

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 262**

51 Int. Cl.:

**B41M 5/50** (2006.01)

**D21H 19/82** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2011 E 11728286 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2588324**

54 Título: **Papel para impresión por inyección de tinta**

30 Prioridad:

**09.07.2010 US 399273 P**  
**02.07.2010 EP 10168352**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.05.2015**

73 Titular/es:

**OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)**  
**Baslerstrasse 42**  
**4665 Oftringen , CH**

72 Inventor/es:

**GANE, PATRICK A.C.;**  
**KUKKAMO, VESA y**  
**RIDGWAY, CATHERINE JEAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 535 262 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

Papel para impresión por inyección de tinta

La presente invención se refiere al campo de la impresión sin contacto, y más en particular a un medio de impresión para impresión por inyección de tinta y aun método de producción de dicho medio de impresión.

5 La impresión digital es el segmento con un crecimiento más rápido en el campo de la comunicación con artes gráficas. Es un enfoque de valor añadido en comparación con los métodos de impresión tradicionales al ofrecer impresión bajo demanda a bajo coste y con un bajo impacto medioambiental. Además, se pueden realizar trabajos de impresión personalizados como material promocional para el marketing y edición directos. Como consecuencia de la nueva tecnología las velocidades de impresión y la calidad de impresión se han incrementado hasta niveles a los que realmente se puede competir con la impresión offset tradicional.

10 Las calidades de papel normalmente satinados para la edición e impresión comercial se imprimen en impresoras offset. Dichos papeles por lo general contienen un revestimiento que comprende un pigmento tal como carbonato de calcio junto con un agente aglutinante tal como látex de estireno-butadieno. Hasta ahora ha sido técnicamente imposible utilizar papeles de offset satinados en impresoras de inyección de tinta, debido principalmente a la baja capacidad de absorción del revestimiento del papel y de la carga de la superficie aniónica. Se sabe que estos inconvenientes dan lugar a un elevado corrimiento de colores y el moteado al imprimir con la tecnología de inyección de tinta.

15 Por otra parte, hasta ahora también ha sido imposible producir papeles para inyección de tinta brillantes y revestidos con las grandes máquinas de revestimiento de papeles convencionales que están diseñadas para producir papeles offset. Esto se debe principalmente al hecho de que los papeles revestidos de calidad para inyección de tinta poseen pre-y sobre-cubiertas absorbentes, tales como precubiertas que constan de sílice precipitada altamente porosa y sobre-cubiertas basadas en polímeros superabsorbentes, cualquiera de ellas o ambas que tienen una mala reología, bajo contenido de sólidos y, en el caso del uso final con tintas a base de colorantes, un carácter catiónico. Además, los actuales papeles para inyección de tinta son demasiado complejos para las futuras necesidades en impresión, puesto que la capacidad de absorción es superior a la necesaria para la nueva tecnología de impresión. Los productos actuales también son muy caros de producir puesto que todos ellos utilizan materiales especiales como el pigmento de sílice anteriormente mencionado, y cantidades elevadas de aglutinantes y aditivos especiales. Además, diversas limitaciones reológicas asociadas a la sílice reducen la cantidad de sólidos del recubrimiento e incrementan la viscosidad de Brookfield.

20 En los documentos EP 1996408 y EP 1963445 se describe un soporte de impresión por inyección de tinta que comprende una capa base porosa con carbonato de calcio precipitado.

25 El documento WO 2009/095697 describe una hoja de papel recubierta para la impresión por inyección de tinta que comprende un pigmento, un agente aglutinante, aglutinante que comprende una fracción importante del polímero que porta grupos -O-, -CO-, -OCO-y/o -COO-en sus cadenas laterales, y un sal soluble en agua del Grupo II, Grupo III o de un metal de transición.

30 Para completar, el Solicitante desea mencionar las siguientes solicitudes a su nombre, que en general se refieren a pigmentos adecuados para su uso en papel, y en particular en formulaciones de revestimiento de papel: Los documentos WO 99/52984, WO 00/39222, WO 01/04218, WO 2004/083316, WO 2006/109168, WO 2006/109171, WO 2010/029403, EP 2 302 131, EP 2 371 766.

35 El documento EP 1 806 236 se refiere a un proceso para producir un material de impresión por inyección de tinta, que comprende secuencialmente la formación de una capa que recibe la tinta y una capa satinada sobre un soporte permeable al aire o impermeable al aire o una capa que absorbe el disolvente superpuesta sobre el soporte. En el documento EP 1 108 559 se describe un medio de impresión para la impresión del dorso que incluye un sustrato transparente, una capa de absorción de tinta formada sobre el sustrato transparente y una capa porosa permeable a la tinta formada sobre la capa que absorbe la tinta y producida dispersando una carga en una resina aglutinante. El documento de Estados Unidos 2009/0123676 desvela la producción de un medio de impresión por inyección de tinta recubriendo una capa inferior que comprende un pigmento absorbente de agua, un látex y ácido bórico o su sal y una capa superior que comprende un pigmento submicrométrico y un alcohol polivinílico, y una carcasa conductora. En el documento de Estados Unidos 4.642.247 se describe un medio de impresión que comprende una capa superior, que está formada de resina sustancialmente resistente al agua y es suficientemente fina para proporcionar una permeabilidad inmediata al agua y el aire, y una sub-capas, que es más hidrófila que la capa superior. El documento EP 0 743 193 desvela un medio de impresión que comprende una capa superficial que tiene permeabilidad a líquidos y una capa que retiene la tinta, en la que un volumen de poro de los poros correspondientes a un pico no mayor de 100 nm en una curva de distribución del diámetro de poro del medio de impresión es como máximo de 0,015 cc/g, un volumen de poro de los poros correspondientes a al menos uno de los

picos de más de 100 nm es al menos 0,015 cc/g, y el pH de la capa superficial es al menos 8.

Aún existe la necesidad en la técnica de un medio de impresión de alta calidad que se pueden utilizar con unos buenos resultados en impresoras de inyección de tinta y que se puede fabricar en una máquina de revestimiento de papel convencional.

- 5 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un medio de impresión que sea adecuado para la impresión por inyección de tinta y que satisfaga las necesidades más básicas y se pueda fabricar a menores costes cuando se compara con las formulaciones de recubrimiento para inyección de tinta de hoy en día.

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un medio de impresión que se pueda fabricar en una máquina de revestimiento de papel convencional que produce papel offset de calidad. Otro objeto más de la presente invención es proporcionar un medio de impresión que tenga una operabilidad excelente en grandes máquinas de revestimiento de papel. También sería deseable proporcionar un medio de impresión que se pueda fabricar en una gran máquina de revestimiento de papel convencional de alta velocidad.

15 También sería deseable proporcionar un medio de impresión que sea adecuado para usos en impresión de alta definición y que se pueda aplicar a impresión por inyección de tinta a alta velocidad. También sería deseable proporcionar un medio de impresión que siga siendo adecuado para fotocopias, lo que permite múltiples usos del papel.

20 Los objetos anteriores y otros objetos se resuelven mediante el suministro de un medio de impresión que comprende una capa base que tiene una primera cara y un dorso, una capa absorbente que está en contacto con la primera cara de la capa base, en donde la capa absorbente tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$  y/o un volumen de captación entre el 30 y el 95 % en volumen con respecto al volumen total de la capa absorbente, y una sobrecubierta que está en contacto con la capa absorbente, en donde la sobrecubierta tiene una permeabilidad superior a  $5,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ , en donde la sobrecubierta comprende carbonato de calcio.

25 La capa base puede servir como soporte para la capa absorbente y la sobrecubierta. La función de la capa absorbente es absorber el disolvente tintado que se aplica al medio de impresión en el transcurso del proceso de impresión, mientras que el propósito de la sobrecubierta es crear una capa funcional que actúa como filtro para la tinta, capturando las partículas de tinta pigmentadas pero que permite que el disolvente pueda atravesarla para que sea absorbido por la capa absorbente, o para proporcionar una superficie adsorbente para fijar las tintas a base de colorantes.

30 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la fabricación de un medio de impresión que comprende las siguientes etapas:

- 35 a) el suministro de una capa base que tiene una primera cara y un dorso;  
 b) la aplicación de una formulación de revestimiento líquida para formar una capa absorbente sobre la primera cara de la capa base;  
 c) la aplicación de una formulación de revestimiento líquida sobre la capa absorbente para formar una sobrecubierta;  
 y  
 d) el secado de la capa absorbente y la sobrecubierta, en el que la capa absorbente y la sobrecubierta se secan simultáneamente o en el que la capa absorbente se seca después de la etapa b) y antes de la aplicación de la sobrecubierta de acuerdo con la etapa c),

40 en el que la sobrecubierta tiene una permeabilidad superior a  $5,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  y comprende carbonato de calcio, y en el que la capa absorbente tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$  y/o un volumen de captación entre el 30 y el 95 % en volumen con respecto al volumen total de la capa absorbente.

Las realizaciones ventajosas de la presente invención se definen en las reivindicaciones dependientes correspondientes.

45 De acuerdo con una realización, la capa base es un papel sin madera o un papel que contiene madera, preferentemente que tiene un peso base entre 30 y 300 g/m<sup>2</sup>.

De acuerdo con otra realización la capa absorbente tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$  y/o un volumen de captación entre el 30 y el 95 % en volumen con respecto al volumen total de la capa absorbente.

50 De acuerdo con una realización, la capa absorbente comprende un pigmento que, cuando está en forma de lecho compactado, tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$  y/o un volumen de captación entre el 30 y el 95 % en volumen con respecto al volumen total del pigmento. De acuerdo con otra realización, el pigmento tiene un área superficial específica superior a 25 m<sup>2</sup>/g, preferentemente entre 25 y 100 m<sup>2</sup>/g o entre 30 y 50 m<sup>2</sup>/g. De

