



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 307 222**

(51) Int. Cl.:

B01J 13/00 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09D 201/08 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **05820462 .9**

(86) Fecha de presentación : **13.12.2005**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1838427**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **03.10.2007**

(54) Título: **Procedimiento para preparar un sólido en forma de partículas encapsulado.**

(30) Prioridad: **18.12.2004 GB 0427747**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

(73) Titular/es: **FUJIFILM Imaging Colorants Limited**
P.O. Box 42, Hexagon Tower
Blackley, Manchester M9 8ZS, GB

(72) Inventor/es: **O'Donnell, John, Patrick;**
Parrott, Nicola, Fiona y
Annable, Tom

(74) Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar un sólido en forma de partículas encapsulado.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar un sólido en forma de partículas encapsulado dispersado en un medio líquido, al sólido en forma de partículas encapsuladas aislado y al uso de estos sólidos en tintas, especialmente tintas para impresoras de chorro de tinta.

10 Muchas tintas, bases de molturación, pinturas y similares requieren dispersantes eficaces para dispersar uniformemente el sólido en forma de partículas en un vehículo líquido. El vehículo líquido puede variar desde altamente polar (por ejemplo, agua) hasta líquidos altamente no polares (por ejemplo, tolueno). Los dispersantes conocidos tienden a funcionar eficazmente solamente con vehículos líquidos en una gama de polaridades. Fuera de estas polaridades, el sólido en forma de partículas normalmente se flocula. Por tanto, se ha desarrollado una gama de dispersantes para medios líquidos de diferentes polaridades. La preparación de dispersantes que puedan estabilizar satisfactoriamente un sólido en forma de partículas en un medio líquido que comprende agua y cantidades sustanciales de disolventes orgánicos es particularmente difícil.

15 Los dispersantes convencionales son adsorbidos sobre la superficie del sólido en forma de partículas mediante interacciones físicas. Muchos dispersantes convencionales adolecen de una desventaja por cuanto pueden ser fácilmente desplazados de la superficie del sólido en forma de partículas por un material más fuertemente adsorbente y esto puede dar lugar a una desestabilización de la dispersión y a la floculación.

20 Los problemas asociados con los dispersantes convencionales pueden ser parcialmente abordados encapsulando el sólido en forma de partículas en un dispersante reticulado. El procedimiento de encapsular un sólido en forma de partículas con un dispersante reticulado se realiza normalmente en un medio líquido. Un dispersante reticulado puede ser mezclado con un sólido en forma de partículas dispersado en un medio líquido, y entonces el dispersante se adsorbe sobre la superficie del sólido en forma de partículas y seguidamente el dispersante puede ser reticulado a través de sus grupos reticulables usando un agente reticulante para "fijar" el dispersante en el sólido en forma de partículas. Esta aproximación es descrita en los documentos US 6.262.152, WO 00/20520, JP 1997104834, JP 1999-152424 y EP 732.381.

25 Se ha encontrado que las aproximaciones de encapsulación conocidas adolecen de algunas deficiencias. Específicamente, los sólidos en forma de partículas encapsulados resultantes a menudo no tienen la estabilidad deseada para ser usados en tintas para impresoras de chorro de tinta. La estabilidad es muy importante para tintas de impresoras de chorro de tinta porque cualquier materia precipitada puede bloquear fácilmente las finas boquillas.

30 Se ha encontrado también que las elevadas temperaturas (por encima de 100°C) que se emplean a menudo para efectuar la reticulación pueden desestabilizar, agregar y/o flocular en sólido en forma de partículas. Esto da lugar a un aumento del tamaño medio de partículas del sólido en forma de partículas encapsulado y puede incluso formar un material agregado y/o floculado no deseable. Por tanto, hay dificultades prácticas para preparar sólidos en forma de partículas encapsulados, estables y finamente dispersados. El procedimiento de isocianato/hidroxilo descrito en el documento WO 00/20520 o el procedimiento de isocianato/amina descrito en el documento EP 732.381 pueden ser mencionados como ejemplos para conseguir una reticulación a temperaturas por encima de 100°C. Sin embargo, algunos isocianatos se considera que tienen un perfil toxicológico no deseable.

35 Por tanto, hay una necesidad de un procedimiento para preparar una dispersión de sólido en forma de partículas encapsulado sin usar reticuladores de isocianato y que pueda proporcionar un sólido en forma de partículas encapsulado, estable y finamente dispersado.

40 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un sólido en forma de partículas encapsulado dispersado en un medio líquido que comprende reticular un dispersante con un agente reticulante en presencia de un sólido en forma de partículas y el medio líquido, encapsulando así el sólido en forma de partículas en el dispersante reticulado, en el cual:

45 a) el dispersante se adsorbe en el sólido en forma de partículas antes de la reticulación y el dispersante tiene al menos un grupo ácido carboxílico; y

b) el agente reticulante tiene al menos dos grupos epoxi; en el que el agente reticulante tiene uno o más grupos dispersantes oligómeros y/o el dispersante tiene un índice de acidez de 130 a 320 mg de KOH/g.

50 En una realización, la reacción de reticulación entre el ácido carboxílico y los grupos epoxi se realiza a una temperatura de menos de 100°C y un pH de al menos 6.

65 El sólido en forma de partículas puede comprender y es preferentemente un material sólido en forma de partículas inorgánico u orgánico o una mezcla de los mismos, que es insoluble en el medio líquido.

Ejemplos de sólidos en forma de partículas adecuados son pigmentos inorgánicos y orgánicos; diluyentes y materiales de carga para pinturas y materiales plásticos; colorantes dispersados y colorantes solubles en agua en medios líquidos que no disuelvan dichos colorantes; agentes abrillantadores ópticos; adyuvantes textiles para baños de colorantes disolventes, tintas y otros sistemas de aplicación de disolventes; materiales cerámicos en forma de partículas, partículas magnéticas (por ejemplo, para ser usadas en medios registradores magnéticos); biocidas; productos agroquímicos y productos farmacéuticos.

Preferentemente, el sólido en forma de partículas es un colorante más preferentemente un pigmento.

Un pigmento en forma de partículas preferido es un pigmento orgánico, por ejemplo, cualquiera de las clases de pigmentos descritas en la publicación "Third Edition of the Colour Index" (1971) y sus posteriores revisiones, y suplementos del mismo, en el capítulo titulado "Pigmentos". Ejemplos de pigmentos orgánicos son los de las series azoicos (incluidos diazoicos y azoicos condensados), tioíndigo, indantrona, isoindantrona, antantrona, antraquinona, isodibenzantrona, trifendioxazina, quinacridona y ftalocianina, especialmente ftalocianina de cobre y sus derivados halogenados nucleares y también lacas de colorantes ácidos, básicos y mordientes. El negro de carbón, aunque es considerado a menudo como inorgánico, se comporta más como un pigmento orgánico en sus propiedades dispersantes y es otro ejemplo de un sólido en forma de partículas adecuado. Los pigmentos orgánicos preferidos son ftalocianinas, especialmente pigmentos de ftalocianina de cobre, pigmentos azoicos, indantronas, antantronas, quinacridonas y pigmentos de negro de carbón.

Los sólidos en forma de partículas inorgánicos preferidos incluyen: diluyentes y materiales de carga, por ejemplo, talco, caolín, sílice, baritas y creta; materiales cerámicos en forma de partículas, por ejemplo, alúmina, sílice, circonia, titanía, nitrato de silíceo, nitrato de boro, carburo de silíceo, carburo de boro, nitratos mixtos de silíceo-aluminio y titanatos metálicos; materiales magnéticos en forma de partículas, por ejemplo, óxidos magnéticos de metales de transición, especialmente de hierro y cromo, por ejemplo, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 y óxidos de hierro dopados con cobalto, óxido de calcio, ferritas, especialmente ferritas de bario y partículas metálicas, especialmente hierro metálico, níquel, cobalto y sus aleaciones.

Cuando el procedimiento de la presente invención se usa para preparar dispersiones de sólidos en forma de partículas encapsulados para ser usadas en tintas, por ejemplo tintas para impresoras de chorro de tinta, el pigmento es preferentemente un pigmento cian, magenta, amarillo o negro. El sólido en forma de partículas puede ser una única especie química o una mezcla que comprenda dos o más especies químicas (por ejemplo, una mezcla que comprenda dos o más pigmentos diferentes). Dicho de otro modo, en el procedimiento de la presente invención pueden ser usados uno o más sólidos diferentes en forma de partículas.

El medio líquido puede ser no polar, pero es preferentemente polar. Los medios líquidos "polares" son generalmente capaces de formar enlaces moderados a fuertes, por ejemplo, como se describe en el artículo titulado "A Three Dimensional Approach to Solubility" de Crowley y cols. in Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, en la página 269. Los medios líquidos polares generalmente tienen un número de enlaces de hidrógeno de 5 o más, como se define en el artículo anteriormente mencionado.

Ejemplos de medios líquidos polares adecuados incluyen éteres, glicoles, alcoholes, polioles, amidas y especialmente agua.

Preferentemente, el medio líquido es o comprende agua y esto tiende a dar lugar a un sólido en forma de partículas encapsulado particularmente estable y fino. Preferentemente, el medio líquido comprende de 1 a 100%, más preferentemente de 10 a 100%, especialmente de 20 a 90% y más especialmente de 30 a 80% en peso de agua. El resto es preferentemente uno o más líquidos orgánicos polares.

