

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 346**

51 Int. Cl.:

**B41M 3/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2015** **E 15159107 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017** **EP 3067214**

54 Título: **Método para crear un diseño oculto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOLLSTRÖM, ROGER;**  
**SCHOELKOPF, JOACHIM y**  
**GANE, PATRICK A.C.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 663 346 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

Método para crear un diseño oculto

La presente invención se relaciona con el campo de la impresión por chorro de tinta y, más específicamente, con un método para crear un diseño oculto en un sustrato, un diseño oculto que se puede obtener mediante dicho método y su uso.

La piratería de productos y marcas es un fenómeno generalizado y que constituye un motivo de preocupación en todo el mundo, y puede dar lugar a pérdidas comerciales de las empresas afectadas y puede disminuir el valor de la marca y el prestigio de la empresa. De acuerdo con el Informe sobre la aplicación de los derechos de propiedad intelectual en la aduana de la UE emitido por la Unión Europea en 2014, se observaron aumentos significativos de la falsificación en las categorías de alimentos, bebidas alcohólicas, joyas y demás accesorios, teléfonos móviles, CD/DVDs, juguetes y juegos, medicamentos, autopartes y accesorios e insumos de oficina. Sin embargo, hay productos como cartuchos de tinta y toners, artículos deportivos, cigarrillos y otros productos de tabaco, máquinas y herramientas, encendedores, rótulos, etiquetas colgantes y autoadhesivos y textiles que también son objeto de falsificación.

En consecuencia, hay una creciente demanda de medidas estratégicas y técnicas para la protección de las marcas y la anti-falsificación.

Adicionalmente, con las mejoras de la autoedición y las fotocopiadoras a color, las oportunidades de fraude en los documentos se han incrementado drásticamente. En consecuencia, existe una creciente demanda de elementos de seguridad que se puedan utilizar para verificar la autenticidad de un documento, por ejemplo, un pasaporte, una licencia para conducir, una tarjeta bancaria, tarjeta de crédito, certificado o medios de pago.

El documento WO 2008/024542 A1 describe un método, en el cual se forma un rasgo reflectante mediante un proceso de impresión por escritura directa utilizando una tinta que comprende partículas metálicas.

El documento US 2014/0151996 A1 se relaciona con elementos de seguridad con una estructura óptica que hace posible variar el aspecto del elemento de seguridad cuando se modifica el ángulo de visualización. El documento EP2028016 describe un método para crear un patrón sobre un sustrato, comprendiendo el sustrato proporcionar un sustrato, en el que el sustrato comprende al menos una superficie externa que comprende un compuesto de carbonato de calcio, proporcionando una composición de tratamiento líquido que comprende al menos un ácido y aplicar la composición de tratamiento líquido sobre la al menos una superficie externa, y aplicar tintas CMYK para formar una imagen de tinta coloreada con base en datos de imagen predeterminados sobre dicha superficie externa. Para completar, el solicitante desea mencionar la solicitud de patente europea EP2949813 publicada el 02.12.2015 en su nombre, que se refiere a un método de fabricación de un material modificado en superficie.

Sin embargo, subsiste la necesidad en la técnica de elementos de seguridad confiables, que no puedan ser fácilmente reproducidos, y que permitan una verificación sencilla e inmediata de la autenticidad.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para crear un elemento de seguridad confiable, que sea difícil de falsificar y permita una autenticación sencilla e inmediata. También es conveniente que el método sea fácil de implementar en instalaciones de impresión existentes. Adicionalmente, es deseable que el método se pueda utilizar para una gran variedad de sustratos.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un método para crear un elemento de seguridad, que puede ser fácilmente implementado en los métodos de la técnica anterior y las líneas de producción existentes. También es deseable que el método sea adecuado para la producción tanto en pequeños como en grandes volúmenes.

También es un objetivo de la presente invención proveer un elemento de seguridad encubierto, que pueda ser visible por el ojo humano bajo condiciones específicas y que, por lo tanto, no requiere el uso de herramientas de verificación. También es deseable que el elemento de seguridad encubierto pueda estar equipado con otras funcionalidades que lo hagan legible por una máquina y combinable con los elementos de seguridad de la técnica anterior.

Los que anteceden y otros objetivos se solucionan mediante el asunto objeto aquí definido en las reivindicaciones independientes.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para crear un diseño oculto en un sustrato, que es invisible cuando se lo visualiza en un primer ángulo con respecto a la superficie del sustrato, y visible si se lo visualiza desde un segundo ángulo con respecto a la superficie del sustrato,

comprendiendo el método los siguientes pasos:

5 a) proporcionar un sustrato, en donde el sustrato comprende por lo menos una superficie externa que comprende un compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo, en el que el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo es un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, o una mezcla de los mismos,

b) proveer una composición líquida de tratamiento que comprende por lo menos un ácido y

c) aplicar la composición líquida de tratamiento sobre por lo menos una superficie externa en forma de un diseño preseleccionado mediante impresión por chorro de tinta para formar un diseño oculto,

donde la composición líquida de tratamiento se aplica en forma de gotas con un volumen inferior o igual a 1000 pl y

10 donde el espacio entre gotas es inferior o igual a 1000 µm.

Como se usa aquí, la abreviatura "pl" se refiere a la unidad "picolitro" y la abreviatura "fl" se refiere a la unidad "femtolitro". Como es de conocimiento de las personas con capacitación en la técnica, 1 picolitro es igual a 10<sup>-12</sup> litro y 1 femtolitro es igual a 10<sup>-15</sup> litro.

15 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se provee un sustrato que comprende un diseño oculto que se puede obtener mediante un método de acuerdo con la presente invención. De acuerdo con todavía otro aspecto de la presente invención, se provee un producto que comprende un sustrato de acuerdo con la presente, donde el producto es un producto de marca, un título con interés de seguridad, un título sin interés de seguridad o un producto decorativo, preferiblemente el producto es un perfume, un fármaco, un producto de tabaco, un fármaco alcohólico, una botella, una prenda, un envase, un recipiente, un artículo deportivo, un juguete, un juego, un teléfono móvil, un CD, un DVD, un disco blue ray, una máquina, una herramienta, una pieza de coche, un autoadhesivo, una etiqueta, un póster, un pasaporte, una licencia para conducir, una tarjeta bancaria, una tarjeta de crédito, un bono, una entrada/boleto, una estampilla fiscal, un billete de papel moneda, un certificado, una etiqueta de autenticación de marca, una tarjeta comercial, una tarjeta de felicitación, o un papel para empapelar paredes.

25 De acuerdo con todavía otros aspectos de la presente invención, se provee el uso de un sustrato de acuerdo con la presente invención en aplicaciones de seguridad, en elementos de seguridad abiertos, en elementos de seguridad encubiertos, en la protección de marcas, en inscripción de microletras ("microlettering"), en impresión de microimágenes, en aplicaciones decorativas, en aplicaciones artísticas, en aplicaciones visuales o en aplicaciones de envasado.

30 Las formas de realización ventajosas de la presente invención se definen en las correspondientes reivindicaciones subordinadas.

35 De acuerdo con una forma de realización la por lo menos una superficie externa del paso a) se presenta en forma de un laminado o una capa de recubrimiento que comprende el compuesto alcalino o alcalinotérreo. De acuerdo con otra forma de realización el sustrato es seleccionado del grupo que consiste en papel, cartón, cartón corrugado para empaque, plástico, telas no tejidas, celofán, textiles, madera, metal, vidrio, chapa de mica, mármol, calcita, nitrocelulosa, piedra natural, piedra compuesta, ladrillo, hormigón, y laminados o compuestos de los mismos, preferiblemente papel, cartón, cartón corrugado para empaque o plástico. De acuerdo con todavía otra forma realización, la por lo menos una superficie externa y el sustrato del paso a) están hechos del mismo material.

40 De acuerdo con una forma de realización el compuesto alcalino o alcalinotérreo es un carbonato alcalino o alcalinotérreo que es preferiblemente seleccionado 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 es carbonato de calcio, y lo más preferiblemente el compuesto alcalino o alcalinotérreo es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado y/o un carbonato de calcio tratado en superficie.

45 De acuerdo con una forma de realización dicho por lo menos un ácido es seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfónico, ácido sulfámico, ácido tartárico, ácido fítico, ácido bórico, ácido succínico, ácido subérico, ácido benzoico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido propan-1,2,3-tricarboxílico, ácido trimésico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido mandélico, compuestos ácidos de organoazufre, compuestos ácidos organofosfóricos y mezclas de los mismos, preferiblemente dicho por lo menos un ácido es seleccionado 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 y mezclas de los mismos; más preferiblemente dicho por lo menos un ácido es seleccionado del grupo que consiste en ácido

sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfámico, ácido tartárico y mezclas de los mismos y lo más preferiblemente dicho por lo menos un ácido es ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico.

5 De acuerdo con una forma de realización la composición líquida de tratamiento comprende además una tintura fluorescente, una tintura fosforescente, una tintura absorbente de ultravioletas, una tintura absorbente de infrarrojos cercanos, una tintura termocrómica, una tintura halocrómica, iones metal, iones metal de transición, partículas magnéticas o una mezcla de los mismos. De acuerdo con otra forma de realización, la composición líquida de tratamiento comprende el ácido en una cantidad de 0,1 a 100 % en peso, sobre la base del peso total de la composición líquida de tratamiento, preferiblemente en una cantidad de 1 a 80 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de 3 a 60 % en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de 10 a 50 % en peso.