- 5 acuerdo con otra realización más, el pigmento tiene un área superficial específica superior a 25 m<sup>2</sup>/g, un valor para  $d_{50}$  entre 0,3 y 3  $\mu\text{m}$  y una porosidad, cuando está en forma de lecho compactado, superior o igual al 35 %. De acuerdo con otra realización más, el pigmento es un carbonato de calcio, un pigmento plástico tal como un pigmento plástico a base de poliestireno, dióxido de titanio, dolomita, arcilla calcinada, o sus mezclas, o en el que el pigmento es una mezcla de carbonato de calcio, dióxido de titanio, dolomita, arcilla calcinada, o sus mezclas con uno o más de talco, arcilla no calcinada o bentonita, dicho pigmento que preferentemente es un carbonato de calcio, más preferentemente un carbonato de calcio modificado y/o un carbonato de calcio precipitado. De acuerdo con otra realización más, el carbonato de calcio está en forma acicular, prismática, esférica, romboédrica o cualquiera de sus combinaciones.
- 10 De acuerdo con una realización, la capa absorbente además contiene un agente aglutinante, preferentemente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basado en el peso total del pigmento. De acuerdo con otra realización, el agente aglutinante se selecciona entre almidón, alcohol polivinílico, látex de estireno-butadieno, látex de estireno-acrilato, o látex de acetato de polivinilo o una de sus mezclas. De acuerdo con otra realización más, la capa absorbente tiene un peso de recubrimiento en un intervalo entre 3 y 50 g/m<sup>2</sup>, preferentemente entre 3 y 40 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferentemente entre 6 y 20 g/m<sup>2</sup>.
- 15 De acuerdo con una realización, la sobrecubierta comprende un pigmento que tiene un valor  $d_{50}$  en un intervalo entre 0,01 y 1,0  $\mu\text{m}$ . De acuerdo con otra realización, la sobrecubierta además contiene un agente aglutinante, preferentemente en una cantidad del 0,5 al 50 % en peso basado en el peso total del pigmento. De acuerdo con otra realización más, el agente aglutinante se selecciona entre almidón, alcohol polivinílico, látex de estireno-butadieno, látex de estireno-acrilato, o látex de acetato de polivinilo o una de sus mezclas. De acuerdo con otra realización más, la sobrecubierta además comprende un modificador reológico en una cantidad inferior al 1 % en peso basado en el peso total del pigmento. De acuerdo con otra realización más, la sobrecubierta tiene un peso de recubrimiento en un intervalo entre 1 y 50 g/m<sup>2</sup>, preferentemente entre 3 y 40 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferentemente entre 6 y 20 g/m<sup>2</sup>.
- 20 De acuerdo con una realización, el medio de impresión además comprende una segunda capa absorbente que está en contacto con el dorso de la capa base, y una segunda sobrecubierta que está en contacto con la segunda capa absorbente.
- 25 De acuerdo con una realización, las etapas b) a d) del método de invención también se llevan a cabo sobre el dorso de la capa base para fabricar un medio de impresión que se encuentra recubierto sobre la primera cara y sobre el dorso. De acuerdo con otra realización, la formulación de revestimiento líquida utilizada para formar una capa absorbente y/o una sobrecubierta tiene un contenido de sólidos del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 30 al 60 % en peso, y más preferentemente del 45 al 55 % en peso, basado en el peso total de la formulación. De acuerdo con otra realización más, la formulación de revestimiento líquida utilizada para formar una capa absorbente además contiene un dispersante, preferentemente poliacrilato, en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, y preferentemente en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso, basado en el peso total del pigmento.
- 30 De acuerdo con una realización, las formulaciones de revestimiento se preparan utilizando una suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso que tiene un contenido de sólidos entre el 10 % en peso y el 82 % en peso, preferentemente entre el 50 % en peso y el 81 % en peso, y más preferentemente entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso. De acuerdo con otra realización, las formulaciones de revestimiento tienen una viscosidad en el intervalo de 20 a 3000 mPa·s, preferentemente de 250 a 3000 mPa·s, y más preferentemente de 1000 a 2500 mPa·s. De acuerdo con otra realización más, las formulaciones de revestimiento se aplican mediante revestimiento a alta velocidad, dosificación en una prensa de apresto, revestimiento de cortina, revestimiento por pulverización, o revestimiento electrostático, y preferentemente mediante revestimiento a alta velocidad.
- 35
- 40

#### Breve descripción de las figuras

- 45 La Figura 1 muestra el satinado del papel medido para hojas de papel que tienen diferentes formulaciones de revestimiento calandradas a 300 kN/m.
- La Figura 2 muestra la densidad óptica tras la impresión por inyección de tinta negra medida para hojas de papel que tienen diferentes formulaciones de revestimiento.
- La Figura 3 muestra la densidad óptica tras la impresión por inyección de tinta de color medida para hojas de papel que tienen diferentes formulaciones de revestimiento.
- 50 La Figura 4 muestra el moteado tras la impresión por inyección de tinta negra medido para hojas de papel que tienen diferentes formulaciones de revestimiento.
- La Figura 5 muestra el moteado tras la impresión por inyección de tinta de color medido para hojas de papel que

tienen diferentes formulaciones de revestimiento.

La Figura 6 muestra el corrimiento de colores (c2c) tras la impresión por inyección de tinta de color medido para hojas de papel que tienen diferentes formulaciones de revestimiento.

5 La Figura 7 muestra el corrimiento de colores (c2c) tras la impresión por inyección de tinta de color frente al satinado del papel medido para hojas de papel que tienen diferentes formulaciones de revestimiento.

Para los fines de la presente invención, el término "tasa de absorción" es una medida de la cantidad de líquido que se puede absorber por un revestimiento o un pigmento en un cierto período de tiempo. Como se utiliza en este documento, la tasa de absorción se expresa en forma de relación lineal entre  $V(t)/A$  y la  $\sqrt{t}$ , cuyo gradiente es

$$\frac{d(V(t)/A)}{d\sqrt{t}} = \frac{d((m(t)/\rho)/A)}{d\sqrt{t}}$$

10 en la que  $m(t)$  es la captación de masa en el momento  $t$ , como se define por un volumen  $V(t)$  del líquido de densidad  $\rho$ . Los datos están normalizados al área transversal de la muestra,  $A$ , de tal forma que los datos se convierten en  $V(t)/A$ , el volumen absorbido por unidad de área transversal de la muestra. El gradiente se puede obtener directamente a partir de los datos representados mediante un análisis de regresión lineal, y proporciona una tasa de absorción de la captación del líquido. La tasa de absorción se especifica en  $\text{ms}^{-0.5}$ . Un aparato que se puede utilizar para determinar la tasa de absorción se describe en Schoelkopf et al. "Measurement and network modelling of liquid permeation into compacted mineral blocks" (Journal of Colloid and Interface Science 2000, 227(1), 119-131).

15

La "permeabilidad al aire" en el sentido de la presente invención es una característica de la estructura interna de un papel y puede indicar cómo penetrará la tinta en la hoja bajo presión o humectación independiente. Como se utiliza en el presente documento, la permeabilidad al aire se especifica en  $\text{ml}/\text{min}$ .

20 El término "peso base" como se utiliza en la presente invención se define como el peso de 500 hojas en su tamaño básico y se especifica en  $\text{g}/\text{m}^2$ .

El término "brillo" como se utiliza en el contexto de la presente invención es una medida del porcentaje de luz difusa reflejada de la superficie de un papel. Una hoja más brillante refleja más luz. Como se utiliza en este documento, el brillo del papel se puede medir a una longitud de onda media de 457 nm y se especifica en porcentaje.

25 Para los fines de la presente invención, el término "revestimiento" se refiere a una o más capas, coberturas, películas, pieles, etc., formadas, creadas, preparadas, etc., a partir de una formulación de revestimiento que permanece predominantemente sobre la superficie del medio de impresión.

El término "corrimiento de colores" como se utiliza en el contexto de la presente invención describe la mezcla de dos colores no similares en dos áreas o puntos de impresión adyacentes, dependiendo del tono deseado, antes de que se sequen y se absorban en el sustrato. El corrimiento de colores reduce la calidad de la impresión.

30

Para los fines de la presente invención, el término "satinado" se refiere a la capacidad del papel para reflejar una fracción de la luz incidente en el ángulo especular. El satinado puede estar basado en una medida de la cantidad de luz reflejada especularmente de la superficie de una muestra de papel a un ángulo fijo, por ejemplo, a  $75^\circ$ , tal como en el caso del satinado a  $75^\circ$  y se especifica en porcentaje.

35 "Carbonato de calcio molido" (CCM) en el sentido de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales que incluyen mármol, tiza o piedra caliza, y procesado mediante un tratamiento tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento en mojado y/o en seco, por ejemplo, mediante un ciclón.

40 Para los fines de la presente invención, el término "impresión por inyección de tinta" se refiere a una tecnología, método, dispositivo, etc. de impresión digital que puede formar imágenes sobre papel mediante pulverización, inyección, etc. de gotas minúsculas de tintas líquidas sobre el papel a través de las boquillas de la impresora. El tamaño (por ejemplo, tamaño más pequeño), situación precisa, etc. de las gotas de tinta se puede utilizar para proporcionar impresiones por inyección de tinta de mayor calidad. La impresión por inyección de tinta puede incluir la impresión por inyección de tinta continua, la impresión por inyección de gotas de tinta bajo demanda, etc.

45 Para los fines de la presente invención, el término "moteado" se refiere a la falta de uniformidad en la imagen impresa que puede ser consecuencia de irregularidades durante la aplicación de la tinta, falta de uniformidad en la absorción de la tinta, etc., por toda la superficie del papel.

El término "densidad óptica de impresión" como se utiliza en el contexto de la presente invención es una medida del grado en el cual un área impresa transmite la luz filtrada seleccionada, medida en modo de retro-dispersión. La densidad óptica es una dimensión para el espesor de la capa de color por encima del sustrato. Los valores de densidad óptica se calculan en función de la medición espectral, por tanto con un densitómetro se pueden producir ligeras diferencias en las mediciones. El cálculo se realiza de acuerdo con la norma DIN 16536-2. La densidad óptica de impresión se mide utilizando un Gretag-Macbeth Spektrolino.

La "opacidad" en el sentido de la presente invención es una medida del porcentaje de luz que pasa a través de una hoja de papel. Cuanto más opaco es el papel, menos se verá la impresión de la hoja que se encuentra debajo. Como se utiliza en este documento, la opacidad se especifica en porcentaje.

Para los fines de la presente invención, el término "lisura del papel" se refiere al grado de desviación de la superficie de un medio de impresión (recubierto) con respecto a una superficie plana o sustancialmente plana. Como se utiliza en el presente documento, la lisura de una superficie de papel se mide, por ejemplo, en términos de "lisura de impresión de Parker" y se especifica en  $\mu\text{m}$ .

A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de un pigmento se describe por su distribución de tamaños de partícula. El valor  $d_x$  representa el diámetro relativo al cual el x% en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a  $d_x$ . Esto significa que el valor  $d_{20}$  es el tamaño de partícula al cual el 20 % en peso de todas las partículas son más pequeñas, y el valor  $d_{75}$  es el tamaño de partícula al cual el 75 % en peso de todas las partículas son más pequeñas. Por tanto, el valor  $d_{50}$  es el tamaño de partícula mediano en peso, es decir, el 50 % en peso de todos los granos son más grandes o más pequeños que este tamaño de partícula. Para los fines de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como tamaño de partícula mediano en peso,  $d_{50}$ , a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor del tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$  para partículas que tienen un  $d_{50}$  superior a  $0,5 \mu\text{m}$ , se puede utilizar un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa Micromeritics, USA.

Para los fines de la presente invención, el término "permeabilidad" se refiere a la facilidad con la que un líquido puede fluir a través de un comprimido de la sobrecubierta. Como se utiliza en el presente documento, la permeabilidad se expresa en términos de la constante de permeabilidad de Darcy, k, en forma de

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{-kA\Delta P}{\eta l}$$

donde  $dV(t)/dt$  se define como el flujo o caudal volumétrico por unidad de área transversal, A,  $\Delta P$  es la diferencia de presión aplicada a través de la muestra,  $\eta$  es la viscosidad del líquido y l es la longitud de la muestra. Los datos se presentan en términos de k en  $\text{m}^2$ . Una descripción detallada de un método de medición de la permeabilidad se puede encontrar en Ridgway et al. "A new method for measuring the liquid permeability of coated and uncoated papers and boards" (Nordic Pulp and Paper Research Journal 2003, 18(4), 377-381).

