

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 081**

51 Int. Cl.:

D21H 19/38 (2006.01)

D21H 19/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2014** E 14169922 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017** EP 2949813

54 Título: **Procedimiento para preparar un material de superficie modificada**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOLLSTRÖM, ROGER;
SCHOELKOPF, JOACHIM y
GANE, PATRICK ARTHUR CHARLES**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 626 081 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

Procedimiento para preparar un material de superficie modificada

La presente invención se refiere a materiales de superficie modificada, a un método para su preparación y su uso.

5 Los carbonatos alcalinos o alcalinotérreos, y especialmente el carbonato de calcio, son ampliamente utilizados en formulaciones de recubrimiento de pigmentos para papel o materiales similares a papel, así como en recubrimientos o pinturas de superficies con pigmentos para otros materiales tales como metal, madera u hormigón. Dichos recubrimientos pueden mejorar las propiedades superficiales del sustrato subyacente, pueden tener un efecto protector o pueden aportar funcionalidad adicional al sustrato. Los papeles recubiertos con pigmento, por ejemplo, son típicamente óptica y mecánicamente más homogéneos, son más lisos y pueden imprimirse más fácilmente que los papeles no tratados. Mediante la selección del tipo de mineral adecuado para recubrimiento del papel, pueden adaptarse las propiedades del papel tales como el brillo, opacidad, pulimento, satinado de impresión, contraste de impresión, porosidad o suavidad.

10 El carbonato de calcio es ampliamente utilizado como material de pigmentación en formulaciones de recubrimiento ya que es no tóxico y resistente al clima, demuestra buena blancura y baja densidad, baja interacción con otros componentes de recubrimiento. Cuando se utiliza como recubrimiento de superficie para sustratos metálicos, puede proporcionar un efecto anticorrosivo debido a su pH alcalino y su baja abrasividad puede evitar el desgaste excesivo de la máquina. Además, el carbonato de calcio está disponible en casi cualquier distribución de tamaño de partícula deseado y finura, que es especialmente útil para regular propiedades físicas tales como dispersibilidad, brillo, retención del brillo y poder de ocultación. Sin embargo, los carbonatos alcalinos o alcalinotérreos tales como el carbonato de calcio tienen el problema de que los recubrimientos superficiales que los contienen presentan a menudo una pobre humectabilidad.

15 El documento EP 2 626 388 A1 se refiere a una composición que comprende partículas en forma de erizo, al menos un aglutinante, y al menos un agente de formación de hidrófobos y/o al menos un agente de formación de hidrófilos, que puede usarse para controlar la humectabilidad de composiciones de sustrato.

20 En los últimos años, el concepto de utilizar papel como sustrato base para productos cuyas funciones de laboratorio están integradas en un único chip a través de modems se hizo cada vez más popular y se han publicado varios estudios sobre métodos de formación de patrones para producir barreras hidrófobas y canales hidrófilos sobre sustratos de papel. Para ello, se utilizan diversos métodos técnicos que incluyen tecnologías de impresión tales como la impresión por inyección de tinta, la serigrafía o la flexografía, así como la tecnología de microfabricación, tal como la fotolitografía, el tratamiento con plasma o láser. Sería ventajoso utilizar papeles recubiertos con pigmento como sustrato base para tales dispositivos de microfluidos por varias razones: la capa de recubrimiento suaviza la superficie del sustrato de papel y forma un nuevo medio poroso propio sobre la superficie del papel. El aumento de las características de calidad óptica y de impresión del papel recubierto también puede mejorar la detección o lectura de los resultados colorimétricos mostrados en tales productos cuyas funciones de laboratorio están integradas en un único chip. Los recubrimientos de pigmento también pueden presentar moléculas bioactivas u otros aditivos, que pueden ser especialmente útiles para dispositivos de microfluidos usados en bioensayos. Sin embargo, hasta ahora los papeles de superficie recubierta no han sido utilizados con éxito para producir productos cuyas funciones de laboratorio están integradas en un único chip basados en papel.

25 El documento WO 2010/02234 A2 describe métodos de modelado de materiales hidrófobos sobre sustratos hidrófilos usando fotolitografía. Los dispositivos de microfluidos con base en papel se describen en Martínez et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1318 - 1320, en Martínez et al., Anal. Chem. 2010, 82, 3 - 10, y en Martínez et al., Anal. Chem. 2008, 80, 3699-3707.

30 Sin embargo, sigue existiendo la necesidad en la técnica de estructurar la superficie y afinar las propiedades superficiales de un sustrato recubierto de pigmento de forma precisa y local.

35 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para modificar las propiedades superficiales de un sustrato recubierto de pigmento de una manera controlada y fácil. También sería deseable proporcionar un método, que permita modificar las propiedades superficiales localmente y con alta resolución y precisión. También sería deseable proporcionar un método para crear regiones hidrofóbicas e hidrófilas sobre y/o dentro de un sustrato recubierto de pigmento con una alta resolución. También es un objetivo de la presente invención proporcionar un material de superficie modificada que pueda utilizarse en una gran variedad de aplicaciones.

40 Los objetivos anteriores y otros objetivos se resuelven mediante el contenido tal como se define en el presente documento en las reivindicaciones independientes.

45 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un material de superficie modificada, que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar un sustrato, en el que el sustrato comprende en al menos un lado una capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable, y

5 b) aplicar una composición líquida de tratamiento que comprende un ácido sobre al menos una región de la capa de recubrimiento para formar al menos una región de superficie modificada sobre y/o dentro de la capa de recubrimiento.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un material de superficie modificada que se puede obtener mediante un método de acuerdo con la presente invención.

10 De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un material de superficie modificada de acuerdo con la presente invención en aplicaciones de impresión, en aplicaciones analíticas, en aplicaciones de diagnóstico, en bioensayos, en aplicaciones químicas, en aplicaciones eléctricas, en dispositivos de seguridad, en elementos de seguridad abiertos o encubiertos, en protección de marcas, en microrotulación, en obtención de microimágenes, en aplicaciones decorativas, artísticas o visuales, o en aplicaciones de empaçado.

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

15 De acuerdo con una realización, el sustrato de la etapa a) se prepara (i) proporcionando un sustrato, (ii) aplicando una composición de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable sobre al menos un lado del sustrato para formar un recubrimiento, y (iii) secar la capa de recubrimiento. De acuerdo con otra realización, el sustrato se selecciona del grupo que comprende papel, cartón, cartón para embalaje, plástico, celofán, textil, madera, metal, vidrio, placa de mica, nitrocelulosa o concreto, preferiblemente papel, cartón, cartón para embalaje o plástico.

20 De acuerdo con una realización, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un óxido alcalino o alcalinotérreo, un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un alcóxido alcalino o alcalinotérreo, un carbonato de metilo alcalino o alcalinotérreo, un hidroxicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, o mezclas de los mismos, preferiblemente el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un carbonato alcalino o alcalinotérreo que se selecciona preferiblemente entre carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio o mezclas de los mismos, más preferiblemente el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es carbonato de calcio y lo más preferible el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio de superficie tratada. De acuerdo con otra realización, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable está en forma de partículas que tienen una mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} de 15 nm a 200 μm , preferiblemente de 20 nm a 100 μm , más preferiblemente de 50 nm a 50 μm , y lo más preferible de 100 nm a 2 μm . De acuerdo con otra realización, la capa de recubrimiento comprende además un aglutinante, preferiblemente en una cantidad de 1 a 50% en peso, con base en el peso total del compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable, preferiblemente de 3 a 30% en peso, y más preferiblemente de 5 a 35 15% en peso.

40 De acuerdo con una realización, el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfámico, ácido tartárico, ácido fítico, ácido bórico, ácido succínico, ácido subérico, ácido benzoico, y mezclas de los mismos, preferiblemente el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido bórico, ácido subérico, ácido succínico, ácido sulfámico, ácido tartárico, o mezclas de los mismos, más preferiblemente el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfámico, ácido tartárico o mezclas de los mismos y más preferiblemente el ácido es ácido fosfórico. De acuerdo con otra realización, la composición líquida de tratamiento comprende además una tinta de impresión, una tinta pigmentada, un colorante, una tinta, iones metálicos, iones de metales de transición, un surfactante, un dispersante, un biocida, un inhibidor de corrosión, un agente farmacéutico, un agente de formación de hidrófobos, una cera, una sal, un polímero, una masa fundida en caliente y/o una composición de polimerización.

50 De acuerdo con una realización, la composición líquida de tratamiento comprende el ácido en una cantidad de 0,1 a 100% en peso, con base en el peso total de la composición líquida, preferiblemente en una cantidad de 1 a 80% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 2 a 50% en peso, y lo más preferible en una cantidad de 5 a 30% en peso.

55 De acuerdo con otra realización, la composición líquida de tratamiento se aplica mediante recubrimiento por aspersión, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión flexográfica, impresión serigráfica, trazado, estampado por contacto, impresión por rotograbado, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por huecograbado inverso, recubrimiento de ranura, recubrimiento de cortina, recubrimiento de lecho deslizante, prensa de película, prensa de película dosificada, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento con cepillo y/o un lápiz, preferiblemente por impresión por chorro de tinta o recubrimiento por aspersión.

- De acuerdo con una realización, la composición líquida de tratamiento se aplica continuamente a toda la capa de recubrimiento. De acuerdo con una realización, la composición líquida de tratamiento se aplica a la capa de recubrimiento en forma de un patrón preseleccionado, preferiblemente en forma de canales, barreras, matrices, códigos de barras unidimensionales, códigos de barras bidimensionales, códigos de barras tridimensionales, marcas de seguridad, números, letras, imágenes o diseños. De acuerdo con aún otra realización, el método comprende además una etapa c) de aplicación de una capa protectora por encima de al menos una región de superficie modificada. De acuerdo con aún otra realización, al menos una región de superficie modificada obtenida en la etapa b) se lava o enjuaga.
- De acuerdo con una realización, el material de superficie modificada es una herramienta para bioensayos, un dispositivo de microfluidización, un dispositivo que integra una o más funciones de laboratorio en un único chip, una herramienta analítica y/o de diagnóstico basada en papel, una plataforma de separación, un medio de impresión, un material de empaque, una pintura de pared, un código de barras o un almacenamiento de datos.
- Debe entenderse que, para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado.
- Para el propósito de la presente invención, un "ácido" se define como ácido de Brønsted-Lowry, es decir, es un proveedor de iones H_3O^+ . De acuerdo con la presente invención, pK_a , es el símbolo que representa la constante de disociación ácida asociada con un hidrógeno ionizable dado en un ácido dado, y es indicativo del grado natural de disociación de este hidrógeno de este ácido en equilibrio en agua a una temperatura dada. Tales valores de pK_a se pueden encontrar en libros de texto de referencia tales como Harris, D. C. "Quantitative Chemical Analysis: 3a Edición", 1991, W.H. Freeman & Co. (EE.UU.), ISBN 0-7167-2170-8.
- El término "peso base" tal como se utiliza en la presente invención se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 536: 1996 y se define como el peso en g/m^2 .
- Para el propósito de la presente invención, el término "capa de recubrimiento" se refiere a una capa, recubrimiento, película, piel, etc., formada, creada, preparada, etc., a partir de una formulación de recubrimiento que permanece predominantemente en un lado del sustrato. La capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la superficie del sustrato o, en el caso de que el sustrato comprenda una o más capas de recubrimiento previas y/o capas de barrera, pueda estar en contacto directo con la capa de recubrimiento previa superior o capa de barrera, respectivamente.
- "Carbonato de calcio molido" (GCC) en el sentido de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido a partir de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol, dolomita o tiza, y procesado a través de un tratamiento en húmedo y/o en seco tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo, mediante un ciclón o clasificador.
- El "carbonato de calcio modificado" (MCC) en el sentido de la presente invención puede presentar un carbonato de calcio natural molido o precipitado con una modificación de estructura interna o un producto de reacción superficial, es decir, "carbonato de calcio de reacción superficial". Un "carbonato de calcio de superficie tratada" es un material que comprende carbonato de calcio y sales de calcio insolubles, preferiblemente al menos parcialmente cristalinas, de aniones de ácidos en la superficie. Preferiblemente, la sal de calcio insoluble se extiende desde la superficie de al menos una parte del carbonato de calcio. Los iones de calcio que forman dicha sal de calcio al menos parcialmente cristalina de dicho anión se originan en gran parte del material de carbonato de calcio de partida. Los MCC se describen, por ejemplo, en los documentos US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, WO 00/39222 A1 o EP 2 264 108 A1.
- El "carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, obtenido por precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un ambiente acuoso, semiseco o húmedo o por precipitación de una fuente de iones calcio y carbonato en agua. El PCC puede estar en forma cristalina vaterítica, calcítica o aragonítica.
- A lo largo del presente documento, el "tamaño de partícula" de un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable se describe por su distribución de tamaños de partícula. El valor d_x representa el diámetro con respecto al cual $x\%$ en peso de las partículas tienen diámetros inferiores a d_x . Esto significa que el valor de d_{20} es el tamaño de partícula en el que el 20% en peso de todas las partículas es menor y el valor de d_{75} es el tamaño de partícula en el que el 75% en peso de todas las partículas es menor. El valor de d_{50} es, por tanto, la mediana del tamaño de partícula en peso, es decir, el 50% en peso de todos los granos son mayores o menores que este tamaño de partícula. Para el propósito de la presente invención, el tamaño de partícula se especifica como la mediana del tamaño de partícula en peso d_{50} a menos que se indique lo contrario. Para determinar la mediana del tamaño de partícula en peso d_{50} se puede usar un sedígrafo.
- Un "área superficial específica (SSA)" de un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable en el sentido de la presente invención se define como el área superficial del compuesto dividido por su masa. Como se usa en la presente memoria, el área superficial específica se mide por adsorción de gas nitrógeno utilizando la isoterma BET (ISO 9277: 2010) y se especifica en m^2/g .

Para el propósito de la presente invención, un "modificador de reología" es un aditivo que cambia el comportamiento reológico de una suspensión o una composición de recubrimiento líquida para que coincida con la especificación requerida para el método de recubrimiento empleado.

5 Un compuesto "salificable" en el sentido de la presente invención se define como un compuesto que es capaz de reaccionar con un ácido para formar una sal. Ejemplos de compuestos salificables son los óxidos alcalinos y alcalinotérreos, hidróxidos, alcóxidos, carbonatos de metilo, hidroxicarbonatos, bicarbonatos o carbonatos.

En el sentido de la presente invención, un "carbonato de calcio tratado superficialmente" es un carbonato de calcio molido, precipitado o modificado que comprende una capa de tratamiento o recubrimiento, por ejemplo, una capa de ácidos grasos, surfactantes, siloxanos o polímeros.

10 En el presente contexto, el término "sustrato" debe entenderse como cualquier material que tenga una superficie adecuada para imprimir, recubrir o pintar tal como papel, cartón, cartón para embalaje, plástico, celofán, textil, madera, metal, vidrio, placa de mica, nitrocelulosa o concreto. Los ejemplos mencionados, sin embargo, no son de carácter limitativo.

15 Para el propósito de la presente invención, el "espesor" y el "peso de capa" de una capa se refieren al espesor y al peso de la capa, respectivamente, de la capa después de que la composición de recubrimiento aplicada ha sido secada.

Para el propósito de la presente invención, el término "viscosidad" o "viscosidad Brookfield" se refiere a la viscosidad Brookfield. La viscosidad Brookfield es para este propósito medida mediante un viscosímetro Brookfield (tipo RVT) a $202^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ a 100 rpm usando un husillo apropiado y se especifica en mPa-s.

20 Una "suspensión" o "lechada" en el sentido de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente aditivos adicionales, y habitualmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, es más viscosa y puede tener una densidad mayor que el líquido a partir del cual se forma.

25 Cuando se utiliza el término "que comprende" en la presente descripción y en las reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los propósitos de la presente invención, se considera que el término "que consiste en" es una realización preferida del término "que comprende". Si a continuación se define un grupo que comprende al menos un cierto número de realizaciones, esto también se debe entender que describe un grupo, que preferiblemente consiste únicamente en estas realizaciones.

Cuando se usa un artículo indefinido o definido cuando se hace referencia a un nombre singular, por ejemplo "un", "uno, una" o "el, la", este incluye un plural de ese sustantivo a menos que se indique otra cosa específicamente.

30 Los términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" se usan indistintamente. Esto, por ejemplo, significa que, a menos que el contexto indique claramente lo contrario, el término "obtenido" no significa que indica que, por ejemplo, una realización debe ser obtenida, por ejemplo, por la secuencia de etapas que siguen al término "obtenido" aunque tal comprensión limitada siempre está incluida por los términos "obtenido" o "definido" como una realización preferida.

35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para fabricar un material de superficie modificada. El método comprende las etapas de (a) proporcionar un sustrato, en donde el sustrato comprende en al menos un lado una capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable, y (b) aplicar una composición líquida de tratamiento que comprende un ácido sobre al menos una región de la capa de recubrimiento para formar al menos una región de superficie modificada sobre y/o dentro de la capa de recubrimiento.

40 A continuación, se describirán más pormenorizadamente los detalles y las realizaciones preferidas del método de la invención. Debe entenderse que estos detalles técnicos y realizaciones también se aplican al material de superficie modificada de la invención, así como al uso de la invención misma.

Etapas a) del método

De acuerdo con la etapa a) del método de la presente invención, se proporciona un sustrato.

45 El sustrato sirve como soporte para la capa de recubrimiento y puede ser opaco, translúcido o transparente.

De acuerdo con una realización, el sustrato se selecciona del grupo que comprende papel, cartón, cartón para embalaje, plástico, celofán, textil, madera, metal, vidrio, placa de mica, nitrocelulosa u hormigón. De acuerdo con una realización preferida, el sustrato se selecciona del grupo que comprende papel, cartón, cartón para embalaje o plástico. Sin embargo, también puede usarse como sustrato cualquier otro material que tenga una superficie adecuada para imprimir, recubrir o pintar.