Los medios líquidos no polares preferidos incluyen hidrocarburos aromáticos no halogenados (por ejemplo, tolueno y xileno); hidrocarburos aromáticos halogenados (por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno y clorotolueno); hidrocarburos alifáticos no halogenados (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos lineales y ramificados que contienen seis o más átomos de carbono, incluidos los completa y parcialmente saturados), hidrocarburos alifáticos halogenados (por ejemplo, diclorometano, tetracloruro de carbono, cloroformo o tricloroetano); líquidos no polares naturales (por ejemplo, aceite vegetal, aceite de girasol, aceite de linaza, terpenos y glicéridos grasos; y sus combinaciones.

El medio líquido puede comprender una mezcla de líquidos que pueden ser líquidos polares o no polares. Es preferido que al menos un componente del medio líquido sea un líquido polar y es más preferido que todos los componentes del medio líquido sean líquidos polares.

Cuando el medio líquido comprende más de un líquido, dicho medio líquido puede estar en la forma de un líquido de múltiples fases (por ejemplo, una emulsión líquido-líquido) pero está preferentemente en la forma de un líquido de fase única (homogéneo).

Preferentemente, los líquidos polares distintos de agua son miscibles con agua.

En una realización preferida, el medio líquido comprende agua y un líquido orgánico miscible con agua. Este medio líquido es preferido porque ayuda a disolver y/o dispersar una gama más amplia de agentes reticulantes.

ES 2 307 222 T3

Los líquidos orgánicos miscibles con agua preferidos para ser incluidos en el medio líquido incluyen alcoholes C₁₋₆, preferentemente metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-pentanol, ciclohexanol y ciclohexanol; amidas lineales, preferentemente dimetilformamida o dimetilacetamida; éteres miscibles con agua, preferentemente tetrahidrofurano y dioxano; dioles, preferentemente dioles que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol y tiodiglicol y oligo- y poli-alquilenglicoles, preferentemente dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol y polipropilenglicol; trioles, preferentemente glicerol y 1,2,6-hexanotriol; mono-alquil C₁₋₄-éteres de dioles, preferentemente mono-alquil C₁₋₄-éteres de dioles que tienen 2 a 12 átomos de carbono, especialmente 2-metoxietanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, 2-(2-etoxietoxi)-etanol, 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etanol, 2-[2-(2-etoxietoxi)-etoxi]-etanol y etilenglicol-monoalil-éter, amidas cíclicas, preferentemente 2-pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona, caprolactama y 1,3-dimetilimidazolidona.

Preferentemente, el medio líquido comprende agua y dos o más, especialmente de 2 a 8 líquidos orgánicos miscibles con agua.

Los líquidos orgánicos miscibles con agua especialmente preferidos son amidas cíclicas, especialmente 2-pirrolidona, N-metil-pirrolidona y N-etil-pirrolidona; dioles, especialmente 1,5-pentanodiol, etilenglicol, tiodiglicol, dietilenglicol, y trietilenglicol; y mono-alquil C₁₋₄ y alquil C₁₋₄-éteres de dioles, más preferentemente mono-alquil C₁₋₄-éteres de dioles que tienen 2 a 12 átomos de carbono, especialmente 2-metoxi-2-etoxi-2-etoxietanol y glicerol.

La relación en peso de agua a líquido orgánico miscible con agua cuando están presentes ambos en el medio líquido es preferentemente de 99:1 a 5:95, más preferentemente 95:5 a 50:50, especialmente 95:5 a 75:25.

Preferentemente, el medio líquido no es reactivo respecto a cualquier agente reticulante o el dispersante. Por tanto, es preferido que el medio líquido esté sustancialmente exento de componentes que tengan grupos amino, imino, tiol, ácido carboxílico o epoxi.

El dispersante tiene preferentemente dos o más y especialmente diez o más grupos ácidos carboxílicos por molécula.

Cuando el agente reticulante tiene dos grupos epoxi, es preferido que el dispersante tenga diez o más grupos ácidos carboxílicos.

El (o los) grupo(s) ácido(s) carboxílico(s) puede(n) estar presente(s) en el dispersante en la forma de un ácido libre (-COOH) o en la forma de una sal. La sal puede ser, por ejemplo, un ion metálico, amonio, amonio sustituido, amonio cuaternario o una sal de piridinio.

Preferentemente, el dispersante comprende y más preferentemente es un polímero. Preferentemente el dispersante comprende y más preferentemente es un poliuretano, poliéster o más preferentemente un dispersante polivinílico. El dispersante puede ser una combinación de polímeros que pueden estar físicamente combinados o químicamente unidos conjuntamente (por ejemplo, injertados).

El (o los) grupo(s) ácido(s) carboxílico(s) está(n) preferentemente incorporado(s) en el dispersante polímero por medio de la copolimerización de un monómero que contiene al menos un grupo ácido carboxílico. Los dispersantes polivinílicos preferidos comprenden al menos un residuo monómero de ácido itáconico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, más preferentemente ácido metacrílico, ácido acrílico y beta-carboxi-acrilato de etilo.

En el caso de los poliuretanos, el método preferido de incorporar grupos grasos carboxílicos es copolimerizando un diol que tiene un grupo ácido carboxílico con impedimento estérico. Un ejemplo preferido de este diol es ácido dimetilol-propanoico.

Los poliésteres que tienen al menos un grupo ácido carboxílico pueden ser preparados haciendo reaccionar un monómero de diol con un exceso de un monómero de ácido dicarboxílico. El (o los) grupo(s) ácido(s) carboxílico(s) puede(n) ser incorporado(s) también copolimerizando un diol que tenga un grupo ácido carboxílico con impedimento estérico (como se mencionó anteriormente) con un monómero de ácido dicarboxílico.

La función del (o de los) grupo(s) ácido(s) carboxílico(s) en el dispersante es principalmente reticularlo con los grupos epoxi en el agente reticulante. Además, cualquiera de los grupos ácidos carboxílicos sin reaccionar pueden ayudar a la estabilización del sólido en forma de partículas encapsulado final contra la floculación y la agregación. Los grupos ácidos carboxílicos son eficaces como grupos estabilizantes en medios acuosos polares y más especialmente acuosos.

Cuando el (o los) grupo(s) ácido(s) carboxílico(s) son los únicos grupos para estabilizar el sólido en forma de partículas encapsulado final dispersado en el medio líquido, es preferible tener un exceso en moles de grupos ácidos carboxílicos respecto a grupos epoxi para asegurar que los grupos ácidos carboxílicos sin reaccionar permanecen después de que se haya completado la reacción de reticulación. En una realización, la relación de moles de grupos ácidos carboxílicos a moles de grupos epoxi es preferentemente de 10:1 a 1,1:1, más preferentemente de 5:1 a 1,1:1 y de forma especialmente preferida de 3:1 a 1,1:1.

El dispersante puede tener opcionalmente otros grupos estabilizantes. La elección de los grupos estabilizantes así como las cantidades de estos grupos dependerá en gran medida de la naturaleza del medio líquido. Los grupos estabilizantes tienden a ser de naturaleza hidrófila (por ejemplo, para medios polares) o de naturaleza hidrófoba (por ejemplo, para medios no polares).

Los dispersantes polímeros preferidos son derivados de monómeros tanto hidrófilos como hidrófobos.

Los monómeros hidrófilos son los monómeros que comprenden grupos hidrófilos que pueden ser grupos iónicos o no iónicos. Los grupos iónicos pueden ser catiónicos pero preferentemente son aniónicos. Pueden estar presentes en el dispersante tanto grupos catiónicos como aniónicos para proporcionar una estabilización anfótera. Los grupos aniónicos preferidos son fenoxi, ácido sulfónico, ácido sulfúrico y grupos ácido fosfónico, polifosfórico y fosfórico que pueden estar en la forma de ácido libre o sal, como se describió con anterioridad. Los grupos catiónicos preferidos son amonio cuaternario, bennzalconio, guanidino, biguanidino y piridinio. Estos pueden estar en la forma de una sal como hidróxido, sulfato, nitrato, cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro. Los grupos no iónicos preferidos son glucósido, sacárido, pirrolidona y acrilamida y especialmente grupos hidroxilo como poli(óxido de alquilenos), más preferentemente grupos poli(óxido de etileno) o grupos poli(óxido de propileno), especialmente grupos de fórmula $-(CH_2CH_2O)_nH$ o $-(CH_2CH_2O)_n$ -alquilo C_{1-4} en el que n es de 3 a 200 (y preferentemente 4 a 20). El dispersante puede contener un único grupo no iónico, varios grupos no iónicos en todo el dispersante o una o más cadenas polímeras que contienen grupos no iónicos. Los grupos hidroxilo pueden ser incorporados usando cadenas polímeras como poli(alcohol vinílico), compuestos acrílicos y celulósicos con funcionalidad de polihidroxilo. Los grupos etilenoxi pueden ser incorporados usando cadenas polímeras como poli(óxido de etileno).

Los monómeros hidrófobos son los monómeros que contienen grupos hidrófobos.

Los grupos hidrófobos preferidos son predominantemente hidrocarburos, fluorocarburos, poli-alquilenoxi C_{3-4} y alquil-siloxanos que comprende menos de tres y preferentemente ningún grupo hidrófilo. El grupo hidrófobo es preferentemente una cadena de C_3 - C_{50} o poli(óxido de propileno) que puede ser colgante o estar en la cadena con el monómero hidrófobo.

En el caso de un dispersante polímero, este puede ser un homopolímero, pero más preferentemente es un copolímero.

Los dispersantes polímeros comprenden preferentemente polímeros al azar (que tienen estadísticamente bloque o segmentos cortos) pero pueden comprender bloques de polímeros injertados (que tienen bloques o segmentos más largos). Los dispersantes polímeros pueden comprender también polímeros alternados. Los dispersantes polímeros pueden ser ramificados o de estrella pero son preferentemente lineales. Los dispersantes polímeros pueden tener dos o más segmentos (por ejemplo, copolímeros de bloques e injertados) pero son preferentemente al azar.