Un "pigmento" en el sentido de la presente invención puede ser un pigmento mineral o un pigmento sintético. Para los fines de la presente invención, un "pigmento mineral" es una sustancia sólida que tiene una composición química definida y una estructura cristalina característica, mientras que un "pigmento sintético" es, por ejemplo, un pigmento plástico basado en un polímero. Para los fines de la presente invención, la tasa de absorción, la porosidad y el volumen de absorción del pigmento se determinan cuando el pigmento está en forma de lecho compactado, es decir, en forma de una formulación en comprimido. Una descripción detallada para la preparación de un lecho compactado o una formulación en comprimidos a partir de suspensiones o pulpas de pigmentos se puede encontrar en Ridgway et al. "Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity" (Colloids and Surfaces A: Physicochem. y Eng. Asp. 2004, 236(1-3), 91-102).

El "carbonato de calcio precipitado" (CCP) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, por lo general obtenido mediante la precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y caliza en un entorno acuoso o mediante precipitación de una fuente de calcio y carbonato en agua o mediante precipitación de iones de calcio y de carbonato, por ejemplo,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en disolución.

La "porosidad" de las formulaciones de revestimiento recubiertas y secas en el sentido de la presente invención describe el volumen de poro relativo de los revestimientos de papel y se especifica en porcentaje. La porosidad se puede medir utilizando un porosímetro de mercurio Micromeritics Autopore IV 9500 que tiene una presión máxima aplicada de mercurio de 414 MPa (60.000 psia). El tiempo de equilibrado utilizado a cada presión es de 60 segundos. Este instrumento mide diámetros de poro en el intervalo de  $0,004 \mu\text{m}$ - $360 \mu\text{m}$ .

La porosimetría de mercurio se basa en el principio físico de que un líquido no humectante y no reactivo no penetrará en los poros hasta que se aplique una presión suficiente para forzar su entrada. La relación entre la presión aplicada y el tamaño de poro a la que se introducirá el mercurio viene dada por la ecuación de Young-Laplace:

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P}$$

5

donde P es la presión aplicada, D es el diámetro de un capilar equivalente,  $\gamma$  es la tensión superficial del mercurio ( $0,48 \text{ Nm}^{-1}$ ),  $\theta$  es el ángulo de contacto entre el mercurio y la pared de los poros, que por lo general se toma a  $140^\circ$ . La presión requerida es inversamente proporcional al tamaño de los poros, requiriéndose solo una ligera presión para introducir el mercurio en grandes microporos, mientras que se requieren presiones mucho mayores para forzar el mercurio dentro de nanoporos. Una descripción detallada del método de medición de la porosidad con mercurio se puede encontrar en Webb y Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, publicado por Micromeritics Instrument Corporation, 1997, ISBN 0-9656783-0-X.

10

Para los fines de la presente invención, un "modificador reológico" es un aditivo que mejora la operabilidad de una formulación de revestimiento.

15

Un "área superficial específica (ASE)" de un pigmento mineral en el sentido de la presente invención se define como el área superficial del pigmento mineral dividida por la masa del pigmento mineral. Como se utiliza en este documento, el área superficial específica se mide mediante adsorción utilizando la isoterma BET (ISO 9277:1995) y se especifica en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20

Para los fines de la presente invención, el "espesor" de una capa se refiere al espesor de la capa después de que la formulación de revestimiento aplicada se haya secado.

Para los fines de la presente invención, el término "viscosidad" con referencia a las formulaciones de revestimiento, se refiere a la viscosidad de Brookfield. La viscosidad de Brookfield se puede medir mediante un viscosímetro Brookfield a  $23^\circ\text{C}$  a 100 rpm y se especifica en  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ .

25

El término "volumen de captación" en el sentido de la presente invención se refiere al volumen de un líquido que puede ser absorbido por un gramo de un sólido poroso o capa de revestimiento. Como se utiliza en este documento, el volumen de captación se define como el cociente del volumen de poro accesible, tal y como se mide utilizando porosimetría con mercurio, y la masa de la muestra y se especifica en  $\text{cm}^3/\text{g}$ . El volumen de captación también se puede expresar como valor porcentual utilizando la ecuación siguiente:

$$\text{volumen de captación [\%]} = \frac{\text{volumen de poro}}{\text{volumen máximo}} \times 100 \% = \frac{\text{volumen de poro}}{\text{volumen de poro} + \frac{\text{masa del esqueleto}}{\text{densidad del esqueleto}}} \times 100 \%$$

30

en la que el volumen de poro se calcula a partir del volumen de captación absoluto, la masa del esqueleto equivale al peso de la cubierta y la densidad del esqueleto depende del pigmento utilizado y es de  $2,7 \text{ g/cm}^3$  para el carbonato.

35

El medio de impresión de la invención comprende una capa base que tiene una primera cara y un dorso, una capa absorbente que está en contacto con la primera cara de la capa base, y una sobrecubierta que está en contacto con la capa absorbente, en el que la sobrecubierta tiene una permeabilidad superior a  $5,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ . Opcionalmente, el medio de impresión además puede comprender una segunda capa absorbente que está en contacto con el dorso de la capa base, y una segunda sobrecubierta que está en contacto con segunda capa absorbente. A continuación se describen con más detalle los componentes o partes del medio de impresión.

#### Capa base

40

El medio de impresión de la presente invención comprende una capa base, que puede servir como soporte para la capa absorbente y la sobrecubierta y que puede ser opaca, translúcida, transparente. La capa base puede ser, por ejemplo, un sustrato de papel, un sustrato plástico, una hoja metálica, tela o un material de vidrio.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la capa base es sustrato de papel. El sustrato de papel puede ser un papel sin madera o un papel que contiene madera. Una pulpa adecuada que constituye el sustrato de

5 papel puede ser, por ejemplo, una pulpa natural, una pulpa reciclada, una pulpa sintética, o similares y sus mezclas. En el sustrato de papel se puede incorporar, si es necesario, diversos aditivos tales como un agente de apresto, un potenciador de la resistencia del papel, un agente de relleno, un agente antiestático, un agente blanqueante fluorescente, y un colorante, que por lo general se utilizan en la fabricación de papel. Además, el sustrato de papel puede estar prerrecubierto con un agente de apresto superficial, un potenciador de la resistencia de la superficie del papel, un agente blanqueante fluorescente, un agente antiestático, un colorante, un fijador, y similares. Si es necesario, el sustrato de papel se puede someter a un tratamiento de alisamiento superficial de la forma habitual, utilizando un aparato de calandrado durante o después de la fabricación del papel.

10 El sustrato de papel puede tener un peso base entre 5 y 600 g/m<sup>2</sup>, entre 10 y 500 g/m<sup>2</sup>, entre 20 y 400 g/m<sup>2</sup>, o entre 30 y 300 g/m<sup>2</sup>.

De acuerdo con otra realización, la capa base es un sustrato plástico. Los materiales plásticos adecuados comprenden resinas de poliéster, por ejemplo, poli(etilen tereftalato), poli(etilen naftalato) y poli(éster diacetato), resinas de policarbonato, o una resina que contiene flúor, por ejemplo, poli(tetrafluoroetileno).

15 La capa base puede tener un espesor entre 1 y 1000 µm, entre 10 y 500 µm, o entre 50 y 400 µm. De acuerdo con una realización preferida, la capa base tiene un espesor entre 75 y 300 µm, o entre 100 y 200 µm.

#### Capa absorbente

20 La capa absorbente está en contacto directo con la primera cara de la capa base, y opcionalmente una segunda capa absorbente puede estar en contacto directo con el dorso de la capa base. De acuerdo con la presente invención la capa absorbente tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $5 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$ , y/o un volumen de captación entre el 30 y el 95 % en volumen con respecto al volumen total de la capa absorbente.

25 La función de la capa absorbente es absorber el disolvente de tinta que se aplica al medio de impresión en el transcurso del proceso de impresión. Las composiciones de tinta utilizadas en la impresión por inyección de tinta, por ejemplo, normalmente son composiciones líquidas que comprenden un disolvente o vehículo líquido, colorantes o pigmentos, humectantes, disolventes orgánicos, espesantes, conservantes y similares. El disolvente o vehículo líquido que puede ser solamente agua o puede ser agua mezclada con otros disolventes miscibles con el agua tales como alcoholes polihídricos. También se pueden utilizar como vehículos tintas para inyección de tinta a base de aceites.

De acuerdo con una realización la capa absorbente tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $5 \times 10^{-4} \text{ ms}^{-0,5}$ , y/o un volumen de captación entre el 40 y el 70 % en volumen con respecto al volumen total de la capa absorbente.

30 De acuerdo con una realización la capa absorbente comprende un pigmento. Un pigmento adecuado es, por ejemplo, un pigmento que cuando se forma en un lecho compactado, tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$  y un volumen de captación entre el 35 y el 95 %, preferentemente entre el 40 y el 70 % en volumen con respecto al volumen total del pigmento.

35 De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el pigmento tiene un área superficial específica entre 25 y 200 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, entre 25 y 100 m<sup>2</sup>/g o entre 30 y 50 m<sup>2</sup>/g.

El pigmento puede presentar un valor  $d_{50}$  entre 0,1 y 10 µm aproximadamente, entre 0,2 y 6,0 µm aproximadamente o entre 0,25 y 4,0 µm aproximadamente. Preferentemente el pigmento tiene un valor  $d_{50}$  entre 0,3 y 3,0 µm aproximadamente.

40 De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el pigmento tiene un área superficial específica superior a 25 m<sup>2</sup>/g, un valor  $d_{50}$  entre 0,3 y 3 µm y una porosidad, cuando está en forma de lecho compactado, superior o igual al 35 %.

45 De acuerdo con una realización de la presente invención, el pigmento es un pigmento mineral. Un pigmento mineral adecuado puede ser un carbonato de calcio, por ejemplo, que está en forma de carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio modificado o un carbonato de calcio precipitado, o una de sus mezclas. Un carbonato de calcio molido (CCM) natural puede estar caracterizado, por ejemplo, por uno o más de mármol, piedra caliza, tiza, y/o dolomita. Un carbonato de calcio precipitado (CCP) puede estar caracterizado, por ejemplo, por una o más formas cristalinas mineralógicas de la aragonita, vaterita y/o calcita. La aragonita se encuentra habitualmente en forma acicular, mientras que la vaterita pertenece al sistema cristalino hexagonal. La calcita puede formar formas escalenoédricas, prismáticas, esféricas, y romboédricas. Un carbonato de calcio modificado se puede caracterizar por un carbonato de calcio natural molido o precipitado con una modificación estructural superficial y/o interna, por ejemplo, el carbonato de calcio puede estar tratado o recubierto con un agente de tratamiento superficial de hidrofobización tal como, por ejemplo, un ácido carboxílico alifático o un siloxano. El carbonato de calcio puede estar

tratado o recubierto para que se vuelva catiónico o aniónico con, por ejemplo, un poliacrilato o PolyDADMAC.