50 De acuerdo con una realización de la presente invención, el sustrato es papel, cartón o cartón para embalaje. El cartón puede comprender cartón o cartón para embalaje, cartón ondulado o cartón que no es para embalaje, tal como cartón cromo, o cartón para dibujo. El cartón para embalajes puede incluir un cartón de revestimiento y/o un

medio corrugado. Tanto el cartón de revestimiento como el medio corrugado se utilizan para producir cartón corrugado. El sustrato de papel, cartón o cartón de embalaje pueden tener un peso base de 10 a 1.000 g/m², de 20 a 800 g/m², de 30 a 700 g/m², o de 50 a 600 g/m².

5 De acuerdo con otra realización, el sustrato es un sustrato de plástico. Materiales plásticos adecuados son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliésteres, resinas de policarbonato o resinas que contienen flúor, preferiblemente polipropileno. Ejemplos de poliésteres adecuados son poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) o poli(diacetato de éster). Un ejemplo para resinas que contienen flúor es poli(tetrafluoro etileno). El sustrato plástico puede rellenarse con un relleno mineral, un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico o mezclas de los mismos.

10 El sustrato puede consistir en sólo una capa de los materiales antes mencionados o puede comprender una estructura de capa que tiene varias subcapas del mismo material o materiales diferentes. De acuerdo con una realización, el sustrato está estructurado por una capa. Según otra realización, el sustrato está estructurado por al menos dos subcapas, preferiblemente tres, cinco o siete subcapas, donde las subcapas pueden tener una estructura plana o no plana, por ejemplo, una estructura ondulada. Preferentemente, las subcapas del sustrato están hechas de papel, cartón, cartón para embalaje y/o plástico.

15 El sustrato puede ser permeable o impermeable para disolventes, agua o mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización, el sustrato es impermeable para agua, disolventes o mezclas de los mismos. Ejemplos de disolventes son alcoholes alifáticos, éteres y diéteres que tienen de 4 a 14 átomos de carbono, glicoles, glicoles alcoxilados, glicol éteres, alcoholes aromáticos alcoxilados, alcoholes aromáticos, mezclas de los mismos o mezclas de los mismos con agua.

20 De acuerdo con la presente invención, el sustrato proporcionado en la etapa a) comprende sobre al menos un lado una capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. La capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la superficie del sustrato. En el caso de que el sustrato ya comprenda una o más capas de recubrimiento previo y/o capas de barrera (que se describirán con más detalle más adelante), la capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la capa de recubrimiento previo superior o capa de barrera, respectivamente.

25 De acuerdo con una realización, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un óxido alcalino o alcalinotérreo, un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un alcóxido alcalino o alcalinotérreo, un carbonato de metilo alcalino o alcalinotérreo, un hidroxicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, o sus mezclas. Preferiblemente, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un carbonato alcalino o alcalinotérreo.

30 El carbonato alcalino o alcalinotérreo puede seleccionarse entre carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio o mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización preferida, el carbonato alcalino o alcalinotérreo es carbonato de calcio, y más preferiblemente el carbonato alcalino o alcalinotérreo es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado y/o un carbonato de calcio tratado superficialmente.

35 Se entiende que el carbonato de calcio molido (o natural) (GCC) es una forma natural de carbonato de calcio, extraído de rocas sedimentarias tales como piedra caliza o tiza, o de rocas metamórficas de mármol. Se sabe que el carbonato de calcio existe como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más común, se considera la forma cristalina más estable del carbonato de calcio. Menos frecuente es la aragonita, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica discreta o aglomerada en forma de agujas. La vaterita es el polimorfo más raro de carbonato de calcio y es generalmente inestable. El carbonato de calcio natural es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, que se dice que es trigonal-romboédrico y representa el más estable de los polimorfos de carbonato de calcio. El término "fuente" del carbonato de calcio en el sentido de la
40 presente invención se refiere al material mineral de origen natural del que se obtiene el carbonato de calcio. La fuente de carbonato de calcio puede comprender otros componentes naturales tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio, etc.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio molido se selecciona del grupo que consiste en mármol, tiza, dolomita, caliza y mezclas de los mismos.

50 De acuerdo con una realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en seco. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el GCC se obtiene mediante molienda en húmedo y opcionalmente secado subsiguiente.

55 En general, la etapa de molienda puede llevarse a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones tales que la transformación en polvo resulte predominantemente de impactos con un cuerpo secundario, es decir, en uno o más de: un molino de bolas, un molino de barras, un molino vibratorio, una trituradora de rodillos, un molino de impacto centrífugo, un molino vertical de perlas, un molino de desgaste, un molino de clavos, un molino de martillos, un pulverizador, una trituradora, un desagregador, un cortador de cuchillas, u otro equipo similar conocido por el experto. En el caso de que el material mineral que contiene carbonato de calcio

comprenda un material mineral que contiene carbonato de calcio molido en húmedo, la etapa de molienda puede llevarse a cabo en condiciones tales que se produzca una molienda autógena y/o mediante molienda horizontal de bolas y/u otros procesos conocidos por el experto en la técnica. El material mineral que contiene carbonato de calcio molido procesado en húmedo así obtenido puede ser lavado y deshidratado por procedimientos bien conocidos, por ejemplo, por floculación, centrifugación, filtración o evaporación forzada antes del secado. La etapa subsiguiente de secado puede llevarse a cabo en una sola etapa tal como secado por aspersion, o en al menos dos etapas. También es común que dicho material mineral experimente una etapa de beneficio (tal como una etapa de flotación, blanqueo o separación magnética) para eliminar las impurezas.

El "carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, obtenido generalmente por precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un medio acuoso o por precipitación de una fuente de iones calcio y carbonato en agua o por precipitación de iones calcio y carbonato, por ejemplo, CaCl_2 y Na_2CO_3 , de la solución. Otras formas posibles de producir PCC son el proceso de soda de cal, o el proceso de Solvay en el que PCC es un subproducto de la producción de amoníaco. El carbonato de calcio precipitado existe en tres formas cristalinas primarias: calcita, aragonita y vaterita, y hay muchos polimorfos diferentes (forma dominante cristalina) para cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con formas dominantes típicas cristalinas, tales como escalenoédrica (S-PCC), romboédrica (R-PCC), prismática hexagonal, pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbica y prismática (P-PCC). La aragonita es una estructura ortorrómbica con formas dominantes cristalinas típicas de cristales prismáticos hexagonales gemelos, así como una diversa variedad de cristales de forma prismática alargada fina, de hoja curva, piramidal empinada, en forma de cincel, de árbol ramificado y forma de coral o de gusano. La vaterita pertenece al sistema de cristal hexagonal. La suspensión de PCC obtenida se puede deshidratar y secar mecánicamente.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el carbonato de calcio comprende un carbonato de calcio precipitado. De acuerdo con otra realización de la presente invención, el carbonato de calcio comprende una mezcla de dos o más carbonatos de calcio precipitados seleccionados entre diferentes formas cristalinas y diferentes polimorfos del carbonato de calcio precipitado. Por ejemplo, al menos un carbonato de calcio precipitado puede comprender un PCC seleccionado de S-PCC y un PCC seleccionado de R-PCC.

El compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable puede ser un material tratado superficialmente, por ejemplo, un carbonato de calcio sometido a tratamiento superficial.

Un carbonato de calcio de superficie tratada puede constar de un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio modificado o un carbonato de calcio precipitado que comprende una capa de tratamiento o recubrimiento sobre su superficie. Por ejemplo, el carbonato de calcio puede tratarse o recubrirse con un agente de formación de hidrófobos tal como, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, sales o ésteres de los mismos, o un siloxano. Ácidos alifáticos adecuados son, por ejemplo, ácidos grasos de C_5 a C_{28} tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido láurico o una mezcla de los mismos. El carbonato de calcio también puede ser tratado o recubierto para convertirse en catiónico o aniónico, por ejemplo, con un poliacrilato o cloruro de polidialildimetilamonio (poliDADMAC). Los carbonatos de calcio de superficie tratada se describen, por ejemplo, en los documentos EP 2 159 258 A1 o WO 2005/121257 A1.

De acuerdo con una realización, el carbonato de calcio de superficie tratada comprende una capa de tratamiento o recubrimiento superficial obtenido del tratamiento con ácidos grasos, sus sales, sus ésteres o combinaciones de los mismos, preferiblemente del tratamiento con ácidos grasos alifáticos C_5 a C_{28} , sus sales, sus ésteres o combinaciones de los mismos, y más preferiblemente del tratamiento con estearato de amonio, estearato de calcio, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido láurico o mezclas de los mismos. De acuerdo con un ejemplo de realización, el carbonato alcalino o alcalinotérreo es un carbonato de calcio tratado superficialmente, preferiblemente un carbonato de calcio molido que comprende una capa de tratamiento o recubrimiento superficial obtenido del tratamiento con un ácido graso, preferiblemente ácido esteárico.

En una realización, el agente de formación de hidrófobos es un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C_4 a C_{24} y/o sus productos de reacción. Por consiguiente, al menos una parte del área superficial accesible de las partículas de carbonato de calcio está cubierta por una capa de tratamiento que comprende un ácido carboxílico alifático que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C_4 a C_{24} y/o sus productos de reacción. El término área superficial "accesible" de un material se refiere a la parte de la superficie del material que está en contacto con una fase líquida de una solución acuosa, suspensión, dispersión o moléculas reactivas tales como un agente de formación de hidrófobos.

El término "productos de reacción" del ácido carboxílico alifático en el sentido de la presente invención se refiere a productos obtenidos poniendo en contacto al menos un carbonato de calcio con al menos un ácido carboxílico alifático. Dichos productos de reacción se forman entre al menos una parte del ácido carboxílico alifático aplicado y moléculas reactivas situadas en la superficie de las partículas de carbonato de calcio.

El ácido carboxílico alifático en el sentido de la presente invención puede seleccionarse de uno o más ácidos carboxílicos saturados, insaturados y/o alicíclicos de cadena lineal, de cadena ramificada. Preferiblemente, el ácido

carboxílico alifático es un ácido monocarboxílico, es decir, el ácido carboxílico alifático se caracteriza porque está presente un solo grupo carboxilo. Dicho grupo carboxilo se coloca en el extremo del esqueleto carbonado.

5 En una realización de la presente invención, el ácido carboxílico alifático se selecciona entre ácidos carboxílicos saturados no ramificados, es decir, el ácido carboxílico alifático se selecciona preferiblemente del grupo de ácidos carboxílicos que consiste en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y mezclas de los mismos.

10 En otra realización de la presente invención, el ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el ácido carboxílico alifático es ácido esteárico.

15 Adicionalmente o alternativamente, el agente de formación de hidrófobos puede ser al menos un anhídrido succínico monosustituido que consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo seleccionado entre un grupo alifático y cíclico, lineal, ramificado, que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C2 a C30 en el sustituyente. Por consiguiente, al menos una parte del área superficial accesible de las partículas de carbonato de calcio está cubierta por una capa de tratamiento que comprende al menos un anhídrido succínico monosustituido que consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo seleccionado entre un grupo alifático y cíclico, lineal, ramificado que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C2 a C30 en el sustituyente y/o sus productos de reacción.

20 El término "productos de reacción" del anhídrido succínico monosustituido en el sentido de la presente invención se refiere a productos obtenidos poniendo en contacto el carbonato de calcio con al menos un anhídrido succínico monosustituido. Dichos productos de reacción se forman entre al menos una parte del anhídrido succínico monosustituido y las moléculas reactivas localizadas en la superficie de las partículas de carbonato de calcio.

25 Por ejemplo, al menos un anhídrido succínico monosustituido consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo que es un grupo alquilo lineal que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C2 a C30, preferiblemente de C3 a C20 y lo más preferiblemente de C4 a C18 en el sustituyente o un grupo alquilo ramificado que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C3 a C30, preferiblemente de C3 a C20 y lo más preferiblemente de C4 a C18 en el sustituyente.

30 Por ejemplo, al menos un anhídrido succínico monosustituido consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo que es un grupo alquilo lineal que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C2 a C30, preferiblemente de C3 a C20 y lo más preferiblemente de C4 a C18 en el sustituyente. Adicional o alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo que es un grupo alquilo ramificado que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C3 a C30, preferiblemente de C3 a C20 y lo más preferiblemente de C4 a C18 en el sustituyente.

35 El término "alquilo" en el sentido de la presente invención se refiere a un compuesto orgánico saturado lineal o ramificado compuesto de carbono e hidrógeno. En otras palabras, los "anhídridos succínicos monosustituidos de alquilo" se componen de cadenas hidrocarbonadas saturadas lineales o ramificadas que contienen un grupo anhídrido succínico que sobresale.

40 En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico monosustituido es al menos un anhídrido succínico alquil monosustituido lineal o ramificado. Por ejemplo, al menos un anhídrido succínico alquil monosustituido se selecciona del grupo que comprende anhídrido etilsuccínico, anhídrido propilsuccínico, anhídrido butilsuccínico, anhídrido triisobutil succínico, anhídrido pentilsuccínico, anhídrido hexilsuccínico, anhídrido heptilsuccínico, anhídrido octilsuccínico, anhídrido nonilsuccínico, anhídrido decil succínico, anhídrido dodecil succínico, anhídrido hexadecanil succínico, anhídrido octadecanil succínico y mezclas de los mismos.

45 Se aprecia que, por ejemplo, el término "anhídrido butilsuccínico" comprende anhídrido o anhídridos butilsuccínicos lineales o ramificados. Un ejemplo específico de anhídrido o anhídridos lineales butilsuccínicos es anhídrido n-butilsuccínico. Ejemplos específicos de anhídrido o anhídridos butilsuccínicos ramificados son anhídrido iso-butilsuccínico, anhídrido sec-butilsuccínico y/o anhídrido terc-butilsuccínico.

50 Además, se aprecia que, por ejemplo, el término "anhídrido hexadecanil succínico" comprende anhídrido o anhídridos hexadecanil succínicos lineales y ramificados. Un ejemplo específico de anhídrido o anhídridos hexadecanil succínicos lineales es anhídrido n-hexadecanil succínico. Ejemplos específicos de anhídrido o anhídridos hexadecanil succínicos ramificados son anhídrido 14-metilpentadecanil succínico, anhídrido 13-metilpentadecanil succínico, anhídrido 12-metilpentadecanil succínico, anhídrido 11-metilpentadecanil succínico, anhídrido 10-metilpentadecanil succínico, anhídrido 9-metilpentadecanil succínico, anhídrido 8-metilpentadecanil succínico, anhídrido 7-metilpentadecanil succínico, anhídrido 6-metilpentadecanil succínico, anhídrido 5-metilpentadecanil succínico, anhídrido 4-metilpentadecanil succínico, anhídrido 3-metilpentadecanil succínico,

anhídrido 2-metilpentadecanil succínico, anhídrido 1-metilpentadecanil succínico, anhídrido 13-etilbutadecanil succínico, anhídrido 11-etilbutadecanil succínico, anhídrido 11-etilbutadecanil succínico, anhídrido 10-etilbutadecanil succínico, anhídrido 9-etilbutadecanil succínico, anhídrido 8-etilbutadecanil succínico, anhídrido 7-etilbutadecanil succínico, anhídrido 6-etilbutadecanil succínico, anhídrido 4-etilbutadecanil succínico, anhídrido 3-etilbutadecanil succínico, anhídrido 2-etilbutadecanil succínico, anhídrido 1-etilbutadecanil succínico, anhídrido 2-butildodecanil succínico, anhídrido 1-hexil-2-decanil succínico, anhídrido 2-hexildecánil succínico, anhídrido 6,12-dimetilbutadecanil succínico, anhídrido 2,2-dietildodecanil succínico, anhídrido 4,8,12-trimetiltridecanil succínico, anhídrido 2,2,4,6,8-pentametilundecanil succínico, anhídrido 2-etil-4-metil-2-(2-metilpentil)-heptil succínico y/o anhídrido 2-etil-4,6-dimetil-2-propilnonil succínico.

Además, se aprecia que, por ejemplo, el término "anhídrido octadecanil succínico" comprende anhídrido o anhídridos octadecanil succínicos lineales y ramificados. Un ejemplo específico de anhídrido o anhídridos octadecanil succínicos lineales es el anhídrido n-octadecanil succínico. Los ejemplos específicos de anhídrido o anhídridos hexadecanil succínicos ramificados son anhídrido 16-metilheptadecanil succínico, anhídrido 15-metilheptadecanil succínico, anhídrido 14-metilheptadecanil succínico, anhídrido 13-metilheptadecanil succínico, anhídrido 12-metilheptadecanil succínico, anhídrido 11-metilheptadecanil succínico, anhídrido 10-metilheptadecanil succínico, anhídrido 9-metilheptadecanil succínico, anhídrido 8-metilheptadecanil succínico, anhídrido 7-metilheptadecanil succínico, anhídrido 6-metilheptadecanil succínico, anhídrido 5-metilheptadecanil succínico, anhídrido 4-metilheptadecanil succínico, anhídrido 3-metilheptadecanil succínico, anhídrido 2-metilheptadecanil succínico, anhídrido 1-metilheptadecanil succínico, anhídrido 14-etilhexadecanil succínico, anhídrido 13-etilhexadecanil succínico, anhídrido 12-etilhexadecanil succínico, anhídrido 11-etilhexadecanil succínico, anhídrido 10-etilhexadecanil succínico, anhídrido 9-etilhexadecanil succínico, anhídrido 8-etilhexadecanil succínico, anhídrido 7-etilhexadecanil succínico, anhídrido 6-etilhexadecanil succínico, anhídrido 5-etilhexadecanil succínico, anhídrido 4-etilhexadecanil succínico, anhídrido 3-etilhexadecanil succínico, anhídrido 2-etilhexadecanil succínico, anhídrido 1-etilhexadecanil succínico, anhídrido 2-hexildodecanil succínico, anhídrido 2-heptilundecanil succínico, anhídrido iso-octadecanil succínico y/o anhídrido 1-octil-2-decanil succínico.

En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico alquil monosustituido se selecciona del grupo que comprende anhídrido butilsuccínico, anhídrido hexilsuccínico, anhídrido heptilsuccínico, anhídrido octilsuccínico, anhídrido hexadecanil succínico, anhídrido octadecanil succínico, y mezclas de los mismos.

