina tiene un color característico que desaparece cuando el complejo es térmicamente activado para descomplejarse. Por ejemplo, como se observa en la Tabla 1, los complejos de yodo de α -, β - y γ -ciclodextrina tienen colores característicos. La incorporación de estos complejos como colorantes para perder su color característico cuando son calentados, u otra realización de un indicador térmico imprimible se hacen posibles incorporando los complejos en una composición imprimible.

- En algunas realizaciones, el complejo de inclusión de ciclodextrina es proporcionado en forma de una composición imprimible en lugar de las composiciones de tóner, normalmente empleadas en la impresión electrostática. En particular, un complejo de inclusión de ciclodextrina injertado con un polímero se forma adecuadamente en forma de partículas que tienen un tamaño de partículas de 5 µm a 16 µm y las partículas son útiles como composiciones imprimibles. Las partículas de este tamaño se forman mediante trituración, como mediante trituración de chorro, como se describió anteriormente, o mediante otras técnicas convencionales conocidas por un experto en la técnica. En otras realizaciones, un complejo de inclusión de ciclodextrina es combinado en estado fundido o combinado en una solución con un polímero capaz de una impresión electrostática y la combinación se forma como partículas que tienen un tamaño de partículas de 5 µm a 16 µm y las partículas son útiles como composiciones imprimibles. Todavía en otras realizaciones, un complejo de inclusión de ciclodextrina es combinado con uno o más monómeros polimerizables por radiación y la combinación es irradiada para polimerizar y reticular los monómeros. Seguidamente, el polímero es fraccionado y triturado para formar partículas que tienen un tamaño de partículas de 5 µm a 16 µm, siendo métodos convencionales.
- Todavía en otras realizaciones, el complejo de inclusión de ciclodextrina, o producto en forma de partículas que contiene el complejo de ciclodextrina como se describió con anterioridad, es mezclado con partículas de polímero comúnmente empleadas en composiciones de tóner y la mezcla es una composición imprimible. En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen colorante; en otras realizaciones, las mezclas no incluyen colorantes. Las partículas de polímeros comúnmente empleadas en las composiciones de tóner incluyen copolímeros de acrilato de estireno, copolímeros de estireno-divinil-benceno, resinas de poliésteres, copolímeros de estireno-butadieno y poliolefinas, de forma que las partículas de polímero tienen un intervalo de tamaño medio de partículas de aproximadamente 5 µm a 50 µm. En algunas realizaciones en las que se incluyen colorantes, el complejo de ciclodextrina es simplemente mezclado con una composición de tóner previamente fabricada para formar la composición imprimible.
- En algunas realizaciones, el complejo de ciclodextrina tiene un tamaño de partículas que varía en el intervalo de un tamaño mediano de aproximadamente 5 µm a 150 µm, o de aproximadamente 6 µm a 100 µm o de aproximadamente 6 µm a 80 µm.
- En algunas realizaciones, un producto en forma de partículas que contiene el complejo de ciclodextrina que es mezclado con partículas de polímero comúnmente empleadas en las composiciones de tóner para formar la composición imprimible incluyen un polímero que está injertado al complejo de ciclodextrina. En algunas realizaciones, las composiciones imprimibles incluyen adicionalmente un polímero en lugar del (o de los) polímero(s) empleado(s) en una composición de tóner convencional; en otras realizaciones, las composiciones imprimibles incluyen una cera o un polímero además de (o de los) polímero(s) empleado(s) en una composición de tóner convencional. En algunas realizaciones, un producto en forma de partículas que contiene el complejo de ciclodextrina que se mezcla con las partículas de polímero comúnmente empleadas en composiciones de tóner para formar la composición imprimible incluye una cera. En particular, cuando una exclusión térmicamente activada de un complejo de inclusión de ciclodextrina se lleva a cabo a temperaturas por debajo de las temperaturas de fusión de muchos polímeros, es ventajoso combinar el complejo de ciclodextrina en forma de una cera que se funde, por ejemplo, por debajo de 90° C; forma materiales en forma de partículas de la cera para combinarse con las partículas de tóner o se combinan en estado fundido la cera con los polímeros de tóner antes de la trituración para formar una combinación de tóner triturable.
- La cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina incluido en las composiciones imprimibles se selecciona basada en el uso final previsto. La cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina suministrado mediante la impresión electrostática está adicionalmente controlada por la densidad de impresión dirigida por ordenador; por tanto, están disponibles dos variables para que un experto en la técnica seleccione una cantidad del complejo de inclusión de ciclodextrina para conferir a las composiciones imprimibles: la cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina como un porcentaje en peso de la composición imprimible y la densidad de impresión máxima final proporcionada sobre el sustrato imprimible. En algunas realizaciones, de aproximadamente 0.0001% p a 30% p de restos de ciclodextrina (aparte de compuestos de inclusión y polímeros injertados) son incorporados en las composiciones imprimibles, o aproximadamente 0.001% p a 30% p, o aproximadamente 0.001% p a 30% p, o aproximadamente 0,01% p a 30% p, o aproximadamente 0,1% p a 30% p, o aproximadamente 0,25% p a 30% p, o aproximadamente 0,50% p a 30% p, o aproximadamente 0,75% p a 30% p, o aproximadamente 1% p a 30% p, o aproximadamente 2% p a 30% p, o aproximadamente 3% p a 30% p, o aproximadamente 4% p a 30% p, o aproximadamente 5% p a 30% p, o

aproximadamente 6% p a 30% p, o aproximadamente 7% p a 30% p, o aproximadamente 8% p a 30% p, o
 5 aproximadamente 9% p a 30% p, o aproximadamente 10% p a 30% p, o aproximadamente 12% p a 30% p, o
 aproximadamente 14% p a 30% p, o aproximadamente 16% p a 30% p, o aproximadamente 18% p a 30% p,
 o aproximadamente 20% p a 30% p, o aproximadamente 0,0001% p a 28% p, o aproximadamente 0,0001% p
 a 26% p, o aproximadamente 0,0001% p a 24% p, o aproximadamente 0,0001% p a 22% p, o
 10 aproximadamente 0,0001% p a 20% p, o aproximadamente 0,0001% p a 18% p, o aproximadamente
 0,0001% p a 16% p, o aproximadamente 0,0001% p a 14% p, o aproximadamente 0,0001% p a 12% p, o
 aproximadamente 0,0001% p a 10% p, o aproximadamente 0,0001% p a 9% p, o aproximadamente 0,0001%
 15 p a 8% p, o aproximadamente 0,0001% p a 7% p, o aproximadamente 0,0001% p a 6% p, o
 aproximadamente 0,0001% p a 5% p, o aproximadamente 0,0001% p a 4% p, o aproximadamente 0,0001% p
 a 3% p, o aproximadamente 0,0001% p a 2% p, o aproximadamente 0,0001% p a 1% p, o aproximadamente
 0,1% p a 15% p, o aproximadamente 0,1% p a 10% p, o aproximadamente 0,5% p a 15% p, o
 20 aproximadamente 0,5% p a 10% p, o aproximadamente 0,5% p a 7% p, o aproximadamente 1% p a 7% p de
 restos de ciclodextrina son incorporados en las composiciones imprimibles. La cantidad de restos de
 25 ciclodextrina es optimizada por un experto en la técnica teniendo en cuenta la aplicación prevista y si se
 emplea un compuesto de liberación, entonces la velocidad de liberación del compuesto es un ajuste dirigido a
 diana de condiciones y se tiene en cuenta también la actividad del compuesto liberado.

En algunas realizaciones, las composiciones imprimibles, se forma usando técnicas convencionales para
 20 formar materiales en forma de partículas secos que sean imprimibles usando técnicas estándar de impresión
 electrostática. Mediante "secos" se quiere indicar que el producto en forma de partículas electrostáticamente
 imprimible sustancialmente no incluye disolventes. El tamaño medio de partículas de la composición
 imprimible varía en el intervalo entre aproximadamente 4 µm a 16 µm, o aproximadamente 5 µm a 16 µm, o
 25 aproximadamente 6 µm a 16 µm, o aproximadamente 7 µm a 16 µm, o aproximadamente 8 µm a 16 µm, o
 aproximadamente 9 µm a 16 µm, o aproximadamente 10 µm a 16 µm, o aproximadamente 11 µm a 16 µm, o
 30 aproximadamente 12 µm a 16 µm, o aproximadamente 4 µm a 15 µm, o aproximadamente 4 µm a 14 µm, o
 aproximadamente 4 µm a 13 µm, o aproximadamente 4 µm a 12 µm, o aproximadamente 4 µm a 11 µm, o
 35 aproximadamente 4 µm a 10 µm, o aproximadamente 4 µm a 9 µm, o aproximadamente 4 µm a 8 µm, de
 forma que el tamaño medio de partículas se hace variar dependiendo de la impresora y la fuente de tóner
 particulares dirigidos a diana. "Tamaño medio de partículas" significa la media basada en volumen o basada
 en peso, dependiendo del método de medición empleado; sin embargo, en la presente invención, la media es
 una media basada en volumen. Adicionalmente, el tamaño de partículas se determina teóricamente midiendo
 40 el diámetro mediano de volumen de las partículas usando un método de recuento de Coulter y suponiendo
 que todas las partículas son esféricas. Son necesarios tamaños medios de partículas de aproximadamente 8
 µm a 10 µm para una impresión electrostática con una buena resolución a 600 puntos por pulgada (dpi) en
 45 algunas realizaciones, las composiciones imprimibles son fabricadas mediante composición de los
 ingredientes usando una combinación en estado fundido; la mezcla fundida se enfriá para formar un bloque
 que es triturado o granulado, y seguidamente es convertido en un polvo fino con un intervalo de tamaños de
 50 partículas controlado mediante trituración de chorro o trituración con bolas. Este procedimiento das lugar a
 gránulos de composición imprimible con tamaños variable i formas esféricas.

Un procedimiento típico de fabricación de composiciones imprimibles se lleva a cabo combinando en estado
 fundido uno o más polímeros, opcionalmente con un colorante, en un extrusor para formar una mezcla
 combinada en estado fundido. La combinación en estado fundido va seguida de una reducción suficiente del
 tamaño de partículas para obtener partículas del intervalo de tamaños seleccionado. Son adecuadamente
 empleados también otros métodos para formar partículas de un intervalo de tamaños seleccionado, de forma
 que el producto en forma de partículas resultantes funciona como un "núcleo" para recibir la "corteza" que
 contiene complejo de ciclodextrina. Por ejemplo, en algunas realizaciones se lleva a cabo una polimerización
 del polímero del núcleo en una emulsión como una emulsión de agua en aceite o de aceite en agua de monómeros
 que son polimerizados para formar un látex. En estas realizaciones, la fase discontinua del látex
 contiene el polímero de forma que la fase discontinua proporciona partículas discretas de polímero que
 contienen una distribución de tamaños sustancialmente uniforme y una forma sustancialmente esférica; las
 55 partículas son obtenidas a partir del látex y son usadas como el producto en forma de partículas de "núcleo"
 sin una molienda adicional. En algunas de estas realizaciones, el polímero es reticulado durante su
 polimerización.

En algunas realizaciones, la composición de la corteza se forma mediante un procedimiento de combinación
 a velocidad elevada en la que los materiales de partida que comprenden, consisten esencialmente o

consisten en el complejo de ciclodextrina son combinados con las partículas del núcleo para formar las composiciones imprimibles. Opcionalmente se emplea la siguiente metodología de mezcla en estado fundido y reducción del tamaño de partículas. Se apreciará que son útiles otras técnicas para formar un “núcleo” en forma de partículas de polímero con un tamaño y composición adecuados para recibir una “corteza” que contiene la composición de ciclodextrina o complejo de ciclodextrina que rodea sustancialmente al núcleo.

Ejemplos de polímeros útiles para formar las partículas del núcleo de las composiciones imprimibles incluyen poliamidas, compuestos epoxidicos, diolefinas, poliésteres, poliuretanos, polímeros vinílicos como poliacrilatos, poliestireno o poliolefinas y productos de esterificación polímeros de un ácido dicarboxílico y un diol que comprende un difenol. Por ejemplo, polímeros vinílicos como polímeros de estireno, polímeros de acrilonitrilo, polímeros de vinil-éter, polímeros de acrilatos y metacrilatos, polímeros epoxidicos, diolefinas, poliuretanos, poliamidas y poliimidas; poliésteres como los productos de esterificación polímeros de un ácido dicarboxílico y un diol que comprende un difenol, poliésteres reticulados y similares son adecuados para ser usados en las composiciones imprimibles. El uno o más polímeros seleccionados para el producto en forma de partículas del núcleo de la presente invención incluyen homopolímeros o copolímeros de 2 o más monómeros y combinaciones de 2 o más polímeros.

En algunas realizaciones, son reticulados uno o más de los polímeros, por ejemplo, añadiendo un reticulador antes o durante la extrusión para reticular reactivamente el (o los) polímero(s) durante la extrusión. Los polímeros usados en las composiciones imprimibles varían entre fabricantes e incluyen, en diversas realizaciones y solamente a modo de ejemplo, copolímeros de acrilato de estireno, copolímeros de estireno-divinilbenceno, resinas de poliésteres, copolímeros de estireno-butadieno u otro tipo de polímero. Los colorantes opcionalmente incluidos en las composiciones imprimibles incluyen negro de carbón y óxido ferroso, cuando se deseé un colorante negro, y diversos pigmentos orgánicos u organometálicos para composiciones imprimibles de color cian, magenta y amarillo, como es fácilmente comprendido por un experto en la técnica de las composiciones de tóner electrostáticas coloreadas. La cantidad de colorante no está particularmente limitada en las composiciones imprimibles pero, en algunas realizaciones, está presente en la composición de 0 a aproximadamente 5% p de la composición imprimible.