10 De acuerdo con una forma de realización el diseño preseleccionado es un código de barras unidimensional, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, una marca de seguridad, un número, una letra, un símbolo alfanumérico, un logotipo, una imagen, una forma o un diseño. De acuerdo con otra forma de realización las gotas tienen un volumen de 500 pl a 1 fl, preferiblemente de 100 pl a 10 fl, más preferiblemente de 50 pl a 100 fl y lo más preferiblemente de 10 pl a 1 pl. De acuerdo con otra forma de realización, el espacio entre gotas es de 10 nm a 500 µm, preferiblemente de 100 nm a 300 µm, más preferiblemente de 1 µm a 200 µm y lo más preferiblemente de 5 µm a 100 µm.

15 De acuerdo con una forma de realización, el diseño oculto difiere de dicha por lo menos una superficie externa en la aspereza, brillo, absorción de la luz, reflectividad de la radiación electromagnética, fluorescencia, fosforescencia, propiedad magnética, conductividad eléctrica, blancura y/o luminosidad de la superficie. De acuerdo con otra forma de realización el diseño oculto comprende una característica de seguridad y/o una característica decorativa, preferiblemente un código de barras unidimensional, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, una marca de seguridad, un número, una letra, un símbolo alfanumérico, un logotipo, una imagen, una forma o un diseño.

Se ha de entender que, en el marco de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado.

25 Para los propósitos de la presente invención, un "ácido" se define como ácido de Brønsted-Lowr, es decir, es un proveedor de iones  $H_3O^+$ . De conformidad con la presente invención,  $pK_a$ , es el símbolo que representa la constante de disociación de ácido asociada a un hidrógeno ionizado dado de un ácido dado y es indicativa del grado de disociación natural de este hidrógeno de este ácido en equilibrio en agua a una temperatura dada. Esos valores de  $pK_a$  se pueden encontrar en manuales de referencia tales como Harris, D. C. "Quantitative Chemical Analysis: 3<sup>a</sup> Edición", 1991, W.H. Freeman & Co. (EE.UU.), ISBN 0-7167-2170-8.

30 El término "basado en el peso" utilizado en la presente invención se determina de acuerdo con DIN EN ISO 536:1996 y se define en términos de peso en  $g/m^2$ .

35 Para los propósitos de la presente invención, el término "capa de recubrimiento" se refiere a una capa, recubrimiento, película, tapizado, etc., formado, creado, preparado etc., a partir de una formulación de recubrimiento que se mantiene predominantemente sobre una cara del sustrato. La capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la superficie del sustrato o, en caso de que el sustrato comprenda una o más capas de pre recubrimiento y/o capas de barrera, puede estar en contacto directo con la capa de pre recubrimiento superior o capa de barrera, respectivamente.

40 Para los propósitos de la presente invención, un "laminado" se refiere a una lámina de material que puede ser aplicada sobre un sustrato y adherida al sustrato, para formar así un sustrato laminado.

En todo el presente documento, el "espacio entre gotas" se define como la distancia entre los centros de dos gotas sucesivas.

45 El término "composición líquida de tratamiento" como se usa aquí, se refiere a una composición en forma líquida que comprende por lo menos un ácido y puede ser aplicada a una superficie externa del sustrato de la presente invención mediante impresión por chorro de tinta.

"Carbonato de calcio molido" (GCC) se refiere, en el sentido de la presente invención, a un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales tales como piedra caliza, mármol o tiza y procesado por medio de un tratamiento húmedo y/o seco tal como molienda, cribado y/o fraccionamiento, por ejemplo, mediante una centrífuga o clasificador.

50 "Carbonato de calcio modificado" (MCC) se puede referir, en el sentido de la presente invención, a un carbonato de calcio natural molido o precipitado con una modificación de la estructura interna o un producto de la reacción superficial, es decir "carbonato de calcio con reacción en superficie". Un "carbonato de calcio con reacción en

superficie” es un material que comprende carbonato de calcio y es insoluble, preferiblemente por lo menos parcialmente cristalino, sales cálcicas de aniones de ácido en la superficie. Preferiblemente, la sal de calcio insoluble se extiende desde la superficie de por lo menos una parte del carbonato de calcio. Los iones calcio que forman dicha sal de calcio por lo menos parcialmente cristalina de dicho anión se originan en gran parte del material de partida de carbonato de calcio. Los MCC han sido descritos, por ejemplo, en US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, WO 00/39222 A1 o EP 2 264 108 A1.

“Carbonato de calcio precipitado” (PCC) se refiere, en el marco de la presente invención, a un material sintetizado obtenido mediante precipitación posterior a la reacción de dióxido de carbono y cal en un medio acuoso, semiseco o húmedo o mediante precipitación de una fuente de iones calcio y carbonato en agua. El PCC se puede presentar en forma de cristal vaterítico, calcítico o aragonítico. Los PCC han sido descritos, por ejemplo, en EP 2 447 213 A1, EP 2 524 898 A1, EP 2 371 766 A1, EP 1 712 597 A1, EP 1 712 523 A1 o WO 2013/142473 A1.

En la totalidad del presente documento, el “tamaño de partícula” de un compuesto salificable de metal alcalino o alcalinotérreo se describe por su distribución de los 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  $d_{20}$  es el tamaño de partícula en el cual 20 % en peso de todas las partículas son más pequeñas y el valor  $d_{75}$  es el tamaño de partícula en el cual 75 % en peso de todas las partículas son más pequeñas. El valor  $d_{50}$  es, por consiguiente, la mediana del tamaño de partícula en peso, es decir que 50 % del peso total de todas las partículas es el resultado de partículas de mayor tamaño y 50 % del peso total de todas las partículas es el resultado de partículas de menor tamaño que este tamaño de partícula. Para los propósitos de la presente invención se estipula que el tamaño de partícula es la mediana en peso del tamaño de partícula  $d_{50}$  a menos que se indique lo contrario. Para determinar el valor de la mediana en peso del tamaño de partícula  $d_{50}$  se puede utilizar un Sedigraph. El método y el instrumento son conocidos por la persona capacitada y se los utiliza comúnmente para determinar el tamaño de grano de materiales de carga y pigmentos. Las muestras se dispersan utilizando una agitadora de alta velocidad e instrumentos supersónicos.

El “área superficial específica (SSA)” de un compuesto salificable de metal alcalino o alcalinotérreo se define, en el marco de la presente invención, como el área superficial del compuesto dividido por su masa. En el presente contexto, el área superficial específica se mide mediante adsorción de gas nitrógeno utilizando la isoterma de BET (ISO 9277:2010) y se la especifica en  $m^2/g$ .

Para los propósitos de la presente invención, un “modificador de la reología” es un aditivo que cambia el comportamiento reológico de una lechada o una composición de recubrimiento líquida para ajustarse a la especificación necesaria para el método de recubrimiento empleado.

Un compuesto “salificable” se define, en el sentido de la presente invención, a un compuesto con capacidad de reaccionar con un ácido para formar una sal. En la presente invención, los compuestos salificables usados son hidróxidos, bicarbonatos o carbonatos alcalinos o alcalinotérreos.

Para los propósitos de la presente invención, un “carbonato de calcio tratado en superficie” 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.

En el presente contexto, se ha de interpretar el término “sustrato” como cualquier material que tenga una superficie adecuada para imprimir, recubrir o pintar, como por ejemplo papel, cartón, cartón corrugado para empaque, plástico, celofán, textiles, madera, metal, vidrio, chapa de mica, nitrocelulosa, piedra u hormigón. Sin embargo, los ejemplos mencionados no revisten carácter restrictivo.

Para los propósitos de la presente invención, el “espesor” y el “peso de capa” de una capa se refiere al espesor y al peso de la capa, respectivamente, de la capa una vez que se ha secado la composición de recubrimiento aplicada.

Para los propósitos de la presente invención, el término “viscosidad” o “viscosidad Brookfield” se refiere a la viscosidad Brookfield. La viscosidad Brookfield se mide, para este fin, por medio de un viscosímetro Brookfield DV-II+ Pro a  $25^\circ C \pm 1^\circ C$  a 100 rpm usando un huso apropiado de la serie de husos Brookfield RV y su notación es en mPa·s. Basándose en este conocimiento técnico, la persona con experiencia en la técnica ha de seleccionar un uso de la serie de husos Brookfield RV que sea adecuado para el rango de viscosidades a medir. Por ejemplo, para un rango de viscosidad de entre 200 y 800 mPa·s se puede utilizar el huso número 3, para un rango de viscosidad de entre 400 y 1 600 mPa·s se puede utilizar el huso número 4, para un rango de viscosidad de entre 800 y 3 200 mPa·s se puede utilizar el huso número 5, para un rango de viscosidad de entre 1 000 y 2 000 000 mPa·s se puede utilizar el huso número 6 y para un rango de viscosidad de entre 4 000 y 8 000 000 mPa·s se puede utilizar el huso número 7.

Una "suspensión" o "lechada" en el significado de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua y opcionalmente otros aditivos, y usualmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por consiguiente, es más viscosa y puede tener una densidad más elevada que el líquido a partir del cual se forma.

5 Para los propósitos de la presente invención, el término "visible" significa que un objeto cumple con los criterios de Rayleigh de tener una resolución de  $\geq \lambda/2$ , y que, por consiguiente, puede ser reconocido a una longitud de onda  $\lambda$  usando un medio de detección adecuado tal como el ojo humano, el microscopio óptico, microscopio electrónico de barrido o detectores de rayos UV, IR, rayos X o microondas. El término "invisible" significa que un objeto no puede ser reconocido en las condiciones antes definidas. De acuerdo con una forma de realización, el término "visible" significa que un objeto puede ser reconocido por el ojo humano no asistido o a simple vista, preferiblemente a la luz ambiente y el término "invisible" significa que un objeto no puede ser reconocido por el ojo humano no asistido o a simple vista, preferiblemente bajo luz ambiente.