En las realizaciones en las que el dispersante polímero tiene dos o más segmentos, se prefiere que al menos un segmento sea hidrófobo y que al menos un segmento sea hidrófilo uno en relación al otro. Un método preferido para preparar segmentos hidrófilos e hidrófobos es mediante la copolimerización de monómeros hidrófilos e hidrófobos, respectivamente. Cuando el dispersante tiene al menos un segmento hidrófilo y al menos uno hidrófobo, el (o los) grupo(s) ácido(s) carboxílico(s) puede(n) estar situado(s) en el segmento hidrófobo, en el segmento hidrófilo o en ambos.

Los dispersantes polivinílicos pueden ser preparados por cualquier medio adecuado. Un método preferido para preparar dispersantes polivinílicos es la polimerización por radicales libres de monómeros vinílicos, especialmente (met)acrilatos y grupos aromáticos que contienen monómeros vinílicos como vinil-naftaleno y especialmente monómeros estirénicos. Los métodos de polimerización por radicales libres adecuados incluyen pero sin limitación, polimerización en suspensión, solución, dispersión y preferentemente emulsión. Preferentemente la polimerización vinílica se lleva a cabo en una composición líquida que comprende agua.

El dispersante polivinílico preferido comprende los residuos de uno o más monómeros de (met)acrilato.

Preferentemente, el dispersante polivinílico es un copolímero.

Los dispersantes copolivinílicos que contienen el residuo de monómeros tanto hidrófilos como hidrófobos están sustancialmente exentos de segmentos. Los dispersantes copolivinílicos pueden ser preparados, por ejemplo, mediante métodos de copolimerización por radicales libres en los que las longitudes de los segmentos a menudo son estadísticamente muy cortas o eficazmente no existentes. Éstas se denominan a menudo polimerizaciones "al azar". Los dispersantes copolivinílicos que tienen segmentos pueden ser preparados mediante métodos de polimerización como polimerizaciones vivas y especialmente polimerización de transferencia de grupos, polimerización de transferencia de átomos, polimerización de macromonómeros, polimerización de injertos y polimerización aniónica o catiónica.

Los monómeros vinílicos hidrófilos adecuados incluyen monómeros vinílicos no iónicos e iónicos.

Los monómeros vinílicos no iónicos preferidos son los que contienen grupos de sacárido, glucósido, amida, pirrolidona y especialmente hidroxilo y etoxi.

Ejemplos preferidos de monómeros vinílicos no iónicos incluyen acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, vinilpirrolidona, (met)acrilatos y (met)acrilamidas etoxilados.

Los monómeros vinílicos iónicos adecuados pueden ser catiónicos pero preferentemente son aniónicos.

Los monómeros vinílicos aniónicos preferidos son los que comprenden grupos ácido fosfórico y/o grupos ácido sulfónico que pueden estar en la forma de ácidos libres o sus sales. Los tipos de sales son los descritos con anterioridad. Ejemplos preferidos son ácido estirenosulfónico, ácido vinilbencilsulfónico, ácido vinilsulfónico, ácidos acriloxialquil-sulfónicos (por ejemplo, ácido acriloximetil-sulfónico, ácido acriloxietil-sulfónico, ácido acriloxipropil-sulfónico y ácido acriloxibutil-sulfónico), ácido metacrililoiloximetil-sulfónico, ácido metacrililoiloxietil-sulfónico, ácido metacrililoiloxipropil-sulfónico y ácido metacrililoiloxibutil-sulfónico), ácidos 2-acrilamido-2-alquilalcano-sulfónico (por ejemplo, ácido 2-acrilamido-2-metil-etanolsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanolsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilbutano-sulfónico), ácidos 2-metacrilamido-2-alquilalcano-sulfónicos (por ejemplo, ácido 2-metacrilamido-2-metiletanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanolsulfónico y ácido 2-metacrilamido-2-metilbutanosulfónico), mono-(acriloxialquil)-fosfatos (por ejemplo, mono(acriloxietil)fosfato y mono(3-acriloxipropil)fosfato) y mono(metacrililoilxialquil)fosfatos (por ejemplo, mono(metacrililoiloxietil)fosfato y mono(3-metacrililoiloxipropil)fosfato).

Los monómeros vinílicos catiónicos preferidos son los que comprenden grupos de aminas cuaternarias, piridina, guanidina y biguanidina.

Los monómeros vinílicos hidrófobos preferidos no tienen grupos hidrófilos. Los monómeros vinílicos hidrófobos preferidos incluyen (met)acrilatos de hidrocarbilo C_{1-20} , butadieno, estireno y vinil-naftaleno. Son especialmente preferidos (met)acrilatos de hidrocarbilo C_{4-20} , por ejemplo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, acrilato de laurilo y acrilato de estearilo. Un monómero vinílico hidrófobo particularmente preferido es metacrilato de 2-etilhexilo. Los grupos hidrocarbilo en estos monómeros vinílicos hidrófobos pueden ser ramificados pero son preferentemente lineales.

Los poliésteres se preparan normalmente mediante esterificación de un ácido dicarboxílico con un diol. En lugar del ácido dicarboxílico, puede ser usado un cloruro de ácido, anhídrido o éster alquílico (normalmente metílico o etílico). Pueden ser usadas pequeñas cantidades de monómeros monofuncionales y/o trifuncionales o superiores. Pueden ser usadas también mezclas de ácidos carboxílicos y/o alcoholes. Otra vía para la preparación de poliésteres es la bien conocida apertura de anillos de lactonas cíclicas como caprolactona. La caprolactona puede ser polimerizada para proporcionar dioles que pueden ser usados en la síntesis tanto de poliésteres como de poliuretanos.

Los monómeros hidrófobos preferidos para preparar poliésteres son ésteres, ácidos, cloruros de ácidos, anhídridos, lactonas cíclicas y alcoholes que contienen residuos de hidrocarbilo C_{1-50} , más preferentemente hidrocarbilo C_{4-50} y especialmente hidrocarbilo C_{6-20} . Estos residuos de hidrocarbilo comprenden preferentemente residuos de alquileo, cicloalquileo, arileno, aralquileo y/o alcarileno. Los monómeros hidrófobos preferentemente no contienen grupos hidrófilos diferentes de los necesarios para la polimerización de poliésteres. Otros monómeros hidrófobos preferidos incluyen los que contienen alquilenoxi C_{3-4} (especialmente propilenoxi), fluorocarburos y siloxanos. Los uretanos hidrófobos, policarbonatos y compuestos polivinílicos pueden ser preparados con grupos ácidos carboxílicos o hidroxi, de forma que puedan ser incorporados en los poliésteres.

Los monómeros hidrófilos preferidos para preparar poliésteres contienen grupos hidroxi y/o grupos ácidos que están sin reaccionar o grupos etilenoxi. Son especialmente preferidos los polietilenoxi-dioles.

Los monómeros hidrófilos adecuados para preparar poliésteres pueden comprender grupos ácidos sulfónico con hidroxi y/o ácido carboxílico, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen un grupo sulfonato ionizado. Es particularmente preferido el ácido 5-sulfoisotálico de sodio (SSIPA). Otros monómeros útiles que tienen dos o más grupos que pueden experimentar fácilmente una reacción de condensación de éster y tienen uno o más grupos ácido sulfónico son monómeros dihidroxi-arílicos que tienen al menos un grupo ácido sulfónico.

Un método adicional para introducir residuos hidrófilos es incorporar monómeros de poliésteres que contienen grupos hidrófilos protegidos (como grupos hidroxilo sililados) que son desprotegidos después de la polimerización. La ventaja de la protección/desprotección es que el peso molecular y la funcionalidad ácido/hidroxi restante pueden ser separadamente controlados.

Los poliuretanos son preparados preferentemente mediante la condensación de un diisocianato con un diol. Pueden ser usadas cantidades pequeñas de monómeros monofuncionales y/o trifuncionales o superiores. Pueden ser usadas mezclas de isocianatos y/o alcoholes.

Los monómeros hidrófobos preferidos para preparar poliuretanos incluyen isocianatos y alcoholes que comprenden hidrocarbilo C_{1-50} , más especialmente hidrocarbilo C_{4-50} y especialmente hidrocarbilo C_{6-20} . Los residuos de hidrocarbilo pueden comprender residuos de alquileo, cicloalquileo, arileno, aralquileo y/o alcarileno. Preferentemente, los monómeros hidrófobos no contienen ningún grupo distinto de los necesarios para la polimerización de uretanos. Otros monómeros hidrófobos preferidos para preparar poliuretanos contienen grupos siloxano y fluorocarburo. Los policarbonatos hidrófobos poliésteres y compuestos polivinílicos pueden ser preparados con grupos isocianato o hidroxi, de forma que puedan ser incorporados en un poliuretano.

ES 2 307 222 T3

Ejemplos de isocianatos hidrófobos adecuados incluyen diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenil-metano y su derivado hidrogenado, diisocianato de 2,4'-difenilmetano y su derivado hidrogenado y diisocianato de 1,5-naftileno. Se pueden usar mezclas de poliisocianatos, particularmente mezclas isómeras de los diisocianatos de tolueno o mezclas isómeras de los diisocianatos de difenil-metano (o sus derivados hidrogenados) y también poliisocianatos orgánicos que hayan sido modificados mediante la introducción de residuos de uretano, alofanato, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina o isocianurato.

Los alcoholes hidrófobos preferidos contienen residuos de alquilenoxi C_{3-4} (especialmente propilenoxi), fluorocarburo, siloxano, policarbonato y poli(met)acrilato de hidrocarbilo C_{1-20} .