Preferentemente, el pigmento mineral es un carbonato de calcio modificado o un carbonato de calcio precipitado, o una de sus mezclas. Los ejemplos de carbonatos de calcio que se pueden utilizar en la capa absorbente de la presente invención se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1712523 o de Estados Unidos 6.666.953.

- 5 De acuerdo con una realización el carbonato de calcio está en forma acicular, prismática, esférica, o romboédrica o cualquiera de sus combinaciones.

De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio puede proceder de una suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso. De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso tiene un contenido de sólidos entre el 10 % en peso y el 82 % en peso, preferentemente entre el 50 % en peso y el 81 % en peso, y más preferentemente entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso es una suspensión acuosa concentrada de carbonato de calcio disperso, que preferentemente tiene un contenido de sólidos entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso.

- 15 Además del carbonato de calcio, la capa absorbente puede comprender otros pigmentos minerales o pigmentos sintéticos. Los ejemplos de pigmentos minerales adicionales comprenden sílice, alúmina, dióxido de titanio, arcilla, arcillas calcinadas, sulfato de bario, u óxido de cinc. Los ejemplos de pigmentos sintéticos incluyen pigmentos plásticos, tales como pigmentos de estireno y Ropaque.

20 No obstante, en lugar de carbonato de calcio, la capa absorbente puede comprender cualquier otro pigmento, que cuando está en forma de lecho compactado, tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0.5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0.5}$  y/o un volumen de captación entre el 35 y el 95 %, preferentemente entre el 40 y el 70 % en volumen con respecto al volumen total del pigmento.

25 De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el pigmento es un carbonato de calcio, un pigmento plástico tal como un pigmento plástico a base de poliestireno, dióxido de titanio, dolomita, arcilla calcinada, o una de sus mezclas, o en el que el pigmento es una mezcla de carbonato de calcio, dióxido de titanio, dolomita, arcilla calcinada o una de sus mezclas con uno o más de talco, arcilla no calcinada o bentonita, dicho pigmento que preferentemente es un carbonato de calcio, más preferentemente un carbonato de calcio modificado y/o un carbonato de calcio precipitado.

30 La cantidad del pigmento en la capa absorbente puede estar entre el 40 y el 99 % en peso, por ejemplo, entre el 45 y el 98 % en peso, preferentemente entre el 60 y el 97 % en peso, basado en el peso total de la capa absorbente.

35 La capa absorbente además puede contener un agente aglutinante. En la capa absorbente de la invención se puede utilizar cualquier agente aglutinante polimérico adecuado. Por ejemplo, el aglutinante polimérico puede ser un polímero hidrófilo tal como, por ejemplo, poli(vinil alcohol), poli(vinil pirrolidona), gelatina, éteres de celulosa, poli(oxazolinas), poli(vinilacetamidas), poli(acetato de vinilo/vinil alcohol) parcialmente hidrolizados, poli(ácido acrílico), poli(acrilamida), poli(óxido de alquileno), poliésteres y poliestirenos sulfonados o fosfatados, caseína, zeína, albúmina, quitina, quitosano, dextrano, pectina, derivados de colágeno, colodión, agar-agar, arrurruz, guar, carragenina, almidón, tragacanto, xantano, o ramsano y sus mezclas. También es posible utilizar otros aglutinantes tales como materiales hidrófobos, por ejemplo, poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(n-butyl acrilato), poli(n-butyl metacrilato), poli(2-etilhexil acrilato), copolímeros de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de n-butilo, y similares.

40 De acuerdo con una realización, el agente aglutinante es un agente aglutinante natural seleccionado entre almidón y/o alcohol polivinílico. De acuerdo con otra realización, el aglutinante es un agente aglutinante sintético seleccionado entre látex de estireno-butadieno, látex de estireno-acrilato, o látex de polivinil acetato. La capa absorbente también puede contener mezclas de aglutinantes hidrófilos y látex, por ejemplo, una mezcla de alcohol polivinílico y látex de estireno-butadieno.

45 De acuerdo con una realización, la cantidad de aglutinante de la capa absorbente está entre el 0 y el 60 % en peso, entre el 1 y el 50 % en peso, o entre el 3 y el 40 % en peso, basado en el peso total del pigmento.

50 La capa absorbente además puede contener aditivos opcionales. Los aditivos adecuados pueden comprender, por ejemplo, dispersantes, adyuvantes para la molienda, tensioactivos, modificadores reológicos, desespumantes, abrillantadores ópticos, colorantes, o agentes para controlar el pH. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el aditivo es un aditivo catiónico, por ejemplo, un agente fijador colorante catiónico, o un floculante de iones metálicos para tintas pigmentadas.

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el pigmento se dispersa con un dispersante. El dispersante se puede utilizar en una cantidad entre el 0,01 y el 10 % en peso, el 0,05 y el 8 % en peso, el 0,5 y el 5 % en peso, el 0,8 y el 3 % en peso, o el 1,0 y el 1,5 % en peso, basado en el peso total de la formulación de revestimiento. En una realización preferida, el pigmento se dispersa con una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, y preferentemente con una cantidad del 0,5 al 5 % en peso de un dispersante, basado en el peso total de la formulación de revestimiento. Como dispersante adecuado preferentemente se selecciona uno del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos basados en, por ejemplo, el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o una de sus mezclas. Son especialmente preferidos los homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico. El peso molecular  $M_w$  de dichos productos preferentemente está en el intervalo de 2000-15.000 g/mol, siendo especialmente preferido un peso molecular  $M_w$  de 3000-7000 g/mol. El peso molecular  $M_w$  de dichos productos también se encuentra preferentemente en el intervalo de 2000 a 15.000 g/mol, y en particular se prefiere un  $M_w$  de 15.000 a 50.000 g/mol, por ejemplo, de 35.000 a 45.000 g/mol. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el dispersante es poliacrilato.

El peso molecular de los adyuvantes de molienda y/o dispersante se selecciona de forma que no actúen como aglutinante sino que actúen como compuesto de separación. Los polímeros y/o copolímeros se pueden neutralizar con cationes monovalentes y/o polivalentes o pueden tener grupos ácidos libres. Los cationes monovalentes adecuados incluyen, por ejemplo, sodio, litio, potasio o amonio. Los cationes polivalentes adecuados incluyen, por ejemplo, calcio, magnesio, estroncio o aluminio. La combinación de sodio y magnesio es especialmente preferida. De forma ventajosa también se pueden utilizar adyuvantes de molienda y/o dispersantes tales como polifosfatos de sodio y/o ácido poliaspártico así como sus sales alcalinas y/o sales alcalino-térreas, citrato sódico y aminas, alcanolaminas, tales como trietanolamina y triisopropanolamina, solos o combinados entre sí. También se pueden emplear dispersantes basados en compuestos organometálicos. No obstante, también es posible utilizar cualquier otro dispersante.

La capa absorbente puede tener un espesor de al menos 5  $\mu\text{m}$ , por ejemplo, de al menos 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  o 20  $\mu\text{m}$ .

La capa absorbente puede tener un peso de recubrimiento en el intervalo de 3 a 50 g/m<sup>2</sup>, de 3 a 40 g/m<sup>2</sup>, o de 6 a 20 g/m<sup>2</sup>.

#### Sobrecubierta

La sobrecubierta está en contacto directo con la capa absorbente sobre la primera cara de la capa base, y opcionalmente una segunda sobrecubierta puede estar en contacto directo con una segunda capa absorbente opcional sobre el dorso de la capa base. De acuerdo con la presente invención, la sobrecubierta comprende carbonato de calcio. El propósito de la sobrecubierta es crear una capa funcional que actúe como filtro para la tinta, atrapando las partículas de tinta pigmentadas o adsorbiendo las tintas de color, pero permitiendo que el disolvente la atraviese para que sea absorbido por la capa absorbente.

Los inventores han descubierto que la capacidad de absorción de un medio de impresión se puede incrementar utilizando una capa absorbente en combinación con una sobrecubierta que tenga una cierta permeabilidad.

De acuerdo con una realización, la sobrecubierta tiene una permeabilidad superior a  $5,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ , preferentemente entre  $5,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  y  $1,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ , o entre  $5,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  y  $1,3 \times 10^{-16} \text{ m}^2$ .

De acuerdo con una realización, la sobrecubierta comprende un pigmento. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el pigmento tiene un área superficial específica entre 5 y 200 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, entre 10 y 30 m<sup>2</sup>/g o entre 10 y 20 m<sup>2</sup>/g.

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, se utiliza un pigmento con una distribución de tamaños de partículas muy fina y estrecha. Preferentemente, el cociente del valor  $d_{20}$  y  $d_{75}$  del pigmento,  $d_{20}/d_{75}$ , está entre 5 y 60. Más preferentemente,  $d_{20}/d_{75}$  está entre 10 y 50, e incluso más preferentemente  $d_{20}/d_{75}$  está entre 15 y 40.

El pigmento, por ejemplo, se puede caracterizar por un valor  $d_{50}$  entre 0,01 y 5,0  $\mu\text{m}$  aproximadamente, entre 0,1 y 5,0  $\mu\text{m}$  aproximadamente, entre 0,2 y 4,0  $\mu\text{m}$  aproximadamente, o entre 0,25 y 3,5  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Preferentemente, el pigmento tiene un valor  $d_{50}$  entre 0,3 y 3,0  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el pigmento es un pigmento mineral, en concreto un carbonato de calcio, por ejemplo, que está en forma de carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio modificado o un carbonato de calcio precipitado, o una de sus mezclas. Un carbonato de calcio molido natural puede estar caracterizado, por ejemplo, por uno o más de mármol, piedra caliza, tiza, y/o dolomita. Un carbonato de calcio precipitado puede estar caracterizado, por ejemplo, por una o más formas cristalinas mineralógicas de la aragonita, vaterita y/o calcita. La aragonita se encuentra habitualmente en forma acicular, mientras que la vaterita pertenece al sistema cristalino hexagonal. La calcita puede formar formas escalenoédricas, prismáticas, esféricas, y

romboédricas. Un carbonato de calcio modificado se puede caracterizar por un carbonato de calcio natural molido o precipitado con una modificación estructural interna o un producto de reacción superficial. Dichos productos de superficie reactiva se pueden preparar, por ejemplo, de acuerdo con los documentos WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492, EP 2 264 108, y EP 2 264 109.

- 5 Preferentemente el pigmento mineral es un carbonato de calcio modificado o un carbonato de calcio precipitado, o una de sus mezclas. Los ejemplos de carbonatos de calcio que se pueden utilizar en la sobrecubierta de la presente invención se describen, por ejemplo, en el documento EP 1712523 o en el documento de Estados Unidos 6.666.953.