15 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, el término "que consiste en" se considera una forma de realización preferida del término "que está compuesto por". Si en lo sucesivo se define que un grupo contiene por lo menos un cierto número de formas de realización, también se entiende que se describe un grupo que preferiblemente consiste sólo en estas formas de realización.

Siempre que se utilizan los términos "que incluye" o "que tiene", se pretende que estos términos sean equivalentes a "que comprende" según lo definido anteriormente.

20 Cuando se emplea un artículo indefinido o definido al referirse a un sustantivo en singular, por ejemplo "un", "una" o "el/la", esto incluye un plural de ese sustantivo a menos que se indique específicamente otra cosa.

25 Los términos como "obtenible" o "que se puede definir" y "obtenido" o "definido" se utilizan de manera intercambiable. Esto significa, por ejemplo que, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, el término "obtenido" no tiene por fin indicar que, por ejemplo, se puede obtener una forma de realización mediante, por ejemplo la secuencia de pasos que sigue al término "obtenido" aunque ese concepto limitado siempre está incluido por los términos "obtenido" o "definido" como forma de realización preferida.

30 De acuerdo con la presente invención, se da a conocer un método para crear un diseño oculto en un sustrato, donde el diseño es invisible cuando se lo visualiza en un primer ángulo con respecto a la superficie del sustrato, y visible si se lo visualiza desde un segundo ángulo con respecto a la superficie del sustrato. El método que comprende los pasos de (a) obtener un sustrato, donde el sustrato comprende por lo menos una superficie externa que comprende un compuesto salificable de metal alcalino o alcalinotérreo, (b) obtener una composición líquida de tratamiento que comprende por lo menos un ácido y (c) aplicar la composición líquida de tratamiento sobre dicha por lo menos una superficie externa en forma de un diseño preseleccionado mediante impresión por chorro de tinta para formar un diseño oculto. La composición líquida de tratamiento se aplica en forma de gotas con un volumen inferior o igual a 1000 pl y el espacio entre gotas es inferior o igual a 1000  $\mu\text{m}$ .

35 A continuación se presentan en forma más detallada las características y formas de realización preferidas del método de la presente invención. Se ha de entender que estos detalles técnicos y formas de realización se aplican asimismo al diseño oculto de la presente invención y al uso del mismo de acuerdo con la invención, como así también a los productos que lo contienen.

Paso del método a)

40 De acuerdo con el paso a) del método de la presente invención, se obtiene un sustrato.

El sustrato comprende por lo menos una superficie externa que puede ser opaca, translúcida o transparente.

45 De acuerdo con una forma de realización, el sustrato es seleccionado del grupo que comprende papel, cartón, cartón corrugado para empaque, plástico, telas no tejidas, celofán, textiles, madera, metal, vidrio, chapa de mica, mármol, calcita, nitrocelulosa, piedra natural, piedra compuesta, ladrillo, hormigón, tableta y laminados o compuestos de los mismos. De acuerdo con una forma de realización preferida, el sustrato es seleccionado del grupo que comprende papel, cartón, cartón corrugado para empaque o plástico. De acuerdo con otra forma de realización, el sustrato es un laminado de papel, plástico y/o metal, donde el plástico y/o metal están preferiblemente en forma de hojas delgadas como por ejemplo las utilizadas en Tetra Pak. Sin embargo, también se puede emplear como sustrato cualquier otro material que tenga una superficie adecuada para imprimir, recubrir o pintar.

50 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el sustrato es papel, cartón o cartón corrugado para empaque. El cartón puede comprender cartón para paneles o cartón para cajas, cartón corrugado o cartón no apto para empaque tal como cartón cromo o cartulina. El cartón corrugado para empaque puede abarcar cartón de

recubrimiento y/o un medio para corrugar. Tanto el cartón de recubrimiento como el medio para corrugar se utilizan para producir el cartón corrugado. El sustrato de papel, cartón o cartón corrugado para empaque puede tener una base ponderal de 10 a 1000 g/m<sup>2</sup>, de 20 a 800 g/m<sup>2</sup>, de 30 a 700 g/m<sup>2</sup> o de 50 a 600 g/m<sup>2</sup>. De acuerdo con una forma de realización, el sustrato es papel, preferiblemente con una base ponderal de 10 a 400 g/m<sup>2</sup>, 20 a 300 g/m<sup>2</sup>, 30 a 200 g/m<sup>2</sup>, 40 a 100 g/m<sup>2</sup>, 50 a 90 g/m<sup>2</sup>, 60 a 80 g/m<sup>2</sup> o de aproximadamente 70 g/m<sup>2</sup>.

De acuerdo con otra forma de realización, el sustrato es un sustrato plástico. Los materiales plásticos adecuados son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliésteres, resinas de policarbonato o resinas con contenido de flúor, preferiblemente polipropileno. Los ejemplos de poliésteres adecuados son poli(etilen tereftalato), poli(etilen naftalato) o poli(éster diacetato). Un ejemplo de resina con contenido de flúor es el poli(tetrafluoro etileno). El sustrato plástico puede ser adicionado con un material de carga mineral, un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico o mezclas de los mismos.

El sustrato puede consistir en sólo una capa de los materiales antes citados o puede comprender una estructura estratificada con varias subcapas del mismo material o de materiales diferentes. De acuerdo con una forma de realización, el sustrato tiene una estructura de una sola capa. De acuerdo con otra forma de realización el sustrato tiene una estructura de por lo menos dos subcapas, preferiblemente tres, cinco o siete subcapas, donde las subcapas pueden tener una estructura plana o no plana, por ejemplo una estructura corrugada. Preferiblemente las subcapas del sustrato están hechas de papel, cartón, cartón corrugado para empaque y/o plástico.

El sustrato puede ser permeable o impermeable a los solventes, agua o mezclas de los mismos. De acuerdo con una forma de realización, el sustrato es impermeable al agua, solventes o mezclas de los mismos. Los ejemplos de solventes son alcoholes alifáticos, éteres y diéteres con 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 la presente invención, el sustrato provisto en el paso a) comprende por lo menos una superficie externa que comprende un compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo, en el que el compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable es un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, o una mezcla de los mismos. Dicha por lo menos una superficie externa puede ser un laminado o una capa de recubrimiento, que comprende un compuesto salificable de metal alcalino o alcalinotérreo. El laminado o la capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la superficie del sustrato. En caso de que el sustrato ya comprenda una o más capas de pre-recubrimiento y/o capas de barrera (lo que se describe más adelante en forma más detallada), el laminado o capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la capa de pre recubrimiento superior o la capa de barrera, respectivamente. De acuerdo con una forma de realización dicha por lo menos una superficie externa y el sustrato del paso a) están hechos del mismo material. Por consiguiente, de acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el sustrato comprende un compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo. Dicha por lo menos una superficie externa puede ser simplemente la superficie externa del sustrato o puede ser un laminado o una capa de recubrimiento hecha del mismo material que el sustrato.

De acuerdo con la invención, el compuesto alcalino o alcalinotérreo es un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo o una mezcla de éstos. Preferiblemente, el compuesto alcalino o alcalinotérreo es un carbonato alcalino o alcalinotérreo.

El carbonato alcalino o alcalinotérreo puede ser seleccionado 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 forma de 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 en superficie.

Se entiende que el carbonato de calcio molido (GCC) (o natural) se fabrica a partir de una forma de origen natural del carbonato de calcio, extraído de rocas sedimentarias tales como piedra caliza o tiza o de rocas metamórficas marmóreas, cáscaras de huevo o conchas marinas. Se sabe que el carbonato de calcio existe en forma de tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. Se considera que la calcita, el polimorfo cristalino más común, es la forma de polimorfo cristalino más común del carbonato de calcio. Es menos común la aragonita, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica de agujas discretas o arracimadas. La vaterita es el polimorfo menos habitual del carbonato de calcio y por lo general es inestable. El carbonato de calcio molido es casi exclusivamente del polimorfo calcítico, del cual se dice que es trígono–romboédrico y representa el más estable de los polimorfos de carbonato de calcio. El término "fuente/origen" del carbonato de calcio se refiere, en el contexto de la presente solicitud, al material mineral de origen natural del cual se obtiene el carbonato de calcio. La fuente del carbonato de calcio puede comprender otros componentes de origen natural tales como carbonato de magnesio, aluminosilicato, etc.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención el GCC se obtiene mediante molienda seca. De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención el GCC se obtiene por molienda húmeda y opcionalmente un secado posterior.

5 En general, el paso de molienda se puede llevar a cabo con cualquier dispositivo de molienda convencional, por ejemplo, en condiciones tales como la trituración sea producto predominantemente de los impactos con un cuerpo secundario, es decir en uno o más de: un molino de bolas, un molino de barras, un molino vibratorio, un triturador de rodillos, un molino de choque centrífugo, un molino de perlas vertical, un molino por fricción, un molino de espigas, un molino de martillos, un pulverizador, una desmenuzadora, un desaglutinador, una cuchilla u otro equipamiento conocido por la persona con experiencia en la técnica. En caso de que el material mineral con contenido de  
10 carbonato de calcio comprenda un material mineral que contiene carbonato de calcio molido húmedo, se puede llevar a cabo el paso de molienda en condiciones tales que tenga lugar la molienda autógena y/o mediante molinos de bolas horizontales, y/o por cualquier otro proceso conocido por la persona capacitada. El material mineral con contenido de carbonato de calcio molido procesado en húmedo así obtenido puede ser lavado y deshidratado por procesos muy conocidos, por ejemplo por floculación, centrifugación, filtración o evaporación forzada antes del  
15 secado. El paso de secado subsiguiente se puede llevar a cabo en un solo paso, como por ejemplo secado por rocío, o en por lo menos dos pasos. También es habitual que dicho material mineral sufra un paso de beneficio (tal como un paso de flotación, blanqueamiento o separación magnética) para eliminar impurezas.