Ejemplos preferidos de dioles hidrófobos para preparar poliuretanos incluyen hexanodiol, ciclohexanodiol, propilenoxi-dioles, dioles de policaprolactona, dioles de polivalerolactona, dioles de poli((met)acrilatos de alquilo C_{1-20}), dioles de siloxanos, dioles de fluorocarburos y dioles de bisfenol A alcóxilados.

Los monómeros hidrófilos preferidos para preparar poliuretanos contienen grupos etilenoxi, ácido sulfónico, ácido fosfórico o amonio cuaternario. Un ejemplo preferido de un monómero que contiene un grupo ácido sulfónico es sulfoisofталato de bis(2-hidroxietil)-5-sodio. Ejemplos preferidos de estos monómeros que contienen grupos amonio cuaternario son dioles de sales de amonio cuaternario, por ejemplo, bromuro de dimetanol-dietil-amonio. El grupo ácido y/o amonio cuaternario puede estar en la forma de una sal, como se describió con anterioridad. Un monómero de poliuretano preferido que contiene un grupo etilenoxi es poli(óxido de etileno-diol) y especialmente las aminas de polioxalquileno, como se describen en el documento EP 317.258, cuyas enseñanzas se incorporan como referencia a la presente memoria descriptiva.

Los residuos hidrófilos pueden ser introducidos en poliuretanos usando grupos hidroxilo en exceso sobre grupos isocianato de forma que los poliuretanos hidrófilos resultantes tengan grupos hidroxilo sin reaccionar después de la polimerización. También, pueden ser usados monómeros que contengan grupos hidrófilos protegidos como grupos hidroxilo sililados. Dichos grupos protegidos pueden ser desprotegidos después de la polimerización.

El dispersante es escogido preferentemente para que se adapte al medio líquido que va a ser usado en el procedimiento para preparar el sólido en forma de partículas encapsulado y también al vehículo líquido que va a ser usado en cualquier composición prevista final, en la que va a ser usado el sólido en forma de partículas encapsulado (por ejemplo, tintas). Por tanto, por ejemplo, cuando el sólido en forma de partículas encapsulado va a ser usado en una impresora de chorro de tinta acuosa, el dispersante tiene preferentemente un carácter predominantemente hidrófilo. Análogamente, cuando el sólido en forma de partículas encapsulado va a ser usado en una pintura basada en aceite (no acuosa), el dispersante tiene predominantemente un carácter predominantemente hidrófobo.

En las realizaciones en las que el agente reticulante tiene uno o más grupos dispersantes oligómeros, el dispersante puede tener cualquier índice de acidez, con la condición de que retenga un carácter dispersante y con la condición de que el dispersante tenga suficientes grupos ácidos carboxílicos para ser eficazmente reticulado con el agente reticulante.

En las realizaciones en las que el agente reticulante tiene uno o más grupos dispersante oligómeros, el dispersante tiene preferentemente un índice de acidez de al menos 125 mg de KOH/g.

En todas las realizaciones el índice de acidez (AV) del dispersante es preferentemente de 130 a 320 y más preferentemente de 135 a 250 mg de KOH/g. Se ha encontrado que los dispersantes que tienen estos índices de acidez proporcionan sólidos en forma de partículas encapsulados resultantes que exhiben una estabilidad mejorada. Esta estabilidad mejorada es especialmente útil en los vehículos líquidos de exigencia usados en la impresión de chorro de tinta, con sólidos en forma de partículas más difíciles de dispersar y con agentes reticulantes que tienen pocos y especialmente nada de grupos dispersantes oligómeros.

Preferentemente, el dispersante tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 100.000, más preferentemente de 1.000 a 50.000 y especialmente de 1.000 a 35.000. El peso molecular es medido preferentemente mediante cromatografía de permeación sobre gel ("GPC").

El dispersante no necesita ser totalmente soluble en el medio líquido. Es decir, no son esenciales soluciones perfectamente transparentes y no dispersantes. El dispersante se puede agregar en micelas de tipo tensioactivo proporcionando soluciones ligeramente turbias en el medio líquido. El dispersante puede ser tal que alguna proporción del dispersante tienda a formar una fase coloide o micelar. Es preferido que el dispersante produzca dispersiones uniformes y estables en el medio líquido que no sedimenten ni se separen en reposo.

Es preferido que el dispersante sea sustancialmente soluble en el medio líquido, dando lugar a soluciones transparentes o turbias.

Los dispersantes polímeros al azar preferidos tienden a proporcionar composiciones transparentes, mientras que los dispersantes polímeros menos preferidos, con dos o más segmentos, tienden a dar lugar a las composiciones turbias anteriormente mencionadas en medios líquidos.

ES 2 307 222 T3

Una característica importante de la presente invención es que el dispersante se adsorba en el sólido en forma de partículas antes de reticularse con el fin de formar una dispersión relativamente estable. Esta dispersión es seguidamente reticulada usando un agente reticulante. Esta pre-adsorción pre-estabilización en particular distingue la presente invención de las aproximaciones de coacervación, en las que un polímero o prepolímero (que no es un dispersante) es mezclado con un sólido en forma de partículas, un líquido y el reticulador y solamente durante o después de la reticulación precipita el polímero reticulado resultante en el sólido en forma de partículas.

En las realizaciones en las que el dispersante tiene un índice de acidez de 130 a 320 mg de KOH/g, el agente reticulante puede que no tenga grupos dispersante oligómeros, pero preferentemente el agente reticulante tiene uno o más grupos dispersantes oligómeros.

El término oligómero, como se usa en la presente memoria descriptiva, no está limitado a ningún peso molecular superior ni a ningún límite superior relativo al número de unidades repetidas.

Se ha encontrado sorprendentemente que los agentes reticulantes que tienen uno o más grupos dispersantes oligómeros aumentan la estabilidad del sólido en forma de partículas encapsulado resultante. Esta estabilidad aumentada es especialmente útil en los vehículos líquidos de exigencia usados en la impresión por chorro de tinta, con sólidos en forma de partículas más difíciles de dispersar y/o con dispersantes que tienen índices de acidez de menos de 125 mg de KOH/g.

El grupo dispersante oligómero es o comprende preferentemente un poli(óxido de alquileo), más preferentemente un poli(óxido de alquileo C_{2-4}) y especialmente un poli(óxido de etileno). Los grupos de poli(óxido de alquileo) proporcionan una estabilización estérica que mejora la estabilidad del sólido en forma de partículas encapsulado resultante.

Preferentemente, el poli(óxido de alquileo) contiene de 3 a 200, más preferentemente de 5 a 50 unidades de óxido de alquileo y especialmente de 5 a 20 unidades repetidas de óxido de alquileo.

En todas las realizaciones, los agentes reticulantes preferidos que tienen al menos dos grupos epoxi son derivados de epíclorhidrina.

Los agentes reticulantes preferidos tienen dos grupos epoxi.

Los agentes reticulantes preferidos que tienen dos grupos epoxi y cero grupos dispersantes oligómeros son etilenglicol-diglicidil-éter, resorcinol-diglicidil-éter, neopentilglicol-diglicidil-éter, 1,6-hexanodiol-diglicidil-éter, bisfenol A hidrogenado-diglicidil-éter y polibutadieno-diglicidil-éter.

Los agentes reticulantes preferidos que tienen dos grupos epoxi y uno o más grupos dispersantes oligómeros son dietilenglicol-diglicidil-éter, polietilenglicol-diglicidil-éter, dipropilenglicol-diglicidil-éter y polipropilenglicol-diglicidil-éter.

Los agentes reticulantes preferidos que tienen tres o más grupos epoxi y cero grupos dispersantes oligómero son sorbitol-poliglicidil-éter, poliglicerol-poliglicidil-éter, pentaeritritol-poliglicidil-éter, diglicerol-ploglicidil-éter, glicerol-poliglicidil-éter y trimetilolpropano-poliglicidil-éter.

Cuando el dispersante comprende solamente un grupo ácido carboxílico, el agente reticulante es preferentemente un polímero que comprende al menos diez grupos epoxi y opcionalmente uno o más grupos dispersantes oligómeros. Un ejemplo preferido de un agente reticulante polímero es un copolímero polivinílico que comprende (met)acrilato de glicidilo.

Preferentemente, el agente reticulante es soluble en el medio líquido especialmente cuando el medio líquido es acuoso. Más preferentemente el agente reticulante tiene una solubilidad en agua tal que una mezcla de agua y agente reticulante que contiene 1% en peso del agente reticulante está en la forma de una solución a una temperatura de 25°C.

Se ha encontrado que los agentes reticulantes que son sustancialmente insolubles en medio líquido tienden a provocar una coagulación o aglomeración del sólido en forma de partículas.

El agente reticulante tiene preferentemente uno o más grupos etilenglicol para ayudar a solubilizar el agente reticulante.

Pueden ser usados uno o más agentes reticulantes para reticular el (o los) grupo(s) ácido(s) carboxílico(s) en el dispersante.

Cuando se usa más de un agente reticulante, estos pueden tener los mismos o diferentes números de grupos epoxi.

Es preferido que los únicos grupos reticulantes presentes en el agente reticulante sean grupos epoxi.

Por tanto, en una realización, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un sólido en forma de partículas encapsulado dispersado en un medio líquido que comprende un dispersante reticulante con un agente reticulante en presencia de un sólido en forma de partículas y el medio líquido, encapsulando así el sólido en forma de partículas en el dispersante reticulado, en el cual:

a) el dispersante tiene al menos un grupo ácido carboxílico;

b) el agente reticulante tiene al menos dos grupos epoxi y uno o más grupos etilenglicol; y

c) la reacción de reticulación entre el ácido carboxílico y los grupos epoxi se realiza a una temperatura de menos de 100°C y un pH de al menos 6.