De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio está en forma acicular, prismática, esférica, o romboédrica o en cualquiera de sus combinaciones.

- 10 De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio procede de una suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso. De acuerdo con una realización de la presente invención, la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso tiene un contenido de sólidos entre el 10 % en peso y el 82 % en peso, preferentemente entre el 50 % en peso y el 81 % en peso, y más preferentemente entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso es una suspensión acuosa concentrada de carbonato de calcio disperso, que preferentemente tiene un contenido de sólidos entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso.

- Además del carbonato de calcio, la sobrecubierta puede comprender otros pigmentos minerales o sintéticos. Los ejemplos de pigmentos minerales adicionales comprenden sílice, alúmina, dióxido de titanio, arcilla, arcillas calcinadas, sulfato de bario, u óxido de cinc. Los ejemplos de pigmentos sintéticos incluyen pigmentos plásticos, tales como pigmentos de estireno y Ropaque.

- 20 La cantidad del pigmento en la sobrecubierta puede ser superior al 50 % en peso, por ejemplo, entre el 50 y el 99 % en peso, preferentemente entre el 60 y el 98 % en peso, más preferentemente entre el 70 y el 90 % en peso, basado en el peso total de la sobrecubierta.

- 25 La sobrecubierta además puede contener un agente aglutinante. En la sobrecubierta de la invención se puede utilizar cualquier agente aglutinante polimérico adecuado. Por ejemplo, el aglutinante polimérico puede ser un polímero hidrófilo tal como, por ejemplo, poli(vinil alcohol), poli(vinil pirrolidona), gelatina, éteres de celulosa, poli(oxazolinas), poli(vinilacetamidas), poli(acetato de vinilo/vinil alcohol) parcialmente hidrolizados, poli(ácido acrílico), poli(acrilamida), poli(óxido de alquileno), poliésteres y poliestirenos sulfonados o fosfatados, caseína, zeína, albúmina, quitina, quitosano, dextrano, pectina, derivados de colágeno, colodión, agar-agar, arrurruz, guar, carragenina, almidón, tragacanto, xantano, o ramsano y sus mezclas. También es posible utilizar otros aglutinantes tales como materiales hidrófobos, por ejemplo, poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(n-butyl acrilato), poli(n-butyl metacrilato), poli(2-etilhexil acrilato), copolímeros de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de n-butilo, y similares.

- 35 De acuerdo con una realización, el agente aglutinante es un agente aglutinante natural seleccionado entre almidón y/o alcohol polivinílico. De acuerdo con otra realización, el aglutinante es un agente aglutinante sintético seleccionado entre látex de estireno-butadieno, látex de estireno-acrilato, o látex de polivinil acetato. La sobrecubierta también puede contener mezclas de aglutinantes hidrófilos y látex, por ejemplo, una mezcla de alcohol polivinílico y látex de estireno-butadieno. Preferentemente, la capa formulada a partir del pigmento y el aglutinante seleccionado no debe volverse impermeable por la utilización del aglutinante. En particular, esto puede ser relevante para aglutinantes solubles.

- De acuerdo con una realización, la cantidad de aglutinante en la sobrecubierta está entre el 0 y el 60 % en peso, entre el 0,5 y el 50 % en peso, entre el 1 y el 40 % en peso, entre el 2 y el 30 % en peso, o entre el 3 y el 20 % en peso, basado en el peso total del pigmento. En una realización preferida, la sobrecubierta contiene el 5 % en peso aproximadamente de un agente aglutinante, preferentemente látex de estireno-butadieno basado en el peso total del pigmento.

- La sobrecubierta además puede contener aditivos opcionales. Los aditivos adecuados pueden comprender, por ejemplo, dispersantes, adyuvantes para la molienda, tensioactivos, modificadores reológicos, desespumantes, abrillantadores ópticos, colorantes, o agentes para controlar el pH. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, la sobrecubierta además comprende un modificador reológico para mejorar la procesabilidad de la formulación de revestimiento. El modificador reológico puede estar presente en una cantidad entre el 0 y el 60 % en peso, entre el 0,1 y el 50 % en peso, entre el 0,2 y el 40 % en peso, entre el 0,3 y el 30 % en peso, o entre el 0,5 y el 20 % en peso, basado en el peso total del pigmento. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el modificador reológico está presente en una cantidad inferior al 1 % en peso basado en el peso total del pigmento, por ejemplo, en una cantidad entre el 0,1 y 0,9 % en peso, entre el 0,2 y el 0,8 % en peso, o el 5 % en peso

aproximadamente. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo adicional, la sobrecubierta además comprende un formador de cationes o un formador de aniones.

5 La sobrecubierta puede tener un espesor de al menos el diámetro del pigmento mineral y/o sintético más grande en la sobrecubierta. De acuerdo con una realización, el espesor de la sobrecubierta se encuentra entre 10 nm y 30  $\mu\text{m}$  o entre 1  $\mu\text{m}$  y 18  $\mu\text{m}$ , o entre 4  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ .

La sobrecubierta de puede tener un peso de recubrimiento en el intervalo de 1 a 50  $\text{g}/\text{m}^2$ , 3 a 40  $\text{g}/\text{m}^2$ , o 6 a 20  $\text{g}/\text{m}^2$ .

#### Fabricación del medio de impresión

10 De acuerdo con una realización el método para la fabricación del medio de impresión comprende las siguientes etapas: (a) el suministro de una capa base que tiene una primera cara y un dorso, (b) la aplicación de una primera formulación de revestimiento líquida para formar una capa absorbente sobre la primera cara de la capa base, (c) la aplicación de una segunda formulación de revestimiento líquida sobre la capa absorbente para formar una sobrecubierta, y (d) el secado de la capa absorbente y la sobrecubierta, en el que la capa absorbente y la sobrecubierta se secan simultáneamente o la capa absorbente se seca después de la etapa b) y antes de la aplicación de la sobrecubierta de acuerdo con la etapa c), en el que la sobrecubierta tiene una permeabilidad superior a  $5,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2$  y comprende carbonato de calcio, y en el que la capa absorbente tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$  y/o un volumen de captación entre el 30 y el 95 % en volumen con respecto al volumen total de la capa absorbente.

20 De acuerdo con una realización, las etapas (b), (c), y (d) también se llevan a cabo sobre el dorso de la capa base para fabricar un medio de impresión que está recubierto sobre la primera cara y sobre el dorso. Estas etapas se pueden llevar a cabo para cada cara por separado o se pueden llevar a cabo sobre la primera cara y sobre el dorso de forma simultánea.

De acuerdo con una realización del método de la invención, la capa absorbente y la sobrecubierta se secan simultáneamente. De acuerdo con otra realización del método de la invención, la capa absorbente se seca después de la etapa b) y antes de aplicar la sobrecubierta de acuerdo con la etapa c).

25 De acuerdo con otra realización, la primera composición de revestimiento líquida comprende un pigmento que, cuando está en forma de lecho compactado, tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$  y/o un volumen de captación entre el 35 y el 95 %, preferentemente entre el 40 y el 70 % en volumen con respecto al volumen total del pigmento.

30 La capa absorbente y la sobrecubierta se pueden aplicar sobre la capa base con medios de revestimiento convencionales utilizados habitualmente en esta técnica. Los métodos de revestimiento adecuados son, por ejemplo, el revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento electrostático, dosificación de prensa de apresto, revestimiento de película, revestimiento por pulverización, revestimiento bobinado con rodillos, revestimiento por ranura, revestimiento con tolva deslizante, aguafuerte, revestimiento de cortina, revestimiento a alta velocidad y similares. Algunos de estos métodos permiten revestimientos simultáneos de dos o más capas, que se prefiere desde la perspectiva económica de la fabricación.

40 En una realización a modo de ejemplo las formulaciones de revestimiento se aplican mediante revestimiento a alta velocidad, dosificación de prensa de apresto, revestimiento de cortina, revestimiento por pulverización y revestimiento electrostático. En una realización preferida, se utiliza el revestimiento a alta velocidad para aplicar la capa absorbente y/o la sobrecubierta. En otro método preferido, se utiliza el revestimiento de cortina para aplicar la capa absorbente y la sobrecubierta de forma simultánea. El revestimiento de cortina también se puede utilizar para aplicar la capa absorbente y la sobrecubierta de forma consecutiva.

De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, la primera formulación de revestimiento líquida utilizada para formar una capa absorbente además contiene un dispersante, por ejemplo, poliacrilato, en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso, basado en el peso total del pigmento.

45 De acuerdo con otra realización a modo de ejemplo, las formulaciones de revestimiento se preparan utilizando una suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso que tiene un contenido de sólidos entre el 10 % en peso y el 82 % en peso, preferentemente entre el 50 % en peso y el 81 % en peso, y más preferentemente entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, las formulaciones de revestimiento se preparan utilizando una suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso que tiene un contenido de sólidos entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso.

Las formulaciones de revestimiento pueden tener una viscosidad de Brookfield en el intervalo de 20 a 3000 mPa·s, preferentemente entre 250 y 3000 mPa·s, y más preferentemente entre 1000 y 2500 mPa·s.

Después de secarse, la capa absorbente se puede tratar adicionalmente antes de aplicar la sobrecubierta. De acuerdo con una realización, el revestimiento absorbente se somete a calandrado antes de aplicar la sobrecubierta.

- 5 Después del revestimiento, el medio de impresión se puede someter a calandrado o súper-calandrado para mejorar la lisura de la superficie. Por ejemplo, el calandrado se puede llevar a cabo a una temperatura entre 20 y 200 °C, preferentemente entre 60 y 100 °C utilizando, por ejemplo, una calandria que tiene de 2 a 12 rodillos. Dichos rodillos pueden ser duros o blandos, y los rodillos duros por ejemplo pueden estar fabricados de material cerámico. De acuerdo con una realización a modo de ejemplo, el medio de impresión con doble recubrimiento se somete a calandrado a 300 kN/m para obtener un revestimiento satinado. De acuerdo con otra realización a modo de ejemplo, el medio de impresión con doble recubrimiento se somete a calandrado a 120 kN/m para obtener un revestimiento mate.

### Ejemplos

- 15 Los siguientes ejemplos muestran diferentes papeles de ensayo que se prepararon, y un ensayo de calidad de impresión por inyección de tinta realizado utilizando una tinta Kodak Stream sobre una Kodak EASYSHARE 5500.

- 20 Para determinar el tamaño de partícula mediano en peso  $d_{50}$ , para partículas que tienen un  $d_{50}$  superior a 0,5  $\mu\text{m}$ , se utilizó un dispositivo Sedigraph 5100 de la empresa de Micromeritics, USA. Las mediciones se realizaron en una solución acuosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 0,1 % en peso. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador a alta velocidad y ultrasonidos. Para la determinación del tamaño de partícula mediano en volumen para partículas con un  $d_{50} \leq 500$  nm, se utilizó un Malvern Zetasizer Nano ZS de la empresa Malvern, UK. Las mediciones se realizaron en una solución acuosa de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  al 0,1 % en peso. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador a alta velocidad y ultrasonidos.