Las unidades monoméricas vinílicas adecuadas en los polímeros vinílicos incluyen estireno, estirenos sustituidos como metil-estireno, cloroestireno, acrilatos de estireno y metacrilatos de estireno; ésteres vinílicos como ésteres de ácidos de monocarboxílicos que incluyen acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de propilo, acrilato de pentilo, acrilato de dodecilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-cloroetilo, acrilato de fenilo, α-cloroacrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de propilo y metacrilato de pentilo; estireno-butadienos, cloruro de vinilo, acrilonitrilo, acrilamida, acril-vinil-éter y similares. Otros ejemplos incluyen p-cloroestireno-vinil-naftaleno, monoolefinas insaturadas como etileno, propileno, butileno e isobutileno; haluros de vinilo como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, benzoato de vinilo y butirato de vinilo; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, vinil-éteres, incluidos vinil-metil-éter, vinil-isobutil-éter y vinil-étil-éster; vinil-cetonas que incluyen vinil-metil-cetona, vinil-hexil-cetona y metil-isopropenil-cetona; haluros de vinilideno como cloruro de vinilideno y clorofluoruro de vinilideno; N-vinil-indol, N-vinil-pirrolidona y similares.

Ejemplos adecuados de unidades de ácidos dicarboxílicos en las poliésteres incluyen ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido dimetil-glutárico, ácidos bromoadípicos, ácidos dicloroglutáricos y similares; mientras que ejemplos ilustrativos de las unidades de diol en los poliésteres incluyen etanodiol, propanodioles, butanodioles, pentanodioles, pinacol, ciclopentanodioles, hidrobenzoína, bis(hidroxifenil)alcanos), dihidroxibifenilo, dihidroxibifenilos sustituidos y similares.

Un ejemplo de polímero usado para formar el núcleo de las partículas de composiciones imprimibles de la invención es un derivado de un ácido dicarboxílico y un difenol. Estos polímeros están ilustrados en la patente de EE.UU. nº 3.590.000. También, pueden ser usadas preferentemente las resinas de poliésteres obtenidas a partir de la reacción de bisfenol A y óxido de propileno y, en particular, que incluyen estos poliésteres seguido de la reacción del producto resultante con ácido fumárico y resinas de poliésteres ramificados que resultan de la reacción de tereftalato de dimetilo con 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol y pentaeritritol. Además, los poliésteres de bajo punto de fusión, especialmente los preparados mediante extrusión reactiva, con referencia a la patente de EE.UU. nº 5.227.460, pueden ser seleccionados como el polímero empleado en las composiciones imprimibles. Otros polímeros y materiales del núcleo adecuados incluyen copolímeros de

estireno-metacrilato, copolímeros de estireno-butadieno, PLIOLITES® y copolímeros de estireno-butadieno polimerizados en suspensión descritos en la patente de EE. UU. Nº 4.558.108. Los polímeros que contienen partes lineales y partes reticuladas del tipo descrito en la patente de EE.UU. nº 5.227.460 pueden ser útiles también como el polímero que forma el núcleo del producto en forma de partículas de la composición imprimible.

Uno o más de los polímeros anteriores son útilmente empleados en el núcleo de los materiales en forma de partículas de la composición imprimible. Se emplean de forma útiles combinaciones y copolímeros de los anteriores, así como versiones reticuladas. El uno o más polímeros están presentes generalmente en las composiciones imprimibles en una cantidad de aproximadamente aproximadamente 50% p a 99.999% p of the printable composition, for example approximately 50% p a 99.99% p, or approximately 50% p a 99.9% p, or approximately 50% p a 99% p, or approximately 50% p a 98% p, or approximately 50% p a 97% p, or approximately 50% p a 96% p, or approximately 50% p a 95% p, or approximately 50% p a 94% p, or approximately 50% p a 93% p, or approximately 50% p a 92% p, or approximately 50% p a 91% p, or approximately 50% p a 90% p, or approximately 50% p a 89% p, or approximately 50% p a 88% p, or approximately 50% p a 87% p, or approximately 50% p a 86% p, or approximately 50% p a 85% p, or approximately 50% p a 84% p, or approximately 50% p a 83% p, or approximately 50% p a 82% p, or approximately 50% p a 81% p, or approximately 50% p a 80% p, or approximately 50% p a 79% p, or approximately 50% p a 78% p, or approximately 50% p a 77% p, or approximately 50% p a 76% p, or approximately 50% p a 75% p, or approximately 50% p a 74% p, or approximately 50% p a 73% p, or approximately 50% p a 72% p, or approximately 50% p a 71% p, or approximately 50% p a 70% p, or approximately 51% p a 99.999% p, or approximately 52% p a 99.999% p, or approximately 53% p a 99.999% p, or approximately 54% p a 99.999% p, or approximately 55% p a 99.999% p, or approximately 56% p a 99.999% p, or approximately 57% p a 99.999% p, or approximately 58% p a 99.999% p, or approximately 59% p a 99.999% p, or approximately 60% p a 99.999% p, or approximately 61% p a 99.999% p, or approximately 62% p a 99.999% p, or approximately 63% p a 99.999% p, or approximately 64% p a 99.999% p, or approximately 65% p a 99.999% p, or approximately 66% p a 99.999% p, or approximately 67% p a 99.999% p, or approximately 68% p a 99.999% p, or approximately 69% p a 99.999% p, or approximately 70% p a 99.999% p, or approximately 65% p a 99.99% p, or approximately 65% p a 99% p, or approximately 65% p a 98% p, or approximately 65% p a 97% p, or approximately 65% p a 96% p, or approximately 65% p a 95% p, or approximately 65% p a 92% p, or approximately 65% p a 90% p, or approximately 70% p a 99.9% p, or approximately 70% p a 99% p, or approximately 70% p a 95% p, or approximately 70% p a 90% p, or approximately 75% p a 99.9% p, or approximately 75% p a 99% p, or approximately 75% p a 95% p, or approximately 80% p a 99.9% p, or approximately 80% p a 99% p, or approximately 80% p a 95% p, or approximately 80% p a 90% p de la composición imprimible.

Opcionalmente, se incluyen uno o más componentes adicionales en las composiciones del núcleo. Cuando los materiales en forma de partículas del núcleo se forman mediante combinación en estado fundido, los componentes adicionales son adecuadamente añadidos antes o durante la combinación de los materiales del núcleo, según se determina mediante la estabilidad térmica del (o de los) aditivo(s) y la selección del formulador. En otras realizaciones, el uno o más componentes adicionales son añadidos como parte de la composición de la corteza (descrita con posterioridad). Un ejemplo de un componente adicional es un aditivo de control de la carga. Los aditivos de control de la carga adecuados incluyen compuestos de amonio cuaternario y compuestos de alquil-piridinio que incluyen haluros de cetil-piridinio y tetrafluoroboratos de cetil-piridinio, como se describe en la patente de EE.UU. nº 4.298.672, metil-sulfato de diestearil-dimetil-amonio y similares. Los aditivos para aumentar la carga interna están presentes en las composiciones imprimibles en una cantidad de 0% p a aproximadamente 10% p de la composición imprimible, por ejemplo, de aproximadamente 1 ppm a 5% p de la composición imprimible.

Otro ejemplo de un componente adicional adecuado es un modificador de matriz. Los modificadores de matrices son compuestos que ayudan a que la composición imprimible o las partes de las mismas obtengan una carga durante la impresión para aumentar la adhesión de la composición imprimible respecto al sustrato durante la transferencia a las partes del tambor cargadas. Los modificadores de matrices adecuados incluyen, por ejemplo, ácido 3-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)prop-2-enoico (ácido sinapínico) y ácido 2,5-dihidroxibenzoico. Otros modificadores de matrices útiles en las composiciones imprimibles incluyen 3-

aminoquinona, ácido α -ciano-4-hidroxicinámico, N,N-dietilaninina, ácido 3-hidroxipicolínico (3-HPA), 3-hidroxipiridina, ácido picolínico, piridina, 2-piridilcarbonol, ácido 2-piridilhidroximetanosulfónico, 2-piridinocarboxaldheído, ácido 2,3-priridinocarboxílico, 1-metilimidazol, trielilamina, ácido trifluoroacético, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio y tetraflorobuorato de 1-butil-3-metilimidazolio. Los modificadores de matrices están presentes en una composición imprimible de 0 ppm a 100 ppm basado en el peso total de la composición imprimible, por ejemplo, de aproximadamente 1 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 90 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 80 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 70 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 60 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 50 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 45 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 40 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 35 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 30 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 25 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 20 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 15 ppm, o aproximadamente 1 ppm a 10 ppm, o aproximadamente 2 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 3 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 4 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 5 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 6 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 7 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 8 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 9 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 10 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 11 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 12 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 13 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 14 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 15 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 16 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 17 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 18 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 19 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 20 ppm a 100 ppm, o aproximadamente 2 ppm a 50 ppm, o aproximadamente 3 ppm a 40 ppm, o aproximadamente 4 ppm a 30 ppm, o aproximadamente 5 ppm a 25 ppm.

Después de que se realiza la combinación en estado fundido, la mezcla combinada, se reduce el tamaño de la mezcla combinada mediante cualquier método adecuado de desmenuzamiento, que incluyen los conocidos en la técnica. En algunas realizaciones, el desmenuzamiento está auxiliado por la fragilidad de las composiciones polímeras en estado fundido, que provoca que el polímero se fracture bajo un impacto. Esto permite una rápida reducción del tamaño de partículas en pulverizadores o dispositivos rompedores como trituradores de medios, molinos de bolas, molinos de chorros, molinos de martillo o dispositivos similares. Estos dispositivos, cuando se usan según procedimientos estándar, son capaces de reducir materiales de núcleos combinados en estado fundido típicos hasta un tamaño medio de partículas de aproximadamente 4 μm a 30 μm o de aproximadamente 4 μm a 25 μm o de aproximadamente 4 μm a 20 μm , o de aproximadamente 4 μm a 15 μm , o de aproximadamente 4 μm a 10 μm . Los molinos de chorros incorporan además un procedimiento de clasificación que ordena las partículas del núcleo según su tamaño. Las partículas del núcleo clasificadas como demasiado grandes son rechazadas por una rueda clasificadora y transportadas por aire a la zona de trituración dentro del molino de chorro para una reducción adicional. Las partículas del núcleo en un intervalo aceptado se hacen pasar al siguiente procedimiento de fabricación de tóner.

Después de la reducción del tamaño de partículas del núcleo mediante trituración o pulverización, las partículas del núcleo son ordenadas según su tamaño. Los mecanismos de clasificación adecuados incluyen tamizadores y cribadores que tienen un tamaño de malla definido de forma que las partículas tienen una dimensión de partículas aproximadamente igual o menor que el tamaño de la malla del tamiz o cribador a cuyo través pasarán y el resto del producto en forma de partículas es retenido por el tamiz o cribador. Estas técnicas son bien comprendidas por los expertos en la técnica. La clasificación del producto en forma de partículas del núcleo proporciona un material de partículas del núcleo clasificado adecuado para un tratamiento adicional. En algunas realizaciones, las partículas del núcleo más finas que el intervalo de tamaños seleccionados son separadas de las partículas elegibles del producto. Estas partículas más finas tienen un impacto significativo sobre la precisión y la exactitud en lo que respecta a la cantidad de composición imprimible depositada sobre un sustrato durante la impresión. Las partículas del núcleo en el intervalo de tamaños seleccionados se recogen y se hacen pasar al procedimiento mediante el cual una corteza es recibida por el núcleo.

En algunas realizaciones, se emplea una combinación a velocidad elevada para formar la corteza, que incluye el complejo de ciclodextrina, revistiendo sustancialmente el producto en forma de partículas del núcleo para formar una composición imprimible. En algunas realizaciones, además del complejo de ciclodextrina, se incluye un polímero o una cera de bajo punto de fusión en la composición de la corteza. Los polímeros de corteza de bajo punto de fusión incluyen los que tienen un punto de fusión de aproximadamente 40° C a 90° C, o de aproximadamente 40° C a 80° C, o de aproximadamente 40° C a 70° C, o de aproximadamente 40° C a 60° C; los polímeros de bajo punto de fusión adecuados incluyen cualquiera de los

polímeros anteriormente citados, en los que el polímero de forma inherente o en combinación con un peso molecular bajo tiene un punto de fusión en un intervalo establecido, y combinaciones estos materiales. Polímeros adicionales de bajo punto de fusión adecuados incluyen polioles como polietilenglicol que tiene un peso molecular en medio de aproximadamente 1000 g/mol a aproximadamente 1000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 2000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 3000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 4000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 5000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 6000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 7000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 8000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 9000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 10.000 g/mol a 40.000 g/mol, o de aproximadamente 1000 g/mol a 35.000 g/mol, o de aproximadamente 1000 g/mol a 30.000 g/mol, o de aproximadamente 1000 g/mol a 25.000 g/mol, o de aproximadamente 1000 g/mol a 20.000 g/mol, o de aproximadamente 1000 g/mol a 15.000 g/mol, o de aproximadamente 1000 g/mol a 10.000 g/mol. Las ceras son una clase de compuestos químicos que tienen un punto de fusión de aproximadamente 45° C a aproximadamente 90° C para proporcionar un líquido de baja viscosidad e insoluble en agua pero soluble en disolventes orgánicos no polares. Las ceras derivan de fuentes vegetales, animales o del petróleo. Las ceras de origen animal consisten normalmente en ésteres de cera derivados de una diversidad de ácidos carboxílicos y alcoholes grasos. Las ceras animales adecuadas incluyen cera de abejas (p.f. 62-65° C), esperma de ballena (se produce en grandes cantidades en el aceite pesado del esperma de ballena) y lanolina (obtenida a partir de la lana). Las ceras vegetales son mezclas características de ésteres y de hidrocarburos no esterificados. Las ceras vegetales adecuadas incluyen cera de carnauba y cera dura obtenida a partir de palma brasileña *Coperniciaprunifera*, cera de candelilla y de ouricury.