En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico monosustituido es un tipo de anhídrido succínico alquil monosustituido. Por ejemplo, el anhídrido succínico alquil monosustituido es anhídrido butilsuccínico. Alternativamente, el anhídrido succínico alquil monosustituido es anhídrido hexilsuccínico. Alternativamente, el anhídrido succínico alquil monosustituido es anhídrido heptilsuccínico o anhídrido octilsuccínico. Alternativamente, el anhídrido succínico alquil monosustituido es anhídrido hexadecanil succínico. Por ejemplo, el anhídrido succínico alquil monosustituido es anhídrido hexadecanil succínico lineal tal como anhídrido n-hexadecanil succínico o anhídrido hexadecanil succínico ramificado tal como anhídrido 1-hexil-2-decanil succínico. Alternativamente, el anhídrido succínico alquil monosustituido es anhídrido succínico de octadecanílico. Por ejemplo, el anhídrido succínico alquil monosustituido es anhídrido octadecanil succínico lineal tal como anhídrido n-octadecanil succínico o anhídrido octadecanil succínico ramificado tal como anhídrido iso-octadecanil succínico o anhídrido 1-octil-2-decanil succínico.

En una realización de la presente invención, el anhídrido succínico alquil monosustituido es anhídrido butilsuccínico tal como anhídrido n-butilsuccínico.

En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de dos o más tipos de anhídridos succínicos alquil monosustituidos. Por ejemplo, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de dos o tres clases de anhídridos succínicos alquil monosustituidos.

En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico monosustituido consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo que es un grupo alqueno lineal que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C2 a C30, preferiblemente de C3 a C20 y lo más preferible de C4 a C18 en el sustituyente o un grupo alqueno ramificado que tiene una cantidad total de átomos de carbono de C3 a C30, preferiblemente de C4 a C20 y lo más preferible de C4 a C18 en el sustituyente.

El término "alqueno" en el sentido de la presente invención se refiere a un compuesto orgánico insaturado lineal o ramificado compuesto de carbono e hidrógeno. Dicho compuesto orgánico contiene además al menos un doble enlace en el sustituyente, preferiblemente un doble enlace. En otras palabras, los "anhídridos succínicos alqueno monosustituidos" están compuestos de cadenas hidrocarbonadas insaturadas, lineales o ramificadas, que contienen un grupo anhídrido succínico que sobresale. Se entiende que el término "alqueno" en el sentido de la presente invención incluye los isómeros cis y trans.

En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico monosustituido es al menos un anhídrido succínico alqueno monosustituido lineal o ramificado. Por ejemplo, al menos un anhídrido succínico alqueno monosustituido se selecciona del grupo que comprende anhídrido etenilsuccínico, anhídrido propenilsuccínico, anhídrido butenilsuccínico, anhídrido triisobutenilsuccínico, anhídrido pentenilsuccínico, anhídrido

hexenilsuccínico, anhídrido heptenilsuccínico, anhídrido octenilsuccínico, anhídrido nonenilsuccínico, anhídrido decenil succínico, anhídrido dodecenil succínico, anhídrido hexadecenil succínico, anhídrido octadecenil succínico y mezclas de los mismos.

5 En consecuencia, se aprecia que, por ejemplo, el término "anhídrido hexadecenil succínico" comprende anhídrido o anhídridos hexadecenil succínicos lineales y ramificados. Un ejemplo específico de anhídrido o anhídridos hexadecenil succínicos lineales es anhídrido n-hexadecenil succínico tal como anhídrido 14-hexadecenil succínico, anhídrido 13-hexadecenil succínico, anhídrido 12-hexadecenil succínico, anhídrido 11-hexadecenilsuccínico, anhídrido 10-hexadecenilsuccínico, Anhídrido succínico 8-hexadecenilo, anhídrido 7-hexadecenil succínico, anhídrido 6-hexadecenil succínico, anhídrido 5-hexadecenil succínico, anhídrido 4-hexadecenil succínico, anhídrido 10
10 3-hexadecenil succínico y/o anhídrido 2-hexadecenil succínico. Ejemplos específicos de anhídrido o anhídridos hexadecenil succínicos ramificados son anhídrido 14-metil-9-pentadecenil succínico, anhídrido 14-metil-2-pentadecenil succínico, anhídrido 1-hexil-2-decenil succínico y/o anhídrido iso-hexadecenil succínico.

15 En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico alquenil monosustituido se selecciona del grupo que comprende anhídrido hexenilsuccínico, anhídrido octenilsuccínico, anhídrido hexadecenil succínico, anhídrido octadecenil succínico y mezclas de los mismos.

20 En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico monosustituido es un anhídrido succínico alquenil monosustituido. Por ejemplo, el anhídrido succínico alquenil monosustituido es anhídrido hexenilsuccínico. Alternativamente, el anhídrido succínico alquenil monosustituido es anhídrido octenilsuccínico. Alternativamente, el anhídrido succínico alquenil monosustituido es anhídrido hexadecenil succínico. Por ejemplo, el
25 anhídrido succínico alquenil monosustituido es anhídrido hexadecenil succínico lineal tal como anhídrido n-hexadecenil succínico o anhídrido hexadecenil succínico ramificado tal como anhídrido 1-hexil-2-decenil succínico. Alternativamente, el anhídrido succínico alquenil monosustituido es anhídrido octadecenil succínico. Por ejemplo, el anhídrido succínico alquil monosustituido es anhídrido octadecenil succínico lineal tal como anhídrido n-octadecenil succínico o anhídrido octadecenil succínico ramificado tal como anhídrido iso-octadecenil succínico, o anhídrido 1-octil-2-decenil succínico.

En una realización de la presente invención, el anhídrido succínico alquenil monosustituido es anhídrido octadecenil succínico lineal tal como anhídrido n-octadecenil succínico. En otra realización de la presente invención, el anhídrido succínico alquenil monosustituido es anhídrido octenilsuccínico lineal tal como anhídrido n-octenilsuccínico.

30 Si al menos un anhídrido succínico monosustituido es un anhídrido succínico alquenil monosustituido, se aprecia que el anhídrido succínico alquenil monosustituido está presente en una cantidad $\geq 95\%$ en peso y preferiblemente de $\geq 96,5\%$ en peso, con base en el peso total de al menos un anhídrido succínico monosustituido.

En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de dos o más clases de anhídridos succínicos alquenil monosustituidos. Por ejemplo, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de dos o tres tipos de anhídridos succínicos alquenil monosustituidos.

35 En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de dos o más tipos de anhídridos succínicos alquenil monosustituidos que comprenden anhídrido o anhídridos hexadecenil succínicos lineales y anhídrido o anhídridos octadecenil succínicos lineales. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de dos o más clases de anhídridos succínicos alquenil monosustituidos que comprenden anhídrido o anhídridos hexadecenil succínicos ramificados y anhídrido o anhídridos succínicos
40 ramificados. Por ejemplo, uno o más anhídrido hexadecenil succínico es anhídrido hexadecenil succínico lineal tal como anhídrido n-hexadecenil succínico y/o anhídrido hexadecenil succínico ramificado tal como anhídrido 1-hexil-2-decenil succínico. Adicionalmente o alternativamente, uno o más anhídrido octadecenil succínico es anhídrido octadecenil succínico lineal tal como anhídrido n-octadecenil succínico y/o anhídrido octadecenil succínico ramificado tal como anhídrido iso-octadecenil succínico y/o anhídrido 1-octil-2-decenil succínico.

45 También se aprecia que al menos un anhídrido succínico monosustituido puede ser una mezcla de al menos un anhídrido succínico alquil monosustituido y al menos un anhídrido succínico alquenil monosustituido.

50 Si al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de al menos un anhídrido succínico alquil monosustituido y al menos un anhídrido succínico alquenil monosustituido, se aprecia que el sustituyente alquilo de al menos uno de los anhídridos succínicos alquil monosustituidos y el sustituyente alquenilo de al menos uno de los anhídridos succínicos alquenil monosustituidos son preferiblemente los mismos. Por ejemplo, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido etilsuccínico y anhídrido etenilsuccínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido propilsuccínico y anhídrido propenilsuccínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido butilsuccínico y anhídrido butenilsuccínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una
55 mezcla de anhídrido triisobutil succínico y anhídrido triisobutenilsuccínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido pentilsuccínico y anhídrido pentenilsuccínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido hexilsuccínico y anhídrido hexenilsuccínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de

anhídrido heptilsuccínico y anhídrido heptenilsuccínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido octilsuccínico y anhídrido octenilsuccínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido nonilsuccínico y anhídrido nonenilsuccínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido decil succínico y anhídrido decenil succínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido dodecil succínico y anhídrido dodecenil succínico. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido hexadecanil succínico y anhídrido hexadecenil succínico. Por ejemplo, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido hexadecanil succínico lineal y anhídrido hexadecenil succínico lineal o una mezcla de anhídrido hexadecanil succínico ramificado y anhídrido hexadecenil succínico ramificado. Alternativamente, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido octadecanil succínico y anhídrido octadecenil succínico. Por ejemplo, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido octadecanil succínico lineal y anhídrido octadecenil succínico lineal o una mezcla de anhídrido octadecanil succínico ramificado y anhídrido octadecenil succínico ramificado.

En una realización de la presente invención, al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido nonilsuccínico y anhídrido nonenilsuccínico.

Si al menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de al menos un anhídrido succínico alquil monosustituido y al menos un anhídrido succínico alquenil monosustituido, la relación en peso entre al menos un anhídrido succínico monosustituido y al menos un anhídrido succínico alquenil monosustituido está entre 90:10 y 10:90 (% en peso /% en peso). Por ejemplo, la relación en peso entre al menos un anhídrido succínico alquil monosustituido y al menos un anhídrido succínico alquenil monosustituido está entre 70:30 y 30:70 (% en peso /% en peso) o entre 60:40 y 40:60.

Adicional o alternativamente, el agente de formación de hidrófobos puede ser una mezcla de éster de ácido fosfórico. Por consiguiente, al menos una parte del área superficial accesible de las partículas de carbonato de calcio está cubierta por una capa de tratamiento que comprende una mezcla de éster de ácido fosfórico de uno o más monoéster de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción y uno o más diéster de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción.

El término "productos de reacción" del monoéster de ácido fosfórico y uno o más diésteres de ácido fosfórico en el sentido de la presente invención se refiere a productos obtenidos poniendo en contacto el carbonato de calcio con al menos una mezcla de éster de ácido fosfórico. Dichos productos de reacción se forman entre al menos una parte de la mezcla de éster de ácido fosfórico aplicada y moléculas reactivas situadas en la superficie de las partículas de carbonato de calcio.

El término "monoéster de ácido fosfórico" en el sentido de la presente invención se refiere a una molécula de ácido o-fosfórico monoesterificada con una molécula de alcohol seleccionada entre alcoholes alifáticos o aromáticos insaturados o saturados, ramificados o lineales, que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferible de C8 a C18 en el sustituyente alcohólico.

El término "diéster de ácido fosfórico" en el sentido de la presente invención se refiere a una molécula de ácido o-fosfórico diesterificada con dos moléculas de alcohol seleccionadas entre alcoholes alifáticos o aromáticos, iguales o diferentes, insaturados o saturados, ramificados o lineales, que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferible de C8 a C18 en el sustituyente alcohólico.

Se aprecia que la expresión "uno o más" monoésteres de ácido fosfórico significa que uno o más tipos de monoéster de ácido fosfórico pueden estar presentes en la mezcla de ésteres de ácido fosfórico.

Por consiguiente, debe observarse que uno o más monoésteres de ácido fosfórico pueden ser una clase de monoéster de ácido fosfórico. Alternativamente, uno o más monoésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o más tipos de monoéster de ácido fosfórico. Por ejemplo, uno o más monoésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o tres clases de monoéster de ácido fosfórico, tal como dos tipos de monoéster de ácido fosfórico.

En una realización de la presente invención, uno o más monoésteres de ácido fosfórico están constituidos por una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos o aromáticos, insaturados o saturados, ramificados o lineales, que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente alcohólico. Por ejemplo, uno o más monoésteres de ácido fosfórico están constituidos por una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos o aromáticos, insaturados o saturados, ramificados o lineales, que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferible de C8 a C18 en el sustituyente alcohólico.

En una realización de la presente invención, uno o más monoésteres de ácido fosfórico se seleccionan del grupo que comprende monoéster de ácido hexil fosfórico, monoéster de ácido heptil fosfórico, monoéster de ácido octil fosfórico, monoéster del ácido 2-etilhexil fosfórico, monoéster del ácido nonil fosfórico, monoéster del ácido decil

fosfórico, monoéster del ácido undecil fosfórico, monoéster del ácido dodecil fosfórico, monoéster del ácido tetradecil fosfórico, monoéster del ácido hexadecil fosfórico, monoéster del ácido heptilnonil fosfórico, monoéster del ácido octadecil fosfórico, monoéster del ácido 2-octil-1-decilfosfórico, monoéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico y mezclas de los mismos.

5 Por ejemplo, uno o más monoésteres de ácido fosfórico se seleccionan del grupo que comprende monoéster del ácido 2-etilhexilfosfórico, monoéster del ácido hexadecil fosfórico, monoéster del ácido heptilnonil fosfórico, monoéster del ácido octadecil fosfórico, monoéster del ácido 2-octil-1-decilfosfórico, monoéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico y mezclas de los mismos. En una realización de la presente invención, uno o más monoésteres de ácido fosfórico son monoéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico.

10 Se aprecia que la expresión "uno o más" diésteres de ácido fosfórico significa que pueden estar presentes uno o más tipos de diéster de ácido fosfórico en la capa de recubrimiento del carbonato de calcio y/o la mezcla de éster de ácido fosfórico.

Por consiguiente, debe observarse que uno o más diésteres de ácido fosfórico pueden ser una clase de diéster de ácido fosfórico. Alternativamente, uno o más diésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o más tipos de diéster de ácido fosfórico. Por ejemplo, uno o más diésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o tres clases de diéster de ácido fosfórico, como dos tipos de diéster de ácido fosfórico.

En una realización de la presente invención, uno o más diésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con dos alcoholes seleccionados entre alcoholes alifáticos o aromáticos, insaturados o saturados, ramificados o lineales, que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente alcohólico. Por ejemplo, uno o más diésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con dos alcoholes grasos seleccionados entre alcoholes alifáticos o aromáticos, insaturados o saturados, ramificados o lineales, que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferible de C8 a C18 en el sustituyente alcohólico.

Se aprecia que los dos alcoholes utilizados para esterificar el ácido fosfórico pueden seleccionarse independientemente de los mismos o diferentes alcoholes alifáticos o aromáticos, insaturados o saturados, ramificados o lineales, que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente alcohólico. En otras palabras, uno o más diésteres de ácido fosfórico pueden comprender dos sustituyentes que se derivan de los mismos alcoholes o la molécula de diéster de ácido fosfórico puede comprender dos sustituyentes derivados de diferentes alcoholes.

En una realización de la presente invención, uno o más diésteres de ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con dos alcoholes seleccionados entre los mismos o diferentes alcoholes, saturados y lineales y alifáticos que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferible de C8 a C18 en el sustituyente alcohólico. Alternativamente, uno o más diésteres de ácido fosfórico están constituidos por una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con dos alcoholes seleccionados de los mismos o diferentes alcoholes saturados y ramificados y alifáticos que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferible de C8 a C18 en el sustituyente alcohólico.

En una realización de la presente invención, uno o más diésteres de ácido fosfórico se seleccionan del grupo que comprende diéster del ácido hexil fosfórico, diéster del ácido heptil fosfórico, diéster del ácido octil fosfórico, diéster del ácido 2-etilhexil fosfórico, diéster del ácido nonil fosfórico, diéster del ácido decil fosfórico, diéster del ácido undecil fosfórico, diéster del ácido dodecil fosfórico, diéster del ácido tetradecil fosfórico, diéster del ácido hexadecil fosfórico, diéster del ácido heptilnonil fosfórico, diéster del ácido octadecil fosfórico, diéster del ácido 2-octil-1-decilfosfórico, diéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, uno o más diésteres de ácido fosfórico se seleccionan del grupo que comprende diéster del ácido 2-etilhexilfosfórico, diéster del ácido hexadecil fosfórico, diéster del ácido heptilnonil fosfórico, diéster del ácido octadecil fosfórico, diéster del ácido 2-octil-1-decilfosfórico, diéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico y mezclas de los mismos. En una realización de la presente invención, uno o más diéster del ácido fosfórico es diéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico.