- 25 Se midió la viscosidad de Brookfield utilizando un viscosímetro Brookfield DVII+ a 100 rpm y 23 °C. Se midieron el brillo del pigmento y la opacidad del papel utilizando un ELREPHO 3000 de la empresa Datacolor según la norma ISO 2496. La permeabilidad al aire se determinó utilizando un medidor LW Airpermeance Tester de Lorentzen & Wetre de acuerdo con la norma ISO 5636-5. La resistencia al roce frente a papel negro se determinó utilizando un medidor Quartant-rub tester de acuerdo con el método siguiente: se aplica el papel recubierto contra un papel de dibujo "Folia<sup>®</sup>" teñido de negro de Max Bringmann KG (Alemania) con un peso de 600 g y el papel recubierto se hace girar contra el papel negro. Se midió el satinado del papel utilizando la instrumentación de laboratorio LGDL-05.3 de la empresa Lehmann Messsysteme GmbH, DE-Koblenz de acuerdo con la norma ISO 8254-1. La densidad óptica de impresión se mide utilizando un Gretag-Macbeth Spektrolino, de acuerdo con la norma DIN 16536-2. Se determinó el moteado y el corrimiento de colores utilizando el software PaPEye con un procedimiento de ensayo interno desarrollado por Omya AG.

- 35 Se formó una formulación en comprimido o de lecho compactado de un pigmento con la aplicación de una presión constante (normalmente 15 bar) a la suspensión o pulpa del pigmento durante varias horas de forma que el agua se libera por filtración a través de una membrana de filtro fina de 0,025  $\mu\text{m}$  produciendo un lecho compactado o un comprimido del pigmento con un diámetro de 2,5 cm y un espesor de 1 a 1,5 cm. El aparato utilizado se muestra esquemáticamente en Ridgway et al. "Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity" (Colloids and Surfaces A: Physicochem, y Eng. Asp. 2004, 236(1-3), 91-102). Los comprimidos se extrajeron del aparato y se secaron en un horno a 60 °C durante 24 horas.

- 45 Según Schoelkopf et al. "Measurement and network modelling of liquid permeation into compacted mineral blocks" (Journal of Colloid and Interface Science 2000, 227(1), 119-131) para medir la "tasa de absorción", las muestras de lecho compactado se recubrieron con una delgada línea de protección de silicona en torno a la base de los extremos verticales que surgen del plano basal para reducir los artefactos provocados por la humectación de sus superficies externas. El resto de los planos externos no se recubrieron, para permitir el movimiento libre del aire o del líquido desplazado durante la absorción, y minimizar cualquier interacción entre la silicona y el líquido absorbido. Una vez que la muestra se baja para que entre en contacto con la fuente del fluido absorbente, la pérdida de peso del disco se registra de forma continua utilizando una microbalanza automatizada, en concreto una balanza Mettler Toledo AX504 conectada a un PC con una precisión de 0,1 mg, capaz de realizar 10 mediciones por segundo, que da cuenta de cualquier evaporación, en caso de que se produzca. Cuando el peso registrado es constante, que es indicativo de absorción-saturación, la medición es completa. Conocer el peso de la muestra antes y después de medir la absorción permite calcular el volumen introducido por gramo de muestra. (Al dividir la diferencia de peso por la densidad del líquido se obtiene el volumen introducido en la muestra, y por tanto el volumen por gramo de muestra).

Según Ridgway et al. "A new method for measuring the liquid permeability of coated and uncoated papers and boards" (Nordic Pulp and Paper Research Journal 2003, 18(4), 377-381) para medir la permeabilidad, se prepararon muestras de medición situando una pieza cúbica de una estructura en comprimido (lecho compactado) que tiene un área de 15 mm x 15 mm y una altura de 10 mm en un molde de PTFE y vertiendo la resina Technovit® 4000 (Heraeus GmbH, Werheim/Ts, Alemania) en torno a ella para producir un disco de muestra que tiene un diámetro de 30 mm. La viscosidad que se incrementa rápidamente de la resina de curación seleccionada produce una penetración local de 1 mm aproximadamente en los límites exteriores de la muestra. Esta profundidad de penetración es claramente visible debido al cambio de opacidad en el extremo de la muestra y por tanto se puede calibrar. Se evalúa el área abierta de la muestra porosa, es decir, la que está libre de la resina, de forma que se puede establecer el área transversal permeable. Los discos de muestra se sitúan en un plato que contiene el líquido sonda con el fin de saturar la red hueca de la muestra antes de colocarla en el aparato. En los experimentos se utilizó hexadecano con una densidad,  $\rho = 773 \text{ kg/m}^3$  y una viscosidad,  $\eta = 0,0034 \text{ kg/m}\cdot\text{s}$  para evitar cualquier interacción con aglutinantes naturales o sintéticos, en caso de que estén presentes. A continuación el disco de muestra se coloca en una célula de presión especialmente construida. El diseño de la célula utilizado para los experimentos de permeabilidad presurizada se describe en Ridgway et al. (Nordic Pulp and Paper Research Journal 2003, 18(4), 377-381). Se suministra un gas a sobrepresión desde una botella de nitrógeno. La célula de presión está fija sobre una microbalanza Mettler Toledo AX504 y un PC toma muestras de los datos de la balanza con un software especialmente desarrollado en Omya AG. En la base de la célula era necesario un dispositivo captor de gotas para guiar las gotas de líquido filtrado hacia la salida. Un punto importante de la técnica práctica es que toda la cámara por debajo de la posición de la muestra se tiene que humedecer previamente con el líquido, de modo que cada gota que sale de la muestra provoca que la gota caiga en el plato de toma de muestras. Una vez que se toman estas precauciones se garantiza la continuidad del flujo.

Todos los resultados obtenidos para las mediciones de la porosidad se corrigieron utilizando el software Pore-Comp para el mercurio y los efectos del penetrómetro y también para la compresión del esqueleto de muestra. Una descripción detallada del método de medición de la porosidad con mercurio se puede encontrar en Gane et al. "Void space structure of compressible polymer spheres and consolidated calcium carbonate paper-coating formulations" (Industrial & Engineering Chemistry Research Journal 1996, 35(5), 1753-1764).

La Tabla 1 muestra las propiedades de los pigmentos utilizados para producir las formulaciones de revestimiento caracterizadas en la Tabla 2. P1 es un carbonato de calcio molido disponible en el mercado, P2 es un carbonato de calcio modificado disponible en el mercado, y P3 es una mezcla de carbonato de calcio molido y carbonato de calcio precipitado disponible en el mercado.

Tabla 1: Propiedades del pigmento

	P1	P2	P3
Superficie específica (BET) [m <sup>2</sup> /g]	11,8	27,4	19,1
Tamaño de partícula mediano en peso ( $d_{50}$ ) [μm]	0,71	1,27	0,29
Brillo del pigmento (R457 TAPPI) [%]	95,5	91,9	93,5
Viscosidad de Brookfield a 100 min <sup>-1</sup> [mPa·s]	760	520	1740
Contenido de sólidos [%]	77,8	50,0	72,1
Valor de pH	8,3	8,5	9,7
Tasa de absorción [ms <sup>-0,5</sup> ] (en forma de lecho compactado)	---	$4,43 \times 10^{-5}$	---
Volumen de captación [cm <sup>3</sup> /g] (en forma de lecho compactado)	0,134	0,281	0,178
Volumen de captación [%] (en forma de lecho compactado)	26,3	42,7	31,8
Permeabilidad [m <sup>2</sup> ] (en forma de lecho compactado)	$2,93 \times 10^{-17}$	---	$8,5 \times 10^{-18}$

Para demostrar la invención se utilizaron los pigmentos anteriores para preparar tres formulaciones de revestimiento diferentes (véase Tabla 2). La formulación A comprende el pigmento P1 y el 11 % en peso de un látex de estireno-butadieno y el 0,5 % en peso de una carboximetilcelulosa, basado en el peso del pigmento. La formulación A es una formulación de revestimiento utilizada habitualmente para revestimientos offset. La formulación B es una formulación de una capa absorbente de acuerdo con la invención y comprende el pigmento P2, el 3 % en peso de alcohol polivinílico, el 3 % en peso de almidón, y el 5 % en peso de un aditivo catiónico tal como un agente de fijación del colorante, basado en el peso del pigmento. La formulación C es una formulación de sobrecubierta de acuerdo con la invención y comprende el pigmento P3, el 5 % en peso de un látex de estireno-butadieno y el 0,5 % en peso de una carboximetilcelulosa, basado en el peso del pigmento, es decir, la formulación C es muy similar a la formulación de offset A, por ejemplo, está cargada negativamente. No obstante, cuando se compara con la formulación A, el pigmento utilizado es diferente y la cantidad de aglutinante se ha reducido.

Tabla 2: Propiedades de las formulaciones de revestimiento

	A (P1)	B (P2)	C (P3)
Contenido de sólidos [%]	69,7	45,4	68,1
Viscosidad de Brookfield a 100 min <sup>-1</sup> [mPa·s]	2020	420	1640
Carga [ $\mu$ Val/g]	-130	294	-130
Tasa de absorción[ms <sup>-0.5</sup> ] (en forma de lecho compactado)	---	2,95 x 10 <sup>-5</sup>	---
Volumen de captación [cm <sup>3</sup> /g] (en forma de lecho compactado)	0,122	0,203	0,166
Porosidad de la capa de revestimiento [%] (en forma de lecho compactado)	23,9	33,9	29,7
Permeabilidad [m <sup>2</sup> ] (en forma de lecho compactado)	7,89 x 10 <sup>-17</sup>	---	1,56 x 10 <sup>-17</sup>

5 Las formulaciones de revestimiento A a C se recubrieron sobre hojas de papel Sappi Magnostar™ que tienen un peso de 58 g/m<sup>2</sup> utilizando una máquina piloto de recubrimiento de papel a una velocidad de 1500 m/min. Para preparar las hojas de papel con doble recubrimiento que tienen una capa absorbente y una sobrecubierta, las hojas de papel recubiertas con la formulación B se recubrieron con un revestimiento superior de formulación C. Las hojas de papel recubiertas se sometieron a calandrado a 300 kN/m para proporcionar una superficie satinada. La Tabla 3 muestra los diferentes papeles de ensayo satinados que se prepararon.

10 Tabla 3: Propiedades de papeles recubiertos que tienen una superficie satinada

	A	B	B + C (8 g/m <sup>2</sup> )	B + C (15 g/m <sup>2</sup> )
Gramaje [g/m <sup>2</sup> ]	79,9	80,0	101,7	109,0
Espesor [ $\mu$ m]	63	64	79	86
Gloss-lab (75° TAPPI) [%]	59,0	43,0	71,0	76,0
Brillo + UV R 457 [%]	89,5	88,1	89,3	89,4
Brillo -UV R 457 [%]	85,5	84,6	87,0	87,5
Opacidad del papel [%]	85,7	86,3	91,4	92,8
PPS rugosidad [ $\mu$ m]	1,08	1,28	1,04	0,83
Permeabilidad al aire [ml/min]	2	7	5	5
Resistencia al roce contra papel negro [Ry]	0,02	0,00	0,05	0,06

15 En la Figura 1 se muestra una comparación de los valores del satinado medidos para los papeles recubiertos sometidos a ensayo que tienen una superficie satinada. Se puede observar a partir de esta figura que la formulación B para inyección de tinta produce valores del satinado significativamente inferiores cuando se compara con la formulación de offset A. Además, se puede observar que los papeles con doble recubrimiento que tienen los revestimientos B + C alcanzan valores de satinado extremadamente elevados, lo que indica que estos papeles 10 pueden competir con éxito frente a papeles satinados de offset.