Las ceras derivadas del petróleo son mezclas de alcanos en una serie homogénea de longitudes de cadena. Frecuentemente, las ceras incluyen adicionalmente algún componente aromático, aunque en algunos casos el componente aromático es reducido o sustancialmente eliminado durante el tratamiento. Un tipo de cera de petróleo adecuada es la cera de parafina. Las ceras de parafinas son mezclas de n- e iso-alcanos saturados, naftenos y compuestos aromáticos sustituidos con alquilo y nafteno. El grado de ramificación tiene una influencia importante sobre las propiedades. Otras ceras de petróleo adecuadas incluyen cera de Montan, extraída de carbón y lignito y alcanos de cadena corta obtenidos mediante el craqueo de polietileno a 400° C. Las ceras de polietileno craqueado tienen la fórmula $(CH_2)_nH_2$, en la que n varía en el intervalo entre aproximadamente 50 y 100. Recientemente, se han desarrollado ceras que tienen un elevado contenido cristalino y una densidad elevada (aproximadamente 0,92 g/ml o más) polimerizando etileno en presencia de un catalizador, como un catalizador de Fischer-Tropsch u otra técnica similar. Cualquiera de estas ceras se combina de forma útil con al menos el complejo de ciclodextrina para producir una composición de corteza.

Se incorporan de forma útil uno o más materiales de corteza adicionales en la composición de corteza. Estos materiales de corteza adicionales incluyen uno o más de los siguientes: Agentes de flujo, estabilizadores, aditivos de control de cargas (anteriormente descritos) y modificadores de matrices (también descritos con anterioridad). Los agentes de incluyen sílice de pirolisis, dióxido de silicio o derivados de óxido de titanio, óxido férrico, talco, polietilenos terminados en hidroxi, ceras de poliolefinas, incluidos polietilenos o polipropilenos, poli(metacrilato de metilo), estearato de zinc, óxido de cromo, óxido de aluminio, óxido de titanio, ácido esteárico y poli(fluoruros de vinilideno).

Las composiciones imprimibles se forman combinando un producto en forma de partículas de núcleo con un material de corteza. Por tanto, en algunas realizaciones, una cera o un polímero de bajo punto de fusión y un complejo de ciclodextrina se combinan adecuadamente usando un procedimiento de combinación múltiple, en el que la combinación resultante se somete a una reducción del tamaño de partículas usando una o más técnicas empleadas para formar las partículas del núcleo. En otras realizaciones, los materiales de corteza simplemente se mezclan antes de la adición de la corteza a las partículas del núcleo. Todavía en otras realizaciones, los materiales de corteza se añaden secuencialmente a las partículas del núcleo durante una o más operaciones de combinación a velocidad elevada u otros métodos adecuadamente empleados para formar las composiciones imprimibles.

En algunas realizaciones, los materiales de corteza son añadidos a las partículas del núcleo clasificadas en una etapa de combinación de intensidad elevada. Esta combinación de intensidad elevada se lleva a cabo adecuadamente usando un dispositivo como un dispositivo de combinación Henschel Blender FM-10, 75 o 600 (obtenido de la entidad Zeppelin Systems Singapore Pte Ltd. of Singapur). La combinación de intensidad elevada ofrecida por estos dispositivos sirve para fracturar las partículas aglomeradas en el tamaño

manométrico apropiado, distribuir uniformemente los materiales de corteza con los materiales en forma de partículas del núcleo y unir la composición de corteza al producto en forma de partículas del núcleo. Los materiales de corteza se quedan unidos a la superficie de las partículas del núcleo durante las colisiones entre partículas y con la herramienta de combinación a medida que rota. Aunque no se desean limitaciones teóricas, se cree que esta unión entre las partículas del núcleo y los materiales de corteza se produce debido al impacto mecánico así como a la atracción electrostática. La cantidad de tiempo usado para el procedimiento de combinación más la intensidad determina la cuantía de energía que es aplicada durante el procedimiento de combinación. La "intensidad" puede ser eficazmente medida haciendo referencia a la energía consumida por el motor de combinación por masa unitaria de materiales combinados del núcleo y de la corteza. En algunas realizaciones, los tiempos de combinación usando una herramienta de combinación de intensidad elevada, como las anteriormente descritas, varían en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a 30 minutos por tanda de 1-500 kg. En algunas realizaciones, la velocidad y los tiempos de combinación son aumentados con el fin de asegurar que múltiples capas de los materiales de corteza queden unidos a las partículas del núcleo. Se requieren una velocidad de combinación más elevada y un tiempo adicional en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la intensidad o el tiempo de combinación están limitados por la necesidad de evitar un rozamiento suficiente para calentar la composición de corteza por encima de la temperatura de fusión de la cera empleada en la composición.

La combinación de intensidad elevada provoca la aplicación del material de corteza a las partículas del núcleo. La aplicación de la corteza a la superficie del producto en forma de partículas del núcleo da lugar un cubrimiento de aproximadamente 50% a 250% del área superficial teórica de las partículas del núcleo, o de aproximadamente 75% a 250%, o de aproximadamente 100% a 250%, o de aproximadamente 125% a 250%, o de aproximadamente 150% a 250%, o de aproximadamente 175% a 250%, o de aproximadamente 200% a 250%, de aproximadamente 50% a 225%, o de aproximadamente 50% a 200%, o de aproximadamente 50% a 175%, o de aproximadamente 50% a 150%, o de aproximadamente 50% a 125%, o de aproximadamente 50% a 100% o de aproximadamente 50% a 75%, o de aproximadamente 100% a 200% del área superficial teórica de las partículas del núcleo. El área superficial teórica se calcula determinando el diámetro mediano de las partículas del núcleo, usando un método de recuento de Coulter estándar y suponiendo que todas las partículas son esféricas, y de forma que adicionalmente el material de la corteza está distribuido como partículas primarias en una estructura compacta hexagonal cerrada sobre la superficie de partículas del núcleo.

En algunas realizaciones, se añaden secuencialmente dos o más materiales de corteza durante el procedimiento de combinación a velocidad elevada. Por ejemplo, en algunas realizaciones se combina un complejo de ciclodextrina con el producto en forma de partículas del núcleo en una primera etapa de combinación, seguidamente se añade un polímero o cera de bajo punto de fusión en una segunda etapa de combinación para dar lugar a un producto en forma de partículas de núcleo-CD-corteza en el que la ciclodextrina o complejo de ciclodextrina es indicado como CD. Más de dos de estos materiales, o adiciones repetidas de partes alícuotas de CD y polímero de bajo punto de fusión, opcionalmente con uno o más materiales adicionales incluidos en cada adición, son adecuadamente añadidos al producto en forma de partículas del núcleo sin limitación para construir una composición electrostáticamente imprimible adecuada del tamaño medio de partículas deseado.

Después de la combinación de intensidad elevada, el procedimiento de fabricación de las composiciones imprimibles se completa mediante un procedimiento de cribado para separar partículas aglomeradas y otras partículas situadas fuera del intervalo seleccionado de tamaño medio de partículas. Estas técnicas de cribado se describieron con anterioridad; estas técnicas son también empleadas de forma adecuada para clasificar las composiciones imprimibles de un tamaño medio de partículas adecuado. El tamaño medio de partículas adecuado difiere dependiendo del dispositivo de impresora electrostática y los mecanismos de suministro proporcionados por uno o más recipientes (fuentes de tóner usado para albergar las composiciones imprimibles descritas con anterioridad).

En algunas realizaciones, las composiciones imprimibles son almacenadas en recipientes que son fuentes de tóner. Las fuentes de tóner son recipientes herméticos al aire que mantienen su contenido en un estado sustancialmente seco y, además de forma que las partículas pequeñas empleadas en las composiciones de tóner se evita sustancialmente que resulten transportadas por el aire. En algunas de estas realizaciones, las fuentes de tóner son cartuchos que están diseñados y adaptados para ser directamente dispuestos en una impresora específica. En estas realizaciones, las composiciones imprimibles son simplemente añadidas al

cartucho, de forma que la composición imprimible es suministrada de una forma controlada al tambor fotorreceptor a demanda y es dirigida por un ordenador. La configuración sellada de los cartuchos en forma de recipientes discretos es altamente ventajosa para el almacenamiento, y la impresión de composiciones imprimibles que incluyen complejos de inclusión de ciclodextrina sensibles al agua. Los complejos de ciclodextrinas sensibles al agua incluyen complejos en los que el compuesto incluido es liberado a partir del torus de α -ciclodextrina mediante la acción del agua. Un complejo de ciclodextrina altamente sensible al agua es 1-metilciclopropeno/c/ α -CD (1-MCP/c/ α -CD), en el que está bien documentado que el agua en forma tanto líquida como de vapor desplaza, expulsando así, 1-MCP del complejo. Como el uso del agua como un activador para la expulsión de compuestos es útil en muchas aplicaciones en las que se emplea un complejo de ciclodextrina, es deseable que estas aplicaciones mantengan el complejo de ciclodextrina en un estado seco, hasta que se disponga en el sitio diana, en el que se desea la expulsión. Por tanto, la capacidad de almacenar complejos de ciclodextrina en un recipiente sellado y seco hasta que se suministre la impresión a demanda al sustrato, es una característica altamente ventajosa del método de impresión electrostático. De esta manera, el rendimiento de ciclodextrina que porta el complejo se maximiza incluso durante períodos de tiempo prolongados como desde un año hasta 10 años o incluso más y sin adoptar precauciones especiales.

En el caso de 1-MCP/c/CD, la capacidad de almacenar el complejo en un estado seco durante períodos de tiempo prolongados no es solamente ventajoso para fines de rendimiento, sino que es crítica para fines de seguridad de evitar la acumulación de 1-MCP en un estado no complejado. Está establecido que el 1-MCP, cuando se acumula en una zona cerrada, es altamente susceptible de una autopoliomerización violenta. Por tanto, cuando el complejo de 1-MCP/c/CD está presente en un recipiente cerrado es crítico evitar la liberación de cantidades apreciables de 1-MCP a partir del complejo, para que el contenido del recipiente no estalle. El entorno seco y sellado presentado por medio de los cartuchos proporciona un excelente recipiente estable en almacenamiento para 1-MCP/c/CD. Además, el recipiente es seguidamente dispuesto en la impresora para el suministro directo de la composición imprimible que contiene el complejo de inclusión al tambor fotorreceptor y seguidamente el sustrato, evitando la necesidad de un manejo adicional por el usuario o una exposición prolongada a la humedad atmosférica antes de la disposición final del complejo sobre el sustrato imprimible.

Otros complejos de inclusión se aprovechan análogamente de las fuentes de tóner selladas, como cartuchos de almacenamiento para conservar y proteger los complejos hasta el suministro directo de las composiciones imprimibles al sustrato deseado. Sin embargo, en el caso de 1-MCP, la ventaja es incluso más crítica porque el almacenamiento seguro del complejo en un entorno seco sellado, con exposición de solamente la cantidad suministrada de complejo al sustrato diana, ofrece una ventaja de seguridad significativa sobre cualquier método conocido para el suministro del complejo a un sustrato diana.

Sustratos imprimibles

Las composiciones imprimibles son electrostáticamente impresas sobre uno o más de un cierto número de sustratos imprimible útiles. En algunas realizaciones, los sustratos son iguales a los empleados en una metodología de impresión electrostática convencional. Los sustratos imprimibles adecuados son planos, teniendo dos ejes principales y un borde externo que define un grosor de aproximadamente 1,2 μ m a 1 mm de grueso y son suficientemente flexibles para resistir un paso de 180° alrededor de un rodillo que tiene un diámetro de una pulgada o menos, sin una deformación permanente sustancial. En algunas realizaciones, los sustratos imprimibles incluyen un papel u otro material no tejido, o una lámina polimérica sólida que incluye una poliolefina, una poliamida, un poliéster, polí(cloruro de vinilo), polí(cloruro de vinilideno) o un polímero revestido sobre un papel. Los papeles adecuadamente empleados incluyen material de papel de prensa, papel kraft, papel de copiadora de oficina o de impresora estándar y papeles especiales que tienen diversos revestimientos sobre los mismos para fines de impresión, fines ornamentales o ambos. Los fines de impresión incluyen fines de impresión electrostática u otros fines de impresión, como fines de impresión de chorro de tinta. En algunas realizaciones, el sustrato imprimible incluye un soporte de adhesivo que normalmente está cubierto por un recubrimiento que se puede retirar antes de la impresión o durante la misma. En algunas realizaciones, el sustrato imprimible con soporte de adhesivo es habitualmente empleado como autoadhesivo. En algunas de estas realizaciones, el autoadhesivo es convertido antes de la impresión en secciones marcadas de una lámina que son desprendidas del recubrimiento después de la impresión.