En una realización de la presente invención, uno o más monoésteres de ácido fosfórico se seleccionan del grupo que comprende monoéster del ácido 2-etilhexilfosfórico, monoéster del ácido hexadecil fosfórico, monoéster del ácido heptilnonil fosfórico, monoéster del ácido octadecil fosfórico, monoéster del ácido 2-octil-1-decilfosfórico, monoéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico y mezclas de los mismos y uno o más diésteres de ácido fosfórico se seleccionan del grupo que comprende diéster del ácido 2-etilhexilfosfórico, diéster del ácido hexadecil fosfórico, diéster del ácido heptilnonil fosfórico, diéster del ácido octadecil fosfórico, diéster del ácido 2-octil-1-decilfosfórico, diéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, al menos una parte del área superficial accesible del carbonato de calcio comprende una mezcla del éster de ácido fosfórico de un monoéster de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción y un diéster de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción. En este caso, el monoéster de ácido fosfórico se selecciona del grupo que

- comprende monoéster del ácido 2-etilhexilfosfórico, monoéster del ácido hexadecil fosfórico, monoéster del ácido heptilnonil fosfórico, monoéster del ácido octadecil fosfórico, monoéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico y el monoéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico, el diéster del ácido fosfórico se selecciona entre el grupo que comprende el diéster del ácido 2-etilhexilfosfórico, el diéster del ácido hexadecil fosfórico, el diéster del ácido heptilnonil fosfórico, diéster del ácido octadecil fosfórico, diéster de ácido 2-octil-1-decilfosfórico y diéster del ácido 2-octil-1-dodecilfosfórico.
- La mezcla de ésteres de ácido fosfórico comprende uno o más monoésteres de ácido fosfórico y/o productos de reacción de los mismos con uno o más diésteres de ácido fosfórico y/o productos de reacción de los mismos en una relación molar específica. En particular, la relación molar de uno o más monoésteres de ácido fosfórico y/o sus productos de reacción con uno o más diésteres de ácido fosfórico y/o productos de reacción de los mismos en la capa de tratamiento y/o la mezcla de ésteres de ácido fosfórico es de 1:1 a 1:100, preferiblemente de 1:1,1 a 1:60, más preferiblemente de 1:1,1 a 1:40, aún más preferiblemente de 1:1,1 a 1:20 y lo más preferiblemente de 1:1,1 a 1:10.
- La expresión "relación molar de uno o más monoésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción con uno o más diésteres de ácido fosfórico y sus productos de reacción" en el sentido de la presente invención, se refiere a la suma del peso molecular de las moléculas de monoéster de ácido fosfórico y/o la suma del peso molecular de las moléculas de monoéster de ácido fosfórico en sus productos de reacción con la suma del peso molecular de las moléculas de diéster de ácido fosfórico y/o la suma del peso molecular de las moléculas de diéster de ácido fosfórico en sus productos de reacción.
- En una realización de la presente invención, la mezcla de ésteres de ácido fosfórico que recubre al menos una parte de la superficie del carbonato de calcio puede comprender además uno o más triésteres de ácido fosfórico y/o ácido fosfórico y/o sus productos de reacción.
- El término "tríéster de ácido fosfórico" en el sentido de la presente invención se refiere a una molécula de ácido o-fosfórico triesterificada con tres moléculas de alcohol seleccionadas entre los mismos o diferentes alcoholes alifáticos o aromáticos, insaturados o saturados, ramificados o lineales, que tienen una cantidad total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferible de C8 a C18 en el sustituyente alcohólico.
- Se debe apreciar que la expresión "uno o más" triésteres de ácido fosfórico significa que uno o más tipos de triéster de ácido fosfórico pueden estar presentes en al menos una parte del área superficial accesible del carbonato de calcio.
- Por consiguiente, debe observarse que uno o más triésteres de ácido fosfórico pueden ser una clase de triéster de ácido fosfórico. Alternativamente, uno o más triésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o más tipos de triéster de ácido fosfórico. Por ejemplo, uno o más triésteres de ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o tres tipos de triéster de ácido fosfórico, tal como dos tipos de triéster de ácido fosfórico.
- De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en la etapa a) del método se proporciona un sustrato, en el que el sustrato comprende en al menos un lado una capa de recubrimiento que comprende carbonato de calcio, preferiblemente carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio tratado en su superficie.
- De acuerdo con una realización, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable está en forma de partículas que tienen una mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} de 15 nm a 200 μm , preferiblemente de 20 nm a 100 μm , más preferiblemente de 50 nm a 50 μm , y lo más preferible de 100 nm a 2 μm .
- De acuerdo con una realización, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable tiene un área superficial específica de 4 a 120 m^2/g , preferiblemente de 8 a 50 m^2/g .
- La cantidad de compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable en la capa de recubrimiento puede variar de 40 a 99% en peso, con base en el peso total de la capa de recubrimiento, preferiblemente de 45 a 98% en peso, y más preferiblemente de 60 a 97% en peso.
- De acuerdo con una realización, la capa de recubrimiento comprende además un aglutinante, preferiblemente en una cantidad de 1 a 50% en peso, con base en el peso total del compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable, preferiblemente de 3 a 30% en peso, y más preferiblemente de 5 a 15% en peso.
- Puede utilizarse cualquier aglomerante polimérico adecuado en la composición de recubrimiento líquida de la invención. Por ejemplo, el aglutinante polimérico puede ser un polímero hidrófilo tal como, por ejemplo, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, gelatina, éteres de celulosa, polioxazolinás, polivinilacetamidas, acetato de polivinilo/alcohol vinílico parcialmente hidrolizado, ácido poliacrílico, poliacrilamida, óxido de polialquileno, poliésteres sulfonados o fosfatados, caseína, zeína, albúmina, quitina, quitosano, dextrano, pectina, derivados del colágeno, colodión, agar-agar, arrurruz, guar, carragenano, almidón, tragacanto, xantano o rhamosan y mezclas de los mismos. También es posible utilizar otros aglutinantes tales como materiales hidrófobos, por ejemplo, poli(estireno-co-

butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(acrilato de n-butilo), poli(metacrilato de n-butilo), poli(acrilato de 2-etilhexilo), copolímeros de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de n-butilo, y similares y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de aglutinantes adecuados son homopolímeros o copolímeros de ácidos acrílicos y/o metacrílicos, ácido itacónico y ésteres de ácidos, tales como por ejemplo, acrilato de butilo, estireno, cloruro de vinilo no sustituido o sustituido, acetato de vinilo, etileno, butadieno, acrilamidas y acrilonitrilos, resinas de silicona, resinas alquídicas que pueden ser diluidas en agua, combinaciones de resinas acrílicas/alquídicas, aceites naturales tales como aceite de linaza y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una realización, el aglutinante se selecciona entre almidón, alcohol polivinílico, látex de estireno-butadieno, acrilato de estireno, látex de acetato de polivinilo, poliolefinas, acrilato de etileno, celulosa microfibrilada, celulosa microcristalina, nanocelulosa, celulosa, carboximetilcelulosa, látex de base biológica, o mezclas de los mismos.

De acuerdo con otra realización, la capa de recubrimiento no comprende un aglutinante.

Otros aditivos opcionales que pueden estar presentes en la capa de recubrimiento son, por ejemplo, dispersantes, auxiliares de molienda, surfactantes, modificadores de la reología, lubricantes, antiespumantes, abrillantadores ópticos, colorantes, conservantes o agentes de control del pH. De acuerdo con una realización, la capa de recubrimiento comprende además un modificador de la reología. Preferiblemente, el modificador de la reología está presente en una cantidad de menos del 1% en peso, con base en el peso total del relleno.

De acuerdo con un ejemplo de realización, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable se dispersa con un dispersante. El dispersante puede usarse en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, 0,05 a 8% en peso, 0,5 a 5% en peso, 0,8 a 3% en peso, o 1,0 a 1,5% en peso, con base en el peso total del compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. En una realización preferida, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable se dispersa con una cantidad de 0,05 a 5% en peso, y preferiblemente con una cantidad de 0,5 a 5% en peso de un dispersante, con base en el peso total del compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. Un dispersante adecuado se selecciona preferiblemente del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales de ácidos policarboxílicos basados, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente los homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico. El peso molecular M_w de tales productos está preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 15.000 g/mol, siendo especialmente preferido un peso molecular M_w de 3.000 a 7.000 g/mol. El peso molecular M_w de tales productos está también preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 150.000 g/mol y se prefiere especialmente un M_w de 15.000 a 50.000 g/mol, por ejemplo, 35.000 a 45.000 g/mol. De acuerdo con un ejemplo de realización, el dispersante es poliacrilato.

La capa de recubrimiento también puede comprender agentes activos, por ejemplo, moléculas bioactivas como aditivos, por ejemplo, enzimas, indicadores cromáticos susceptibles de cambio de pH o temperatura, materiales fluorescentes.

De acuerdo con una realización, la capa de recubrimiento tiene un peso de recubrimiento de 0,5 a 100 g/m², preferiblemente de 1 a 75 g/m², más preferiblemente de 2 a 50 g/m², y lo más preferible de 4 a 25 g/m².

La capa de recubrimiento puede tener un espesor de al menos 1 µm, por ejemplo, al menos 5 µm, 10 µm, 15 µm o 20 µm. Preferentemente, la capa de recubrimiento tiene un espesor en el intervalo de 1 µm a 150 µm.

De acuerdo con una realización, el sustrato comprende un primer lado y un lado opuesto, y el sustrato comprende una capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable en el primer lado y en el lado opuesto. De acuerdo con una realización preferida, el sustrato comprende un primer lado y un lado opuesto, y el sustrato comprende una capa de recubrimiento que comprende un carbonato alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente carbonato de calcio, en el primer lado y en el lado opuesto.

De acuerdo con una realización, la capa de recubrimiento está en contacto directo con la superficie del sustrato.

De acuerdo con una realización adicional, el sustrato comprende una o más capas de recubrimiento previo adicionales entre el sustrato y la capa de recubrimiento que comprenden un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. Tales capas de recubrimiento previo adicionales pueden comprender caolín, sílice, talco, plástico, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado, carbonato de calcio molido o mezclas de los mismos. En este caso, la capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la capa de recubrimiento previo o, si está presente más de una capa de recubrimiento previo, la capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la capa de recubrimiento previo superior.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el sustrato comprende una o más capas de barrera entre el sustrato y la capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. En este caso, la capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la capa de barrera o, si está presente más de una capa de barrera, la capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la capa de barrera superior. La capa de barrera puede comprender un polímero, por ejemplo, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, gelatina, éteres de celulosa, polioxazolininas, polivinilacetamidas, acetato de polivinilo/alcohol vinílico parcialmente hidrolizado, ácido

5 poliacrílico, poliacrilamida, óxido de polialquileño, poliésteres y poliestirenos sulfonados o fosfatados, caseína, zeína, albúmina, quitina, quitosano, dextrano, pectina, derivados del colágeno, colodión, agar-agar, arrurruz, guar, carragenano, almidón, tragacanto, xantano, rhamsan, poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(acrilato de n-butilo), poli(metacrilato de n-butilo), poli(acrilato de 2-etilhexilo), copolímeros de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de n-butilo. Otros ejemplos de capas de barrera adecuadas son homopolímeros o copolímeros de ácidos acrílicos y/o metacrílicos, ácido itacónico y ésteres de ácidos, tales como por ejemplo, acrilato de butilo, estireno, cloruro de vinilo no sustituido o sustituido, acetato de vinilo, etileno, butadieno, acrilamidas y acrilonitrilos, resinas de silicona, resinas alquídicas que pueden ser diluidas en agua, combinaciones de resinas acrílicas/alquídicas, aceites naturales tales como aceite de linaza y mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización, la capa de barrera comprende látex, poliolefinas, alcoholes polivinílicos, caolín, talco, mica para crear estructuras tortuosas (estructuras apiladas) y mezclas de los mismos.

10 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el sustrato comprende una o más capas de recubrimiento previo y de barrera entre el sustrato y la capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. En este caso, la capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la capa de recubrimiento previo superior o capa de barrera, respectivamente.

15 De acuerdo con una realización de la presente invención, el sustrato de la etapa a) se prepara

i) proporcionando un sustrato,

ii) aplicando una composición de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable sobre al menos un lado del sustrato para formar una capa de recubrimiento, y

20 iii) opcionalmente, secando la capa de recubrimiento.

La composición de recubrimiento puede estar en forma líquida o seca. De acuerdo con una realización, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento seca. De acuerdo con otra realización, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento líquida. En este caso, la capa de recubrimiento puede secarse.

25 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de recubrimiento es una composición acuosa, es decir, una composición que contiene agua como único disolvente. Según otra realización, la composición de recubrimiento es una composición no acuosa. Los disolventes adecuados son conocidos por los expertos en la técnica y son, por ejemplo, alcoholes alifáticos, éteres y diéteres que tienen de 4 a 14 átomos de carbono, glicoles, glicoles alcoxilados, éteres glicólicos, alcoholes aromáticos alcoxilados, alcoholes aromáticos, mezclas de los mismos o mezclas de los mismos con agua.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento está en el intervalo de 5% en peso a 75% en peso, preferiblemente de 20 a 67% en peso, más preferiblemente de 30 a 65% en peso, y lo más preferible de 50 a 62% en peso, con base en el peso total de la composición. De acuerdo con una realización preferida, la composición de recubrimiento es una composición acuosa que tiene un contenido de sólidos en el intervalo de 5% en peso a 75% en peso, preferiblemente de 20 a 67% en peso, más preferiblemente de 30 a 65% en peso, y lo más preferible de 50 a 62% en peso, con base en el peso total de la composición.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de recubrimiento tiene una viscosidad Brookfield de entre 10 y 4.000 mPa·s a 20°C, preferiblemente entre 100 y 3.500 mPa·s a 20°C, más preferiblemente entre 200 y 3.000 mPa·s a 20°C, y lo más preferible entre 250 y 2.000 mPa·s a 20°C.

40 De acuerdo con una realización, las etapas ii) y iii) del método también se llevan a cabo en el lado opuesto del sustrato para fabricar un sustrato que está recubierto en el primer lado y en el lado opuesto. Estas etapas pueden llevarse a cabo por cada lado por separado o pueden realizarse simultáneamente en el primer lado y en el opuesto.

45 De acuerdo con una realización de la presente invención, las etapas ii) y iii) del método se llevan a cabo dos o más veces utilizando una composición de recubrimiento diferente o la misma.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se aplican una o más composiciones de recubrimiento adicionales sobre al menos un lado del sustrato antes de la etapa ii) del método. Las composiciones de recubrimiento adicionales pueden ser composiciones de recubrimiento previo y/o composiciones de capa de barrera.

50 Las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse sobre el sustrato mediante medios de recubrimiento convencionales utilizados comúnmente en esta técnica. Métodos de recubrimiento adecuados son, por ejemplo, recubrimiento de cuchilla de aire, recubrimiento electrostático, prensa de dosificación por tamaño, recubrimiento de película, recubrimiento por aspersión, recubrimiento de alambre enrollado, recubrimiento de ranura, recubrimiento de tolva deslizante, huecograbado, recubrimiento de cortina, recubrimiento de alta velocidad y similares. Algunos de estos métodos permiten recubrimientos simultáneos de dos o más capas, lo que se prefiere desde una perspectiva económica de fabricación. Sin embargo, también se puede usar cualquier otro método de recubrimiento que sea

55

adecuado para formar una capa de recubrimiento sobre el sustrato. De acuerdo con un ejemplo de realización, la composición de recubrimiento se aplica mediante recubrimiento de alta velocidad, prensa de dosificación por tamaño, recubrimiento de cortina, recubrimiento por aspersión, flexografía y huecograbado, o recubrimiento de cuchilla, preferiblemente recubrimiento de cortina.

- 5 De acuerdo con la etapa iii), se seca la capa de recubrimiento formada sobre el sustrato. El secado puede llevarse a cabo por cualquier método conocido en la técnica, y el experto adaptará las condiciones de secado tales como la temperatura de acuerdo con su equipo de procesamiento. Por ejemplo, la capa de recubrimiento se puede secar mediante secado infrarrojo y/o secado por convección. La etapa de secado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ o a otras temperaturas. De acuerdo con una realización, la etapa iii) del método se lleva a cabo a una temperatura superficial del sustrato de 25 a 150°C , preferiblemente de 50 a 140°C , y más preferiblemente de 75 a 130°C . Las capas de recubrimiento previo aplicadas opcionalmente y/o las capas de barrera se pueden secar de la misma manera.

- 15 Después del recubrimiento, el sustrato recubierto puede someterse a calandrado o supercalandrado para mejorar la suavidad de la superficie. Por ejemplo, el calandrado puede llevarse a cabo a una temperatura de 20 a 200°C , preferiblemente de 60 a 100°C usando, por ejemplo, una calandria que tiene de 2 a 12 puntos de sujeción. Dichos puntos de sujeción pueden ser duros o blandos, los puntos de sujeción duros, por ejemplo, pueden estar hechos de un material cerámico. De acuerdo con un ejemplo de realización, el sustrato recubierto se calandra a 300 kN/m para obtener un recubrimiento brillante. De acuerdo con otro ejemplo de realización, el sustrato recubrimiento se calandra a 120 kN/m para obtener un recubrimiento mate.

- 20 Etapa b) del método

De acuerdo con la etapa b) del método de la presente invención, se aplica una composición líquida de tratamiento que comprende un ácido sobre al menos una región de la capa de recubrimiento para formar al menos una región de superficie modificada sobre y/o dentro de la capa de recubrimiento.

- 25 La composición líquida de tratamiento puede comprender cualquier ácido inorgánico u orgánico que forme CO_2 cuando reacciona con un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. De acuerdo con una realización, el ácido es un ácido orgánico, preferiblemente un ácido monocarboxílico, dicarboxílico o tricarboxílico.

- 30 De acuerdo con una realización, al menos un ácido es un ácido fuerte que tiene un pK_a de 0 o menos a 20°C . De acuerdo con otra realización, al menos un ácido es un ácido de fuerza media que tiene un valor de pK_a de 0 a 2,5 a 20°C . Si el pK_a a 20°C es 0 o menos, el ácido se selecciona preferiblemente de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o mezclas de los mismos. Si el pK_a a 20°C es de 0 a 2,5, el ácido se selecciona preferiblemente de H_2SO_3 , H_3PO_4 , ácido oxálico o mezclas de los mismos. Sin embargo, también pueden usarse ácidos que tienen un pK_a de más de 2,5, por ejemplo, ácido subérico, ácido succínico, ácido acético, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido sulfámico, ácido tartárico, ácido benzoico o ácido fítico.

- 35 De acuerdo con una realización de la presente invención, el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfámico, ácido tartárico, ácido fítico, ácido bórico, ácido succínico, ácido subérico, ácido benzoico, o mezclas de los mismos. De acuerdo con una realización preferida, el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido bórico, ácido subérico, ácido succínico, ácido sulfámico, ácido tartárico o mezclas de los mismos. Preferiblemente el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfámico, ácido tartárico, o mezclas de los mismos, y lo más preferiblemente el ácido es ácido fosfórico.

- 40 El ácido puede consistir en un solo tipo de ácido. Alternativamente, el ácido puede consistir en dos o más tipos de ácidos.

- 45 El ácido puede aplicarse en forma concentrada o en forma diluida. De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición líquida de tratamiento comprende un ácido y agua. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición líquida de tratamiento comprende un ácido y un disolvente. De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición líquida de tratamiento comprende un ácido, agua y un disolvente. Los disolventes adecuados son conocidos en la técnica y son, por ejemplo, alcoholes alifáticos, éteres y diéteres que tienen de 4 a 14 átomos de carbono, glicoles, glicoles alcoxilados, éteres glicólicos, alcoholes aromáticos alcoxilados, alcoholes aromáticos, mezclas de los mismos o mezclas de los mismos con agua. De acuerdo con un ejemplo de realización, la composición de recubrimiento líquida comprende ácido fosfórico, agua y etanol, preferiblemente en una relación en peso de 1:1:1.