En una realización adicional, el agente reticulante tiene uno o más grupos dispersantes oligómeros y el dispersante tiene un índice de acidez de al menos 125 mg de KOH/g. Se ha encontrado que los efectos combinados de los grupos dispersantes oligómeros en el agente reticulante y el dispersante que tiene un índice de acidez de al menos 125 mg de KOH/g proporciona sólidos en forma de partículas encapsulados con una excelente estabilidad en vehículos líquidos.

Es conocido que la reacción entre grupos ácidos carboxílicos y grupos epoxi puede ser usada como un medio para la reticulación. Sin embargo, estas reacciones tienden a hacerse con ácidos de Lewis y/o a un pH bajo (menor que 5) y a temperaturas de aproximadamente 150°C. Se ha encontrado sorprendentemente que cuando la reacción de reticulación de grupo epoxi/ácido carboxílico se efectúa a un pH de al menos 6, la reacción se puede realizar a temperaturas de menos de 100°C. Sorprendentemente esta reacción de reticulación se puede realizar también en un medio líquido que sea o comprenda agua. Esto es también inesperado dado que el agua a un pH básico se esperaría que tendiera a hidrolizar los grupos epoxi y reducir bastante la eficacia de la reacción de reticulación.

Son preferidas temperaturas bajas para la reticulación, ya que esto da lugar a niveles inferiores de floculación y el crecimiento del tamaño de partículas del sólido en forma de partículas en el medio líquido. Preferentemente, la reacción de reticulación se realiza a una temperatura de 10°C a 90°C y más preferentemente de 30°C a 70°C.

El pH para la reacción de reticulación es preferentemente de 7 a 14, más preferentemente de 7 a 12 y de forma especialmente preferida de 8 a 11.

Antes de que comience la reacción de reticulación, los grupos ácidos carboxílicos en el dispersante pueden estar en la forma de la sal y/o el ácido libre, como se describió con anterioridad. Sin embargo, con el fin de efectuar mejor la reacción entre los grupos ácidos carboxílicos y grupos epoxi a una temperatura por debajo de 100°C, se ha encontrado que es importante que al menos parte de los grupos ácidos carboxílicos estén presentes en la forma de la sal. La forma de sal puede ser obtenida ajustando el pH (de todos los componentes presentes en el procedimiento según el primer aspecto de la presente invención) hasta al menos 6 antes de la reticulación.

El ajuste del pH se puede hacer añadiendo cualquier base adecuada. Las bases preferidas incluyen hidróxidos metálicos, óxidos, carbonatos así como aminas, aminas sustituidas y alcanolaminas. Las bases especialmente preferidas son los hidróxidos de metales alcalinos, amoníaco, trietilamina y trietanolamina. Un hidróxido de metal alcalino especialmente preferido es hidróxido de potasio.

El tiempo para la reacción de reticulación depende en alguna medida de la temperatura y el pH. Sin embargo, un tiempo preferido es de 1 a 24 horas, más preferentemente de 1 a 8 horas.

Preferentemente, la reticulación se realiza mediante un procedimiento que comprende mezclar el sólido en forma de partículas, el dispersante, el agente reticulante y el medio líquido.

Los componentes pueden ser mezclados mediante cualquier método adecuado, por ejemplo, sacudidas, agitación, etcétera.

Preferentemente, la reticulación se realiza mediante un procedimiento que comprende mezclar la composición que comprende los siguientes componentes en las proporciones especificadas:

a) 30 a 99,7 partes, preferentemente 50 a 97 partes del medio líquido;

b) 0,1 a 50 partes, preferentemente 1 a 30 partes del sólido en forma de partículas;

c) 0,1 a 30 partes, preferentemente 1 a 30 partes del dispersante; y

d) 0,001 a 30 partes, preferentemente 0,01 a 10 partes del agente reticulante;

en las que las partes están en peso y la suma de las partes a) + b) + c) + d) = 100.

El sólido en forma de partículas, el medio líquido y el dispersante pueden ser mezclados en cualquier orden o simultáneamente. La mezcla puede ser sometida a un tratamiento mecánico para reducir el tamaño de partículas del sólido en forma de partículas hasta un tamaño deseado, por ejemplo, mediante trituración en molino de bolas, trituración de gránulos, trituración de grava o mediante técnicas más elaboradas como ultrasonidos, micro-fluidización (usando una máquina Microfluidics®) o usando cavitación hidrodinámica (usando, por ejemplo, el dispositivo CaviPro®) hasta que se forme una dispersión. El sólido en forma de partículas puede ser tratado independientemente para reducir su tamaño de partículas o mezclado con el medio líquido y/o el dispersante. El componente o componentes restantes pueden ser añadidos seguidamente para proporcionar una mezcla adecuada para la presente invención.

Si se desea, la mezcla puede ser filtrada o centrifugada para separar cualquier material en forma de partículas escasamente dispersado o sobredimensionado antes de la reticulación. En particular, el procedimiento comprende preferentemente filtrar una mezcla que comprende el dispersante, el sólido en forma de partículas y el medio líquido antes de la reticulación preferentemente a través de un filtro que tenga un tamaño de poros de menos de diez, más preferentemente menos de 5 y especialmente menos de 1 micrómetro.

Si el agente reticulante está presente durante el tratamiento mecánico del sólido en forma de partículas, esto puede dar lugar a una pre-reticulación no deseable de la dispersión antes de que se haya reducido completamente el tamaño de partículas del sólido. Cuando el sólido en forma de partículas es triturado en presencia del dispersante y el medio líquido, la temperatura preferentemente no es mayor que 40°C y especialmente no es mayor que 30°C.

El agente reticulante es añadido preferentemente a una mezcla que comprende el sólido en forma de partículas, el dispersante y el medio líquido después de cualquier tratamiento mecánico para reducir el tamaño del sólido en forma de partículas. La reticulación se puede producir mientras el agente reticulante está siendo añadido, pero es más preferido que al menos la mayor parte de la reticulación se produzca después de completar la adición del agente reticulante. Esto facilita una dispersión más uniforme del agente reticulante por toda la composición y da lugar a una reticulación más uniforme.

Para inhibir la reticulación mientras el agente reticulante está siendo añadido a una mezcla que comprende el sólido en forma de partículas, el dispersante y el medio líquido, el agente reticulante es añadido preferentemente a dicha mezcla a una temperatura por debajo de 40°C y especialmente por debajo de 30°C.

El procedimiento da lugar preferentemente a un sólido en forma de partículas encapsulado que tiene un tamaño medio de partículas Z como máximo un 50% mayor que el tamaño medio de partículas Z del sólido en forma de partículas antes de la adición del agente reticulante.

Preferentemente, los sólidos en forma de partículas encapsulados tienen un tamaño medio de partículas Z de menos de 500 nm, más preferentemente de 10 a 500 nm y especialmente de 10 a 300 nm. Convencionalmente, los sólidos en forma de partículas que tienen un tamaño medio Z de menos de 500 nm son difíciles de estabilizar eficazmente. Los sólidos en forma de partículas de este tamaño son particularmente útiles en pinturas y tintas, especialmente tintas para impresoras de chorro de tintas.

El tamaño medio de partículas Z puede ser medido por cualquier medio conocido, pero un método preferido es mediante dispositivos de espectroscopía de foto-correlación disponibles como Malvern® o Coulter®.

El procedimiento de la presente invención es capaz de ser realizado a temperaturas moderadas y con agentes reticulantes que tienen un buen perfil de toxicología. El procedimiento proporciona niveles reducidos de agregación y/o floculación con un crecimiento mínimo del tamaño de partículas en el sólido en forma de partículas. Por lo tanto, este procedimiento es particularmente útil en aplicaciones en las que es importante un tamaño de partículas pequeño. Por ejemplo, en la impresión por chorro de tinta las partículas grandes no son deseables porque pueden bloquear las boquillas diminutas usadas en los cabezales de impresión. Además de ello, la capacidad para usar temperaturas bajas hace posible la encapsulación y dispersión de sólidos en forma de partículas sensibles a la temperatura, por ejemplo, productos farmacéuticos y productos agroquímicos.

Cualesquiera cantidades pequeñas de material agregado y floculado que se puedan formar durante el procedimiento de encapsulación son medidas preferentemente mediante filtración y pesado del material floculado y agregado seco retenido en el filtro. Preferentemente se usa un filtro que tenga un tamaño de poro de uno micrómetro para esto. También es preferible filtrar previamente los componentes usados en el procedimiento según el primer aspecto de la presente invención antes de calentar y comenzar la reacción de reticulación. Nuevamente, este filtro tiene preferentemente un tamaño de poros de 1 micrómetro. De esta forma solo es medido el material agregado y floculado que resulta de la reacción de reticulación en lugar de medir también material originado, por ejemplo, a partir de una dispersión mecánica insuficiente del sólido en forma de partículas.

Es posible usar también microscopía óptica mediante una valoración cualitativa visual o mediante captura de imágenes digital y cuantitativa para medir el alcance de la agregación y/o floculación durante la reacción de encapsulación.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un sólido en forma de partículas encapsulado, dispersado en el medio líquido que puede ser obtenido o se obtiene mediante el procedimiento del primer aspecto de la presente invención.

ES 2 307 222 T3

El sólido en forma de partículas encapsulado resultante es en sí mismo un material en forma de partículas. Es decir, esta invención no se refiere a ninguna forma de reticulación que tenga lugar mediante secado o que gelifique los componentes en forma de un sólido o semi-sólido inmóvil.

5 Es preferido que sustancialmente la totalidad de las partículas del sólido en forma de partículas encapsulado comprendan una única partícula sólida encapsulada en un dispersante reticulado.

Si se desea, el procedimiento puede comprender adicionalmente la etapa de aislar el sólido en forma de partículas encapsulado del medio líquido. Esto se consigue preferentemente, por ejemplo, evaporando el medio líquido o, me-
10 nos preferentemente, mediante precipitación o floculación del sólido en forma de partículas encapsulado seguido de filtración.