Los sustratos imprimibles útiles empleados conjuntamente con los métodos incluyen formas tanto de láminas como de rodillos, de forma que las láminas son empleados habitualmente en algunas realizaciones

para una impresión de tamaño de letras, como una impresora que incluye una bandeja para papel de oficio de 21,6 cm x 27,9 cm u otras láminas y que incluye adicionalmente un mecanismo para tomar y colocar una lámina individual de un montón en el mecanismo de la impresora para cada impresión de lámina individual. Los tamaños de las láminas distintos de 21,6 cm x 27,9 cm son acomodados por muchas de estas 5 impresoras; por tanto, el tamaño de las láminas empleadas como sustratos imprimibles está limitado solamente con respecto al diseño particular de la impresora empleada conjuntamente con los métodos.

Los sustratos imprimibles en forma de rodillo son empleados de forma útil, por ejemplo, cuando que se genere un volumen elevado de sustratos impresos en un período de tiempo corto o impresiones de tamaños variables. Además cuando se requiere un volumen elevado de sustratos imprimibles por impresión, las 10 impresoras de formato amplio son alimentadas de forma casi universal con rodillos. O tienen la capacidad de alimentación de rodillos. Las impresoras alimentadas con rodillos emplean sustratos imprimibles definidos por la anchura del rodillo y son suministrados en diversas longitudes adecuadas para generar múltiples secciones de longitudes seleccionadas. Las impresoras alimentadas con rodillos están disponibles en formatos pequeños, de forma que las etiquetas individuales de impresión tienen anchuras de 1 cm hasta 152 cm, o 15 incluso anchuras mayores para una impresión de formato ancho. Los rodillos de cualquiera de los materiales anteriormente citados son empleados de forma útil conjuntamente con impresoras de alimentación con rodillos. En muchas realizaciones, las impresoras alimentadas con rodillos incluyen adicionalmente un mecanismo para cortar una longitud impresa seleccionada a partir del rodillo, para proporcionar un producto impreso acabado.

20 Métodos de impresión

Aunque los métodos empleados para imprimir electrostáticamente las composiciones imprimibles son en algunas realizaciones iguales a los métodos llevados a cabo empleando un tipo convencional de impresora electrostática de una manera convencional, en otras realizaciones están presentes diferencias en el mecanismo de la metodología de impresión. Específicamente, en algunas realizaciones, los rodillos de fusión 25 a través de los cuales se hace pasar el sustrato impreso para calentar las composiciones impresas y fundir las partículas al sustrato, son calentados a una temperatura de ajuste inferior a la empleada en la impresión de composiciones de tóner convencionales o no es calentada en absoluto.

Por tanto, en algunas realizaciones, los rodillos calentadores son calentados a una temperatura de menos de 30 200°C. Por ejemplo, los rodillos de fusión en algunas realizaciones están ajustados a una temperatura de aproximadamente 80° C a 200° C, por ejemplo, de aproximadamente 100° C a 190° C, o de aproximadamente 110° C a 180° C, o de aproximadamente 120° C a 170° C, o de aproximadamente 130° C a 160° C, o de aproximadamente 130° C a 150°C. En otras realizaciones, los rodillos no están ajustados en absoluto, sino que en lugar de ello hay simplemente un punto de presión física que sirve para comprimir la composición impresa contra el sustrato impreso para fijar al mismo la composición impresa. Por ejemplo, 35 cuando el sustrato impreso incluye un complejo de ciclodextrina en una partícula que incluye una cera, los rodillos no son calentados o no son calentados a una temperatura de aproximadamente 100° C o menos, tal como de 60° C a 90° C. En otras realizaciones, el sustrato imprimible incluye un polímero de bajo punto de fusión y la "fusión" se realiza suavizando la superficie del sustrato impreso mientras se impulsa la composición impresa en la superficie del sustrato. Por ejemplo, se emplea adecuadamente un papel revestido 40 con polietileno de baja densidad en algunas de estas realizaciones, en la que la temperatura de los rodillos de fusión se selecciona para ablandar el polietileno, permitiendo que la composición impresa quede incrustada en el mismo debido a la presión aplicada por los rodillos.

El uso de rodillos de fusión a baja temperatura hace posible usar composiciones imprimibles que incluyen complejos de ciclodextrina en los que el calor activa la exclusión del compuesto incluido. Por ejemplo, es 45 conocido que la pérdida de 1-MCP a partir de 1-MCP/c/ α-CD es activada a temperaturas bajas de 90° C; por tanto, la provisión de una composición imprimible basada en cera, o el empleo de una superficie de sustrato imprimible de bajo punto de fusión conjuntamente con el mantenimiento de los rodillos de fusión a una temperatura de aproximadamente 90° C o menos, hace posible la impresión electrostática de composiciones imprimibles que tienen 1-MCP/c/ α-CD sin sufrir una pérdida excesiva de 1-MCP durante la operación de impresión. Análogamente, los compuestos de fragancias u otras moléculas que tienen alguna presión de vapor a temperaturas ambientales comunes, (por ejemplo, 20°C- 40° C) en los que sus complejos de inclusión 50 de ciclodextrina son útiles para fines de impresión, se aprovechan del uso de los métodos de impresión electrostáticos a bajas temperaturas. Estos métodos incluyen el uso de materiales basados en ceras u otros

de bajo punto de fusión en la composición imprimible, acoplados con rodillos sin fusión o rodillos mantenidos a una temperatura por debajo de 200° C.

Como se describió anteriormente, los dispositivos de impresión electrostática útiles conjuntamente con las composiciones imprimibles están en comunicación con uno o más ordenadores. La FIG. 1 es un diagrama de bloques simplificado de un dispositivo de ordenador que puede ser usado conjuntamente con una o más impresoras descritas en la presente memoria descriptiva. En referencia a la FIG. 1, el ordenador 100 puede incluir uno o más elementos 102 de procesamiento, uno o más componentes 104 de memoria, 1 o más dispositivos 106 de entrada/salida, una pantalla 108 y/o un interfaz 110 de red. Cada uno de los elementos del ordenador 100 pueden estar en comunicación unos con otro o pueden estar en comunicación con elementos seleccionados, como el elemento 102 de procesamiento, y no en comunicación con otros elementos.

Adicionalmente, el ordenador 100 puede estar integrado con compuestos seleccionados y puede estar físicamente separado de otros, pero en comunicación con los mismos a través de una red (por ejemplo, WiFi, Internet, Bluetooth, Ethernet, Universal Serial Bus, o similares) u otro mecanismo de comunicación. Por ejemplo, la pantalla 108 puede estar físicamente separada del ordenador 100, pero puede estar en comunicación con los elementos 102 de procesamiento y otros componentes del ordenador 100. Análogamente, el ordenador 100 puede estar en comunicación con la impresora 112, que es similar a los dispositivos de impresoras electrostáticas descritas en la presente memoria descriptiva.

Siguiendo con la referencia a la FIG.1, el uno o más elementos 102 de procesamiento pueden ser sustancialmente cualquier dispositivo capaz de procesar, recibir, y/o transmitir instrucciones. Por ejemplo, el uno o más elementos 102 de procesamiento pueden ser un microprocesador o microordenador. Adicionalmente, debe apreciarse que en algunas realizaciones, la selección de los componentes del ordenador 100 puede estar controlada por un primer procesador y otros componentes del ordenador 100 pueden estar controlados por un segundo procesador, de forma que el primero y segundo procesadores pueden estar o no en comunicación uno con otro.

El uno o más componentes 104 de memoria almacenan los datos electrónicos que pueden ser utilizados por el ordenador 100. Por ejemplo, el componente 104 de memoria puede almacenar datos o contenido eléctricos, como uno o más archivos de audio, archivos de vídeo, archivos de documentos, etcétera, correspondientes a diversas aplicaciones. El componente 104 de memoria puede ser, por ejemplo, de almacenamiento no volátil, un medio de almacenamiento magnético, un medio de almacenamiento óptico, una memoria de solo lectura, una memoria de acceso aleatorio, una memoria programable suprimible o una memoria flash.

La interfaz 110 de red facilita la comunicación entre el ordenador 100, una o más impresoras electrostáticas 112, así como otros dispositivos electrónicos (por ejemplo, otros ordenadores). Por ejemplo, la interfaz 110 de red puede recibir datos de 1 o más componentes o dispositivos electrónicos, así como facilitar la transmisión de datos a uno o más componentes o dispositivos electrónicos, que incluyen un dispositivo de impresora electrostática. La interfaz 110 de red puede ser usada para recibir datos de una red, o puede ser usada para enviar y transmitir señales electrónicas a través de una conexión inalámbrica o por cable (por ejemplo, Internet, WiFi, Bluetooth, y Ethernet). En algunas realizaciones, la interfaz 110 de red puede soportar múltiples mecanismos de red o comunicación. Por ejemplo, la interfaz 110 de red puede estar emparejada con otro dispositivo sobre una red Bluetooth para transferir señales a otro dispositivo mientras que simultáneamente recibe datos de una red WiFi u otra.

La pantalla 108 puede estar integrada con el ordenador 100, como en un ordenador tipo Tablet o puede estar separada del ordenador 100, como en un ordenador de monitor aislado. La pantalla 108 expone una o más imágenes de resultados y/o videos y se usa para proporcionar resultados a un usuario. La pantalla 108 puede ser sustancialmente cualquier tipo de pantalla de exposición como una pantalla de cristal líquido, pantalla de plasma, pantalla de dos emisores de luz o similares. Adicionalmente, en algunas realizaciones, la pantalla 108 puede incluir uno o más componentes de entrada. Por ejemplo, la pantalla 108 puede incluir uno o más sensores para detectar señales de entrada cuando un usuario toca la pantalla 108 a través del dedo o un dispositivo de entrada como un puntero.

- Los dispositivos 106 de entrada/salida se usan para proporcionar entradas al ordenador 100. Por ejemplo, el dispositivo 106 de entrada/salida puede incluir un teclado, un ratón, un mando de videojuego, puntero, una almohadilla táctil, un controlador de mano o similar. Adicionalmente, los dispositivos 106 de entrada/salida pueden incluir uno o más sensores, como sensores de imágenes, sensores capacitivos. O similar. Los dispositivos 106 de entrada/salida están en comunicación con la pantalla 108 y los elementos 102 de procesamiento y hacen posible que el usuario proporcione entradas al ordenador 100.
- La transmisión de datos desde el ordenador 100 hasta un dispositivo 102 de impresión electrostática incluye, en algunas realizaciones, un procesador de imágenes raster (RIP). El procesamiento de imágenes raster es el procedimiento y el medio para convertir una información digital de vectores como un fichero PostScript en una imagen raster de alta resolución. El RIP produce una imagen raster también conocida como un mapa de bits. El mapa de bits es seguidamente enviado al dispositivo de impresora electrostática para la salida. La entrada puede ser una descripción de página en un lenguaje de descripción de páginas de nivel elevado como un PostScript, formato de documento portátil (PDF), XPS u otro mapa de bits de resolución superior o inferior a la del dispositivo de salida. En este último caso, el RIP se aplica a algoritmos de aproximación o interpolación en el mapa de bits de entrada para generar el mapa de bits de salida. Un RIP puede ser puesto en práctica como un componente del software o un sistema operativo o un programa de firmware ejecutado en un microprocesador dentro de una impresora, aunque para una composición tipográfica de fin superior, se usan a veces RIP de hardware aislado.
- Un chip de RIP es usado en las impresoras electrostáticas para comunicar imágenes raster al conjunto láser o LED. El procesamiento de imágenes raster incluye generalmente tres fases: interpretación, producción y selección. Durante la etapa de selección, un mapa de bits de tono continuo es convertido en un semitono (modelo de puntos). La colocación de puntos es controlada de forma precisa mediante algoritmos matemáticos complicados, de forma que los "puntos" son aplicados como radiación láser o LED al tambor fotorreceptor.
- En algunas realizaciones, es conocido la concentración del complejo de ciclodextrina seleccionado en la composición imprimible; y la densidad de impresión seleccionada por un usuario y la entrada al ordenador para comunicar con la impresora corresponde a una cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina en una zona seleccionada. Tomando el ejemplo más simple de este método de impresión, una impresora electrostática de cartucho único, igual o análoga a una impresora láser de tipo monocromo (escala de grises), se emplea en conexión con una composición imprimible. Incluso cuando la composición imprimible no tiene un pigmento, el cartucho suministra una densidad de composición impresa seleccionada por el usuario aportando la correspondiente dirección de densidad al ordenador, adicionalmente como es interpretado por el RIP. En algunas realizaciones, la densidad de impresión es visualmente representada por el usuario sobre la pantalla en forma de una imagen de escala de grises. El usuario selecciona una zona de un sustrato imprimible para imprimir la oscuridad de la zona impresa. La oscuridad seleccionada por el usuario corresponde a la cantidad de composición imprimible que es impresa en el sustrato imprimible en la zona seleccionada. Como se representa mediante la pantalla, una zona blanca es una zona en la que no es depositada composición imprimible; Una zona negra o gris incluye la composición imprimible; y una zona negra, es una zona en la que es depositada la densidad máxima de composición imprimible sobre el sustrato. En algunas realizaciones, la zona impresa es un bloque o alguna otra zona sólida. En otras realizaciones, la zona impresa es un modelo regular o irregular o un conjunto de formas; la zona seleccionada ni está particularmente limitada y se seleccionan múltiples zonas en algunas realizaciones. Análogamente, la(s) zona(s) impresa(s) es o son una única sombra de grises, negra o un gradiente de sombras. Como la concentración de complejo de ciclodextrina en la composición imprimible es conocida, y es conocido o se puede determinar fácilmente la cantidad de composición imprimible que es impresa a la máxima densidad impresa, es decir, las zonas correspondientes a "comillas" representadas por el usuario mediante la pantalla, se determina fácilmente de forma exacta la cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina depositada por cualquier modelo o gradiente seleccionado por el usuario y similares.
- Por tanto, en una realización representativa un algoritmo que incluye la información de concentración para el complejo de ciclodextrina en las composiciones imprimibles en un cartucho es incluido en el protocolo de RIP o en forma de un algoritmo separado y el usuario está capacitado para seleccionar la cantidad exacta de complejo de ciclodextrina depositado sobre el sustrato imprimible. En algunas realizaciones, el usuario selecciona la cantidad de complejo de ciclodextrina depositado en una zona seleccionada y el algoritmo selecciona la densidad de impresión apropiada para suministrar la cantidad seleccionada de complejo de

cyclodextrina a la zona. En otras realizaciones, el usuario selecciona una zona y un modelo o imagen de escala de grises y se emplea la entrada a partir del usuario para calcular la cantidad de complejo de cyclodextrina que se depositará. Esta información es suministrada a través de la pantalla al usuario antes de que el usuario ejecute el comando de impresión.