- 50 De acuerdo con una realización, la composición líquida de tratamiento comprende el ácido en una cantidad de 0,1 a 100% en peso, con base en el peso total de la composición líquida, preferiblemente en una cantidad de 1 a 80% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 2 a 50% en peso, y lo más preferible en una cantidad de 5 a 30% en peso.

Además del ácido, la composición líquida de tratamiento puede comprender además una tinta de impresión, una tinta pigmentada, un colorante, una tinta, iones metálicos, iones de metales de transición, un surfactante, un dispersante, un biocida, un inhibidor de la corrosión, un agente farmacéutico, un agente de formación de hidrófobos, una cera, una sal, un polímero, una masa fundida en caliente, y/o una composición de polimerización.

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición líquida de tratamiento comprende un ácido y un agente de formación de hidrófobos. El agente de formación de hidrófobos se puede seleccionar entre los agentes de formación de hidrófobos mencionados anteriormente, en el contexto del carbonato de calcio de superficie tratada.

10 La composición líquida de tratamiento se puede aplicar sobre al menos una región de la capa de recubrimiento por cualquier método adecuado conocido en la técnica.

De acuerdo con una realización, la composición líquida de tratamiento se aplica mediante recubrimiento por aspersion, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión flexográfica, serigrafía, trazado, estampado por contacto, impresión por huecograbado, recubrimiento por centrifugado, recubrimiento por huecograbado inverso, recubrimiento de ranura, recubrimiento de cortina, recubrimiento de lecho deslizante, prensa de película, prensa de película dosificada, recubrimiento de cuchilla, recubrimiento con cepillo y/o un lápiz. Preferiblemente, la composición líquida de tratamiento se aplica mediante impresión por chorro de tinta, por ejemplo, impresión de chorro de tinta continua o impresión por chorro de tinta bajo demanda.

15

La tecnología de impresión por chorro de tinta puede proporcionar la posibilidad de colocar gotitas muy pequeñas sobre la capa de recubrimiento, lo que permite crear patrones de alta resolución sobre y/o dentro de la capa de recubrimiento. De acuerdo con una realización, la composición líquida de tratamiento se aplica a la capa de recubrimiento en forma de gotitas. Dependiendo de la impresora de chorro de tinta, las gotitas pueden tener un volumen en el intervalo de 10 μ l a 0,5 pl. De acuerdo con una realización, las gotitas tienen un volumen inferior o igual a 10 μ l, preferiblemente inferior o igual a 100 nl, más preferiblemente menor o igual a 1 nl, incluso más preferiblemente menor o igual a 10 pl, y lo más preferible menor o igual a 0,5 pl. Por ejemplo, las gotitas pueden tener un volumen de 10 μ l a 1 μ l, de 1 μ l a 100 nl, de 100 nl a 10 nl, de 10 nl a 1 nl, de 1 nl a 100 pl, de 100 pl a 10 pl, de 10 pl a 1 pl, o de aproximadamente 0,5 pl.

20

25

De acuerdo con otra realización, la composición líquida de tratamiento se aplica a la capa de recubrimiento en forma de gotitas para formar píxeles de superficie modificada sobre y/o dentro de la capa de recubrimiento. Los píxeles pueden tener un diámetro de menos de 5 mm, preferiblemente menos de 1.000 μ m, más preferiblemente menor de 200 μ m, y lo más preferible menor de 100 μ m, o incluso menor de 10 μ m.

30

La composición líquida de tratamiento se puede aplicar sobre la capa de recubrimiento depositando la composición de tratamiento sobre la parte superior de la capa de recubrimiento. Alternativa o adicionalmente, en el caso de que el sustrato sea permeable para líquidos, la composición líquida de tratamiento se puede aplicar a la capa de recubrimiento depositando la composición de tratamiento sobre el lado opuesto del sustrato. Los sustratos que son permeables a líquidos son, por ejemplo, sustratos porosos tales como papel o textil, telas tejidas o no tejidas, o lana.

35

La aplicación de la composición líquida de tratamiento sobre la capa de recubrimiento puede llevarse a cabo a una temperatura superficial del sustrato, que está a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ o a una temperatura elevada, por ejemplo, a aproximadamente 70°C . La realización de la etapa b) del método a una temperatura elevada puede mejorar el secado de la composición líquida de tratamiento y, por lo tanto, puede reducir el tiempo de producción. De acuerdo con una realización, la etapa b) del método b) se lleva a cabo a una temperatura superficial del sustrato de más de 5°C , preferiblemente más de 10°C , más preferiblemente más de 15°C , y lo más preferible más de 20°C . De acuerdo con una realización, la etapa b) del método se lleva a cabo a una temperatura superficial del sustrato que está en el intervalo de 5 a 120°C , más preferiblemente en el intervalo de 10 a 100°C , más preferiblemente en el intervalo de 15 a 90°C , y lo más preferible en el intervalo de 20 a 80°C .

40

45 De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición líquida de tratamiento se aplica continuamente a toda la capa de recubrimiento. De este modo, se forma una región o capa de superficie modificada continua por encima de la capa de recubrimiento.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la composición líquida de tratamiento se aplica sobre la capa de recubrimiento en forma de un patrón preseleccionado, preferiblemente en forma de canales, barreras, matrices, códigos de barras unidimensionales, códigos de barras bidimensionales, códigos de barras tridimensionales, marcas de seguridad, números, letras, imágenes o diseños. El patrón puede tener una resolución de más de 10 dpi, preferiblemente más de 50 dpi, más preferiblemente más de 100 dpi, aún más preferiblemente más de 1.000 dpi, y más preferiblemente más de 10.000 dpi.

50

Sin estar ligado a ninguna teoría, se cree que, mediante la aplicación de la composición líquida de tratamiento a la capa de recubrimiento, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable de la capa de recubrimiento reacciona con el ácido incluido en la composición de tratamiento. De este modo, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable se convierte al menos parcialmente en una sal de ácido, que puede tener propiedades diferentes en comparación con el material original. En el caso de que el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable sea un carbonato alcalino

55

o alcalinotérreo, por ejemplo, el compuesto se convertiría mediante el tratamiento ácido en una sal alcalina o alcalinotérrica no carbonatada. Por ejemplo, aplicando la composición líquida de tratamiento sobre al menos una región de la capa de recubrimiento, se forma al menos una región de superficie modificada, que puede tener una mayor área superficial específica, una mayor porosidad, una mayor hidrofiliidad, un menor brillo o una mayor rugosidad. Las regiones de superficie modificada formadas también pueden presentar diferentes propiedades de adsorción o absorción o propiedades de fluorescencia cambiadas, por ejemplo, debido a cambios en la estructura mineral o la región de superficie modificada o la presencia de metales o iones metálicos de transición en las composiciones de tratamiento líquido o ambas.

Mediante la aplicación de la composición líquida de tratamiento de acuerdo con la etapa b) del método, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable puede convertirse en una sal insoluble en agua o soluble en agua.

De acuerdo con una realización, la región de superficie modificada comprende una sal ácida del compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. De acuerdo con otra realización, la región de superficie modificada comprende una sal alcalina o alcalinotérrica no carbonatada, preferiblemente una sal alcalina o alcalinotérrica no carbonatada insoluble. De acuerdo con una realización preferida, la región de superficie modificada comprende una sal de calcio no carbonatada, preferiblemente una sal de calcio no carbonatada insoluble. En el sentido de la presente invención, los materiales "insolubles en agua" se definen como materiales que, cuando se mezclan con agua desionizada y se filtran a través de un filtro que tiene un tamaño de poro de 0,2 μm a 20°C para recuperar el filtrado líquido, proporcionan menos o igual a 0,1 g de material sólido recuperado después de la evaporación entre 95 y 100°C de 100 g de dicho líquido filtrado. Los materiales "solubles en agua" se definen como materiales que conducen a la recuperación de más de 0,1 g de material sólido recuperado después de la evaporación entre 95 y 100°C de 100 g de dicho líquido filtrado.

De acuerdo con una realización, la región de superficie modificada tiene una mayor hidrofiliidad en comparación con las regiones de superficie no modificada de la capa de recubrimiento y/o tiene una mayor porosidad en comparación con las regiones de superficie no modificada de la capa de recubrimiento y/o tiene una mayor área superficial específica en comparación con las regiones de superficie no modificada de la capa de recubrimiento y/o tiene una mayor rugosidad en comparación con las regiones de superficie no modificada de la capa de recubrimiento y/o tiene un menor brillo en comparación con las regiones de superficie no modificada de la capa de recubrimiento. La naturaleza hidrófila o hidrófoba de las regiones de superficie modificada y las regiones no modificadas de la capa de recubrimiento se pueden cuantificar aplicando una gota de agua en la región respectiva y midiendo el ángulo de contacto θ entre la superficie sólida y la superficie del borde de la gota de agua. Cuando $\theta < 90^\circ$, la superficie sólida es hidrófila y se dice que el agua moja la superficie, en donde en caso de que $\theta = 1$, el agua moja completamente la superficie. Cuando $\theta > 90^\circ$, la superficie sólida es hidrófoba y no se produce humectación a menos que se aplique una fuerza externa.

De acuerdo con una realización de la presente invención, al menos una región de superficie modificada tiene un ángulo de contacto de 0° a 110° , preferiblemente de 5° a 90° , y más preferiblemente de 10° a 80° .

Etapas adicionales del proceso

De acuerdo con una realización de la invención, el método comprende además una etapa c) de aplicación de una capa protectora por encima de al menos una región de superficie modificada.

La capa protectora puede estar hecha de cualquier material, el cual es adecuado para proteger la región de superficie modificada subyacente contra impactos ambientales no deseados o desgaste mecánico. Ejemplos de materiales adecuados son resinas, barnices, siliconas, polímeros, láminas metálicas o materiales a base de celulosa.

La capa protectora puede aplicarse por encima de al menos una región de superficie modificada por cualquier método conocido en la técnica y adecuado para el material de la capa protectora. Los procedimientos adecuados son, por ejemplo, recubrimiento de cuchilla de aire, recubrimiento electrostático, prensa de dosificación por tamaño, recubrimiento de película, recubrimiento por aspersión, recubrimiento por extrusión, recubrimiento de alambre enrollado, recubrimiento de ranura, recubrimiento de tolva deslizante, huecograbado, impresión, unión adhesiva, y similares.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la capa protectora se aplica por encima de al menos una región de superficie modificada y de la capa de recubrimiento no modificada.

De acuerdo con una realización, la capa protectora es una capa protectora removible.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, el sustrato proporcionado en la etapa a) comprende en el primer lado y en el lado opuesto una capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable y en la etapa b) se aplica la composición de tratamiento líquido que comprende un ácido sobre al menos una región de la capa de recubrimiento en el primer lado y el lado opuesto para formar al menos una región de superficie modificada sobre la capa de recubrimiento en el primer lado y el lado opuesto. La etapa b)

puede llevarse a cabo por cada lado por separado o puede realizarse simultáneamente en el primer lado y el lado opuesto.

5 De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa b) del método se lleva a cabo dos o más veces usando una composición líquida de tratamiento diferente o la misma. De este modo, se pueden crear diferentes regiones con superficie modificada con diferentes propiedades. La figura 13 muestra un ejemplo de una plataforma de separación y análisis con cinco regiones diferentes de superficie modificada, que se crearon usando cinco composiciones líquidas de tratamiento diferentes.

10 De acuerdo con una realización de la presente invención, al menos una región de superficie modificada obtenida en la etapa b) se lava o enjuaga. Al menos una región de superficie modificada se puede lavar o enjuagar con agua y/o un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son conocidos en la técnica y son, por ejemplo, alcoholes alifáticos, éteres y diéteres que tienen de 4 a 14 átomos de carbono, glicoles, glicoles alcoxilados, éteres glicólicos, alcoholes aromáticos alcoxilados, alcoholes aromáticos, mezclas de los mismos o mezclas de los mismos con agua.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un método de fabricación de un material de superficie modificada, que comprende las siguientes etapas:

15 a) proporcionar un sustrato, en el que el sustrato comprende en al menos un lado una capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable, y

b) aplicar una composición líquida de tratamiento que comprende un ácido sobre al menos una región de la capa de recubrimiento para formar al menos una región de superficie modificada sobre y/o

dentro de la capa de recubrimiento,

20 en donde al menos una región de superficie modificada comprende una sal soluble en agua del compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable, y en la que al menos una región de superficie modificada obtenida en la etapa b) se lava o enjuaga para disolver y eliminar la sal soluble en agua del compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable de la capa de recubrimiento.

25 Llevando a cabo la realización antes mencionada de la presente invención, se puede obtener un material de superficie modificada, que comprende un patrón preseleccionado grabado.

El material de superficie modificada

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un material de superficie modificada que se puede obtener mediante un método de acuerdo con la presente invención.

30 De acuerdo con una realización, se proporciona un material de superficie modificada que comprende un sustrato, en el que el sustrato comprende en al menos un lado una capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable y en el que la capa de recubrimiento comprende al menos una región de superficie modificada, en donde la región de superficie modificada comprende una sal de ácido del compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. Preferiblemente, el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un carbonato alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente un carbonato de calcio, y la región de superficie modificada comprende una sal alcalina o alcalinotérrea no carbonatada, preferiblemente una sal de calcio no carbonatada.

35 El material de superficie modificada de acuerdo con la presente invención es adecuado para una amplia gama de aplicaciones. La persona experta seleccionará apropiadamente el tipo de modificación de superficie y el patrón de modificación de superficie para la aplicación deseada.

40 De acuerdo con una realización, el material de superficie modificada de acuerdo con la presente invención puede ser una herramienta para bioensayos, un dispositivo de microfluidos, un dispositivo que integra una o varias funciones de laboratorio sobre un único chip, una herramienta analítica y/o de diagnóstico basada en papel, una plataforma de separación, un medio de impresión, un material de embalaje, una pintura de pared, un código de barras o un almacenamiento de datos. Un bioensayo o ensayo biológico es un procedimiento de ensayo biológico para estimar la concentración de una sustancia farmacéutica activa en un producto formulado o material a granel.

45 De acuerdo con un aspecto adicional, el uso de un material de superficie modificada de acuerdo con la presente invención en aplicaciones de impresión, en aplicaciones analíticas, en aplicaciones de diagnóstico, en bioensayos, en aplicaciones químicas, en aplicaciones eléctricas, en dispositivos de seguridad, en elementos de seguridad abiertos o encubiertos, en protección de marcas, en microrotulación, en formación de microimágenes, en aplicaciones decorativas, artísticas o visuales, o en aplicaciones de envasado.

50 Por ejemplo, utilizando el método de la invención, es posible crear patrones mate o fluorescentes o signos individualizados sobre un papel de impresión brillante. Tales patrones o signos pueden usarse como marcas de seguridad o contra falsificación abiertas o encubiertas, códigos de barras o códigos bidimensionales. Por ejemplo, mediante el método de la invención pueden crearse códigos de barras, códigos bidimensionales, logos, etc., que son invisibles para el ojo humano, pero debido a diferencias en las propiedades de brillo o fluorescencia pueden ser

detectables para un dispositivo electrónico, por ejemplo, un cámara. Para protección, tales patrones se pueden cubrir con una capa protectora transparente.

5 También es posible mejorar la calidad de las aplicaciones de impresión convencionales en papeles que están recubiertos con compuestos alcalinos o alcalinotérreos salificables, reemplazando la tinta de impresión convencional por la composición líquida de tratamiento de la presente invención que comprende una tinta de impresión.

10 Además, se pueden producir dispositivos de microfluidos basados en papel sobre papeles que están recubiertos con compuestos alcalinos o alcalinotérreos salificables imprimiendo directamente los canales y depósitos hidrofílicos requeridos sobre el sustrato recubierto. Mediante la adición de una tinta de impresión a la composición líquida de tratamiento se pueden añadir otras características tales como marcas o escalas o iones metálicos o iones de metales de transición a los dispositivos de microfluidos en una etapa, lo que puede mejorar la detección o lectura de los resultados proporcionados por tales dispositivos. También es posible proporcionar otras funcionalidades junto con la etapa de tratamiento superficial a tales dispositivos de microfluidos a base de papel mediante la adición de otros aditivos tales como surfactantes, dispersantes, biocidas, agentes farmacéuticos, polímeros, masas fundibles por calor, o composiciones de polimerización, a la composición líquida de tratamiento.

15 La figura 13 muestra un ejemplo de una plataforma de separación y análisis con cuatro zonas de detección diferentes. Una gota del fluido de la muestra a analizar se aplica a la región de partida (1), a partir de la cual el fluido puede fluir a las cuatro regiones de detección diferentes (2, 3, 4, 5). Como se muestra por las micrografías del microscopio electrónico de barrido (SEM) de las regiones de detección (2, 3, 4, 5), cada región de detección tiene una estructura superficial diferente y, por tanto, puede reaccionar de manera diferente con el fluido de muestra aplicado.

20 El alcance y el interés de la presente invención se comprenderán mejor a partir de las siguientes figuras y ejemplos que están destinados a ilustrar ciertas realizaciones de la presente invención y no son limitativos.

Descripción de las figuras:

25 La Fig. 1 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un sustrato que comprende una capa de recubrimiento (muestra comparativa).

La Fig. 2 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un sustrato recubierto que ha sido tratado con una composición líquida de tratamiento que comprende ácido fosfórico.

La Fig. 3 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un sustrato recubierto que ha sido tratado con una composición líquida de tratamiento que comprende ácido bórico.

30 La Fig. 4 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un sustrato recubierto que ha sido tratado con una composición líquida de tratamiento que comprende ácido subérico.

La Fig. 5 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un sustrato recubierto que ha sido tratado con una composición líquida de tratamiento que comprende ácido succínico.

35 La Fig. 6 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un sustrato recubierto que ha sido tratado con una composición líquida de tratamiento que comprende ácido sulfúrico.

La Fig. 7 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un sustrato recubierto que ha sido tratado con una composición líquida de tratamiento que comprende ácido tartárico.

40 La Fig. 8 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de regiones modificadas y no modificadas de un sustrato recubierto que ha sido tratado con una composición líquida de tratamiento que comprende ácido fosfórico.

La Fig. 9 es un gráfico que muestra las mediciones del ángulo de contacto del sustrato recubierto antes y después de la aplicación de la composición líquida de tratamiento.