Los métodos preferidos de evaporación incluyen liofilización, secado por aspersión y secado agitado. Los métodos preferidos de precipitación y floculación incluyen la adición de sales metálicas y centrifugación.

15 Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un sólido en forma de partículas encapsulado que se puede obtener o es obtenido mediante el procedimiento de aislar dicho sólido en forma de partículas encapsulado del sólido en forma de partículas encapsulado dispersado en el medio líquido según el segundo aspecto de la presente invención.

20 El sólido en forma de partículas encapsulado preparado mediante el procedimiento según el primer aspecto de la presente invención es útil para proporcionar composiciones que comprenden un vehículo líquido y un sólido en forma de partículas encapsulado. La expresión “vehículo líquido” se refiere al líquido o líquidos presentes en una formulación de uso final, por ejemplo, una tinta, pintura o similar.

25 Preferentemente, el sólido en forma de partículas encapsulado está dispersado en el vehículo líquido. Más preferentemente, dicha dispersión es sustancialmente uniforme.

30 Por tanto, según cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende un vehículo líquido y un sólido en forma de partículas encapsulado obtenido o que puede ser obtenido mediante el procedimiento según el primer aspecto de la presente invención.

35 Las composiciones pueden ser preparadas añadiendo uno o más líquidos al producto del procedimiento y/o concentrando el producto del procedimiento y/o aislando el producto del procedimiento y mezclando el sólido en forma de partículas encapsuladas aislado con un vehículo líquido. Preferentemente, la composición se prepara añadiendo uno o más componentes de vehículos líquidos deseados al sólido en forma de partículas encapsulado dispersado en el medio líquido que resulta del procedimiento según el primer aspecto de la presente invención. Este último procedimiento, que no aísla el sólido en forma de partículas encapsulado (en un estado “seco”) tiende a dar lugar a un tamaño de partículas más pequeño del sólido en forma de partículas encapsulado con el líquido.

40 Preferentemente, la composición anterior es una tinta en la que el sólido en forma de partículas es un colorante y, más preferentemente, un pigmento.

45 El vehículo líquido puede ser igual o diferente del medio líquido usado en el procedimiento para preparar el sólido en forma de partículas encapsulado. Es decir, en algunos casos el producto del procedimiento de la presente invención puede ser directamente útil en una aplicación de uso final como una tinta, sin necesidad de cambiar en modo alguno los componentes líquidos.

50 A menudo es deseable que el vehículo líquido comprenda proporciones elevadas de agua y que los líquidos adicionales necesarios para preparar la composición deseada (por ejemplo, una tinta) sean añadidos después de que se haya realizado el procedimiento según el primer aspecto de la presente invención.

55 En el caso de composiciones para impresoras de chorro de tinta, es preferible que el vehículo líquido comprenda tanto agua como un líquido orgánico que es preferentemente un líquido orgánico miscible con agua. Los líquidos orgánicos miscibles con agua preferidos son como se describieron con anterioridad. Las relaciones preferidas de agua a líquido orgánico miscible con agua son como se describieron con anterioridad.

Una composición preferida comprende:

60 a) de 0,1 a 50 partes, más preferentemente de 1 a 25 partes de un sólido en forma de partículas encapsulado que se puede obtener o es obtenido mediante un procedimiento según el primer aspecto de la presente invención.

b) de 50 a 99,9 partes, más preferentemente de 99 a 75 partes de un vehículo líquido que comprende agua y/o un líquido orgánico miscible con agua;

65 en la que todas las partes están en peso y los componentes de los apartados a) y b) ascienden a 100 partes.

ES 2 307 222 T3

Las composiciones de la presente invención son particularmente adecuadas para ser usadas en o como tintas para impresoras de chorro de tinta, especialmente cuando el sólido en forma de partículas es un pigmento.

5 En el caso de impresoras de chorro de tinta, la composición según el cuarto aspecto de la presente invención tiene preferentemente una viscosidad de menos de 30 mPa·s, más preferentemente menos de 20 mPa·s y especialmente menos de 10 mPa·s a una temperatura de 25°C.

10 En el caso de una impresora de chorro de tinta, es preferido que la composición según el cuarto aspecto de la presente invención tenga una tensión superficial de 20 a 65 dinas/cm, más preferentemente de 25 a 50 dinas/cm a una temperatura de 25°C.

15 Las composiciones para impresoras de chorro de tinta de la presente invención pueden comprender también componentes adicionales adecuados para ser usados en tintas para impresoras de chorro de tinta, por ejemplo, modificadores de la viscosidad, tamponantes del pH (por ejemplo, 1:9 de ácido cítrico/citrato de sodio), inhibidores de la corrosión, biocidas, colorantes y/o aditivos para reducir la descomposición y chamuscado de la tinta.

20 Según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para imprimir una imagen en un sustrato, que comprende aplicar una composición según el cuarto aspecto de la presente invención al sustrato, preferentemente por medio de una impresora de chorro de tinta.

25 Según un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un papel, una película de plástico o un material textil impreso con una composición según el cuarto aspecto de la presente invención, preferentemente por medio de una impresora de chorro de tinta. Los papeles preferidos son papeles normales o tratados que pueden tener un carácter ácido, alcalino o neutro. Ejemplos de papeles disponibles en el comercio incluyen Photo Paper Pro (PR101), Photo Paper Plus (PP101), Glossy Photo Paper (GP401), Semi Gloss Paper (SG101), Matte Photo Paper (MP101), (todos disponibles en la empresa Canon); Premium Glossy Photo Paper, Premium Semi gloss Photo Paper, ColorLife®, Photo Paper, Photo Quality Glossy Paper, Double-sided Matte Paper, Matte Paper Heavyweight, Photo Quality InkJet Paper, Bright White InkJet Paper, Premium Plain Paper, (todos disponibles en la empresa Seiko Epson Corp); HP All-In-One Printing Paper, HP Everyday InkJet Paper, HP Everyday Photo Paper Semi-glossy, HP Office Paper, HP Photo Paper, HP Premium High-Gloss Film, HP Premium Paper, HP Premium Photo Paper, HP Premium Plus Photo Paper, HP Printing Paper, HP Superior InkJet Paper, (todos disponibles en la empresa Hewlett Packard Inc.); Everyday Glossy Photo Paper, Premium Glossy Photo Paper, (both available from Lexmark Inc.); Matte Paper, Ultima Picture Paper, Premium Picture Paper, Picture Paper, Everyday Picture Paper (disponible en la empresa Kodak Inc.). La película de plástico puede ser opaca o transparente. Las películas de plástico transparentes que son adecuadas para ser usadas como guías deslizantes de proyectores sobre los cabezales incluyen, por ejemplo, películas de poliésteres (especialmente poli(tereftalato de etileno)), policarbonatos, poliimidas, poliestirenos, poliéter-sulfonas, y películas de diacetato de celulosa y triacetato de celulosa.

40 Según un séptimo aspecto de la presente invención se proporciona un cartucho para impresora de chorro de tinta que comprende una cámara y una composición según el cuarto aspecto de la presente invención, en el que dicha composición está presente en la cámara.

45 Los sólidos en forma de partículas encapsulados que se pueden obtener o se obtienen mediante el procedimiento de la presente invención pueden ser usados también en revestimientos superficiales y pinturas que comprendan un sólido en forma de partículas encapsulado, un vehículo líquido y un aglutinante. El sólido en forma de partículas es preferentemente una materia colorante, un diluyente o un material de carga. Como con las tintas, la pintura se puede preparar usando el sólido en forma de partículas encapsulado aislado, pero es más preferido usar el sólido en forma de partículas encapsulado dispersado en el medio líquido que resulta del procedimiento según el primer aspecto de la invención.

50 Por tanto, según un octavo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición que comprende una materia colgante en forma de partículas encapsulada, un diluyente o material de carga que se puede obtener o es obtenido mediante un procedimiento según el primer aspecto de la presente invención, un aglutinante y un vehículo líquido. El aglutinante es un material polímero capaz de unirse a la composición después de que el medio líquido se haya separado por evaporación y/o se haya absorbido en el sustrato.

55 Los aglutinantes adecuados incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los aglutinantes preferidos incluyen poli(met)acrilatos, compuestos poliestirénicos, poliésteres, poliuretanos, compuestos alquídicos, polisacáridos (por ejemplo, celulosa) y proteínas (por ejemplo, caseína). Preferentemente, el aglutinante está presente en la composición a más de 100%, preferentemente 200%, incluso más preferentemente 300% y lo más preferentemente más de 400% basado en el peso del sólido en forma de partículas encapsulado.

65 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes están en peso salvo que se establezca otra cosa.

Ejemplos*Preparación de dispersante (1)*

Se preparó una composición de alimentación de monómeros mezclando ácido metacrílico (172 partes), metacrilato de metilo (478 partes), metacrilato de 2-etilhexilo (350 partes) e isopropanol (375 partes). Se preparó una composición de alimentación iniciadora mezclando 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (22,05 partes) e isopropanol (187,5 partes).

Se calentó isopropanol (187,5 partes) a 80°C en un recipiente de reacción, se agitó continuamente y se purgó con una atmósfera de gas nitrógeno. Las composiciones de alimentación de monómeros y alimentación iniciadora se alimentaron lentamente al recipiente del reactor mientras se agitaba el contenido, manteniendo la temperatura a 80°C y manteniendo la atmósfera de nitrógeno. La alimentación de monómeros y la alimentación iniciadora se alimentaron ambas al reactor durante dos horas. El contenido del recipiente del reactor se mantuvo a 80°C durante 4 horas adicionales antes de enfriar a 25°C. El dispersante resultante se aisló seguidamente del contenido del recipiente del reactor mediante evaporación rotatoria bajo presión reducida. Este se denominó dispersante (1). El dispersante (1) era un copolímero acrílico que tenía un peso molecular medio numérico de 11.865, un índice de acidez de 112 mg de KOH/g, un peso molecular medio ponderal de 29.225 y una polidispersidad de 2,5 medida mediante GPC.