- 5 En algunas realizaciones, las composiciones imprimibles incluyen un pigmento. En estas realizaciones, el usuario tiene también la opción de determinar la ubicación del complejo de cyclodextrina depositado después de que se ha hecho la impresión e incluso la cantidad de complejo de cyclodextrina que se depositó. En estas realizaciones, se emplea adecuadamente un analizador de colores o algún otro instrumento capaz de medir la imagen de escala de grises en forma de una medición cuantitativa para medir la cantidad de composición imprimible depositada en una zona. Si la cantidad de zona impresa es conocida, se calcula fácilmente la cantidad exacta de complejo de cyclodextrina.

Todavía en otras realizaciones, el sistema de impresora emplea más de un cartucho, por ejemplo, cuatro cartuchos de impresión. Los sistemas de impresión de cuatro cartuchos están habitualmente diseñados para una impresión en color, por ejemplo, en las que las composiciones de tóner empleadas en la misma incluyen pigmentos de color negro, cian, magenta y amarillo. En estas realizaciones, se emplean adecuadamente cuatro complejos diferentes de cyclodextrina en cuatro composiciones imprimibles diferentes. El RIP se dirige seguidamente para formar una imagen "multicolor" que representa de hecho una colección individualmente seleccionada de complejos de cyclodextrina en cada "imagen", de forma que cada composición individual es suministrada a un sustrato imprimible en una cantidad seleccionada, como en la selección de imágenes simples de escala de grises anteriormente descrita.

En algunas realizaciones, análogamente a la selección de imágenes de escala de grises simple anteriormente descritas, las composiciones incluidas en los sistemas de la impresora que tienen dos o más cartuchos incluyen pigmentos. En algunas de estas realizaciones, el sistema de impresora tiene cuatro cartuchos que tienen cuatro composiciones imprimibles diferentes, es decir, cuatro complejos de cyclodextrina diferentes, en los que las composiciones imprimibles son individualmente identificadas por tener un pigmento diferente en cada cartucho. En algunas realizaciones, los cuatro pigmentos son negro, cian, magenta y amarillo; en otras realizaciones, los pigmentos son otros colores como rojo, azul, verde, naranja, violeta o similares y no están particularmente limitados. Los pigmentos sirven para identificar qué zonas del sustrato impreso tienen según qué complejos de cyclodextrina impresos en el mismo. Cuando los pigmentos son negros, cian, magenta y amarillo, una imagen mista es también identificable por tener un color característico que representa una mezcla característica de composiciones imprimibles. Como se describió anteriormente para el caso simple de una escala de grises, un analizador de colores como un analizador capaz de medir el espacio de colores $L^* a^* b^*$ puede proporcionar la identificación del color que a su vez es útil para que el usuario determine el (o los) tipo(s) y la(s) cantidad(es) de cyclodextrina o complejo(s) de cyclodextrina en una zona particular del sustrato impreso.

Sistemas de impresión.

Los sistemas empleados por un usuario para formar un sustrato impreso incluyen al menos una impresora electrostática, un ordenador adaptado para dirigir la impresora, uno o más cartuchos que incluyen una composición imprimible y funcionalmente conectados a la impresora para imprimir electrostáticamente la composición imprimible sobre un sustrato imprimible, de forma que al menos unos de los cartuchos comprende una composición electrostáticamente imprimible que comprende un producto en forma de partículas que comprende un polímero y uno o más complejos de inclusión de cyclodextrina, de forma que los uno o más complejos de inclusión de cyclodextrina comprenden cyclodextrina complejada con un medicamento, una fragancia, un colorante, un producto antimicrobiano o 1-metilciclopropeno y una o más láminas o rodillos de sustrato imprimible.

En algunas realizaciones, cada uno de los uno o más cartuchos incluye una etiqueta con información relativa al tipo y la cantidad de complejo de cyclodextrina presente en la composición imprimible.

En algunas realizaciones, la impresora se caracteriza por un rodillo de fusión que tiene una temperatura variable, de forma que la temperatura se selecciona por el usuario, usando el ordenador para proporcionar instrucciones a la impresora. En algunas de estas realizaciones, el usuario es capaz de dar instrucciones a la

impresora para cortar la fuente de calor con el rodillo de fusión.

En algunas realizaciones en las que las composiciones imprimibles incluyen un colorante, se suministra al usuario de un sistema de impresión electrostática una guía electrónica o impresa para la correspondencia del color con respecto a la cantidad de complejo de inclusión de ciclodextrina que es depositada sobre un sustrato imprimible.

5

En algunas realizaciones, el sistema incluye además un aparato de estratificación para poner en contacto un sustrato de estratificación con un sustrato impreso y formar un material estratificado.

Aplicaciones de los sustratos impresos

Se describen a continuación algunas aplicaciones de algunos sustratos impresos. Se comprenderá que estos ejemplos de realizaciones están concebidos solamente para ser representativos de la totalidad de lo que está disponible para un usuario final equipado con una impresora electrostática conectada a un ordenador, un suministro de la composición imprimible deseada en uno o más cartuchos diseñados para imprimir las composiciones imprimibles cuando se disponen en la impresora y un suministro del sustrato imprimible deseado. Son posibles muchas otras realizaciones y serán fácilmente consideradas como equivalentes de las realizaciones descritas en la presente memoria descriptiva.

Además, es una característica de los métodos de la invención que, como los cartuchos habitualmente empleados en impresoras láser o impresoras LED son fácilmente intercambiables, un suministro casi ilimitado de diversas composiciones imprimibles que incluyen complejos de inclusión de ciclodextrina se almacenan fácilmente en los cartuchos que se disponen en una impresora electrostática cuando sea necesario. Como las composiciones imprimibles están mantenidas en un estado seco, incluso los complejos de inclusión con liberación activada por agua de los compuestos son almacenados bajo condiciones estables en almacenamiento y no son expuestas repetidamente, por ejemplo, a la humedad atmosférica a partir de múltiples aperturas de un recipiente estándar. Además, se proporciona una amplia gama de sustratos imprimibles para proporcionar una funcionalidad variable a los sustratos impresos. Usando las composiciones imprimibles y los sustratos imprimibles que se describen, no es necesario que se almacene una reserva en la forma de sustratos impresos en el lugar de uso; en lugar de ello, un sustrato impreso es simplemente impreso a demanda. Esta característica hace que sean incluso más ventajosos los métodos para generar un conjunto de materiales individualizado.

Además, la producción a demanda de sustratos que portan uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina es ventajosa para preparar parches dérmicos para la liberación de medicamentos a partir de un sustrato impreso que porta un medicamento/c/CD, láminas de fragancia de liberación lenta a partir de un sustrato impreso que porta un fragancia/c/CD y láminas de liberación de 1-MCP a partir de un sustrato de impresión de 1-MCP/c/CD para la inclusión en un envase de productos frescos. En algunas realizaciones, se imprimen adecuadamente más de un complejo de inclusión de ciclodextrina sobre el sustrato usando una impresora de cartuchos múltiples. Ejemplos de combinaciones útiles incluyen medicamentos múltiples para un suministro dérmico, como un antiinflamatorio/c/CD y un antibiótico/c/CD; o combinaciones de 1-MCP/c/CD con un fungicida/c/CD, un insecticida/c/CD, un antibacteriano/c/CD o dos o más de los mismos en un único sustrato imprimible. Estos niveles a demanda y seleccionados que se pueden conseguir para cada composición impresa usando los métodos anteriormente descritos dan lugar a un sistema flexible para abordar múltiples tipos de productos frescos. Algunos tipos de productos frescos requieren solamente cantidades diminutas de 1-MCP pero son propensos a la formación de hongos, por ejemplo; en estos casos, los métodos de impresión, como se describió anteriormente, son útilmente empleados para imprimir una concentración baja de 1-MCP/c/CD junto con una cantidad mayor de fungicida/c/CD.

Los parches dérmicos que incluyen uno o más medicamentos en complejos en ciclodextrina son adecuadamente adheridos a la piel, por ejemplo, proporcionando un adhesivo activado por agua sobre la superficie imprimible de los mismos y aplicando agua al parche para adherirlo a la piel. En algunas realizaciones, el agua activa la liberación de uno o más de los medicamentos a partir del complejo de inclusión de los mismos y permite una transferencia eficaz del (o de los) compuesto(s) a la superficie de la piel. En una realización relacionada, se usa una película soluble en agua o saliva impresa con uno o más medicamentos y el sustrato impreso como un vehículo de suministro bucal, de forma que el o los

medicamento(s) son suministrados a través de la mucosa oral a medida que la película se disuelve.

- En algunas realizaciones, los sustratos impresos que tienen un complejo de ciclodextrina impreso en el lado principal de los mismos tienen un adhesivo dispuesto sobre al menos una parte de su segundo lado principal. Estos sustratos impresos son útiles para muchas aplicaciones. Las aplicaciones de estos sustratos imprimibles incluyen la impresión de un antimicrobiano/c/CD sobre el primer lado principal de los mismos, seguid de la adhesión del sustrato impreso a un soporte, como un conjunto de recortes de pegatinas sobre los botones de un teclado, sobre tiradores de puertas y similares para ralentizar la liberación de un material antimicrobiano. Análogamente, se usa convenientemente un sustrato impreso que porta un adhesivo incluyendo un complejo de inclusión de fragancia/c/CD pegando el sustrato o una parte del mismo al interior de un cajón para ropa o una superficie interior de un armario, en una superficie de un cuarto de baño o similar para una liberación lenta de moléculas de una fragancia. Análogamente, se usa convenientemente un sustrato impreso que porta un adhesivo incluyendo una ciclodextrina pegando el sustrato o una parte del mismo al interior de un cajón de ropa, una superficie interior de un armario o una superficie de un cuarto de baño o similar para eliminar compuestos con malos olores.
- En algunas realizaciones, un sustrato impreso que porta un adhesivo que incluye un complejo de inclusión de 1-MCP/c/CD se usa convenientemente para pegar el sustrato impreso o una parte del mismo al interior de un envase de productos frescos, sobre la superficie de una caja de cartón o cartón abierto que contienen productos secos, en el interior de un envase de atmósfera modificada o un envase de atmósfera controlada o similares, para una liberación lenta de 1-MCP en las proximidades de los productos para un prevención eficaz de la maduración. Las cantidades de 1-MCP que son eficaces para evitar o ralentizar la maduración de productos secos varían significativamente de una planta a otra, usando la cantidad a demanda y altamente variable de 1-MCP/c/CD imprimible usando los métodos anteriormente descritos, una amplia ordenación de tipos de plantas son fácilmente abordadas usando una única impresora, con un cartucho de impresión que tiene 1-MCP/c/CD y un sustrato imprimible. Estos sustratos pueden tener además uno o más plaguicidas, fungicidas, conservantes, antimicrobianos, aplicados a los mismos usando una impresora de cartuchos múltiples de forma que los cartuchos adicionales contienen estos compuestos como parte de complejos de inclusión de ciclodextrina. De esta manera, se prepara fácilmente un artículo adhesivo que tiene una adaptación de compuestos en cantidades individualizadas, para ser usado con tipos y cantidades individualizados de productos.
- Son útiles en algunas realizaciones como sustratos imprimibles las pegatinas desprendibles y recortables comúnmente comercializadas para imprimir aplicaciones por empresas como Avery Dennison Corporation de Glendale, CA y otras. Alternativamente, una parte es cortada a partir del sustrato impreso por el usuario, por ejemplo, usando unas tijeras o un cortador. De esta manera, se generan fácilmente muchas partes pequeñas de láminas 8,5" x 11" (20,32 x 27,94 cm) o más pequeñas o láminas largas de hasta 60" (152,4 cm) de ancho, son fácilmente generadas en ambos casos usando los métodos de impresión y las composiciones imprimibles conjuntamente con una amplia ordenación de sustratos imprimibles y son fácilmente usadas pegando el sustrato a una superficie seleccionada.
- En algunas realizaciones, es estratificado un sustrato impreso imprimido sobre el primer lado principal del sustrato imprimible con uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina, de forma que el sustrato de estratificación es dispuesto sobre su primer lado principal. Estas realizaciones son útiles, por ejemplo, con o sin un soporte de adhesivo sobre su segundo lado. El sustrato de estratificación es aplicado usando un adhesivo en algunas realizaciones; por ejemplo, los sustratos impresos hasta 12" (30,48 cm) de ancho son convenientemente estratificados usando un dispositivo SCOTCH® Laminating Dispenser y un sustrato de estratificación con soporte de adhesivo suministrado en forma de rodillo, por ejemplo, Cartridge LS1000 o DL1005 (todos ellos disponibles en la empresa EM Company de Maplewood, MN). Están disponibles también estratificadores térmicos y son útiles en algunas realizaciones; ejemplos incluyen el dispositivo de 12" (30,48 cm) de ancho GBC Ultima 35 EZload Thermal Roll Laminator (disponible en la entidad General Binding Corporation de Lincolnshire, IL).
- La estratificación de sustratos impresos ofrece que se pueda formar una lámina de permeabilidad doble, de forma que la composición del sustrato impreso y el sustrato de estratificación se seleccionan en cuanto a la permeabilidad. Por tanto, en algunas realizaciones, la cantidad de compuestos activantes como agua, que se difunden a través del material estratificado, es fácilmente controlada. En otras realizaciones, la cantidad de compuesto incluido que es capaz de difundirse fuera del material estratificado es fácilmente controlada.