La Fig. 10 muestra imágenes fotográficas de gotitas de agua, que se aplicaron a diferentes materiales de superficie modificada.

45 La Fig. 11 muestra un material de superficie modificada que comprende un patrón preseleccionado en forma de canales hidrofílicos interconectados.

La Fig. 12 muestra una sección transversal a través de un canal de un material de superficie modificada de acuerdo con la presente invención.

50 La Fig. 13 muestra un ejemplo de una plataforma de separación y análisis con cinco regiones de superficie modificada diferentes, que se crearon utilizando cinco composiciones líquidas de tratamiento diferentes.

Ejemplos

1. Métodos de medición

A continuación, se describen los métodos de medición implementados en los ejemplos.

Viscosidad Brookfield

- 5 La viscosidad Brookfield de las composiciones líquidas de recubrimiento se midió después de una hora de producción y después de un minuto de agitación a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ a 100 rpm mediante el uso de un viscosímetro Brookfield tipo RVT equipado con un husillo de disco apropiado, por ejemplo, el husillo 2 a 5.

Distribución de tamaño de partícula

- 10 La distribución del tamaño de partícula de las partículas de compuestos alcalinos o alcalinotérreos salificables se midió usando un sedígrafo 5100 de la empresa Micromeritics, EE.UU. El método y el instrumento son conocidos por el experto en la materia y se usan comúnmente para determinar el tamaño de grano de rellenos y pigmentos. La medición se llevó a cabo en una solución acuosa que comprendía 0,1% en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Las muestras se dispersaron usando un agitador de alta velocidad y supersónicos. Para la medición de muestras dispersas, no se añadieron otros agentes dispersantes.

- 15 Contenido de sólidos de una suspensión acuosa

El contenido en sólidos de la suspensión (también conocido como "peso seco") se determinó usando un analizador de humedad MJ33 de la compañía Mettler-Toledo, Suiza, con los siguientes ajustes: temperatura de secado de 160°C , desconexión automática si la masa no cambia más de 1 mg durante un periodo de 30 segundos, secado estándar de 5 a 20 g de suspensión.

- 20 Micrografías de microscopio electrónico de barrido (SEM)

Las muestras de superficie modificada preparadas se examinaron mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Sigma VP (Carl Zeiss AG, Alemania) y un detector de electrones secundarios de presión variable (VPSE) con una presión de cámara de aproximadamente 50 Pa.

Mediciones de ángulos de contacto

- 25 Para medir el ángulo de contacto, se aplicaron cuatro gotas de agua de 4 μl cada una sobre el material de muestra y se tomó una fotografía 120 s después de la aplicación. La determinación del ángulo de contacto se llevó a cabo visualmente con la ayuda del módulo de medición de la base de datos de acceso a las imágenes versión 8 con base en las fotos hechas de las gotitas y se calculó un valor promedio.

Cámara:	Canon EOS 5D Mark II
Objetivo:	Canon EF 100 mm f/2.8L Macro IS USM
Ajuste de la diferencia:	0,3 m
Anillos distanciadores:	Anillos distanciadores Kenko 12 + 24 + 36 mm
Trípode e iluminación	Trípode de microavance Kaiser + equipo de iluminación 2x Repro RB5055 HF
Desbloqueo:	Control remoto Canon /temporizador TC-80N3
Balance de brillo:	automáticamente
Apertura de la lente:	ajuste de la apertura de la lente 32
Tiempo de iluminación:	automáticamente
Retardo de desbloqueo:	120 s después de la aplicación de la gota
Tamaño de la gota:	4 μl .

- 30 Análisis de difracción de rayos X (XRD)

Las muestras se analizaron con un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance que obedecía a la ley de Bragg. Este difractómetro consistía en un tubo de rayos X de 2,2 kW, un soporte de muestra, un goniómetro θ - θ y un detector VANTEC-1. En todos los experimentos se empleó radiación $\text{K}\alpha$ de Cu con filtro de níquel. Los perfiles se grabaron automáticamente con una velocidad de barrido de $0,7^{\circ}$ por minuto en 2θ (XRD GV_7600). El patrón de difracción de

polvo resultante se clasificó por el contenido de mineral utilizando los paquetes de software DIFFRAC^{suite} EVA y SEARCH, basados en patrones de referencia de la base de datos ICDD PDF 2 (XRD LTM_7603).

2. Materiales

5 CC1: carbonato de calcio molido (d_{50} : 0,7 μm , d_{98} : 4 μm), suspensión dispersada previamente con un contenido de sólidos del 76,5%, comercializado por Omya AG, Suiza.

CC2: carbonato de calcio molido superhidrófobo, tratado superficialmente con ácido esteárico (d_{50} : 1,7 μm , d_{98} : 6,5 μm), comercializado por Omya AG, Suiza.

Aglutinante: látex de estireno-acrilato (Acronal S728), comercializado por BASF SE, Alemania.

Sustrato: papel sintético a base de polipropileno (Synteape), comercializado por Arjo Wiggins, Bélgica.

10 3. Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación del material de superficie modificada

15 Se prepararon dos formulaciones de recubrimiento diferentes A y B mezclando los carbonatos de calcio con agua y aglutinante o etanol, respectivamente, como se indica en la Tabla 1 a continuación. Las formulaciones de recubrimiento se prepararon de tal manera que se obtuvo un contenido de sólidos de 64,6% en peso, con base en el peso total de la formulación de recubrimiento y una viscosidad Brookfield de aproximadamente 400 mPa·s.

Tabla 1: Composición de las formulaciones de recubrimiento preparadas.

Formulación de recubrimiento	Carbonato de calcio	Cantidad de aglutinante [% en peso, con base en el peso total de carbonato de calcio]
A	CC1	10
B	CC2	-- (en lugar de usar un aglutinante, se dispersó CC2 en etanol)

20 Las muestras de sustrato recubierto se prepararon mediante la aplicación de las formulaciones de recubrimiento preparadas sobre los sustratos usando un recubridor de barra con la barra 3 (K303 de Control Coater, Modelo 625, de Erichsen GmbH & Co KG, Hemer, Alemania), en el que el recubrimiento se aplicó con un peso de capa en el intervalo de 10 a 22 g/m². La capa de recubrimiento aplicada se secó con aire caliente.

25 Las composiciones líquidas de tratamiento se prepararon mezclando ácido, agua y etanol, como se indica en la Tabla 2 a continuación. Las composiciones líquidas de tratamiento se aplicaron sobre las muestras de sustrato recubiertas mediante la aspersion la composición de tratamiento continuamente sobre la capa de recubrimiento a una distancia de las muestras recubiertas de aproximadamente 15 cm, usando un cepillo de aire unido a la línea de presión interna. El tratamiento se llevó a cabo a las temperaturas de la superficie del sustrato indicadas en la Tabla 3 a continuación. La cantidad de composición líquida de tratamiento aplicada fue de aproximadamente 1 ml/m². Las muestras de superficie modificada preparadas se recopilan en la Tabla 3 a continuación.

30 Tabla 2: Composiciones líquidas de tratamiento.

Composición líquida de tratamiento	Ácido	Cantidad de ácido	Cantidad de etanol [ml]	Cantidad de agua [ml]	pH
TC1	ácido fosfórico	5 ml	5	5	0,59
TC2	ácido bórico	3,6 g	25	5	5,19
TC3	ácido subérico	3,8 g	25	5	3,71
TC4	ácido succínico	3,4 g	25	5	2,96
TC5	ácido sulfúrico	5 ml	5	20	0,15
TC6	ácido tartárico	2,8 g	5	5	1,39

Tabla 3: Materiales preparados de superficie modificada.

Muestra	Formulación de recubrimiento	Composición líquida de tratamiento	Temperatura de secado [°C]
1 (comparativa)	A	--	--
2	A	TC1	25
3	A	TC1	70
4	A	TC2	25
5	A	TC3	25
6	A	TC4	25
7	A	TC5	25
8	A	TC6	25
9 (comparativa)	B	--	--
10	B	TC1	25

Resultados

5 Las figuras 1 a 8 muestran micrografías de microscopio electrónico de barrido (SEM) de las muestras antes y después de que se ha aplicado la capa de recubrimiento a la composición de tratamiento ácida. Dichas imágenes confirman que la estructura superficial de las capas de recubrimiento se modifica por el método de la invención:

La figura 1 presenta una muestra de sustrato recubierta con CC1 (muestra 1) antes del tratamiento con la composición líquida de tratamiento. La superficie tiene una estructura granulosa.

10 Como puede deducirse de las Figs. 2 a 7, el tratamiento con las composiciones líquidas de tratamiento que contienen diferentes ácidos conduce a la formación de regiones de superficie modificada que difieren en las estructuras superficiales. Por ejemplo, el tratamiento con la composición de tratamiento que contiene ácido fosfórico conduce a la formación de una estructura de tipo rosáceo (muestra 2), el tratamiento con ácido subérico o succínico produce una estructura cuadrada (muestras 5 y 6) o el tratamiento con ácido sulfúrico crea una estructura de tipo aguja (muestra 7).

15 La figura 8 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la muestra 10. Dicha micrografía revela claramente la diferencia en la estructura superficial de las regiones de superficie modificada hidrofílicas que tienen una estructura de tipo rosáceo y las regiones superhidrófobas de la capa de recubrimiento no tratada que tiene una estructura granulosa.

20 La figura 9 muestra mediciones de ángulos de contacto, que se llevaron a cabo para las muestras 1, 2 y 4 a 10. Puede deducirse a partir de dicho gráfico que el tratamiento ácido hizo que la superficie de las regiones de superficie modificada fuese más hidrofílica en comparación con las regiones de superficie no modificada. Las imágenes fotográficas de una gotita de agua de 2 µl coloreada con rojo amaranto, que se han aplicado a las muestras 1, 2 y 4 a 8 se muestran en la Fig. 10. Mientras que la gotita aplicada a la muestra comparativa 1 muestra la dispersión más baja, la gotita aplicada a la muestra 7 muestra la dispersión más grande que indica el material de superficie modificada más hidrofílico.

25 La comparación de las micrografías de microscopio electrónico de barrido (SEM) de las muestras 2 y 3, que fueron tratadas a diferentes temperaturas superficiales del sustrato, reveló que la estructura de la superficie no se ve afectada significativamente por una temperatura elevada. La realización de la etapa de tratamiento a temperaturas elevadas es beneficiosa porque mejora el secado de la composición líquida de tratamiento.

30 Se realizaron mediciones de difracción de rayos X (XRD) sobre las muestras 1, 2, 4, 5, 6, 7 y 8 utilizando anillos portadores de muestras giratorios PMMA. La comparación de los conjuntos de datos medidos con patrones de referencia ICDD reveló que todas las muestras consistieron en calcita, dolomita y polímeros. Las fases detectadas adicionalmente, que se formaron mediante la aplicación de la composición líquida de tratamiento, se resumen en la Tabla 4 a continuación.

35

Tabla 4: Resultados de las mediciones de XRD.

Nombre del mineral	Fórmula	Número de muestra
Sasolita	$B(OH)_3$	4
Parasibirskita	$Ca_2B_2O_5 \cdot H_2O$	4
Borato de calcio	$Ca_2B_2O_5$	4
Hidrato de hidrógeno fosfato de calcio	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	2
Hidrógeno fosfato de calcio	$Ca_4H_2(P_3O_{10})_2$	2
Anhidrita	$CaSO_4$	7
Basanita	$CaSO_4 \cdot 0.5 H_2O$	7
Koktaita	$(NH_4)_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	7
Ácido β -Succínico	$C_4H_6O_4$	6
Ácido subérico	$C_8H_{14}O_4$	5
Hidrato de hidrógeno tartrato	$C_4H_6O_6 \cdot H_2O$	5
Hidrato de ácido L-tartárico anilina	$C_{10}H_{13}NO_6 \cdot H_2O$	8

Ejemplo 2

5 Se recubrió un sustrato con la formulación de recubrimiento B del Ejemplo 1 como se describe en el Ejemplo 1. Se rocío la composición líquida de tratamiento del Ejemplo 1 en forma de una rejilla sobre la capa de recubrimiento a una distancia de las muestras recubiertas de aproximadamente 15 cm a una temperatura superficial del sustrato de 25°C utilizando un cepillo de aire unido a la línea de presión interna. La cantidad de composición líquida de tratamiento aplicada fue de aproximadamente 1 ml/m².

10 En la Fig. 11 se muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la muestra de superficie modificada preparada. Las regiones hidrofílicas de superficie modificada (gris oscuro) se distinguen claramente de las regiones hidrófobas (gris claro). Esto confirma que se puede formar una superficie modelada de una manera controlada llevando a cabo el procedimiento de la invención. En la Fig. 12 se muestra una sección transversal a través de uno de los canales hidrofílicos. Puede deducirse de dicha imagen que se forma un canal definido sobre la capa de recubrimiento, mientras que debajo de la región de superficie modificada de la capa de recubrimiento, aún
15 está presente la capa de recubrimiento original.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un material de superficie modificada, que comprende las siguientes etapas:
 - a) proporcionar un sustrato, en el que el sustrato comprende en al menos un lado una capa de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable, y
 - 5 b) aplicar una composición líquida de tratamiento que comprende un ácido sobre al menos una región de la capa de recubrimiento para formar al menos una región de superficie modificada sobre y/o dentro de la capa de recubrimiento.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato de la etapa a) se prepara
 - i) proporcionando un sustrato,
 - 10 ii) aplicando una composición de recubrimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable sobre al menos un lado del sustrato para formar una capa de recubrimiento, y
 - iii) secando la capa de recubrimiento.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato se selecciona del grupo que comprende papel, cartón, cartón para embalaje, plástico, celofán, textil, madera, metal, vidrio, placa de mica, nitrocelulosa o concreto, cartón, cartón para embalaje o plástico.

15
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un óxido alcalino o alcalinotérreo, un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un alcóxido alcalino o alcalinotérreo, un carbonato de metilo alcalino o alcalinotérreo, un hidroxicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, o una mezcla de los mismos,

20

preferiblemente el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un carbonato alcalino o alcalinotérreo que se selecciona preferiblemente de carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio o mezclas de los mismos, más preferiblemente el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es carbonato de calcio y lo más preferible el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado y/o un carbonato de calcio de superficie tratada.

25
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable está en forma de partículas que tienen una mediana de tamaño de partícula en peso d_{50} de 15 nm a 200 μm , preferiblemente de 20 nm a 100 μm , más preferiblemente de 50 nm a 50 μm , y lo más preferible de 100 nm a 2 μm .

30
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa de recubrimiento comprende además un aglutinante, preferiblemente en una cantidad de 1 a 50% en peso, con base en el peso total del compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable, preferiblemente de 3 a 30% en peso, y más preferiblemente de 5 a 15% en peso.

35
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfámico, ácido tartárico, ácido fítico, ácido bórico, ácido succínico, ácido subérico, ácido benzoico, y mezclas de los mismos, preferiblemente el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido bórico, ácido subérico, ácido succínico, ácido sulfámico, ácido tartárico, o mezclas de los mismos, más preferiblemente el ácido se selecciona del

40

grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfámico, ácido tartárico o mezclas de los mismos y lo más preferible el ácido es ácido fosfórico.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición líquida de tratamiento comprende además una tinta de impresión, una tinta pigmentada, un colorante, una tinta, iones metálicos, iones de metales de transición, un surfactante, un dispersante, un biocida, un inhibidor de corrosión, un agente farmacéutico, un agente de formación de hidrófobos, una cera, una sal, un polímero, una masa fundida en caliente y/o una

45

composición de polimerización.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición líquida de tratamiento comprende el ácido en una cantidad de 0,1 a 100% en peso, con base en el peso total de la composición líquida, preferiblemente en una cantidad de 1 a 80% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 2 a 50% en peso, y lo

50

más preferible en una cantidad de 5 a 30% en peso.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición líquida de tratamiento se aplica mediante recubrimiento por aspersión, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión flexográfica, serigrafía, trazado, estampado por contacto, impresión por rotograbado, recubrimiento por

centrifugación, recubrimiento por huecograbado inverso, recubrimiento de ranura, recubrimiento de cortina, recubrimiento de lecho deslizante, prensa de película, prensa de película dosificada, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento con cepillo y/o un lápiz, preferiblemente por impresión por chorro de tinta o recubrimiento por aspersion.