20 Además, la calidad de impresión se evaluó midiendo la densidad óptica y el moteado para blanco y negro y para la impresión de color así como para el corrimiento de colores. Los resultados se resumen en la Tabla 4 así como en las Figura 2 a Figura 7.

Tabla 4: Densidad óptica, moteado y valores de corrimiento de colores medidos para papel recubierto que tiene una superficie satinada. Los valores de moteado son valores adimensionales

	A	B	B + C (8 g/m <sup>2</sup> )	B + C (15 g/m <sup>2</sup> )
Densidad de negro [%]	6,6	6,1	4,9	4,9
Densidad de color [%]	4,2	4,5	4,6	4,6
Corrimiento de colores [mm <sup>2</sup> ]	104,1	84,0	79,3	77,7
Moteado negro	4,1	6,9	5,7	5,9
Moteado de color	48,8	9,0	3,6	3,1

25 Los resultados muestran que la impresión de color sobre papeles que tienen un revestimiento de offset (formulación de revestimiento A) genera una calidad de impresión inaceptable, observada en forma de valores de moteado extremadamente elevados (véase la Figura 5, formulación A). En contraste, el papel con doble recubrimiento de acuerdo con la invención proporciona una imagen de impresión a color superior (véase la Figura 6, formulaciones B

+ C (8 g/m<sup>2</sup>) y B + C (15 g/m<sup>2</sup>)).

5 La Figura 7 muestra una gráfica del corrimiento de colores en la impresión por inyección de tinta de color frente al satinado del papel medido para hojas de papel que tienen formulaciones de revestimiento de satinado diferente. De la Figura 7 se desprende que para un revestimiento para inyección de tinta típico (formulación B) el potencial de satinado del revestimiento se reduce significativamente, pero mejora el corrimiento de colores. Los revestimientos aniónicos (formulaciones A, B + C (8 g/m<sup>2</sup>) y B + C (15 g/m<sup>2</sup>)) y un fuerte calandrado pueden proporcionar un satinado y unas propiedades de absorción muy buenos. No obstante, el revestimiento de offset típico (formulación A) muestra un corrimiento de colores inaceptable (por lo general un valor superior a 90 mm<sup>2</sup> es inaceptable), y así no es adecuado para la impresión por inyección de tinta.

## REIVINDICACIONES

1. Un medio de impresión que comprende:
  - a) una capa base que tiene una primera cara y un dorso;
  - b) una capa absorbente que está en contacto con la primera cara de la capa base, en donde la capa absorbente tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$  y/o un volumen de captación entre el 30 y el 95 % en volumen con respecto al volumen total de la capa absorbente; y
  - c) una sobrecubierta que está en contacto con la capa absorbente, en donde la sobrecubierta tiene una permeabilidad superior a  $5,0 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ .
2. El medio de impresión de la reivindicación 1, en el que la capa base es un papel sin madera o un papel que contiene madera, preferentemente que tiene un peso base entre 30 y 300 g/m<sup>2</sup>.
3. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa absorbente comprende un pigmento que, cuando está en forma de lecho compactado, tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-0,5}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-0,5}$  y/o un volumen de captación entre el 35 y el 95 % en volumen con respecto al volumen total del pigmento.
4. El medio de impresión de la reivindicación 3, en el que el pigmento tiene un área superficial específica superior a 25 m<sup>2</sup>/g, preferentemente entre 25 y 100 m<sup>2</sup>/g o entre 30 y 50 m<sup>2</sup>/g.
5. El medio de impresión de la reivindicación 3, en el que el pigmento tiene un área superficial específica superior a 25 m<sup>2</sup>/g, un valor  $d_{50}$  entre 0,3 y 3 μm y una porosidad, cuando está en forma de lecho compactado, superior o igual a 35 %.
6. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el pigmento es un carbonato de calcio, un pigmento plástico tal como un pigmento plástico a base de poliestireno, dióxido de titanio, dolomita, arcilla calcinada, o sus mezclas, o en el que el pigmento es una mezcla de carbonato de calcio, dióxido de titanio, dolomita, arcilla calcinada, o sus mezclas con uno o más de talco, arcilla no calcinada o bentonita, siendo dicho pigmento preferentemente un carbonato de calcio, más preferentemente un carbonato de calcio modificado y/o un carbonato de calcio precipitado.
7. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que el carbonato de calcio está en forma acicular, prismática, esférica, romboédrica o cualquiera de sus combinaciones.
8. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que la capa absorbente además contiene un agente aglutinante, preferentemente en una cantidad del 1 al 50 % en peso basado en el peso total del pigmento.
9. El medio de impresión de la reivindicación 8, en el que el agente aglutinante se selecciona entre almidón, alcohol polivinílico, látex de estireno-butadieno, látex de estireno-acrilato, o látex de acetato de polivinilo o una de sus mezclas.
10. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa absorbente tiene un peso de recubrimiento en un intervalo entre 3 y 50 g/m<sup>2</sup>, preferentemente entre 3 y 40 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferentemente entre 6 y 20 g/m<sup>2</sup>.
11. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sobrecubierta comprende un pigmento que tiene un valor  $d_{50}$  en un intervalo entre 0,01 y 1,0 μm.
12. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sobrecubierta además contiene un agente aglutinante, preferentemente en una cantidad del 0,5 al 50 % en peso basado en el peso total del pigmento.
13. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente aglutinante se selecciona entre almidón, alcohol polivinílico, látex de estireno-butadieno, látex de estireno-acrilato, o látex de acetato de polivinilo o una de sus mezclas.
14. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sobrecubierta además comprende un modificador reológico en una cantidad inferior al 1 % en peso basado en el peso total del pigmento.

15. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la sobrecubierta tiene un peso de recubrimiento en un intervalo entre 1 y 50 g/m<sup>2</sup>, preferentemente entre 3 y 40 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferentemente entre 6 y 20 g/m<sup>2</sup>.
- 5 16. El medio de impresión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio de impresión además comprende una segunda capa absorbente que está en contacto con el dorso de la capa base, y una segunda sobrecubierta que está en contacto con la segunda capa absorbente.
17. Un método para fabricar un medio de impresión que comprende las siguientes etapas:
- a) el suministro de una capa base que tiene una primera cara y un dorso;
- 10 b) la aplicación de una formulación de revestimiento líquida para formar una capa absorbente sobre la primera cara de la capa base;
- c) la aplicación de una formulación de revestimiento líquida sobre la capa absorbente para formar una sobrecubierta; y
- 15 d) el secado de la capa absorbente y la sobrecubierta, en el que la capa absorbente y la sobrecubierta se secan simultáneamente o en el que la capa absorbente se seca después de la etapa b) y antes de la aplicación de la sobrecubierta de acuerdo con la etapa c),
- en la que la sobrecubierta tiene una permeabilidad superior a  $5,0 \times 10^{-18}$  m<sup>2</sup> y comprende carbonato de calcio, y en el que la capa absorbente tiene una tasa de absorción entre  $1 \times 10^{-5}$  ms<sup>-0,5</sup> y  $1 \times 10^{-3}$  ms<sup>-0,5</sup> y/o un volumen de captación entre el 30 y el 95 % en volumen con respecto al volumen total de la capa absorbente.
- 20 18. El método de la reivindicación 17, en el que las etapas b) a d) también se llevan a cabo sobre el dorso de la capa base para fabricar un medio de impresión que se encuentra recubierto sobre la primera cara y sobre el dorso.
19. El método de las reivindicaciones 17 a 18, en el que la formulación de revestimiento líquida utilizada para formar una capa absorbente y/o una sobrecubierta tiene un contenido de sólidos del 10 al 80 % en peso, preferentemente del 30 al 60 % en peso, y más preferentemente del 45 al 55 % en peso, basado en el peso total de la formulación.
- 25 20. El método de las reivindicaciones 17 a 19, en el que la formulación de revestimiento líquida utilizada para formar una capa absorbente además contiene un dispersante, preferentemente poliacrilato, en una cantidad del 0,05 al 5 % en peso, y preferentemente en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso, basado en el peso total del pigmento.
- 30 21. El método de las reivindicaciones 17 a 20, en el que las formulaciones de revestimiento se preparan utilizando una suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso que tiene un contenido de sólidos entre el 10 % en peso y el 82 % en peso, preferentemente entre el 50 % en peso y el 81 % en peso, y más preferentemente entre el 70 % en peso y el 78 % en peso, basado en el peso total de la suspensión acuosa de carbonato de calcio disperso.
22. El método de las reivindicaciones 17 a 21, en el que las formulaciones de revestimiento tienen una viscosidad en el intervalo de 20 a 3000 mPa·s, preferentemente de 250 a 3000 mPa·s, y más preferentemente de 1000 a 2500 mPa·s.
- 35 23. El método de las reivindicaciones 17 a 22, en el que las formulaciones de revestimiento se aplican mediante revestimiento a alta velocidad, dosificación en una prensa de apresto, revestimiento de cortina, revestimiento por pulverización, o revestimiento electrostático, y preferentemente mediante revestimiento a alta velocidad.