Preparación de dispersantes (2) a (4)

Etapa (i)

Se prepararon las composiciones de alimentación de monómeros (2) a (4) mezclando los componentes en cada fila de la Tabla 1:

TABLA 1

Composición de alimentación de monómeros	Metacrilato de metilo	Ácido metacrílico	Metacrilato de 2-etilhexilo	Isopropanol
2	478	172	350	375
3	478	172	350	375
4	478	172	350	375

Etapa (ii)

Se prepararon composiciones de alimentación iniciadoras (2) a (4) mezclando los componentes en cada fila de la Tabla 2:

TABLA 2

Composición de alimentación iniciadora	2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)	Isopropanol
2	93,71	187,5
3	37,48	187,5
4	22,05	187,5

Etapa (iii)

Polimerización para preparar los dispersantes (2) a (4)

Los dispersantes (2) a (4) se prepararon y aislaron exactamente de la misma forma que el dispersante (1), con la excepción de que se usaron las composiciones de alimentación de monómeros (2) a (4) preparadas en la etapa (i) y las composiciones de alimentación iniciadoras (2) a (4) preparadas en la etapa (ii) en lugar de las usadas en la preparación de dispersante (1).

ES 2 307 222 T3

Los pesos moleculares de los dispersantes (2) a (4) establecidos mediante GPC fueron como se recoge en la Tabla 3;

TABLA 3

Dispersante	Peso molecular medio ponderal	Peso molecular medio numérico	Índice de acidez (mg KOH/g)
2	10.452	5.422	112
3	19.803	11.111	112
4	28.992	15.422	112

Soluciones dispersantes (1) a (4)

Los dispersantes (1) a (4) (150 partes) se disolvieron cada uno en agua (470 partes) y se neutralizaron con una solución acuosa de hidróxido de potasio para proporcionar una solución acuosa que tenía un pH de aproximadamente 9. Esto dio lugar a las soluciones dispersantes (1) a (4) que contenían aproximadamente 24% en peso de dispersante.

Base de molturación (1)

Un sólido en forma de partículas (C.I. Pigment Blue 15:3, 60 partes, de la empresa Clariant) se mezcló con solución de dispersante (1) (340 partes). La mezcla se trituro en un triturador Blackley durante un período de 3 horas. Esto dio lugar a una base de molturación denominada base de molturación (1) que contenía un sólido en forma de partículas con un tamaño medio de partículas Z de 170 nm, un pH de 8,7 y un contenido de pigmento de 15% en peso.

Bases de molturación (2) a (8)

Un sólido en forma de partículas (C.I. Pigment Blue 15:3 o negro de carbono) se mezcló con una de las soluciones dispersantes (2) a (4) como se describen en la Tabla 4. Esta mezcla se llevo seguidamente hasta 400 partes con agua. La mezcla se trituro en un molino de gránulos vertical Blackley durante varias horas.

TABLA 4

Base de molturación	Dispersante	Color	pigmento	cantidad de pigmento (partes)	Cantidad de dispersante puro (partes)	Tiempo de trituración (horas)	Tamaño medio de partículas Z (nm)
2	2	Cian	C.I. Pigment Blue 15:3	40	34	4	101
3	3	Cian	C.I. Pigment Blue 15:3	40	22	4	104
4	4	Cian	Blue 15:3 Blue 15:3	40	28	4	118
5	4	Negro	M700	40	22	5	153
6	4	Negro	N160IQ	40	22	5	133
7	4	Negro	N160IQ	40	22	5	133
8	4	Negro	M700	40	22	5	153
C.I. Pigment Blue 15:3 es un pigmento basado en ftalocianina de cobre.							
M700 es Monarch® 700, un negro de carbono disponible en la empresa Cabot Corp.							
N160IQ es Nipex® 160Iq, un negro de carbono disponible en la empresa Degussa.							

ES 2 307 222 T3

La cantidad de dispersante indicada en la Tabla 4 es la del dispersante puro, no la solución de dispersante. Por tanto, por ejemplo, 1 parte de dispersante puro corresponde a 5 partes de solución de dispersante que contiene 20% en peso de dispersante.

- Después de triturar, se midió el tamaño medio de partículas Z final. Los resultados se recogen en la Tabla en la última columna de la Tabla 4.

Ejemplo 1

Dispersión (1) de sólido en forma de partículas encapsulado

Se añadió lentamente polietilenglicol-diglicidil-éter que tenía un peso molecular medio numérico de aproximadamente 526 (es decir, el reticulador) (0,229 partes suministrado por la empresa Aldrich que tenía el catálogo N° 47,569-6) a la base de molturación (1) (50 partes) a una temperatura de aproximadamente 25°C, seguidamente la mezcla se calentó y se agitó durante 6 horas a una temperatura de 40 a 50°C. El pH de la mezcla durante la reacción de reticulación fue de 9,5. La dispersión (1) de sólido en forma de partículas encapsulado resultante tenía un tamaño medio de partículas Z de 170 nm que no había aumentado en absoluto.

Ejemplos 2 a 8

Dispersiones (2) a (8) de sólido en forma de partículas encapsulado

Las dispersiones (2) a (8) de sólido en forma de partículas encapsulado se prepararon exactamente de la misma forma que la dispersión (1) de sólido en forma de partículas encapsulado, con la excepción de que en lugar de la base de molturación 1 se usó la base de molturación indicada en la Tabla 5, y las cantidades de polietilenglicol-diglicidil-éter usadas y el pH durante la reacción de reticulación fueron como se describe en la Tabla 5:

TABLA 5

Base de molturación	Dispersión de sólido en forma de partículas encapsulado	Cantidad de polietilenglicol-diglicidil-éter (partes)	Ph durante la reacción de reticulación	Tamaño medio de partículas Z después de la reticulación (nm)	% de aumento en el tamaño medio de partículas Z
2	2	2,515	9,6	133	32
3	3	1,627	9,2	116	12
4	4	1,726	9	128	8
5	5	1,627	9,3	154	1
6	6	1,627	8,8	142	7
7	7	1,899	8,8	143	8
8	8	1,356	9,3	157	3

El tamaño medio Z de partículas resultante del sólido en forma de partículas encapsulado y el % de aumento del tamaño medio Z de partículas a partir de la base de molturación para el sólido en forma de partículas encapsulado fueron como se describe en la Tabla 5. En todos los casos, la reacción de reticulación que forma el sólido en forma de partículas encapsulado dio lugar solamente a aumentos menores del tamaño medio de partículas Z del sólido en forma de partículas.

Ensayo de la estabilidad de las dispersiones de sólido en forma de partículas encapsulado y las bases de molturación

Las dispersiones (2) a (8) de sólido en forma de partículas encapsulado y las bases de molturación (2) a (8) fueron ensayadas en cuanto a su estabilidad mezclando cada dispersión o base de molturación (que contenían 3 partes de sólido en forma de partículas puro) con butyl cellosolve® (10 partes), butyl carbitol® (16 partes), pirrolidona (5 partes), tensioactivo (1 parte), y agua suficiente para proporcionar un total de 100 partes. Las mezclas así formadas eran tintas para impresoras de chorro de tinta que contenían cantidades bastante considerables de líquido orgánico miscible con agua (aproximadamente 31% en peso basado en la tinta total).

TABLA 6

Tinta de impresora de chorro de tinta derivada de	Aumento del tamaño medio de partículas Z (nm) después del almacenamiento	
	1 semana a 5°C	1 semana a 60°C
base de molturación 2	216*	216*
dispersión 2 de sólido en forma de partículas encapsulado	0	0
Base de molturación 3	298*	298*
dispersión 3 de sólido en forma de partículas encapsulado	0	0
base de molturación 4	180*	180*
dispersión 4 de sólido en forma de partículas encapsulado	0	2
base de molturación 5	41	462
dispersión 5 de sólido en forma de partículas encapsulado	4	4
base de molturación 6	287	200
dispersión 6 de sólido en forma de partículas encapsulado	0	1
base de molturación 7	287	200
dispersión 7 de sólido en forma de partículas encapsulado	4	0
base de molturación 8	41	462
dispersión 8 de sólido en forma de partículas encapsulado	4	1
* - significa que la viscosidad de la tinta aumentó enormemente durante el almacenamiento		

Como se puede observar a partir de la Tabla 6, las tintas de impresoras de chorro de tinta que contenían dispersiones (2) a (8) de sólido en forma de partículas encapsulado mostraron un aumento mucho menor del tamaño medio de partículas Z después de un almacenamiento que las tintas que contenían bases de molturación sin encapsular, y, por lo tanto, las tintas que contenían dispersiones de sólido en forma de partículas encapsulado tenían una mayor estabilidad.

Ejemplo 9

Estudio sobre el efecto del índice de acidez sobre la estabilidad

En este ejemplo se investigó el efecto del índice de acidez sobre la estabilidad de la tinta. El pigmento particular escogido en este ejemplo es uno que es mucho más difícil de estabilizar que los pigmentos usados en los ejemplos previos, con el fin de destacar cualquier diferencia que pueda tener el índice de acidez sobre la estabilidad.