- 5 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición líquida de tratamiento se aplica continuamente a toda la capa de recubrimiento.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición líquida de tratamiento se aplica a la capa de recubrimiento en forma de un patrón preseleccionado, preferiblemente en forma de canales, barreras, matrices, códigos de barras unidimensionales, códigos de barras bidimensionales, códigos de barras tridimensionales, marcas de seguridad, números, letras, imágenes o diseños.
- 10 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el método comprende además una etapa c) de aplicación de una capa protectora por encima de al menos una región de superficie modificada.
14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una región de superficie modificada obtenida en la etapa b) se lava o enjuaga.
- 15 15. Un material de superficie modificada que puede obtenerse por un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
16. El material de superficie modificada de la reivindicación 15, en el que el material de superficie modificada es una herramienta para bioensayos, un dispositivo de microfluidización, un dispositivo que integra una o más funciones de laboratorio en un único chip, una herramienta analítica y/o de diagnóstico basada en papel, una plataforma de separación, un medio de impresión, un material de empaque, una pintura de pared, un código de barras o un almacenamiento de datos.
- 20 17. Uso de un material de superficie modificada de acuerdo con las reivindicaciones 15 o 16 en aplicaciones de impresión, en aplicaciones analíticas, en aplicaciones de diagnóstico, en bioensayos, en aplicaciones químicas, en aplicaciones eléctricas, en dispositivos de seguridad, en elementos de seguridad abiertos o encubiertos, en protección de marcas, en microrotulación, en obtención de microimágenes, en aplicaciones decorativas, artísticas o visuales, o en aplicaciones de empaquetado.
- 25