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

20 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el carbonato de calcio comprende un tipo de carbonato de calcio molido. De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el carbonato de calcio comprende una mezcla de dos o más tipos de carbonato de calcio molidos seleccionados de diferentes orígenes.

25 “Carbonato de calcio precipitado” (PCC) en el significado de la presente invención, es un material sintético obtenido generalmente por precipitación seguida por 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 mediante precipitación de iones calcio y carbonato, por ejemplo,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , no en solución. Otras maneras posibles de producir PCC son el proceso con cal e hidróxido de sodio o el proceso Solvay en el cual el 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  
30 numerosos polimorfos diferentes (hábitos cristalinos) por cada una de estas formas cristalinas. La calcita tiene una estructura trigonal con hábitos cristalinos típicos tales como la escalenoédrica (S-PCC), romboédrica (R-PCC), prismática hexagonal, pinacoidal, coloidal (C-PCC), cúbica y prismática (P-PCC). La aragonita es una estructura ortorrómbica con hábitos cristalinos típicos de cristales prismáticos hexagonales maclados, como así también una diversa variedad de cristales prismáticos alargados delgados, en forma de hoja curva, piramidales empinadas,  
35 cristales en forma de bisel, en forma de árbol ramificado y coral o vermiforme. La vaterita pertenece al sistema de cristales hexagonales. La lechada de PCC obtenida puede ser deshidratada en forma mecánica y secada.

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

De acuerdo con otra forma de realización, el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo puede ser un material tratado en superficie, por ejemplo, un carbonato de calcio tratado en superficie.

45 Un carbonato de calcio tratado en superficie puede incluir un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio modificado o un carbonato de calcio precipitado que comprende una capa de tratamiento o recubrimiento en su superficie. Por ejemplo, el carbonato de calcio puede ser tratado o revestido con un agente hidrofobizante tal como, por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos, sales o ésteres de los mismos o un siloxano. Los ácidos alifáticos adecuados son, por ejemplo, ácidos grasos de  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{28}$  tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido mirístico, ácido láurico o una mezcla de los mismos. También se puede tratar o revestir el carbonato de calcio para tornarlo  
50 catiónico o aniónico con, por ejemplo, un poliacrilato o cloruro de polidialildimetil-amonio (poliDADMAC). Los carbonatos de calcio tratados en superficie han sido descritos, por ejemplo, en EP 2 159 258 A1 o en WO 2005/121257 A1.

De acuerdo con una forma de realización, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende una capa o  
55 superficie de tratamiento obtenida del tratamiento con ácidos grasos, sus sales, sus ésteres o combinaciones de estos, preferiblemente del tratamiento con ácidos grasos alifáticos de  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{28}$ , sus sales, sus ésteres o combinaciones de estos 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 una forma de

realización de ejemplo, el carbonato alcalino o alcalinotérreo es un carbonato de calcio tratado en superficie, preferiblemente un carbonato de calcio molido que comprende una capa de tratamiento o recubrimiento superficial obtenida del tratamiento con un ácido graso, preferiblemente ácido esteárico.

5 En una forma de realización, el agente hidrofobizante es un ácido carboxílico alifático con un número total de átomos de carbono de C4 a C24 y/o los productos de la reacción del mismo. Por lo tanto, por lo menos una parte del área superficial accesible de las partículas de carbonato de calcio se recubre con una capa de tratamiento que comprende un ácido carboxílico alifático con un número total de átomos de carbono de C4 a C24 y/o los productos de la reacción del mismo. 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, suspensión, dispersión acuosa o con moléculas reactivas tales como un agente hidrofobizante.

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

15 El ácido carboxílico alifático puede ser seleccionado, en el marco de la presente invención, entre uno o más ácidos carboxílicos de cadena recta, de cadena ramificada, saturados, insaturados y/o alicíclicos. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático es un ácido monocarboxílico, es decir que el ácido carboxílico alifático se caracteriza por tener un único grupo carboxilo presente. Dicho grupo carboxilo está situado al final del esqueleto de carbonos.

20 En una forma de realización de la presente invención, el ácido carboxílico alifático es seleccionado entre ácidos carboxílicos saturados no ramificados, es decir que el ácido carboxílico alifático es preferiblemente seleccionado del grupo de los ácidos carboxílicos que consiste en ácido pentanoico, 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.

25 En otra forma de realización de la presente invención, el ácido carboxílico alifático es seleccionado 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 es seleccionado 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.

30 Además, o de manera alternativa, el agente hidrofobizante puede ser por lo menos un anhídrido succínico monosustituido que consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico con un número total de átomos de carbono de C2 a C30 en el sustituyente. Por lo tanto, por lo menos una parte del área superficial accesible de las partículas de carbonato de calcio se recubre con una capa de tratamiento que comprende por lo menos un anhídrido succínico monosustituido que consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo seleccionado de un grupo lineal, ramificado, alifático y cíclico con un número total de átomos de carbono de C2 a C30 en el sustituyente y/o productos de la reacción del mismo. La persona capacitada ha de apreciar que en caso de que dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido consista en anhídrido succínico monosustituido con un grupo ramificado y/o cíclico, dicho grupo ha de tener una cantidad total de átomos de carbono de C3 a C30 en el sustituyente.

35 El término "productos de la reacción" del anhídrido succínico monosustituido se refiere, en el sentido de la presente invención, a productos obtenidos mediante el contacto del carbonato de calcio con dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido. Dichos productos de la reacción se forman entre por lo menos una parte del por lo menos un anhídrido succínico monosustituido aplicado y moléculas reactivas situadas en la superficie de las partículas de carbonato de calcio.

40 Por ejemplo, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo que es un grupo alquilo lineal con un número 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 con un número 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.

45 Por ejemplo, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo que es un grupo alquilo lineal con un número 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. Además, o por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido consiste en anhídrido succínico monosustituido con un

grupo que es a un grupo alquilo ramificado con un número 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.

El término "alquilo" se refiere, en el sentido de la presente invención, a un compuesto orgánico saturado lineal o ramificado de carbono e hidrógeno. En otras palabras, los "anhídridos alquil succínicos monosustituídos" están compuestos por cadenas de hidrocarburos saturados lineales o ramificados que contienen un grupo anhídrido succínico pendiente.

En una forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituído es por lo menos un anhídrido alquil succínico monosustituído lineal o ramificado. Por ejemplo, dicho por lo menos un anhídrido alquil succínico monosustituído es seleccionado 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.

Se entiende que por ejemplo el término "anhídrido butilsuccínico" comprende anhídrido butilsuccínico lineal y ramificado. Un ejemplo específico de anhídrido butilsuccínico lineal es el anhídrido n-butilsuccínico. Los ejemplos específicos de anhídrido butilsuccínico ramificado son el anhídrido iso-butilsuccínico, anhídrido sec-butilsuccínico y/o anhídrido ter-butilsuccínico.

Más aún, se entiende que por ejemplo el término "anhídrido hexadecanil succínico" comprende anhídrido (o anhídridos) hexadecanil succínico lineal y ramificado. Un ejemplo específico de anhídrido hexadecanil succínico lineal es el anhídrido n-hexadecanil succínico. Los ejemplos específicos de anhídrido hexadecanil succínico 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 12-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 5-etilbutadecanil succínico, anhídrido 4-etilbutadecanil succínico, anhídrido 3-etilbutadecanil succínico, anhídrido 2-etilbutadecanil succínico, anhídrido 1-etilbutadecanil succínico, anhídrido 2-butildodecanil succínico, anhídrido 1-hexildecanil succínico, anhídrido 1-hexil-2-decanil succínico, anhídrido 2-hexildecanil 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 anhídrido y/o anhídrido 2-etil-4,6-dimetil-2-propilnonil succínico.

Adicionalmente, se entiende que por ejemplo el término "anhídrido octadecanil succínico" comprende anhídridos octadecanil succínicos lineales y ramificados. Un ejemplo específico de anhídrido octadecanil succínico lineal es el anhídrido n-octadecanil succínico. Los ejemplos específicos de anhídrido hexadecanil succínico ramificado 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 anhídrido y/o anhídrido 1-octil-2-decanil succínico.

En una forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un anhídrido de alquilo monosustituído es seleccionado 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 forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituído es un tipo de anhídrido alquil succínico monosustituído. Por ejemplo, dicho único anhídrido alquil succínico monosustituído es anhídrido butilsuccínico. Por otro lado, dicho único anhídrido alquil succínico monosustituído es anhídrido hexilsuccínico. Por otro lado, dicho único anhídrido alquil succínico monosustituído es anhídrido heptilsuccínico o anhídrido octilsuccínico. Por otro lado, dicho único anhídrido alquil succínico monosustituído es

anhídrido hexadecanil succínico. Por ejemplo, dicho único anhídrido alquil succínico monosustituido es un anhídrido hexadecanil succínico lineal tal como anhídrido n-hexadecanil succínico o un anhídrido hexadecanil succínico ramificado tal como anhídrido 1-hexil-2-decanil succínico. Por otro lado, dicho único anhídrido alquil succínico monosustituido es anhídrido octadecanil succínico. Por ejemplo, dicho único anhídrido alquil succínico 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.

5

En una forma de realización de la presente invención, dicho único anhídrido alquil succínico monosustituido es un anhídrido butilsuccínico tal como anhídrido n-butilsuccínico anhídrido.

10

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

15

En una forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido consiste en anhídrido succínico monosustituido con un grupo que es un grupo alqueno lineal con un número 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 alqueno ramificado con un número total de átomos de carbono de C3 a C30, preferiblemente de C4 a C20 y lo más preferiblemente de C4 a C18 en el sustituyente.