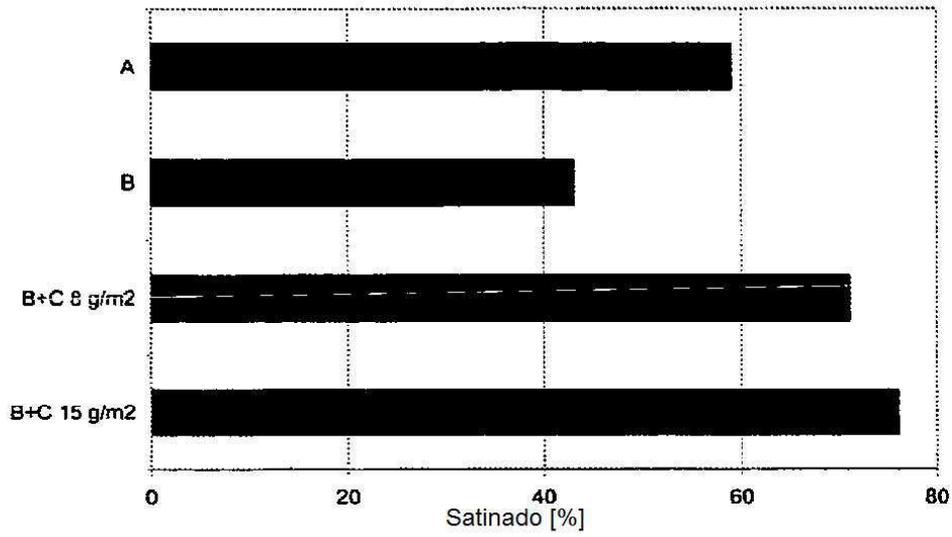


Fig. 1

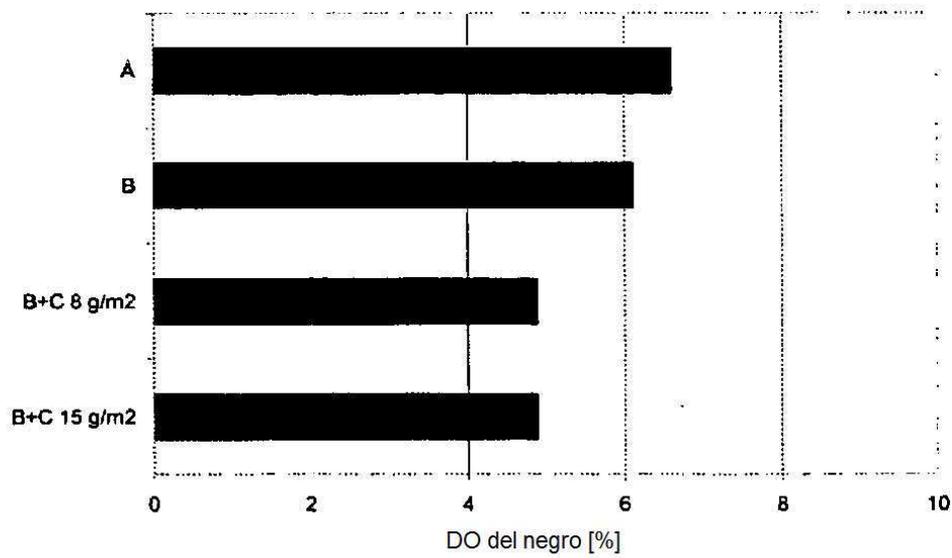
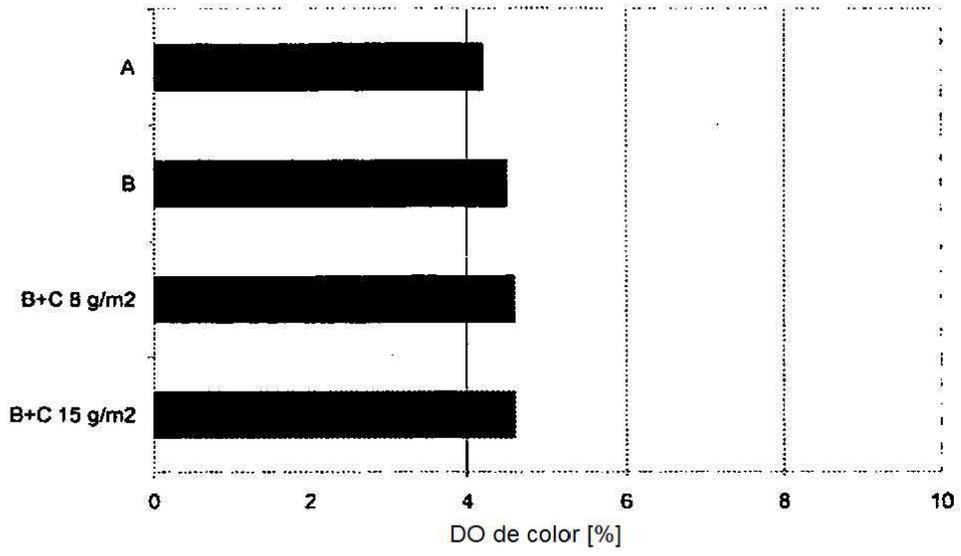
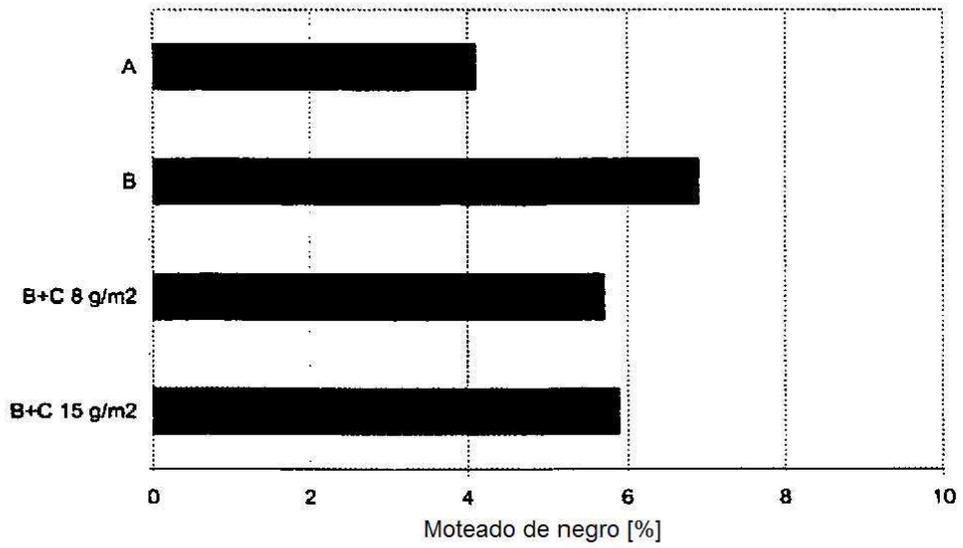


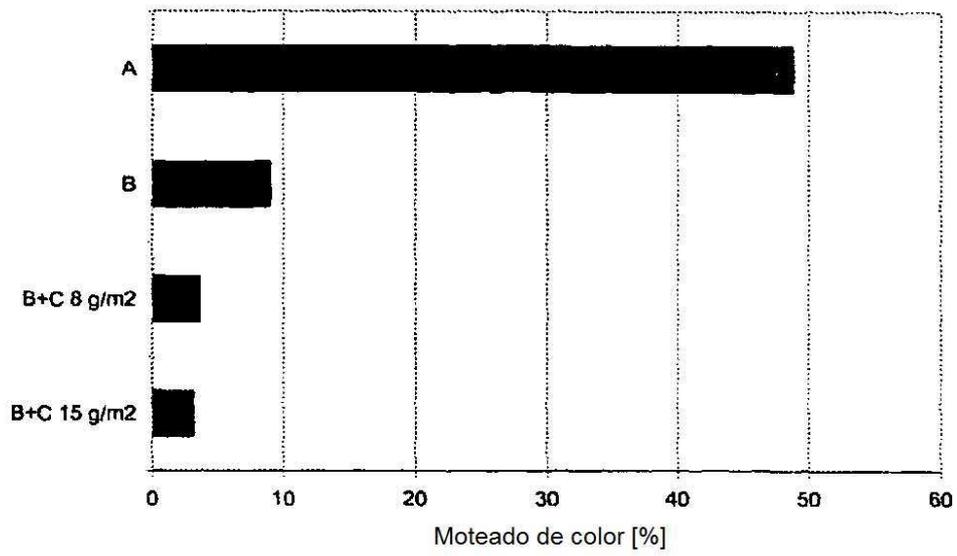
Fig. 2



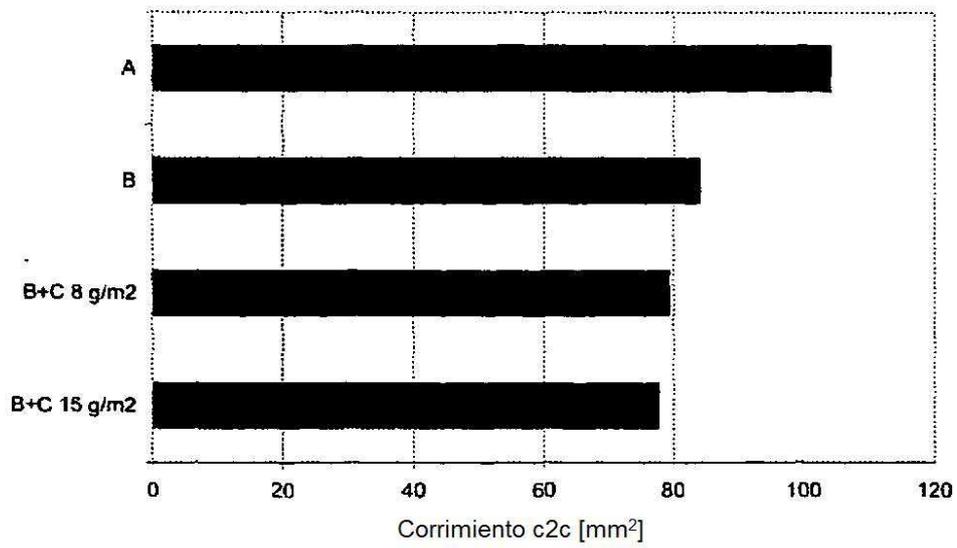
**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**



**Fig. 6**

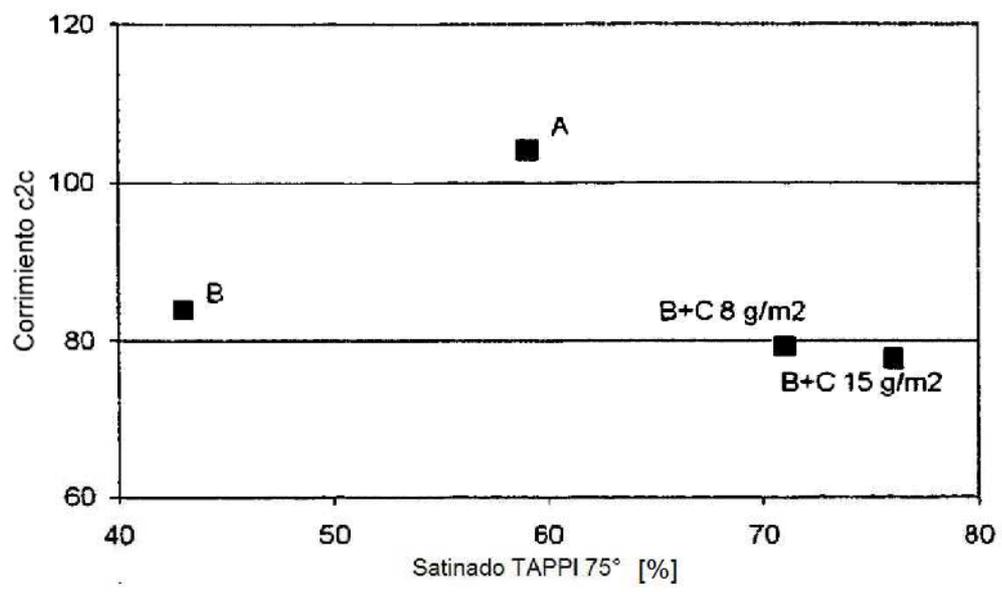


Fig. 7