Todavía en otras realizaciones, la difusión a través del material estratificado de un compuesto que va a ser eliminado por medio de ciclodextrina es fácilmente controlada.

En una realización representativa, un complejo de 1-MCP/c/CD es adecuadamente impreso usando una impresora electrostática, de forma que no es aplicado calor durante el procedimiento de impresión; por tanto, el 1-MP/c/CD no es activado para liberar 1-MCP mediante la aplicación de calor. La lámina impresa es inmediatamente estratificada usando un sustrato de estratificación con adhesivo. En estas realizaciones, el sustrato impreso y el sustrato de estratificación se seleccionan ambos en cuanto a la permeabilidad del vapor de agua y 1-MCP. Usando películas de permeabilidad conocida, la cantidad de agua que está disponible para activar la pérdida de 1-MCP desde el complejo, y la cantidad de 1-MCP que es capaz de salir del material estratificado, son ambas fácilmente controladas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el sustrato imprimible es permeable a 1-MCP e impermeable al agua, y el sustrato de estratificación es permeable al agua y no permeable a 1-MCP. En estas realizaciones, el material estratificado proporciona un flujo unidireccional de compuesto de activación y compuesto perdido. En otras realizaciones, el sustrato impreso es impermeable tanto a 1-MCP como a agua y el sustrato de estratificación es permeable tanto a 1-MCP como a agua. En algunas de estas realizaciones, el sustrato impreso incluye además un soporte de adhesivo, análogo a las realizaciones anteriormente descritas, y el material estratificado es adecuadamente adherido a una superficie durante su uso.

Todavía en otras realizaciones, el sustrato impreso y el sustrato de estratificación son permeables a 1-MCP e impermeables al agua. En estas realizaciones, el calor es la única activación para la liberación de 1-MCP, particularmente si los bordes están sellados o el adhesivo usado en el sustrato de estratificación es impermeable al agua, o ambas cosas. El uso de este material estratificado incluye la capacidad de proporcionar una fuente de calor, como una fuente de luz infrarrojos, una fuente de calor de contacto físico y similares para calentar la totalidad o una parte del material estratificado a 90° C o más, tras lo cual la liberación de 1-MCP es activada el 1-MCP se difunde fuera del material estratificado.

Están previstos usos similares con complejos de inclusión de ciclodextrina que incluyen fragancias, medicamentos, compuestos conservantes y antimicrobianos, de forma que el material estratificado controla o permite que el usuario controle la liberación activada del compuesto o la difusión del compuesto fuera del material estratificado después de la liberación.

Otros usos de los materiales estratificados incluyen los materiales de barrera. En estas realizaciones, un material estratificado que tiene ciclodextrina dispuestas sobre el mismo es una capa de barrera eficaz o sustrato de eliminación. Estos materiales estratificados son útilmente empleados en la formación de recipientes para comestibles. Por ejemplo, los recipientes de cartón para leche o zumos, son normalmente construcciones en capas en las que se incorporan una o más películas de plástico. Los materiales estratificados son útilmente empleados como un componente de película en estas construcciones de forma que eliminan eficazmente los compuestos de malos sabores y malos olores. La permeabilidad de uno o ambos sustratos impresos y el sustrato de estratificación se selecciona para la permeabilidad de un compuesto que va a ser eliminado. En algunas realizaciones, el sustrato impreso incluye además un soporte de adhesivo, análogo a las realizaciones anteriormente descritas, y el material estratificado es adecuadamente adherido a una superficie durante su uso.

40 Sección experimental

Ejemplo 1, no perteneciente a la invención reivindicada

Se formó un complejo de inclusión de 1-buteno y α -ciclodextrina usando la técnica descrita por Neoh, T. L. et al., J. Agric. Food Chem. 2007, 55, 11020-11026 "Kinetics of Molecular Encapsulation of 1-Methylcyclopropene into α -Cyclodextrin" con la excepción de que se hizo burbujear 1-buteno (99,0% puro Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA; también conocida como Air Liquide America Specialty Gases LLC) a través de una solución saturada de α -ciclodextrina en lugar de 1-MCP. Se formó un precipitado durante el procedimiento, que se recogió por filtración a través de un filtro sinterizado de 10 micrómetros, se lavó a 0° C para ayudar a la separación de agua residual del agua superficial del complejo residual y se secó a temperatura ambiente a 0,1 mM de Hg durante aproximadamente 24 horas. El complejo de inclusión se denominó "1-buteno/c/ α -CD".

El 1-buteno/c/ α-CD se analizó añadiendo 100 mg del precipitado recogido y secado a una botella de vidrio de 250 ml equipada con un tapón septum, teniendo cuidado de asegurarse de que no se adhiere polvo a las paredes de las botellas. Después de aproximadamente 1 hora, se retiraron aproximadamente 250 µl de gas del espacio de la cabeza de la botella usando una válvula de toma de muestras gaseosas de dos posiciones 5 con seis orificios (Valco #EC6W) directamente en interfaz con un cromatógrafo de gases (GC; Hewlett Packard 5890) usando una columna de GC RTx-5 de 30 m x 0,25 mm de diámetro interno, película de 0,5 µm (obtenido de la entidad Restek, Inc., de Bellefonte, PA) y equipado con un detector de ionización de llama (FID). No se detectó una concentración medible de 1-buteno debido a la falta de humedad (vapor de agua) en el espacio de cabeza de la botella. Seguidamente, se añadieron 3 ml de agua en la botella a través del 10 septum y la botella se colocó en un agitador mecánico y se agitó vigorosamente durante aproximadamente 1 hora.

Después de la agitación, se retiraron 250 µl de gas del espacio de cabeza y se añadieron a una botella de 250 ml vacía equipada con un tapón septum, de forma que el interior de la botella fue purgado con gas 15 nitrógeno. La concentración en el espacio de cabeza de 1-buteno se cuantificó en la segunda botella usando cromatografía de gases retirando 250 µl de gas de la botella de 250 ml usando una válvula de toma de muestras gaseosas de dos posiciones con seis orificios (Valco #EC6W) en interfaz directa con una columna de GC que tenía un detector FID previamente calibrado con 1-buteno de 6 puntos previamente calibrado con una curva de calibración de 1-buteno de 6 puntos (99,0% puro, Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA; también conocida como Air Liquide America Specialty Gases LLC). Empleando este método, el rendimiento 20 de 1-buteno/c/ α-CD complejado se encontró que era de 98%.

Ejemplo 2, no perteneciente a la invención reivindicada

El 1-buteno/c/ α-CD del ejemplo 1 se tamizó en seco usando conjunto de Micro Sieve (obtenido de la entidad 25 Scienceware, Wayne, NJ; nº de catálogo F37845-1000) que consistía en 4 secciones y 4 tamices de malla (325, 125, 88 y 60 µm), que separa cinco tamaños de partículas. Se colocaron aproximadamente 25 gramos 30 de 1-buteno/c/ α-CD en la sección del tamiz superior y el conjunto se colocó en un agitador de mueca-mano (Barnstead Lab-Line model 3589, obtenido de la entidad Thermo Fisher Scientific of Waltham, MA) ajustado a velocidad media durante 1 hora. Los cinco tamaños de partículas de 1-buteno/c/ α-CD se retiraron y se colocaron en frascos de vidrio de 118,3 ml graduados. El procedimiento de tamización en seco se repitió cinco veces. La distribución de los tamaños de partículas resultantes de 1-buteno/c/ α-CD se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Distribución del tamaño de partículas de 1-buteno/c/α-CD después de tamizar

Tamaño de partículas (µm)	% p
> 350	15,5%
350 - 125	70,3%
125 - 88	3,1%
88 - 60	8,5%
< 60	2,5%

Ejemplo 3, no perteneciente a la invención reivindicada

Se vació un cartucho de tóner de impresión electrostática lleno (cartucho de tóner de sustitución Brother TN-35 420, obtenido de la entidad Brother International Corp. de Bridgewater, NJ) retirando un tapón de plástico ancho que cubre el orificio que se encuentra en el lado del cartucho y recogiendo el tóner que fluye libremente en una botella de plástico de HDPE de 177,4 ml calibrada. Una vez que el cartucho se vació, se

añadió complejo de 1-buteno/c/ α-CD (sin tamizar) al material basado en tóner sobre el peso del tóner. La mezcla se agitó durante 10 minutos en un agitador, de muñeca-mano (Barnstead Lab-Line model 3589, obtenido de la entidad Thermo Fisher Scientific of Waltham, MA) ajustado a velocidad media. A continuación del procedimiento de mezcla, el tóner se devolvió al cartucho a través del orificio por el que había sido originalmente vaciado. Despues de volver a llenar el cartucho, se agitó suavemente de un lado a otro para distribuir la mezcla de tóner.

El cartucho relleno se dispuso en una copiadora multifunción láser monocromo Brother DCP-7065DN (obtenido de la entidad Brother International Corp. de Bridgewater, NJ) según las instrucciones del fabricante. Se creó una imagen modelo romboidal que representaba un 35% del área imprimible total y que tenía un color negro (es decir, Densidad de impresión máxima) usando un software MICROSOFT® Excel (obtenido de la entidad MICROSOFT® Corporation de Redmond, WA) en un ordenador conectado en comunicación electrónica con la impresora DCP-7065DN. La copiadora se cargó con papel de copia blanco liso, seguidamente se imprimieron seis (6) láminas de papel con la imagen y se desecharon. Seguidamente se imprimieron tres (3) láminas adicionales a partir la fotocopiadora y se mantuvieron para ensayar. Seguidamente la impresora se cargó con película de transparencia (película de poliéster, 120 micrómetros de grosor, obtenida de la entidad 3M Company de St. Paul, MN) y se imprimieron tres (3) láminas de película de transparencia y se mantuvieron para ensayar.

Se usó un cortador de papel para cortar réplicas de rectángulos de 7,6 cm por 25,4 cm de cada una de las 3 láminas de papel y cada una de las tres láminas de película de transparencia. Las muestras se colocaron individualmente en botellas de suero de vidrio de 250 ml. Seguidamente se inyectaron μ l de agua desionizada en cada botella. Se tuvo cuidado de que el agua líquida no entrara directamente en contacto con las láminas de muestras. Las botellas seguidamente se sellaron con septos de caucho de silicona recubiertos con TEFLON®. Seguidamente se midió 1-buteno en el espacio de cabeza aproximadamente a las 17, 43 y 160 horas posteriores a la inyección de agua en la botella separando 250 μ l de gas del espacio de cabeza usando una válvula de toma de muestras de gas de dos posiciones y seis orificios (Valco #EC6W, obtenido de la entidad Valco Instruments Inc. de Houston, TX) en interfaz directa a un cromatógrafo de gases (GC; Hewlett Packard 5890, obtenido de la entidad Hewlett Packard Company de Palo Alto, CA) usando una columna de GC RTx-5, 30 m x 0,25 mm, D.I., película de 0,25 μ m (obtenida de la entidad Restek, Inc., de Bellefonte, PA) equipada con un detector de ionización de llama (FID) y cuantificada frente a una curva de calibración de 1-buteno de 6 puntos (99,0% puro, Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA; también conocida como Air Liquide America Specialty Gases LLC). Empleando este método, la cantidad de 1-buteno liberado (medida como μ l/l-v/v) de las láminas impresas que contenían mezcla de tóner de 1-buteno/c/ α-CD se recoge en la Tabla 3.

Tabla 3. 1-buteno liberado a partir de papel electrostáticamente impreso y láminas de películas de transparencia que tienen un modelo romboidal de 35% de área en el espacio de cabeza de una botella de suero de vidrio de 250 ml

Sustrato impreso	17 Horas	43 Horas	160 Horas
	μ l/l	μ l/l	μ l/l
Papel	1,04	1,23	1,26
Papel	1,03	1,21	1,30
Papel	1,06	1,19	1,26
Película	1,06	1,16	1,40
Película	-----	1,21	1,26

Película	-----	1,19	1,57
----------	-------	------	------

Ejemplo 4, no perteneciente a la invención reivindicada

Se vació un nuevo cartucho de tóner de impresión electrostática (cartucho de tóner amarillo de sustitución de Brother TN-225Y, obtenido de la entidad Brother International Corp. of Bridgewater, NJ) cortando un orificio de relleno de 17 mm usando una herramienta que funde un anillo en el cartucho de tóner y recogiendo el

5 tóner que fluye libremente en una botella de plástico de HDPE de 177,4 ml calibrada. Después de vaciar el cartucho, se volvió a sellar el orificio. El peso de tóner se determinó a partir de la botella calibrada. Seguidamente se añadieron 30 gramos de tóner TM (amarillo), tóner B4C (obtenido de la entidad TM- tóner, <http://www.tm-toner.com/>) a una botella de HDPE de 180 ml calibrada, y seguidamente se añadió 10% p de un complejo de 1-buteno/c/ α-CD (sin tamizar) a la botella. El contenido de la botella se agitó durante 10 minutos en un agitador de muñeca-mano (Barnstead Lab-Line model 3589, obtenido de la entidad Thermo Fisher Scientific of Waltham, MA) ajustado a velocidad media. A continuación del procedimiento de mezcla, el tóner se devolvió al cartucho a través del orificio desde el que fue originalmente vaciado y el cartucho se volvió a sellar para formar un cartucho modificado. El cartucho modificado se agitó suavemente de un lado a otro a mano para distribuir la mezcla de tóner. El cartucho modificado se dispuso en una copiadora de color multifunción láser Brother MFC-9340 CDW (obtenida de la entidad Brother International Corp. de Bridgewater, NJ) según las instrucciones del fabricante para proporcionar una impresora modificada.