20

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

25

En una forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es por lo menos un anhídrido alqueno succínico monosustituido lineal o ramificado. Por ejemplo, dicho por lo menos un anhídrido alqueno succínico monosustituido es seleccionado del grupo que comprende anhídrido etenilsuccínico, anhídrido propenilsuccínico, anhídrido butenilsuccínico, anhídrido triisobutenil succínico, anhídrido pentenilsuccínico, anhídrido hexenilsuccínico, heptenilsuccínico anhídrido, octenilsuccínico anhídrido, nonenilsuccínico anhídrido, anhídrido decenil succínico, anhídrido dodecenil succínico, anhídrido hexadecenil succínico, anhídrido octadecenil succínico y mezclas de los mismos.

30

Por lo tanto, se entiende que por ejemplo el término "anhídrido hexadecenil succínico" comprende uno o más anhídridos hexadecenil succínicos lineales y ramificados. Un ejemplo específico de anhídrido hexadecenil succínico lineal es el anhídrido n-hexadecenil succínico, tal como anhídrido 14-hexadecenil succínico, anhídrido 13-hexadecenil succínico, anhídrido 12-hexadecenil succínico, anhídrido 11-hexadecenil succínico, anhídrido 10-hexadecenil succínico, anhídrido 9-hexadecenil succínico, anhídrido 8-hexadecenil succínico, anhídrido 7-hexadecenil succínico, anhídrido 6-hexadecenil succínico, anhídrido 5-hexadecenil succínico, anhídrido 4-hexadecenil succínico, anhídrido 3-hexadecenil succínico, y/o anhídrido 2-hexadecenil succínico. Los ejemplos específicos de anhídridos hexadecenil succínicos ramificados son el anhídrido 14-metil-9-pentadecenil succínico, anhídrido 14-metil-2-pentadecenil succínico, anhídrido 1-hexil-2-decenil succínico y/o anhídrido iso-hexadecenil succínico.

35

40

Adicionalmente, se entiende que por ejemplo el término "anhídrido octadecenil succínico" comprende anhídrido (o anhídridos) octadecenil succínico lineal o ramificado. Un ejemplo específico de anhídrido octadecenil succínico lineal es el anhídrido n-octadecenil succínico, por ejemplo anhídrido 16-octadecenil succínico, anhídrido 15-octadecenil succínico, anhídrido 14-octadecenil succínico, anhídrido 13-octadecenil succínico, anhídrido 12-octadecenil succínico, anhídrido 11-octadecenil succínico, anhídrido 10-octadecenil succínico, anhídrido 9-octadecenil succínico, anhídrido 8-octadecenil succínico, anhídrido 7-octadecenil succínico, anhídrido 6-octadecenil succínico, anhídrido 5-octadecenil succínico, anhídrido 4-octadecenil succínico, anhídrido 3-octadecenil succínico y/o anhídrido 2-octadecenil succínico. Los ejemplos específicos de anhídrido (o anhídridos) octadecenil succínico ramificado son anhídrido 16-metil-9-heptadecenil succínico, anhídrido 16-metil-7-heptadecenil succínico, anhídrido 1-octil-2-decenil succínico y/o anhídrido iso-octadecenil succínico.

45

50

En una forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un anhídrido alqueno succínico monosustituido es seleccionado del grupo que comprende anhídrido hexenilsuccínico, anhídrido octenilsuccínico, anhídrido hexadecenil succínico, anhídrido octadecenil succínico y mezclas de los mismos.

En una forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es un anhídrido alquenil succínico monosustituido. Por ejemplo, dicho único anhídrido alquenil succínico monosustituido es anhídrido hexenilsuccínico. Por otro lado, dicho único anhídrido alquenil succínico monosustituido es anhídrido octenilsuccínico. De lo contrario, dicho único anhídrido alquenil succínico monosustituido es anhídrido hexadecenil succínico. Por ejemplo, dicho único anhídrido alquenil succínico monosustituido es un anhídrido hexadecenil succínico lineal tal como anhídrido n-hexadecenil succínico o un anhídrido hexadecenil succínico ramificado tal como anhídrido 1-hexil-2-decenil succínico. Por otro lado, dicho único anhídrido alquenil succínico monosustituido es anhídrido octadecenil succínico. Por ejemplo, dicho único anhídrido alquil succínico monosustituido es un anhídrido octadecenil succínico lineal tal como anhídrido n-octadecenil succínico o un anhídrido octadecenil succínico ramificado tal como anhídrido iso-octadecenil succínico o anhídrido 1-octil-2-decenil succínico.

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

Si dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es un anhídrido alquenil succínico monosustituido, se entiende que dicho único anhídrido alquenil succínico monosustituido está presente en una cantidad de  $\geq 95$  % en peso y preferiblemente de  $\geq 96,5$  % en peso, sobre la base del peso total de dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido.

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

En una forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de dos o más tipos de anhídridos alquenil succínicos monosustituidos que comprende uno o más anhídridos hexadecenil succínico lineales y anhídridos octadecenil succínicos lineales. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de dos o más tipos de anhídridos alquenil succínicos monosustituidos que comprende uno o más anhídridos hexadecenil succínicos ramificados y anhídridos octadecenil succínicos ramificados. Por ejemplo, dichos uno o más anhídridos hexadecenil succínicos son anhídridos hexadecenil succínicos lineales tales como anhídrido n-hexadecenil succínico y/o anhídridos hexadecenil succínicos como el anhídrido 1-hexil-2-decenil succínico. Además, o como alternativa, dichos uno o más anhídridos octadecenil succínicos son anhídridos octadecenil succínicos lineales como el anhídrido n-octadecenil succínico y/o anhídridos octadecenil succínicos ramificados como el anhídrido iso-octadecenil succínico y/o el anhídrido 1-octil-2-decenil succínico.

Se entiende asimismo que dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido puede ser una mezcla de por lo menos un anhídrido alquil succínico monosustituido y por lo menos un anhídrido alquenil succínico monosustituido.

Si dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de por lo menos un anhídrido alquil succínico monosustituido y por lo menos un anhídrido alquenil succínico monosustituido, se entiende que el sustituyente alquilo de dicho por lo menos un anhídrido alquil succínico monosustituido y el sustituyente alquenilo de dicho por lo menos un anhídrido alquenil succínico monosustituido son preferiblemente iguales. Por ejemplo, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido etilsuccínico y anhídrido etenilsuccínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido propilsuccínico y anhídrido propenilsuccínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido butilsuccínico y anhídrido butenilsuccínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido triisobutil succínico y anhídrido triisobutenil succínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido pentilsuccínico y anhídrido pentenilsuccínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido hexilsuccínico y anhídrido hexenilsuccínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido heptilsuccínico y anhídrido heptenilsuccínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido octilsuccínico y anhídrido octenilsuccínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido nonilsuccínico y anhídrido nonenilsuccínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido decil succínico y anhídrido decenil succínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido dodecil succínico y anhídrido dodecenil succínico. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido hexadecanil succínico y anhídrido hexadecenil succínico. Por ejemplo, dicho por lo 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. Por otro lado, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una

mezcla de anhídrido octadecanil succínico y anhídrido octadecenil succínico. Por ejemplo, dicho por lo 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.

- 5 En una forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un anhídrido succínico monosustituido es una mezcla de anhídrido nonilsuccínico y anhídrido nonenilsuccínico.

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

Además, o de manera alternativa, el agente hidrofobizante puede ser una mezcla de ésteres de ácido fosfórico. Por lo tanto, se recubre por lo menos una parte del área superficial accesible de las partículas de carbonato de calcio mediante una capa de tratamiento que comprende una mezcla de ésteres de ácido fosfórico constituida por uno o más monoésteres del ácido fosfórico y/o los productos de la reacción de los mismos y un diéster del ácido fosfórico y/o los productos de la reacción del mismo.

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

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

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

Se entiende que la expresión "uno o más" monoésteres del ácido fosfórico significa que puede haber uno o más tipos de monoéster del ácido fosfórico presentes en la mezcla de ésteres del ácido fosfórico.

35 Por lo tanto, se debe tener en cuenta que dichos uno o más monoésteres del ácido fosfórico pueden ser de un tipo de monoéster del ácido fosfórico. Por otro lado, dichos uno o más monoéster del ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o más tipos de monoéster del ácido fosfórico. Por ejemplo, dichos uno o más monoéster del ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o tres tipos de monoéster del ácido fosfórico, como ser dos tipos de monoéster del ácido fosfórico.

40 En una forma de realización de la presente invención, dichos uno o más monoésteres del ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos o aromáticos insaturados o saturados, ramificados o lineales con un número total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente alcohol. Por ejemplo, dichos uno o más monoésteres del ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con un alcohol seleccionado entre alcoholes alifáticos o aromáticos insaturados o saturados, ramificados o lineales con un número total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente alcohol.

En una forma de realización de la presente invención, dichos uno o más monoésteres del ácido fosfórico es seleccionado del grupo que comprende hexil monoéster del ácido fosfórico, heptil monoéster del ácido fosfórico, octil monoéster del ácido fosfórico, 2-etilhexil monoéster del ácido fosfórico, nonil monoéster del ácido fosfórico, decil monoéster del ácido fosfórico, undecil monoéster del ácido fosfórico, dodecil monoéster del ácido fosfórico, tetradecil monoéster del ácido fosfórico, hexadecil monoéster del ácido fosfórico, heptilnonil monoéster del ácido fosfórico, octadecil monoéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-decilmonoéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-dodecilmonoéster del ácido fosfórico y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, dicho uno o más monoésteres del ácido fosfórico es seleccionado del grupo que comprende 2-etilhexil monoéster del ácido fosfórico, hexadecil monoéster del ácido fosfórico, heptilnonil monoéster del ácido fosfórico, octadecil monoéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-decil monoéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-dodecil monoéster del ácido fosfórico y mezclas de los mismos. En una forma de realización de la presente invención, dicho uno o más monoésteres del ácido fosfórico es 2-octil-1-dodecilmonoéster del ácido fosfórico.