ES 2 307 222 T3

Los dispersantes 9 y 10 que tienen valores de AV (índice de acidez) de 154 y 112, respectivamente, se prepararon como sigue:

Se preparó una composición de alimentación de monómeros mezclando ácido metacrílico MAA, metacrilato de metilo MMA, metacrilato de 2-etilhexilo 2EHMA e isopropanol. Se preparó una composición de alimentación iniciadora mezclando 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), AZBN e isopropanol (187,5 partes). Las partes en peso de monómero e iniciador están en la Tabla 7:

TABLA 7

Dispersante	NMA (partes)	MAA (partes)	2EHMA (partes)	AZBN (partes)	Mp	Mn	AV
Dispersante 9	478	172	350	22,05	30048	17119	154
Dispersante 10	413,5	236,5	350	22,05	30105	16005	112

Se calentó isopropanol (187,5 partes) a 80°C en un recipiente de reactor, se agitó continuamente y se purgó con una atmósfera de gas nitrógeno. La alimentación de monómeros y las composiciones alimentadoras iniciadoras se alimentaron lentamente al recipiente de reacción mientras se agitaba el contenido, manteniendo la temperatura a 80°C y manteniendo la atmósfera de nitrógeno. La alimentación de monómeros y la alimentación iniciadora fueron ambas alimentadas al reactor durante 2 horas. El contenido del recipiente del reactor se mantuvo a 80°C durante 4 horas adicionales antes de enfriar a 25°C. Seguidamente se aisló el dispersante del contenido del recipiente del reactor mediante evaporación rotatoria bajo presión reducida. El Mp (peso molecular medio ponderal) y el Mn (peso molecular medio numérico) y los índices de acidez para ambos dispersantes se proporcionan en la Tabla 7.

Solución de dispersante (9) (AV 154)

Se disolvió dispersante 9 (150 partes) en agua y se neutralizó con solución acuosa de hidróxido de potasio para proporcionar una solución acuosa de pH 10,1 que se denominó solución dispersante (9). El contenido de polímero era de 30,6%.

Solución dispersante (10) (AV 112)

Se disolvió dispersante 10 (150 partes) en agua y se neutralizó con solución acuosa de hidróxido de potasio para proporcionar una solución acuosa de pH 10,9 que se denominó solución dispersante (10). El contenido de polímero era de 21,2%.

Dispersión (9) de pigmento

Se mezcló pasta acuosa de Pigment Blue 15:4 (de la empresa Sun Chemicals, 260 partes) con solución (9) de dispersante (147 partes) y agua (192 partes). La mezcla se trituro en un triturador de gránulos Mini-Zeta durante un período de 3 horas. La dispersión tenía un tamaño de partículas (d90) de 100 nm. La dispersión tenía un contenido de pigmento de 15% en peso.

Dispersión (10) de pigmento

Se mezcló pasta acuosa de Pigment Blue 15:4 (de la empresa Sun Chemicals, 260 partes) con solución (10) de dispersante (212 partes) y agua (127 partes). La mezcla se trituro en un molino de gránulos Mini-Zeta durante un período de 3 horas. La dispersión tenía un tamaño de partículas (d90) de 115nm. La dispersión tenía un contenido de pigmento de 15% en peso.

Dispersiones (9) y (10) de sólido en forma de partículas encapsulado

Se añadieron lentamente polietilenglicol-diglicidil-éter (el reticulador 0,35 partes) a cada dispersión de pigmento (70 partes) a una temperatura de aproximadamente 25°C, seguidamente la mezcla se calentó y se agitó durante 6 horas

ES 2 307 222 T3

a una temperatura de 50°C. El tamaño de partículas, Ph y viscosidad de las dispersiones se muestran en la Tabla 8. Todas las dispersiones tenían una viscosidad baja y un tamaño de partículas pequeño, como se muestra en la Tabla 8:

TABLA 8

		Inicial			
	Índice de acidez	D90/nm	d[4,3]/nm	Viscosidad/cp	pH
Dispersión (9) de sólido en forma de partículas encapsulado	154	108	78	22,2	10,82
Dispersión (10) de sólido en forma de partículas encapsulado	112	126	86	27,7	10,64

Evaluación de la estabilidad en tintas de chorro de tinta

Se constituyeron dispersiones (9) y (10) de sólido en forma de partículas encapsulado en forma de tinta 9 y 10 que tenían las formulaciones descrita en la Tabla 9:

TABLA 9

Ingrediente	Tinta 9 (partes)	Tinta 10 (partes)
2-pirrolidinona	5	5
Butyl Cellusolve®	10	10
Butyl Carbitol®	16	16
Tensioactivo	1	1
Dispersión (9) de sólido en forma de partículas encapsulado	20	0
Dispersión (10) de sólido en forma de partículas encapsulado	0	20
Agua	48	48
Total	100	100

Las tintas 9 y 10 fueron evaluadas en cuanto a la estabilidad verificando el crecimiento del tamaño de partículas o la viscosidad a continuación de un almacenamiento durante 1 semana a 60°C. Cuanto más bajo es el cambio del tamaño de partículas o la viscosidad, mayor es la estabilidad de la tinta. Los resultados de esta evaluación se muestran en la Tabla 10:

Tabla 10

		Inicial				7 días a 60°C					
Índice de acidez inicial	Índice de acidez	Tamaño de partículas d90/nm	Tamaño de partículas d[4,3]/nm	Viscosidad (cP)	pH	Tamaño de partículas d90/nm	% Cambio en d90	Tamaño de partículas d[4,3] nm	% Cambio en d[4,3]	Viscosidad en (cP)	% Cambio viscosidad
Tinta 9	154	98	76	7,76	9,45	100	2,04	78	2,63	7,31	-5,8
Tinta 10	112	118	81	12,2	9,36	706	498	275	239,51	25,9	112,3
d90 y d[4,3] son diámetros medios de volumen de partículas											

La tabla anterior muestra que la tinta derivada del dispersante de Índice de Acidez 154 mgKOH/g tuvo mayor estabilidad que la tinta 10 derivada del dispersante de Índice de Acidez 112 mgKOH/g

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un sólido en forma de partículas encapsulado dispersado en un medio líquido, que comprende reticular un dispersante con un agente reticulante en presencia de un sólido en forma de partículas y el medio líquido, encapsulando así el sólido en forma de partículas en el dispersante reticulado, en el cual:
 - a) el dispersante se adsorbe en el sólido en forma de partículas antes de la reticulación y el dispersante tiene al menos un grupo ácido carboxílico; y
 - b) el agente reticulante tiene al menos dos grupos epoxi;en el que el agente reticulante tiene uno o más grupos dispersantes oligómeros y/o el dispersante tiene un índice de acidez de 130 a 320 mg de KOH/g.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos algunos de los grupos ácidos carboxílicos en el dispersante están en la forma de una sal.
3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dispersante tiene un índice de acidez de 135 a 250 mg de KOH/g.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo dispersante oligómero es o comprende poli(óxido de alquilenos).
5. Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el poli(óxido de alquilenos) contiene de 3 a 200 unidades repetidas de óxido de alquilenos.
6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el poli(óxido de alquilenos) contiene de 5 a 20 unidades repetidas de óxido de alquilenos.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que el poli(óxido de alquilenos) es o comprende poli(óxido de etileno).
8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de reticulación entre los grupos ácido carboxílico y epoxi se realiza a una temperatura de menos de 100°C y un pH de al menos 6.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente reticulante es soluble en el medio líquido.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente reticulante tiene dos grupos epoxi.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de reticulación se realiza a una temperatura de 30°C a 70°C.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de reticulación se realiza a un pH de 7 a 12.
13. Un procedimiento para preparar un sólido en forma de partículas encapsulado dispersado en un medio líquido según la reivindicación 1, en el cual:
 - a) el dispersante tiene al menos un grupo ácido carboxílico;
 - b) el agente reticulante tiene al menos dos grupos epoxi y uno o más grupos etilenglicol; y
 - c) la reacción de reticulación entre el ácido carboxílico y los grupos epoxi se realiza a una temperatura de menos de 100°C y un pH de al menos 6.
14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reticulación se realiza mediante un procedimiento que comprende mezclar una composición que comprende los siguientes componentes:
 - a) 30 a 99,7 partes del medio líquido;
 - b) 0,1 a 50 partes del sólido en forma de partículas;
 - c) 0,1 a 30 partes del dispersante; y
 - d) 0,001 a 30 partes del agente reticulante;en las que las partes están en peso y la suma de las partes a) + b) + c) + d) = 100.

ES 2 307 222 T3

15. Un sólido en forma de partículas encapsulado, dispersado en el medio líquido que se puede obtener o es obtenido mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

5 16. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende la etapa adicional de aislar el sólido en forma de partículas encapsulado resultante a partir del medio líquido.

17. Un sólido en forma de partículas encapsulado, obtenido o que se puede obtener mediante un procedimiento según la reivindicación 16.

10 18. Una composición que comprende un vehículo líquido y un sólido en forma de partículas encapsulado obtenido o que se puede obtener mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y 16.

15 19. Una composición según la reivindicación 18, que tiene una viscosidad de menos de 30 mPa·s a una temperatura de 25°C.

20. Una composición según la reivindicación 18 ó 19, en la que el vehículo líquido comprende agua y un líquido orgánico miscible con agua en una relación en peso de 99:1 a 5:95.

20 21. Un procedimiento para imprimir una imagen en un sustrato, que comprende aplicar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 18, 19 ó 20 al sustrato.

22. Un procedimiento según la reivindicación 21, en el que la impresión se realiza por medio de una impresora de chorro de tinta.

25 23. Un papel, una película de plástico o un material textil, impreso con una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 18, 19 ó 20.

30 24. Un cartucho para impresora de chorro de tinta, que comprende una cámara y una composición en el que la composición está presente en la cámara y la composición es como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 18, 19 ó 20.

25. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en la que el sólido en forma de partículas es una materia colorante.