10 Se diseñó una imagen rectangular continua amarilla sólida que tenía un área imprimible total de 20 cm x 26,4 cm y que tenía una densidad amarilla máxima en un ordenador usando un software MICROSOFT® Excel. La imagen seguidamente se imprimió en un papel de fotocopiadora estándar usando una impresora HP Laser Jet 5550dn (obtenida de la entidad Hewlett-Packard Company de Palo Alto, CA). La lámina de papel impresa amarilla sólida se colocó sobre el vidrio del escáner de imágenes de la copiadora Brother MFC-9340 CDW modificada y se escaneó a la memoria de la impresora. Los ajustes de la impresora modificados se establecieron para imprimir a "papel normal" y emulación de impresión de "HP laser Jet".

15 20 La impresora modificada se cargó con papel de copia blanco normal (papel de copiadora Boise X-9, 20 lb., 8,5"x11" (21,59 cm x 27,94 cm), obtenido de la entidad Packaging Corporation of America of Minneapolis, MN) y seis (6) láminas de papel se imprimieron con la imagen y se desecharon. Seguidamente se imprimieron tres (3) láminas adicionales a partir de la fotocopiadora y se conservaron para ensayar. El peso de la impresión del tóner añadido a cada hoja de papel fue de una media de aproximadamente 550 µm/cm². Seguidamente el papel se retiró de la impresora modificada y la impresora modificada se cargó con una 25 película de poliéster de 8,5" x 11" (21,59 cm x 27,94 cm) y 120 µm de grosor obtenida de la entidad 3M Company de St. Paul, MN) y se imprimieron tres (3) láminas de película y se conservaron para ensayar. El peso de la impresión del tóner añadido a la película fue de una media de aproximadamente 680 µg/cm².

30 35 Se usó un cortador de papel para cortar réplicas de muestras rectangulares de 10,2 cm x 20,3 cm a partir de las áreas impresas amarillas de cada una de las 3 láminas de papel y cada una de las 3 láminas de película de transparencia. Cada muestra individual se colocó en una botella de suero de vidrio de 25 ml con un tapón de septum. Se inyectaron seguidamente 200 µl de agua desionizada en cada botella. Se tuvo cuidado de que el agua líquida no entrara directamente en contacto con las láminas de muestras. Las botellas seguidamente se sellaron con septos de caucho de silicona revestidos de TEFLON®. Seguidamente se midió el 1-buteno en el espacio de cabeza aproximadamente a las 4, 24 y 96 horas después de la inyección de agua en la botella 40 retirando 250 µl de gas del espacio de cabeza usando una válvula de toma de muestras gaseosas de dos posiciones y seis orificios (Valco #EC6W obtenido de la entidad Valco Instruments Inc. de Houston, TX) directamente en interfaz a un cromatógrafo de gases (GC; Hewlett Packard 5890 obtenida de la entidad Hewlett Packard Company de Palo Alto, CA) usando una columna de GC RTx-5, 30 m x 0,25 mm D.I., Hewlett Packard Company of Palo Alto, CA) película de 0,25 µm (obtenido de la entidad Restek, Inc., de 45 Bellefonte, PA) equipada con un detector de ionización de llama (FID) y cuantificada frente a una curva de calibración de 1-buteno de seis puntos (99,0% puro, Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA; también conocida como Air Liquide America Specialty Gases LLC). Empleando el método, la cantidad de 1-buteno liberado (medida como µl/l-v/v) a partir de las láminas impresas que contenían mezcla de tóner de 1-buteno/c/ α-CD se recoge en la Tabla 4.

Tabla 4. Liberación de 1-buteno a partir de las muestras impresas del ejemplo 4

Sustrato impreso	1-Buteno, $\mu\text{l/l}$		
	4 h	24 h	96 h
Papel	11	39	70
Papel	20	41	51
Papel	9,9	34	66
Película	28	74	75
Película	44	113	115
Película	25	85	89

Ejemplo 5, no perteneciente a la invención reivindicada

Se usó una mezcla de detector de temperatura IR de pirómetro model CT-SF22-C1 (obtenido de la entidad Micro-Epsilon Messtechnik GmbH & Co. de Ortenburg, Alemania) para medir la temperatura del fusor de la Brother MFC-9340 CDW durante la impresión. El sensor IR (intervalo de 8 a 14 μm) tenía una medición del diámetro de la superficie a un foco óptico de 0-100 mm. El sensor de IR se instaló en el interior de la fotocopiadora, permitiendo mediciones de la temperatura del fusor directamente sobre la superficie del fusor no obstruida por el movimiento de papel a través de la copiadora durante la impresión. Esto permitió la medición de la temperatura del fusor usando diferentes ajustes de las bandejas de papel (fino, papel normal, grueso, más grueso y papel reciclado) y emulaciones de impresión (HP LaserJet y BR Script-3).

Ejemplo 6, no perteneciente a la invención reivindicada

Se vació un nuevo cartucho de tóner de impresión electrostática (cartucho de tóner amarillo de sustitución de Brother TN-225Y, obtenido de la entidad Brother International Corp. de Bridgewater, NJ) en una botella de plástico de HDPE de 180 l calibrada, seguidamente se volvió a sellar empleando el procedimiento del ejemplo 4. Se añadieron 35 gramos de tóner amarillo X-GENERATION® nº 18532 (tóner de sustitución amarillo obtenido de la entidad 123Toner, <http://www.123toner.com>) a un vaso de PET de 192,2 ml, seguidamente se añadió lentamente 2,8% p del complejo de 1-buteno/c/ α -CD del ejemplo 2, fracción tamizada < 60 μm , al contenido del vaso mientras se mezclaba. Seguidamente, el contenido del vaso se mezcló durante una (1) hora usando la técnica descrita en la patente de EE.UU. nº 6.599.673 usando una paleta mezcladora análoga a la de la Figura 5. A continuación del procedimiento de mezcla/combinación, el tóner se devolvió al cartucho a través de orificio desde el cual se vació originalmente el contenido. Después de llenar el cartucho se agitó suavemente de un lado a otro para distribuir la mezcla de tóner.

El cartucho relleno se dispuso en la copiadora de color multifunción láser Brother MFC-9340 CDW (obtenida de la entidad Brother International Corp. de Bridgewater, NJ) según las instrucciones del fabricante. La imagen impresa continua amarilla sólida del ejemplo 4 se empleó para ensayar la impresión; este modelo es citado con posterioridad como "100%". Una segunda imagen, que consistía en un modelo romboidal de densidad amarilla máxima de dimensiones globales de 20 cm x 26,4 cm, pero que representaba un 50% del área amarilla total de la imagen del ejemplo 4, fue diseñada en un ordenador usando el software MICROSOFT® Excel; esta imagen es citada a continuación como "50%".

Las imágenes de 100% y 50% se imprimieron en láminas separadas de papel de fotocopiadora usando una impresora HP Laser Jet 5550dn (obtenida de la entidad Hewlett-Packard Company de Palo Alto, CA). El papel impreso al 100% se colocó en el vidrio del scanner de imágenes de la copiadora Brother MFC-9340

CDW. Los ajustes de la impresora láser se establecieron a los mismos ajustes que para el ejemplo 4. La imagen fue escaneada a la copiadora.

La copiadora se cargó con papel de copia blanco normal como el usado en el ejemplo 4. Seguidamente se imprimieron seis (6) láminas de papel con la imagen escaneada y se desecharon. Seguidamente se imprimieron dos (2) láminas adicionales con la misma imagen escaneada y se conservaron para ensayar. El peso de impresión de tóner medio por impresión ensayada fue de aproximadamente $160 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Seguidamente la impresora se cargó con película de PET (21,59 cm x 11 27,94 cm x 110 μm de grosor obtenida de a entidad ACCO Brands of Zurich, IL) y se imprimieron dos (2) láminas de película transparencia usando la misma imagen escaneada y se conservaron para ensayar. El peso de impresión de tóner medio por película impresa ensayada fue de aproximadamente $80 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Se adquirieron mediciones de la temperatura del fusor durante la impresión; estas se muestran en la Tabla 5.

Se usó un cortador de papel para cortar réplicas de rectángulos de 76 cm por 20,3 cm a partir de las áreas impresas de cada una de las láminas de papel y de las láminas dos láminas de película de transparencia. Las muestras se colocaron individualmente en botellas de suero de vidrio de 250 ml. Seguidamente se inyectaron 200 μl de agua desionizada en cada botella. Se tuvo cuidado para que el agua líquida no entrara directamente en contacto con las láminas de las muestras. Las botellas seguidamente se sellaron con septos de caucho de silicona revestidos de TEFLON®. Seguidamente se midió el 1-buteno en el espacio de cabeza aproximadamente a las 4, 24 y 96 horas después de la inyección de agua en la botella, retirando 250 μl de gas del espacio de cabeza usando una válvula de toma de muestras gaseosas de dos posiciones y seis orificios (Valco #EC6W, obtenida de la entidad Valco Instruments Inc. of Houston, TX) en interfaz directa a un cromatógrafo de gases (GC; Hewlett Packard 5890, obtenida de la entidad Hewlett Packard Company de Palo Alto, CA) usando una columna de GC RTx-5, 30 m x 0,25 mm D.I., película de 0,25 μm (obtenido de la entidad Restek, Inc., de Bellefonte, PA) equipada con un detector de ionización de llama (FID) y cuantificada frente a una curva de calibración de 1-buteno de 6 puntos (99,0% puro, Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA; también conocida como Air Liquide America Specialty Gases LLC). Empleando este método, la cantidad de 1-buteno liberado (medida como $\mu\text{l/l-v/v}$) de las láminas impresas que contenían mezcla de tóner de 1-buteno/c/ α -CD se recoge en la Tabla 5.

Seguidamente, se colocó papel impreso al 50% sobre el vidrio del escáner de imágenes de la copiadora Brother MFC-9340 CDW y se repitieron los procedimientos de escaneo, impresión, corte y análisis del espacio de cabeza empleados para la imagen al 100%, usando la imagen de 50%. Los resultados se recogen en la tabla 5.

Tabla 5. Temperaturas del fusor durante la impresión y liberación de 1-buteno a partir de muestras impresas de Brother MFC-9340 CDW del ejemplo 6

Sustrato impreso	Ajustes del papel	Temperatura del fusor, °C	% de cobertura de impresión	1-buteno, µl/l				
				1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
Papel	Grueso	170	100	0,04	0,06	0,10	0,13	0,28
Papel	Grueso	170	100	0,04	0,06	0,09	0,06	-----
Papel	Fino	160	100	0,07	0,09	0,14	0,23	0,51
Papel	Fino	165	100	0,04	0,07	0,12	0,25	0,55
Papel	Fino	165	50	ND	0,05	0,01	0,02	0,04
Papel	Fino	165	50	0,05	0,07	0,11	0,15	0,55
Película	Grueso	170	100	0,06	0,26	0,48	0,10	1,5
Película	Grueso	170	100	0,30	0,59	0,98	1,4	1,9
Película	Fino	165	100	0,13	0,60	1,17	1,5	-----
Película	Fino	165	100	0,44	0,81	1,33	2,2	2,4
Película	Fino	165	50	0,09	0,18	0,36	0,60	0,78
Película	Fino	165	50	0,10	0,25	0,48	0,72	0,90

Ejemplo 7, no perteneciente a la invención reivindicada

5 A 1,5 gramos del complejo 1-buteno/c/ α-CD del ejemplo (Fracción tamizada < 60 µm se añadió 0,125 p de ácido 2,5- dihidroxibenzoico (2,5-DHB). El 2,5-DHB se trituró usando un mortero y seguidamente se hizo pasar a través de un tamiz de 45 µm antes de añadirlo al complejo de 1-buteno/c/ α-CD. La mezcla se colocó en un dispositivo de centelleo de vidrio de 20 ml y se hizo rotar en un dispositivo Spiramix 5 (obtenido de la entidad Ortho Diagnostic Systems GmbH, Neckargemünd, Alemania) durante 2 horas.

10 Ejemplo 8, no perteneciente a la invención reivindicada

Un cartucho de tóner de impresión electrostática nuevo (cartucho de tóner amarillo de sustitución Brother TN-225Y, obtenido de la entidad Brother International Corp. de Bridgewater, NJ) se vació en una botella de plástico de HDPE de 177,4 ml calibrada, seguidamente se volvió a sellar empleando el procedimiento del ejemplo 4. Seguidamente se añadieron 25 gramos de tóner X-Generation® nº 18532 (tóner de sustitución amarillo obtenido de 123Toner.com) a un vaso de PET de 184,6 cm³, seguidamente se el complejo de 1-buteno/c/ α-CD del ejemplo 4 al material de tóner amarillo lentamente mientras se mezclaba. Esta mezcla se mezcló durante una (1) hora usando el procedimiento del ejemplo 6. A continuación del procedimiento de mezcla/combinación, el tóner se devolvió al cartucho a través del orificio desde el que fue originalmente vaciado. Después de llenar el cartucho, se agitó suavemente de un lado a otro para distribuir la mezcla de tóner.