Se entiende que la expresión "uno o más" diésteres del ácido fosfórico significa que puede haber uno o más tipos de diéster del ácido fosfórico presentes en la capa de recubrimiento del carbonato de calcio y/o la mezcla de ésteres del ácido fosfórico.

Por lo tanto, se debe tener en cuenta que dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico pueden ser de un tipo de diéster del ácido fosfórico. Por otro lado, dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o más tipos de diéster del ácido fosfórico. Por ejemplo, dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o tres tipos de diéster del ácido fosfórico, como por ejemplo dos tipos de diéster del ácido fosfórico.

En una forma de realización de la presente invención, dichos uno o más diésteres del 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, con un número total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente alcohol. Por ejemplo, dichos uno o más diésteres del 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 con un número total de átomos de carbono de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente alcohol.

Se entiende que los dos alcoholes empleados para esterificar el ácido fosfórico pueden ser seleccionados de manera independiente entre alcoholes alifáticos o aromáticos, insaturados o saturados, ramificados o lineales iguales o diferentes con un número total de átomos de carbono de C6 a C30 en el sustituyente alcohol. En otras palabras, dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico pueden comprender dos sustituyentes derivados de los mismos alcoholes, o bien la molécula de diéster del ácido fosfórico puede comprender dos sustituyentes derivados de alcoholes diferentes.

En una forma de realización de la presente invención, dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con dos alcoholes seleccionados entre alcoholes iguales o diferentes, saturados y lineales y alifáticos con un número total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente alcohol. Por otro lado, dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico consisten en una molécula de ácido o-fosfórico esterificada con dos alcoholes seleccionados entre alcoholes saturados y ramificados y alifáticos iguales o diferentes con un número total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente alcohol.

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

Por ejemplo, dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico es seleccionado del grupo que comprende 2-etilhexil diéster del ácido fosfórico, hexadecil diéster del ácido fosfórico, heptilnonil diéster del ácido fosfórico, octadecil diéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-decil diéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-dodecil diéster del ácido fosfórico y mezclas de los mismos. En una forma de realización de la presente invención, dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico es 2-octil-1-dodecil diéster del ácido fosfórico.

En una forma de realización de la presente invención, dichos uno o más monoésteres del ácido fosfórico es seleccionado del grupo que comprende 2-etilhexil monoéster del ácido fosfórico, hexadecil monoéster del ácido fosfórico, heptilnonil monoéster del ácido fosfórico, octadecil monoéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-decilmonoéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-dodecilmonoéster del ácido fosfórico y mezclas de los mismos y dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico es seleccionado del grupo que comprende 2-etilhexil diéster del ácido fosfórico, hexadecil diéster del ácido fosfórico, heptilnonil diéster del ácido fosfórico, octadecil diéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-decil diéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-dodecil diéster del ácido fosfórico y mezclas de los mismos.

Por ejemplo, por lo menos una parte del área superficial accesible del carbonato de calcio comprende una mezcla de ésteres del ácido fosfórico constituida por un monoéster del ácido fosfórico y/o productos de la reacción del mismo y un diéster del ácido fosfórico y/o productos de la reacción del mismo. En este caso, dicho un monoéster del ácido

fosfórico es seleccionado del grupo que comprende 2-ethylhexil monoéster del ácido fosfórico, hexadecil monoéster del ácido fosfórico, heptilnonil monoéster del ácido fosfórico, octadecil monoéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-decil monoéster del ácido fosfórico y 2-octil-1-dodecil monoéster del ácido fosfórico, dicho un diéster del ácido fosfórico es seleccionado del grupo que comprende 2-ethylhexil diéster del ácido fosfórico, hexadecil diéster del ácido fosfórico, heptilnonil diéster del ácido fosfórico, octadecil diéster del ácido fosfórico, 2-octil-1-decil diéster del ácido fosfórico y 2-octil-1-dodecil diéster del ácido fosfórico.

La mezcla de ésteres del ácido fosfórico comprende dichos uno o más monoésteres del ácido fosfórico y/o productos de la reacción de los mismos a dichos uno o más diéster del ácido fosfórico y/o productos de la reacción de mismo en una relación molar específica. En particular, la relación molar de dichos uno o más monoésteres del ácido fosfórico y/o productos de la reacción de los mismos a dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico y/o productos de la reacción de los mismos en la capa de tratamiento y/o la mezcla de ésteres del 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 dichos uno o más monoésteres del ácido fosfórico y productos de la reacción de los mismos a dichos uno o más diésteres del ácido fosfórico y productos de la reacción de los mismos" se refiere, en el sentido de la presente invención, a la suma del peso molecular de las moléculas de monoéster del ácido fosfórico y/o la suma del peso molecular de las moléculas de monoéster del ácido fosfórico en los productos de la reacción del mismo a la suma del peso molecular de las moléculas de diéster del ácido fosfórico y/o la suma del peso molecular de las moléculas de diéster del ácido fosfórico en los productos de la reacción del mismo.

En una forma de realización de la presente invención, la mezcla de ésteres del ácido fosfórico aplicada, por lo menos a parte de la superficie del carbonato de calcio puede comprender además uno o más tri-ésteres del ácido fosfórico y/o ácido fosfórico y/o los productos de la reacción de los mismos.

El término "tri-éster del ácido fosfórico" se refiere, en el sentido de la presente invención, a una molécula de ácido o-fosfórico tri-esterificada con tres moléculas de alcohol seleccionados entre alcoholes alifáticos o aromáticos insaturados o saturados lineales o ramificados con un número total de átomos de carbono de C6 a C30, preferiblemente de C8 a C22, más preferiblemente de C8 a C20 y lo más preferiblemente de C8 a C18 en el sustituyente alcohol.

Se entiende que la expresión "uno o más" tri-ésteres del ácido fosfórico significa que puede haber uno o más tipos de tri-ésteres del ácido fosfórico presentes en por lo menos una parte del área superficial accesible del carbonato de calcio.

Por lo tanto, se debe tener en cuenta que dichos uno o más tri-ésteres del ácido fosfórico puede ser un tipo de tri-ésteres del ácido fosfórico. Por otro lado, dichos uno o más tri-ésteres del ácido fosfórico pueden ser una mezcla de dos o más tipos de tri-ésteres del ácido fosfórico. Por ejemplo, dichos uno o más tri-ésteres del ácido fosfórico puede ser una mezcla de dos o tres tipos de tri-ésteres del ácido fosfórico, tal como dos tipos de tri-ésteres del ácido fosfórico.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, en el paso a) se obtiene un sustrato, donde el sustrato comprende por lo menos una superficie externa que comprende carbonato de calcio, preferiblemente carbonato de calcio molido, carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio tratado en superficie. De acuerdo con otra forma de realización preferida, dicho por lo menos una superficie externa es 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 superficie.

De acuerdo con una forma de realización, el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo está en forma de partículas con un tamaño de partícula medio en peso de  $d_{50}$  de 15 nm a 200  $\mu$ m, preferiblemente de 20 nm a 100  $\mu$ m, más preferiblemente de 50 nm a 50  $\mu$ m y lo más preferiblemente de 100 nm a 2  $\mu$ m.

De acuerdo con una forma de realización, el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo tiene un área superficial específica (BET) de 4 a 120  $\text{cm}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 8 a 50  $\text{cm}^2/\text{g}$ , medida mediante el uso de nitrógeno y el método de BET de acuerdo con ISO 9277.

La cantidad del compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo en dicha por lo menos una superficie externa puede variar de 40 a 99 % en peso, sobre la base del 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 forma de realización, dicha por lo menos una superficie externa comprende además un aglutinante, preferiblemente en una cantidad de 1 a 50 % en peso, sobre la base del peso total del compuesto alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente de 3 a 30 % en peso y más preferiblemente de 5 a 15 % en peso.