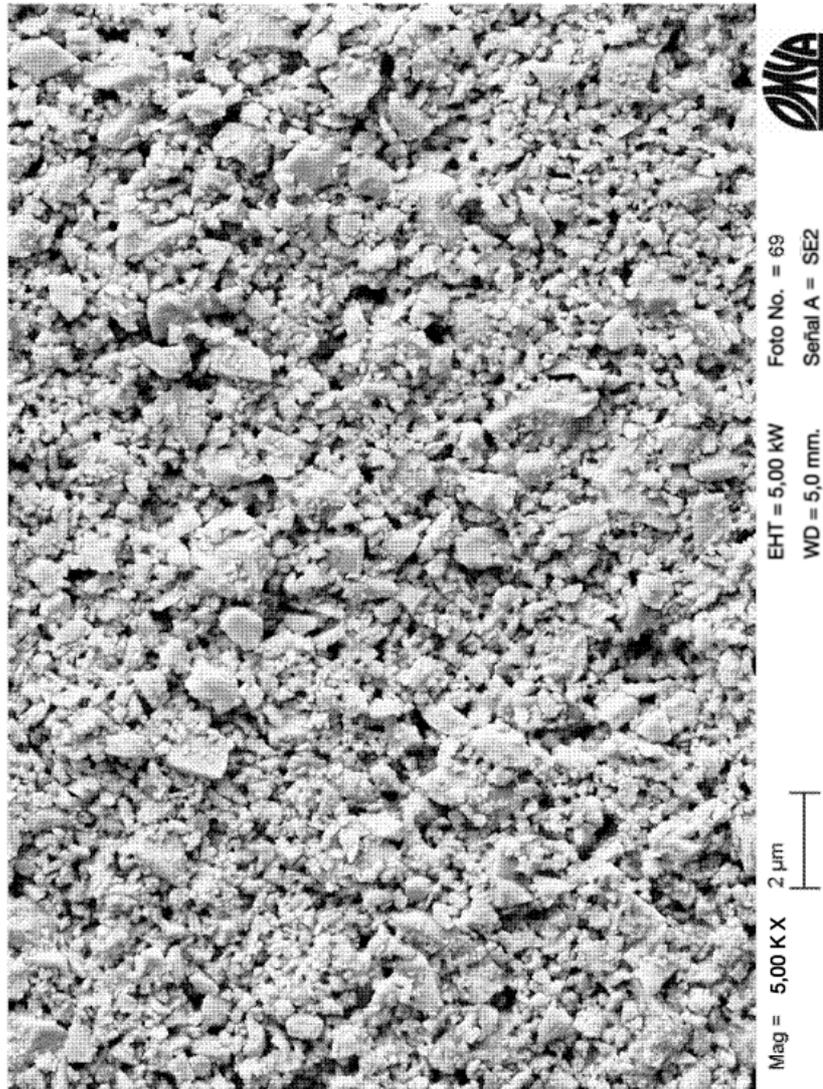


Fig. 1

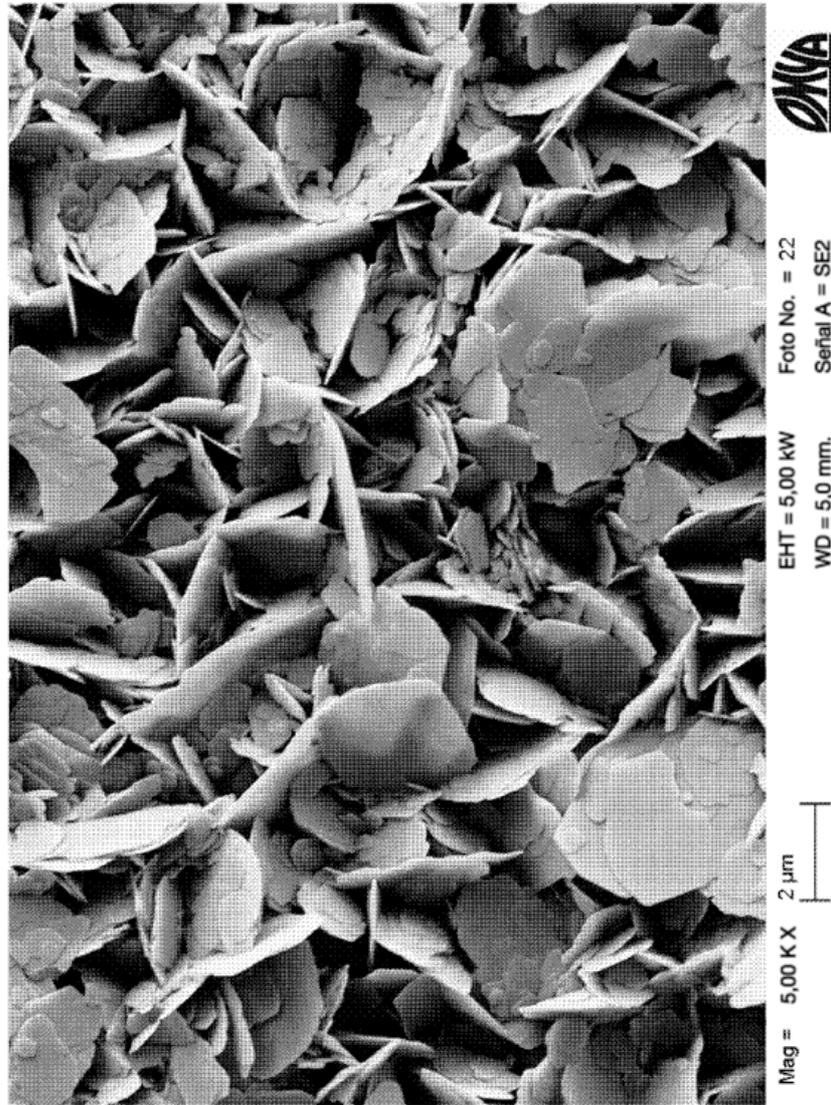


Fig. 2

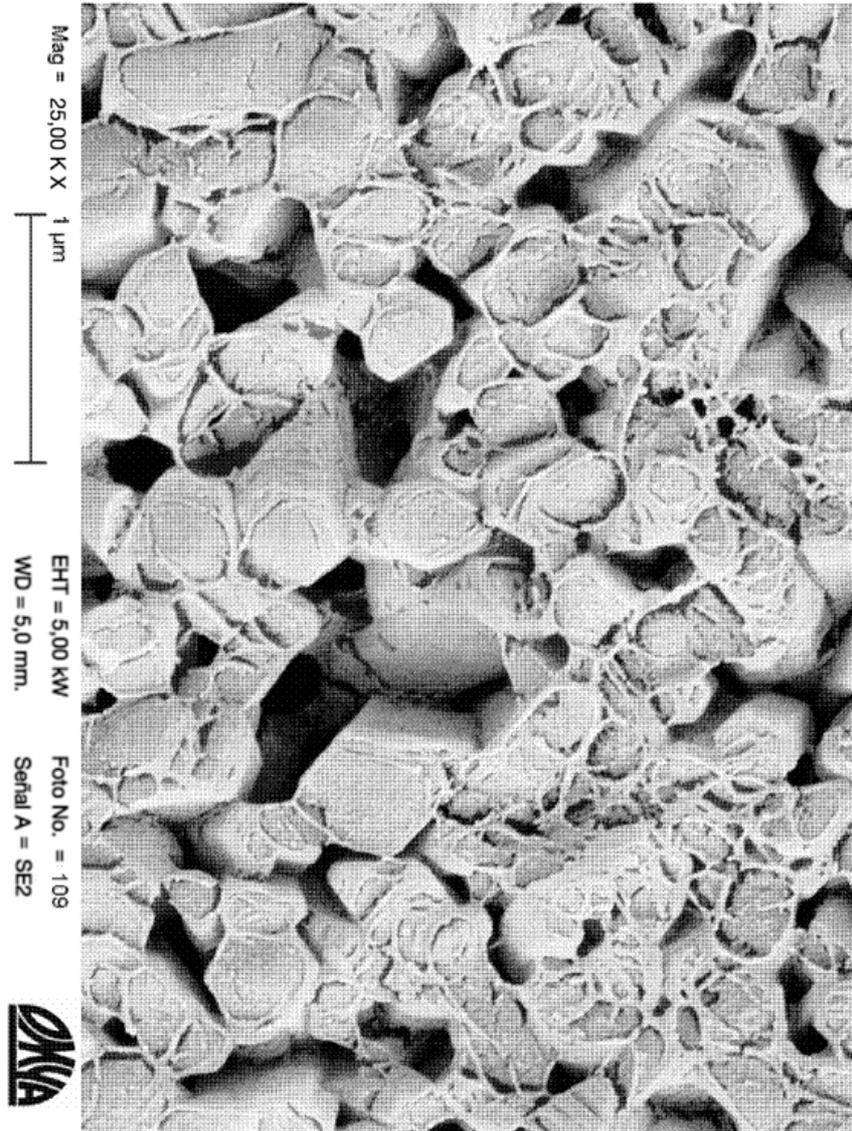


Fig. 3

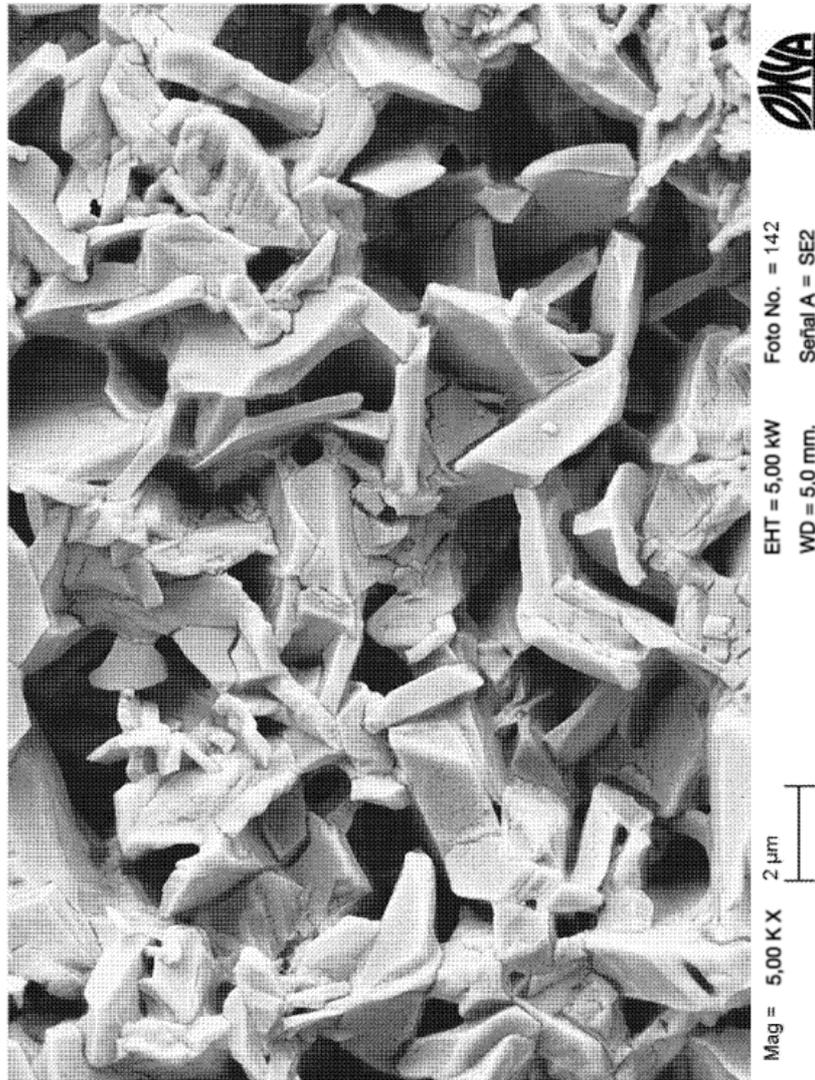


Fig. 4

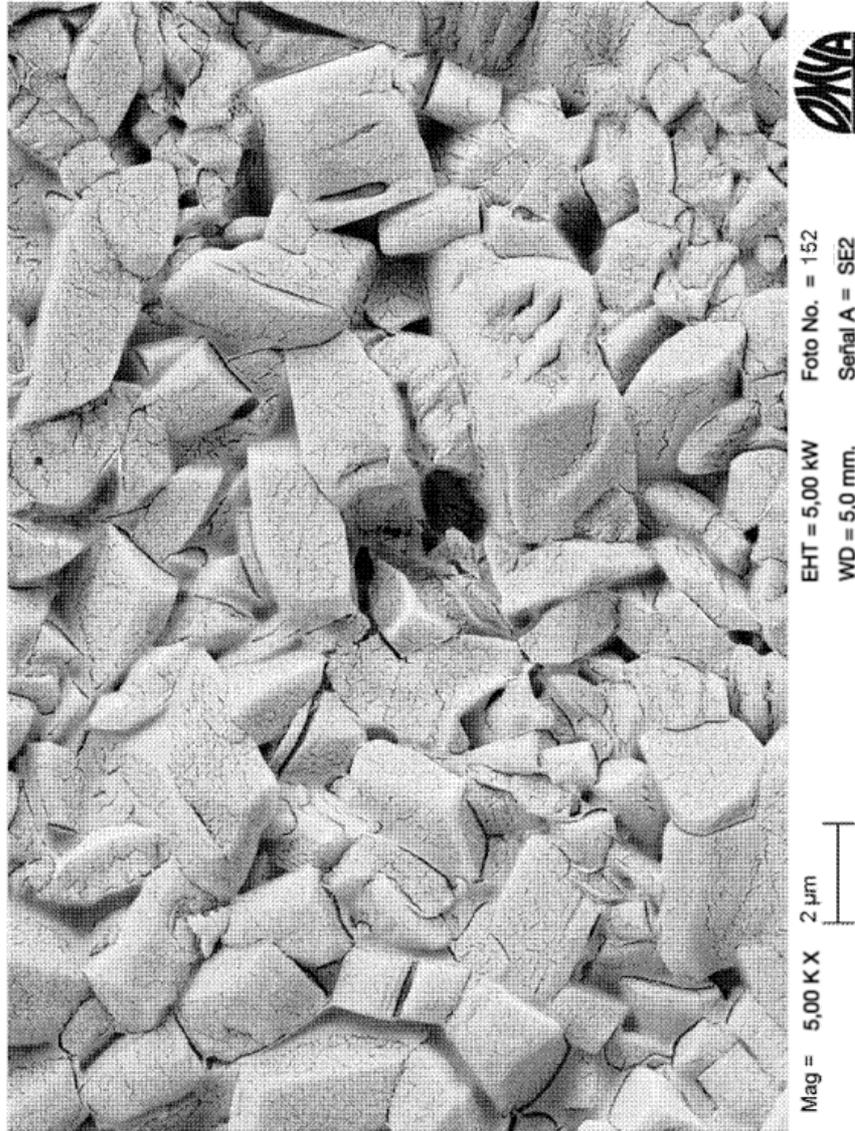


Fig. 5

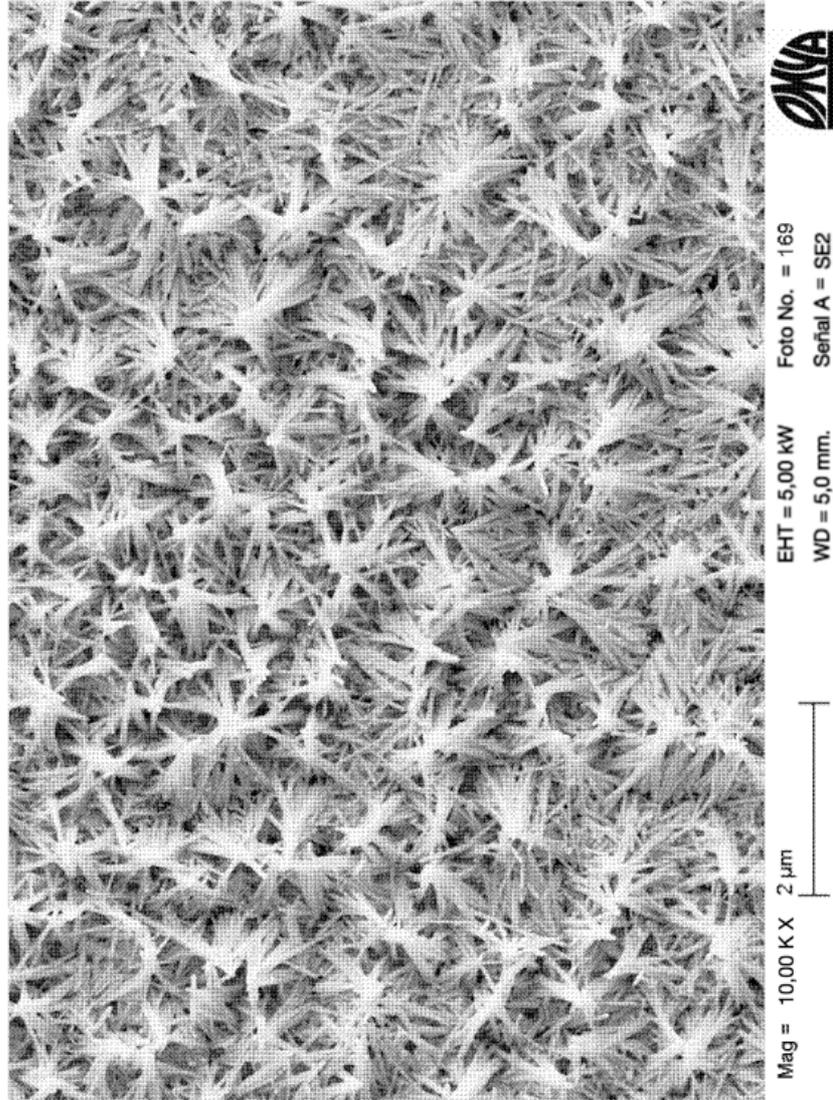


Fig. 6

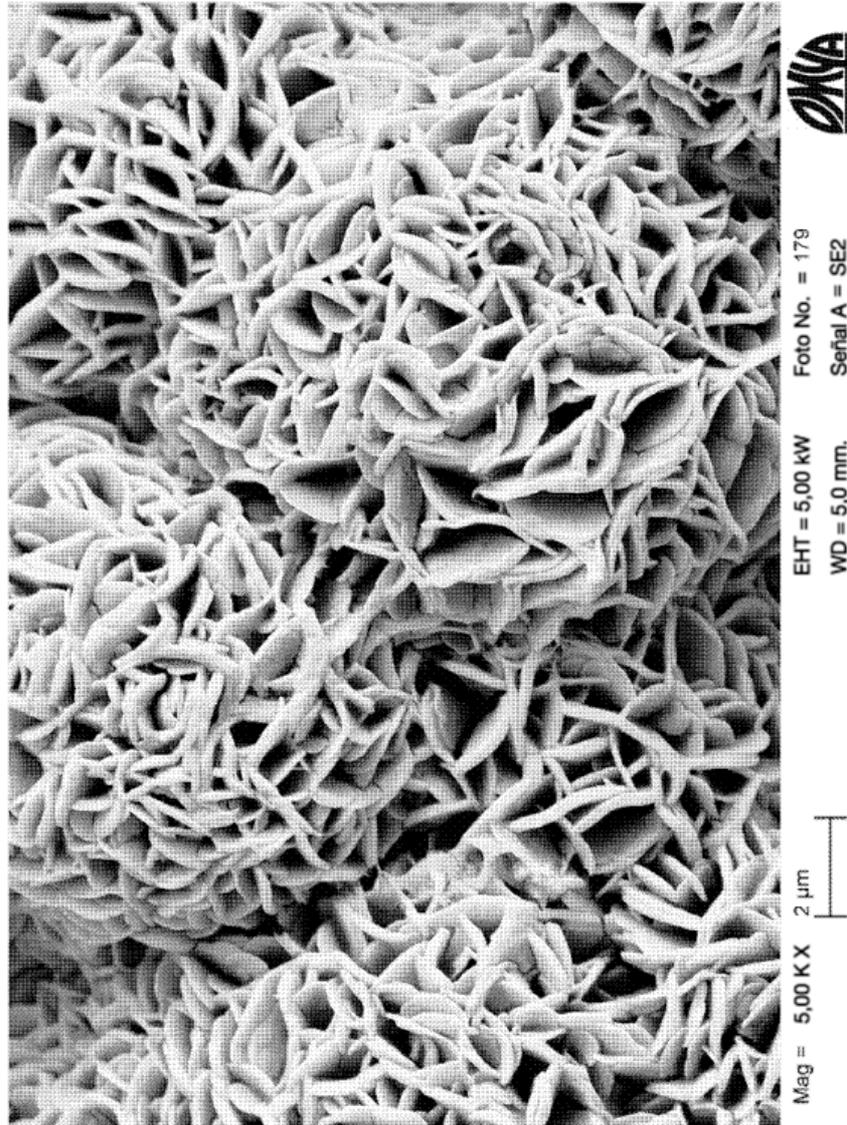


Fig. 7

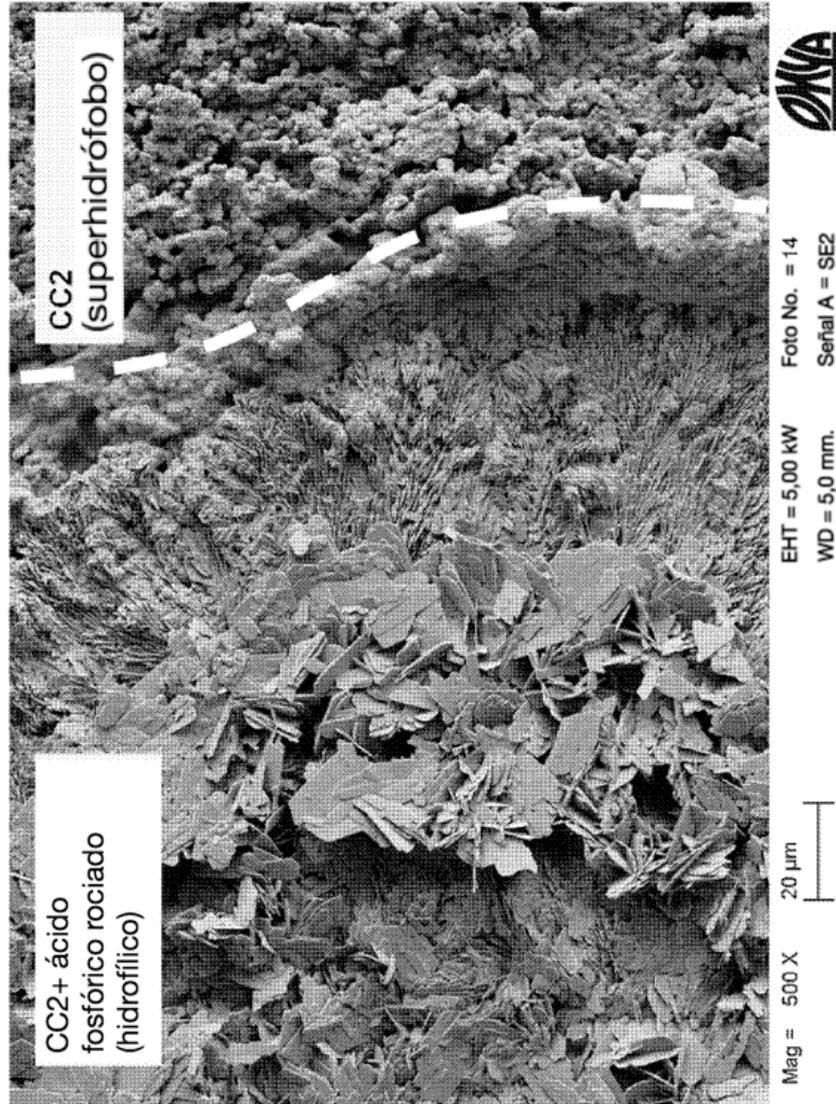


Fig. 8

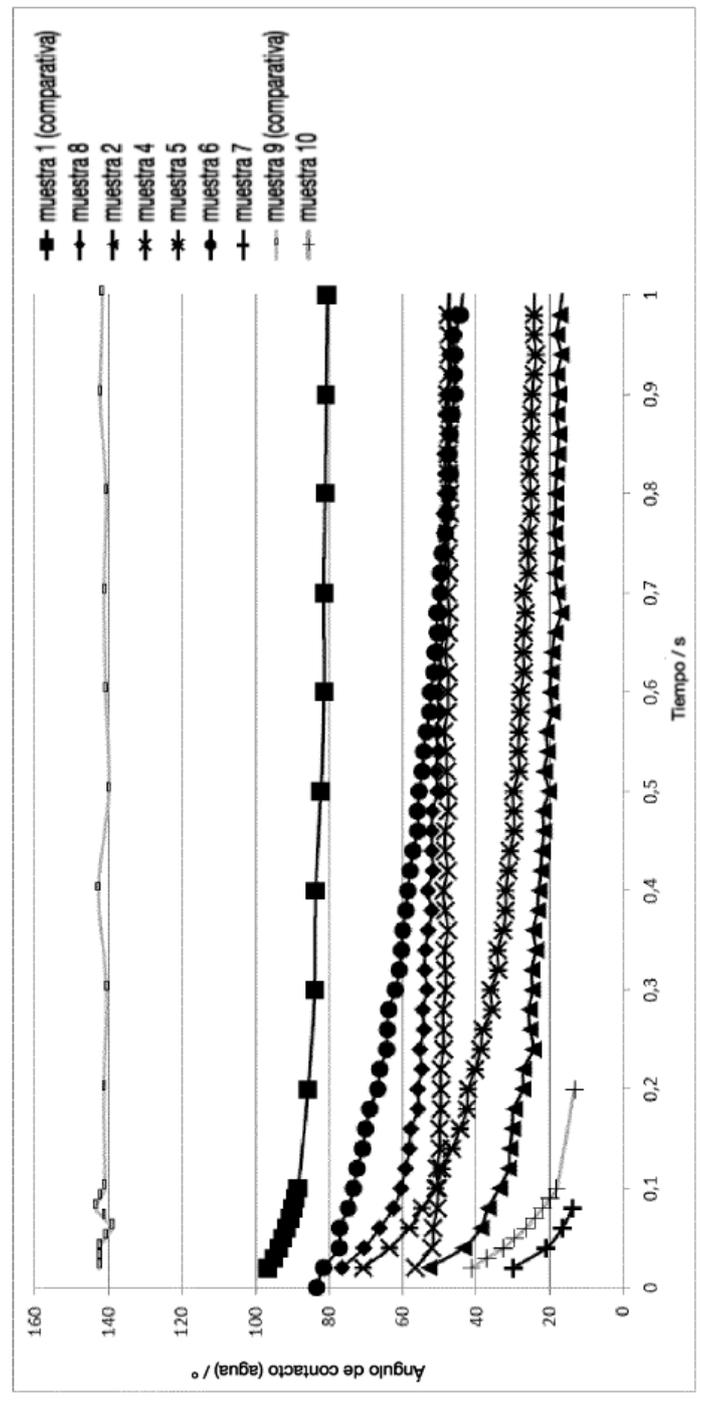


Fig. 9

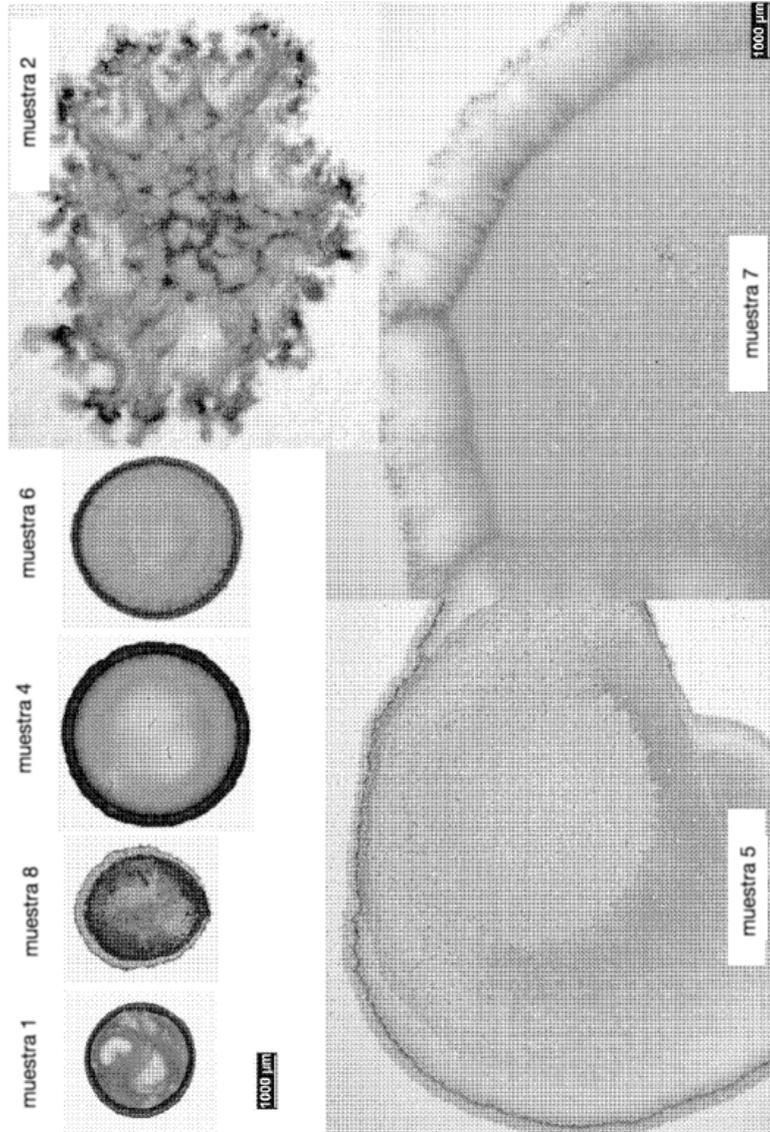


Fig. 10

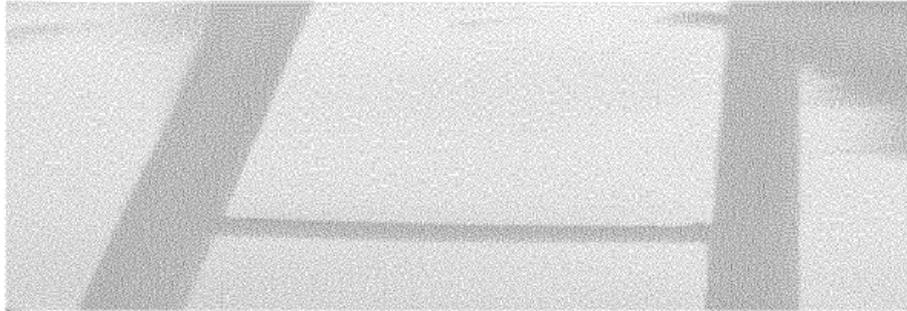
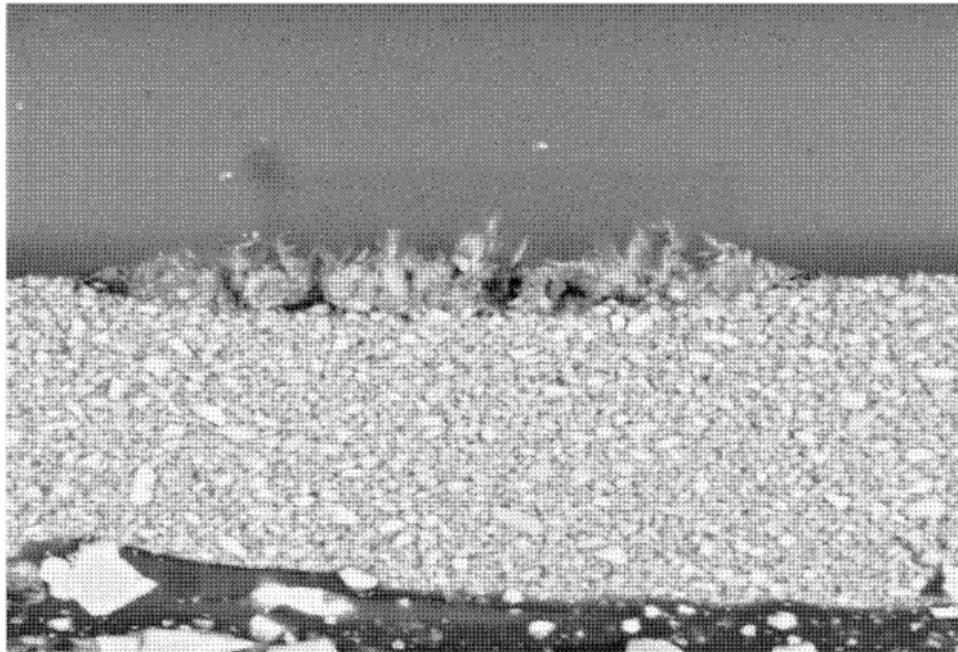


Fig. 11



Mag = 2,50 K X

10 μ m

EHT = 12,00 kV

WD = 8,5 mm

Foto No. = 12

Señal A = NTS BSD



Fig. 12

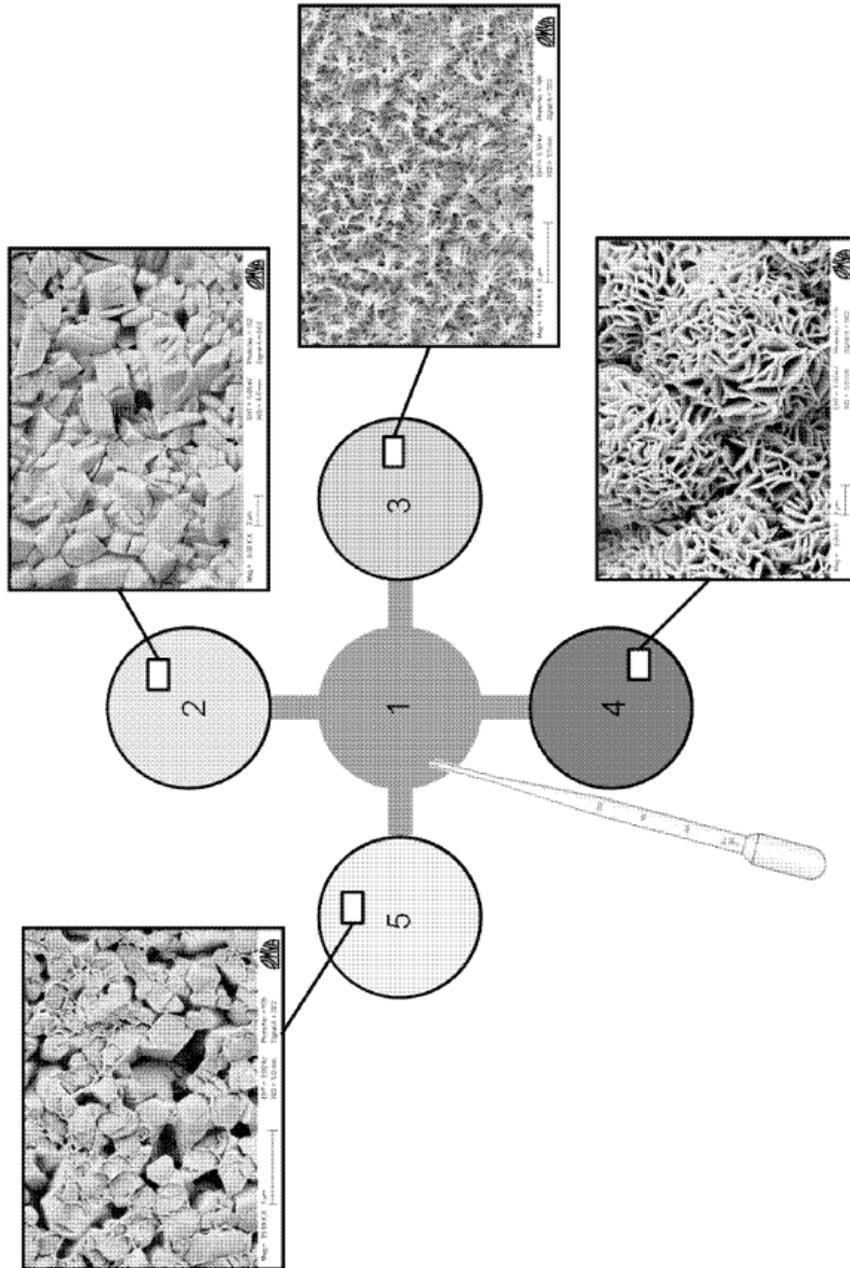


Fig. 13