El cartucho se dispuso en una copiadora de color multifunción láser Brother MFC-9340 CDW (obtenido de la entidad Brother International Corp. of Bridgewater, NJ) según las instrucciones del fabricante. Se usaron las imágenes de 100% y 50% (romboidales) del ejemplo 6 y se imprimieron en un papel de fotocopiadora usando un dispositivo HP Laser Jet 5550dn.

- 5 El papel impreso al 100% se colocó en el vidrio del escáner de imágenes de la copiadora Brother MFC-9340 CDW. La imagen se escaneó usando los ajustes del ejemplo 6. La copiadora se cargó con papel de copia blanco normal (papel de copiadora Boise, 9,07 kg) y seguidamente se imprimieron seis (6) láminas de papel con la imagen escaneada y se desecharos. Seguidamente se imprimieron dos (2) láminas adicionales y se conservaron para ensayar. El peso de impresión de tóner medio por hoja de papel de ensayo fue de 160 µg/cm². Seguidamente, la impresora se cargó con película de poliéster (grosor de 21,59 cm x 27,95 cm x 110 µm, obtenido de la entidad ACCO Brands de Zurich, IL) y se imprimieron dos (2) láminas de película y se conservaron para ensayar. El peso de impresión de tóner medio por hoja de papel fue de 80 µg/cm². Se adquirieron mediciones de la temperatura del fusor durante la impresión. Estos datos se muestran en la Tabla 6.
- 10 15 Se usó un cortador de papel para cortar réplicas de rectángulos de 7,6 cm por 20,3 cm de cada una de las dos láminas de papel y cada una de las dos láminas de película de transparencia. Las muestras se colocaron individualmente en botellas de suero de vidrio de 250 ml. Seguidamente se injectaron 200 ml de agua desionizada en cada botella. Se tuvo cuidado para que el agua líquida no entrara directamente en contacto con las láminas de muestras. Las botellas seguidamente se sellaron con septos de caucho de silicona revestidos con TEFLON®. Seguidamente se midió el 1-buteno en el espacio de cabeza aproximadamente a las 4, 24, y 96 horas después de la inyección de agua en la botella retirando 250 µl de las del espacio de cabeza usando una válvula de toma de muestras gaseosas de dos posiciones y seis orificios (Valco #EC6W, obtenido de la entidad Valco Instruments Inc. de Houston, TX) en interfaz directa a un cromatógrafo de gases (GC; Hewlett Packard 5890, obtenido de la entidad Hewlett Packard Company de Palo Alto, CA) usando una columna de GC RTx-5, 30 m x 0,25 mm D.I., película de 0,25 µm (obtenido de la entidad Restek, Inc., de Bellefonte, PA) equipada con un detector de ionización de llama (FID) y cuantificada frente a una curva de calibración de 1-buteno de 6 puntos (99,0% puro, Scott Specialty Gases, Plumsteadville, PA; también conocida como Air Liquide America Specialty Gases LLC). Empleando este método, la cantidad de 1-buteno liberado (medida como µl/l-v/v) de las láminas impresas que contenían mezcla de tóner de 1-buteno/c/ α-CD
- 20 25 30 se recoge en la Tabla 6.

Seguidamente, se colocó papel impreso al 50% sobre el vidrio del escáner de imágenes de la copiadora Brother MFC-9340 CDW y se repitieron los procedimientos de escaneo, impresión, corte y análisis del espacio de cabeza empleados para la imagen al 100%, usando la imagen de 50%. Los resultados se recogen en la tabla 6.

- 35 Tabla 6. Temperaturas del fusor durante la impresión y liberación de 1-buteno a partir de las muestras impresas del ejemplo 8

Sustrato impreso	Ajuste del papel	Temperatura del fusor °C	% de cobertura de impresión	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h
				µl/l	µl/l	µl/l	µl/l	µl/l
Papel	Fino	170	100	0,14	0,19	0,29	0,49	1,0
Papel	Fino	170	100	0,12	0,19	0,29	0,49	1,9
Papel	Fino	165	50	0,04	0,07	0,12	0,19	0,33
Papel	Fino	165	50	0,06	0,08	0,12	0,19	0,33
Película	Fino	175	100	0,10	0,71	0,58	0,99	1,5

Película	Fino	175	100	0,43	0,67	1,1	1,8	2,4
Película	Fino	165	50	0,09	0,18	0,36	0,56	0,78
Película	Fino	165	50	0,10	0,25	0,48	0,72	0,90

La invención descrita en forma ilustrativa en la presente memoria descriptiva se puede poner en práctica adecuadamente en ausencia de cualquier elemento que no se describa específicamente en la presente memoria descriptiva. Aunque la invención es susceptible de diversas modificaciones y formas alternativas sus características específicas han sido mostradas por medio de ejemplos y se describen en detalle. Sin embargo 5 debe entenderse que la intención no está limitada a las realizaciones particulares descritas. En diversas realizaciones, la invención comprende adecuadamente, consiste esencialmente o consiste en los elementos descritos en la presente memoria descriptiva y reivindicados según las reivindicaciones.

Adicionalmente, cada una y cualquier realización de la invención, como se describe con anterioridad, está previsto que se use sola o en combinación con otra realización descrita en la presente memoria descriptiva. 10 Las diversas realizaciones anteriormente descritas se proporcionan a modo de ilustración solamente y no debe concebirse que limiten las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para imprimir una composición de ciclodextrina sobre un sustrato, comprendiendo el método de formar uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina, de forma que los uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina comprenden ciclodextrina complejada con un medicamento, una fragancia, un colorante, un antimicrobiano o 1-metilciclopropeno; combinar un polímero y los uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina para formar una composición electrostáticamente imprimible;
- 5 añadir la composición imprimible a un cartucho, de forma que el cartucho está diseñado y adaptado para ser conectado a una impresora electrostática para suministrar materiales electrostáticamente imprimibles durante la impresión electrostática; conectar el cartucho a la impresora electrostática; y
- 10 dirigir la impresora para imprimir electrostáticamente una imagen sobre un sustrato; en que el medicamento, fragancia, material antimicrobiano o 1-metilciclopropeno complejado es liberable después de la impresión.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que dos o más cartuchos están conectados a la impresora electrostática, de forma que cada uno de los dos o más cartuchos comprende una composición electrostáticamente imprimible diferente.
- 20 3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la dirección se lleva a cabo usando un ordenador.
4. El método de la reivindicación 3, en el que la dirección incluye seleccionar un modelo de impresión, un área de impresión, una combinación de los mismos o una densidad de impresión.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la composición imprimible comprende además un colorante.
- 25 6. Una composición electrostáticamente imprimible, que comprende un producto en forma de partículas de núcleo-corteza que tiene un tamaño medio de partículas basado en volumen de 4 μm a 16 μm , comprendiendo el producto en forma de partículas de núcleo - corteza un producto en forma de partículas del núcleo polímero y una composición de corteza que cubre de 50% a 250% del área superficial teórica del producto en forma de partículas del núcleo, de forma que la superficie teórica se calcula determinando el diámetro mediano de volumen de las partículas del núcleo y suponiendo que todas las partículas son esféricas, comprendiendo la composición de corteza uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina, de forma que los uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina comprenden ciclodextrina complejada con un medicamento, una fragancia, un colorante, un antimicrobiano o 1-metilciclopropeno, de forma que el área superficial teórica y el diámetro mediano de volumen se determinan como se define en la descripción.
- 30 7. La composición de la reivindicación 6, en la que la composición de corteza comprende adicionalmente una cera o un polímero de bajo punto de fusión.
8. La composición de las reivindicaciones 6 o 7, en la que el producto en forma de partículas del núcleo polímero comprende un poliéster.
- 35 9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en la que la composición comprende adicionalmente un aditivo de control de carga.
10. Un sistema de impresión electrostática, comprendiendo el sistema una impresora electrostática, un ordenador adecuado para dirigir la impresora,
- 40 uno o más cartuchos funcionalmente conectados a la impresora para imprimir electrostáticamente una composición electrostáticamente imprimible sobre un sustrato, de forma que al menos uno de los cartuchos

comprende una composición electrostáticamente imprimible que comprende un producto en forma de partículas que comprende un polímero y uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina, de forma que el uno o más complejos de inclusión de ciclodextrina comprenden ciclodextrina complejada con un medicamento, una fragancia, un colorante, un antimicrobiano o 1-metilciclopopeno y una o más láminas o rodillos de un sustrato electrostáticamente imprimible.

- 5 11. El sistema de impresión de la reivindicación 10, que incluye adicionalmente un aparato de estratificación.
- 10 12. Un método para preparar una composición electrostáticamente imprimible, comprendiendo el método formar un producto en forma de partículas del núcleo que comprende un polímero; opcionalmente, clasificar el producto en forma de partículas del núcleo para proporcionar un intervalo seleccionado de tamaño de partículas medio; formar una composición de corteza que comprende un complejo Z de inclusión de ciclodextrina que comprende ciclodextrina complejada con un medicamento, una fragancia, un colorante, un antimicrobiano o 1-metilciclopopeno; y añadir la composición de corteza al producto en forma de partículas del núcleo para formar una composición electrostáticamente imprimible,
- 15 en el que la composición electrostáticamente imprimible está en la forma de un producto en forma de partículas que tiene un tamaño de partículas medio basado en volumen de 4 µm a 16 µm.
- 20 13. El método de la reivindicación 12, en el que la adición se lleva a cabo usando un procedimiento de combinación a velocidad elevada.
- 25 14. El método de las reivindicaciones 12 o 13, que comprende adicionalmente clasificar la composición imprimible para proporcionar un tamaño de partículas medio basado en volumen seleccionado.
15. Uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 6-9, para imprimir electrostáticamente una imagen sobre un sustrato, en el que el medicamento, fragancia, antimicrobiano o 1-metilciclopopeno complejado es liberable después de la impresión.
16. Uso del sistema de impresión de las reivindicaciones 10 o 11 para imprimir una imagen sobre el sustrato, en el que el medicamento, fragancia, antimicrobiano o 1-metilciclopopeno complejado es liberable después de la impresión.

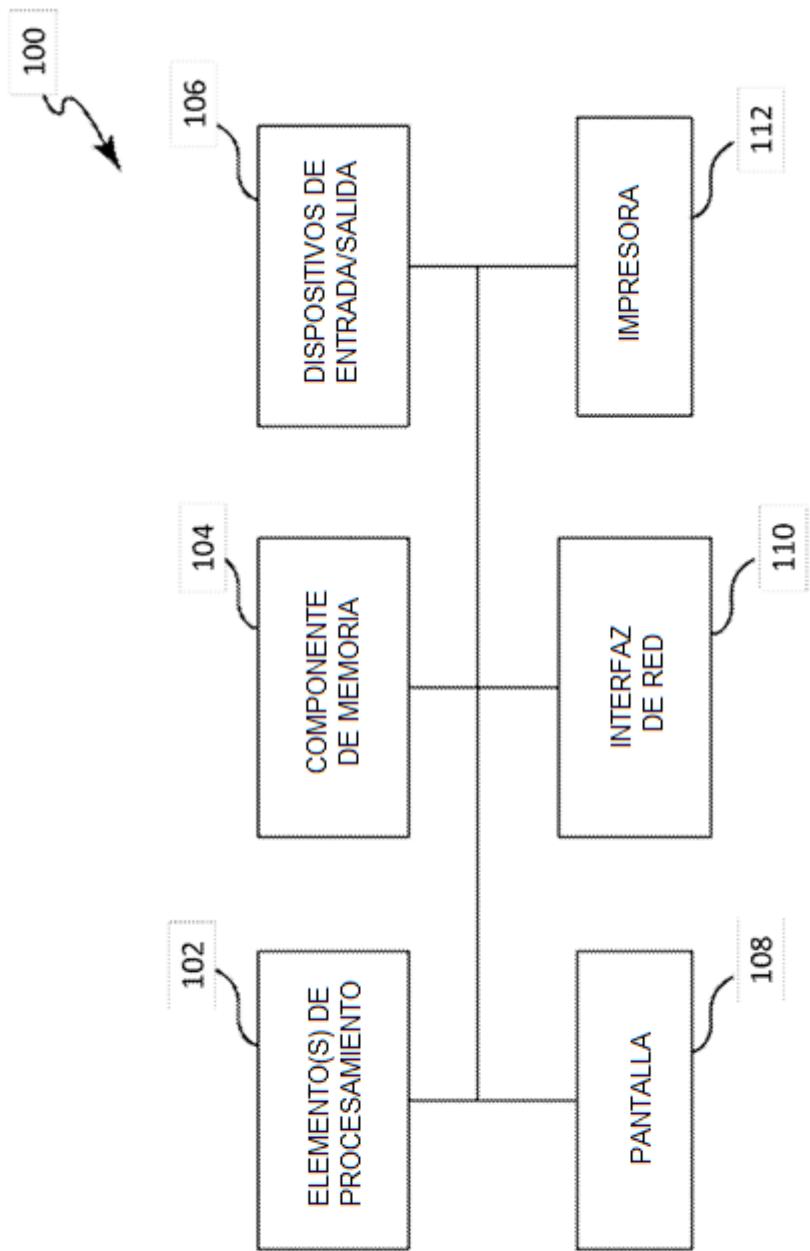


FIG. 1