- Puede haber cualquier aglutinante polimérico adecuado presente en dicha por lo menos una superficie externa. Por ejemplo, el aglutinante polimérico puede ser un polímero hidrófilo tal como, por ejemplo, alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona, gelatina, éteres de celulosa, polioxazolinás, polivinilacetamidas, acetato de vinilo/alcohol vinílico parcialmente hidrolizado, ácido poliacrílico, poliacrilamida, óxido de polialquileño, poliésteres y poliestirenos sulfonados o fosfatados, caseína, zeína, albúmina, quitina, quitosana, dextrano, pectina, derivados del colágeno, colodión, agar-agar, arrurruz, guar, carrageenina, almidón, tragacanto, xántano o ramsan y mezclas de los mismos.
- 5 También es posible utilizar otros aglutinantes tales como materiales hidrófobos, por ejemplo, poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(n-butil acrilato), poli(n-butil metacrilato), poli(2-etilhexil acrilato), copolímeros de n-butilacrilato y etilacrilato, copolímeros de vinilacetato y n-butilacrilato y demás y mezclas
- 10 de los mismos. Otros ejemplos de aglutinantes adecuados son los homopolímeros o copolímeros de los ácidos acrílico y/o metacrílico, ácido itacónico y ésteres ácidos, como por ejemplo etilacrilato, butil acrilato, estireno, cloruro de vinilo no sustituido o sustituido, vinil acetato, etileno, butadieno, acrilamidas y acrilonitrilos, resinas de sílica, resinas alquídicas diluibles en agua, combinaciones de resinas acrílicas/alquídicas, aceites naturales tales como aceite de lino y mezclas de los mismos.
- 15 De acuerdo con una forma de realización, el aglutinante es seleccionado entre almidón, alcohol polivinílico, látex de estireno-butadieno, estireno-acrilato, látex de polivinil acetato, poliolefinas, etilen acrilato, celulosa microfibrilada, celulosa microcristalina, nanocelulosa, celulosa, carboximetilcelulosa, látex de base biológica o mezclas de los mismos.
- De acuerdo con otra forma de realización, dicha por lo menos una superficie externa no comprende un aglutinante.
- 20 Otros aditivos opcionales que pueden estar presentes en la superficie externa son, por ejemplo, dispersantes, auxiliares de molienda, surfactantes, modificadores de la reología, lubricantes, desespumantes, abrillantadores ópticos, tinturas, conservantes o agentes para control del pH. De acuerdo con una forma de realización, dicha por lo menos una superficie externa comprende además un modificador de la reología. Preferiblemente el modificador de la reología está presente en una cantidad inferior a 1 % en peso, sobre la base del peso total del material de carga.
- 25 De acuerdo con una forma de realización ilustrativa, el compuesto alcalino o alcalinotérreo se dispersa con un dispersante. El dispersante se puede utilizar 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, sobre la base del peso total del compuesto alcalino o alcalinotérreo. En una forma de realización preferida, el compuesto alcalino o alcalinotérreo 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, sobre
- 30 la base del peso total del compuesto alcalino o alcalinotérreo. Un dispersante adecuado es preferiblemente seleccionado del grupo que comprende homopolímeros o copolímeros de sales del ácido policarboxílico basados, por ejemplo, en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico y acrilamida o mezclas de los mismos. Son especialmente preferibles los homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico. El peso molecular  $M_w$  de dichos productos está preferiblemente en el rango de 2000 a 15000 g/mol, prefiriéndose especialmente un peso molecular  $M_w$  3000 a 7000 g/mol. El peso molecular  $M_w$  de esos productos también está preferiblemente en el rango de 2000 a 150000 g/mol y es especialmente preferible un  $M_w$  de 15000 a 50 000 g/mol, por ejemplo, 35000 a 45000 g/mol. De acuerdo con una forma de realización ilustrativa, el dispersante es poliacrilato.
- 35 Dicha por lo menos una superficie externa puede comprender asimismo agentes activos, como por ejemplo, moléculas bioactivas tales como aditivos, por ejemplo, enzimas, indicadores cromáticos susceptibles a cambios del pH o temperatura o materiales fluorescentes.
- 40 Dicha por lo menos superficie externa, preferiblemente en forma de laminado o de una capa de recubrimiento, puede tener un espesor de por lo menos 1  $\mu\text{m}$ , por ejemplo por lo menos 5  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  o 20  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente la superficie externa tiene un espesor en el rango de 1  $\mu\text{m}$  up a 150  $\mu\text{m}$ .
- 45 De acuerdo con una forma de realización, el sustrato comprende una primera cara y un reverso y el sustrato comprende una superficie externa que comprende un compuesto salificable de metal alcalino o alcalinotérreo en la primera cara y el reverso. De acuerdo con una forma de realización preferida, el sustrato comprende una primera cara y un reverso y el sustrato comprende un laminado o una capa de recubrimiento que comprende un carbonato alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente carbonato de calcio, en la primera cara y el reverso. De acuerdo con una
- 50 forma de realización, el laminado o capa de recubrimiento está en contacto directo con la superficie del sustrato.
- De acuerdo con una forma de realización adicional, el sustrato comprende una o más capas de pre-recubrimiento adicionales entre el sustrato y dicha por lo menos una superficie externa que comprende un compuesto salificable de metal alcalino o alcalinotérreo. Dichas capas de pre-recubrimiento adicionales pueden comprender caolín, sílice, talco, plástico, carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio modificado, carbonato de calcio molido o
- 55 mezclas de los mismos. En este caso, la capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la capa de pre-recubrimiento o, si hay más de una capa de pre-recubrimiento presente, la capa de recubrimiento puede estar en contacto directo con la capa de pre-recubrimiento superior.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el sustrato comprende uno o más capas de barrera entre el sustrato y dicha por lo menos una superficie externa que comprende un compuesto salificable de metal alcalino o alcalinotérreo. En este caso, dicha por lo menos una superficie externa puede estar en contacto directo con la capa de barrera o, en caso de haber más de una capa de barrera, dicha por lo menos una superficie externa puede estar en contacto directo con la capa de barrera superior. La capa de barrera puede comprender un polímero, por ejemplo, alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona, gelatina, éteres de celulosa, polioxazolinas, polivinilacetamidas, acetato de vinilo/alcohol vinílico parcialmente hidrolizado, ácido poliacrílico, poli(acrilamida), óxido de polialquileño, poliésteres y poliestirenos sulfonados o fosfatados, caseína, zeína, albúmina, quitina, quitosana, dextrano, pectina, derivados del colágeno, colodión, agar-agar, arrurruz, guar, carrageenina, almidón, tragacanto, xántano o ramsan, poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(n-butil acrilato), poli(n-butil metacrilato), poli(2-etilhexil acrilato), copolímeros de n-butilacrilato y etilacrilato, copolímeros de vinilacetato y n-butilacrilato y demás y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de aglutinantes adecuados son los homopolímeros o copolímeros de los ácidos acrílico y/o metacrílico, ácido itacónico y ésteres ácidos, como por ejemplo etilacrilato, acrilato, estireno, cloruro de vinilo no sustituido o sustituido, vinil acetato, etileno, butadieno, acrilamidas y acrilonitrilos, resinas de silicona, resinas alquídicas diluibles en agua, combinaciones de resinas acrílicas/alquídicas, aceites naturales tales como aceite de lino y mezclas de los mismos. Otros ejemplos de capas de barrera adecuadas son homopolímeros o copolímeros de ácido acrílico y/o metacrílico, ácido itacónico y ésteres ácidos tales como por ejemplo etil acrilato, butil acrilato, estireno, cloruro de vinilo no sustituido o sustituido, vinil acetato, etileno, butadieno, acrilamidas y acrilonitrilos, resinas de silicona, resinas alquídicas diluibles en agua, combinaciones de resinas acrílicas/alquídicas, aceites naturales tales como aceite de lino y mezclas de los mismos. De acuerdo con una forma de realización, la capa de barrera comprende látex, poliolefinas, alcoholes polivinílicos, caolín, talco, mica para crear estructuras ondulantes (estructuras apiladas) y mezclas de los mismos.

De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el sustrato comprende una o más capas de pre-recubrimiento y barrera entre el sustrato y dicha por lo menos una superficie externa que comprende un compuesto salificable de metal alcalino o alcalinotérreo. En este caso, dicha por lo menos una superficie externa puede estar en contacto directo con la capa de pre-recubrimiento superior o capa de barrera, respectivamente.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el sustrato del paso a) se prepara de la siguiente manera

- i) proveer un sustrato,
- ii) aplicar una composición de recubrimiento que comprende un compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo en por lo menos una cara del sustrato para formar una capa de recubrimiento y
- iii) opcionalmente, secar la capa de recubrimiento.

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

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la composición de recubrimiento es una composición acuosa, es decir una composición que contiene agua como único solvente. De acuerdo con otra forma de realización, la composición de recubrimiento es una composición no acuosa. La persona capacitada conoce los solventes adecuados y son, por ejemplo, alcoholes alifáticos, éteres y diéteres con 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 forma de realización de la presente invención, el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento está en el rango 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 preferiblemente de 50 a 62 % en peso, sobre la base del peso total de la composición. De acuerdo con una forma de realización preferida, la composición de recubrimiento es una composición acuosa que tiene un contenido de sólidos en el rango 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 preferiblemente de 50 a 62 % en peso, sobre la base del peso total de la composición.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la composición de recubrimiento tiene una viscosidad Brookfield de entre 10 y 4000 mPa·s a 20°C, preferiblemente entre 100 y 3500 mPa·s a 20°C, más preferiblemente entre 200 y 3000 mPa·s a 20°C y lo más preferiblemente entre 250 y 2000 mPa·s a 20°C.

De acuerdo con una forma de realización, los pasos del método ii) y iii) también se llevan a cabo en el reverso del sustrato para fabricar un sustrato que se reviste en la primera cara y el reverso. Estos pasos se pueden llevar a cabo en cada cara por separado o se pueden llevar a cabo simultáneamente en la primera cara y el reverso.

5 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, los pasos del método ii) y iii) se llevan a cabo dos o más veces utilizando una composición de recubrimiento diferente o igual.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, se aplica una o más composiciones de recubrimiento adicionales sobre por lo menos una cara del sustrato con anterioridad al paso del método ii). Las composiciones de recubrimiento adicionales pueden ser composiciones de pre-recubrimiento y/o composiciones para una capa de barrera.

10 Las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar al sustrato por medios de recubrimiento convencionales utilizados usualmente en esta técnica. Los métodos de recubrimiento adecuados son, por ejemplo, recubrimiento por cuchillas neumáticas, recubrimiento electrostático, prensa de medición de tamaño, recubrimiento en película, recubrimiento por rocío, recubrimiento con varillas de alambre enrollado, recubrimiento por ranura, recubrimiento por tolva deslizante, grabado, recubrimiento por cortina, recubrimiento de alta velocidad y demás. Algunos de estos  
15 métodos posibilitan la aplicación simultánea de dos o más capas, lo que es preferible desde el punto de vista económico. Sin embargo, también se puede emplear cualquier otro método que sea adecuado para formar la una capa de recubrimiento sobre el sustrato. De acuerdo con una forma de realización ilustrativa, la composición de recubrimiento se aplica mediante recubrimiento a alta velocidad, prensa de medición de tamaño, recubrimiento en cortina, recubrimiento por rocío, recubrimiento en prensa flexo y grabado o recubrimiento a cuchilla, preferiblemente  
20 recubrimiento por cortina.

De acuerdo con el paso iii), se seca la capa de recubrimiento formada sobre el sustrato. El secado se puede llevar a cabo por cualquier método conocido en la técnica y la persona capacitada adaptará las condiciones de secado tales como la temperatura, de acuerdo con su equipamiento para el proceso. Por ejemplo, se puede secar la capa de recubrimiento can por secado por infrarrojos y/o secado por convección. El paso de secado se puede llevar a cabo a  
25 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 forma de realización, el paso iii) del método se lleva a cabo a una temperatura superficial del sustrato de 25 a  $150^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de 50 a  $140^{\circ}\text{C}$  y más preferiblemente de 75 a  $130^{\circ}\text{C}$ . Opcionalmente, las capas de pre-recubrimiento y/o capas de barrera aplicadas se pueden secar de la misma manera.

Después del recubrimiento, se puede someter al sustrato recubierto a calandrado o súper-calandrado para mejorar la uniformidad de la superficie. Por ejemplo, el calandrado se puede llevar a cabo a una temperatura de 20 a  $200^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente de 60 a  $100^{\circ}\text{C}$  usando, por ejemplo, una calandra con 2 a 12 tensores. Dichos tensores pueden ser duros o blandos; los tensores duros pueden estar hechos, por ejemplo, de un material cerámico. De acuerdo con un ejemplo de forma de realización, se calandra el sustrato recubierto a 300 kN/m para obtener un recubrimiento lustroso. De acuerdo con otra forma de realización ilustrativa, el sustrato recubierto se calandra a 120 kN/m para  
35 obtener un recubrimiento mate.

De acuerdo con una forma de realización, la capa de recubrimiento tiene un peso de capa de 0,5 a  $100\text{ g/m}^2$ , preferiblemente de 1 a  $75\text{ g/m}^2$ , más preferiblemente de 2 a  $50\text{ g/m}^2$  y lo más preferiblemente de 4 a  $25\text{ g/m}^2$ .

#### Paso b) del método

40 De acuerdo con el paso b) del método de la presente invención, se provee una composición líquida de tratamiento que comprende por lo menos un ácido.

La composición líquida de tratamiento puede comprender cualquier ácido inorgánico u orgánico que forma  $\text{CO}_2$  al reaccionar con un compuesto salificable de metal alcalino o alcalinotérreo. De acuerdo con una forma de realización, dicho por lo menos un ácido es un ácido orgánico, preferiblemente un ácido monocarboxílico, dicarboxílico o tricarboxílico.

45 De acuerdo con una forma de realización, dicho por lo menos un ácido es un ácido fuerte con una  $\text{pK}_a$  de 0 o menos a  $20^{\circ}\text{C}$ . De acuerdo con otra forma de realización, dicho por lo menos un ácido es un ácido de mediana potencia con un valor  $\text{pK}_a$  de 0 a 2,5 a  $20^{\circ}\text{C}$ . Si la  $\text{pK}_a$  a  $20^{\circ}\text{C}$  es 0 o menos, el ácido es preferiblemente seleccionado entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o mezclas de los mismos. Si la  $\text{pK}_a$  a  $20^{\circ}\text{C}$  es de 0 a 2,5, el ácido es preferiblemente seleccionado entre  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ácido oxálico o mezclas de los mismos. Sin embargo, también se pueden utilizar  
50 ácidos con una  $\text{pK}_a$  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.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, dicho por lo menos un ácido es seleccionado 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, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido propan-1,2,3-tricarboxílico, ácido trimésico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido mandélico, compuestos ácidos de organoazufre, compuestos ácidos de organofósforo y mezclas de los mismos. De acuerdo con una forma de realización preferida, dicho por lo menos un ácido es seleccionado 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 y mezclas de los mismos, más preferiblemente dicho por lo menos un ácido es seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfámico, ácido tartárico y mezclas de los mismos y lo más preferiblemente dicho por lo menos un ácido es ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico.

Los compuestos ácidos de organoazufre pueden ser seleccionados entre ácidos sulfónicos tales como Nafion, ácido p-toluensulfónico, ácido metansulfónico, ácidos tiocarboxílicos, ácidos sulfínicos y/o ácidos sulfénicos. Los ejemplos de compuestos ácidos de organofósforo son ácido aminometilfosfónico, ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosfónico (HEDP), ácido amino tris(metilenfosfónico) (ATMP), ácido etilendiamino tetra(metilen fosfónico) (EDTMP), ácido tetrametilendiamino tetra(metilen fosfónico) (TDTMP), ácido hexametilendiamino tetra(metilen fosfónico) (HDTMP), ácido dietilentriamino penta(metilen fosfónico) (DTPMP), ácido fosfonobutan-tricarboxílico (PBTC), ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (PMIDA), ácido 2-carboxietil fosfónico (CEPA), ácido 2-hidroxifosfonocarboxílico (HPAA), ácido amino-tris-(metilen-fosfónico) (AMP) o ácido di-(2-etilhexil)fosfónico.

Dicho por lo menos un ácido puede consistir en sólo un tipo de ácido. Por otro lado, dicho por lo menos un ácido puede consistir en dos o más tipos de ácidos.

Dicho por lo menos un ácido se puede aplicar en forma concentrada o en forma diluida. De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la composición líquida de tratamiento comprende por lo menos un ácido y agua. De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, la composición líquida de tratamiento comprende por lo menos un ácido y un solvente. De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, la composición líquida de tratamiento comprende por lo menos un ácido, agua y un solvente. Los solventes 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 alcoxlados, éteres glicólicos, alcoholes aromáticos alcoxlados, alcoholes aromáticos, mezclas de los mismos o mezclas de los mismos con agua. De acuerdo con un ejemplo de forma de realización, la composición líquida de tratamiento comprende ácido fosfórico, etanol y agua, preferiblemente la composición líquida de tratamiento comprende de 30 a 50 % en peso de ácido fosfórico, 10 a 30 % en peso de etanol y de 25 a 25 % en peso de agua, sobre la base del peso total de la composición líquida de tratamiento. De acuerdo con otra forma de realización ilustrativa, la composición líquida de tratamiento comprende ácido sulfúrico, etanol y agua, preferiblemente la composición líquida de tratamiento comprende de 1 a 10 % en peso de ácido sulfúrico, de 10 a 30 % en peso de etanol y de 70 a 90 % en peso de agua, sobre la base del peso total de la composición líquida de tratamiento.

De acuerdo con una forma de realización, la composición líquida de tratamiento comprende dicho por lo menos un ácido en una cantidad de 0,1 a 100 % en peso, sobre la base del peso total de la composición líquida de tratamiento, preferiblemente en una cantidad de 1 a 80 % en peso, más preferiblemente en una cantidad de 2 a 50 % en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de 5 a 30 % en peso.

Además de dicho por lo menos un ácido, la composición líquida de tratamiento puede comprender asimismo una tintura fluorescente, una tintura fosforescente, una tintura absorbente de ultravioletas, una tintura absorbente de infrarrojos cercanos, una tintura termocrómica, una tintura halocrómica, iones metal, iones metal de transición, partículas magnéticas o una mezcla de los mismos. Dichos compuestos adicionales pueden dotar al diseño oculto generado de características adicionales, como por ejemplo propiedades específicas de absorción de la luz, propiedades de reflectividad de la radiación electromagnética, propiedades de fluorescencia, propiedades de fosforescencia, propiedades magnéticas, conductividad eléctrica, blancura, luminosidad y/o brillo.

#### Paso c) del método

De acuerdo con el paso c) del método de la presente invención, se aplica la composición líquida de tratamiento sobre dicha por lo menos una superficie externa en forma de diseño preseleccionado mediante impresión por chorro de tinta para formar un diseño oculto.

La composición líquida de tratamiento se puede aplicar sobre dicha por lo menos una superficie externa por cualquier técnica adecuada de impresión por chorro de tinta conocida en la técnica. De acuerdo con una forma de realización, la composición líquida de tratamiento es aplicada mediante impresión continua por chorro de tinta, impresión intermitente por chorro de tinta y/o impresión por chorro de tinta con goteo por demanda.

## ES 2 663 346 T3

Es un requisito de la presente invención que la composición líquida de tratamiento sea aplicada en forma de gotas con un volumen inferior o igual a 1000 pl y que el espacio entre gotas sea inferior o igual a 1000 µm.

5 De acuerdo con una forma de realización, las gotas tienen un volumen de 500 pl a 1 fl, preferiblemente de 100 pl a 10 fl, más preferiblemente de 50 pl a 100 fl y lo más preferiblemente de 10 pl a 1 pl. De acuerdo con otra forma de realización, las gotas tienen un volumen inferior a 1000 pl, preferiblemente inferior a 600 pl, más preferiblemente inferior a 200 pl, aún más preferiblemente inferior a 80 pl y lo más preferiblemente inferior a 20 pl. De acuerdo con otra forma de realización, las gotas tienen un volumen inferior a 1 pl, preferiblemente inferior a 500 fl, más preferiblemente inferior a 200 fl, aún más preferiblemente inferior a 80 fl y lo más preferiblemente inferior a 20 fl.

10 De acuerdo con una forma de realización el espacio entre gotas es de 10 nm a 500 µm, preferiblemente de 100 nm a 300 µm, más preferiblemente de 1 µm a 200 µm y lo más preferiblemente de 5 µm a 100 µm. De acuerdo con otra forma de realización, el espacio entre gotas es inferior a 800 µm, más preferiblemente inferior a 600 µm, aún más preferiblemente inferior a 400 µm y lo más preferiblemente inferior a 80 µm. De acuerdo con otra forma de realización, el espacio entre gotas es inferior a 500 nm, más preferiblemente inferior a 300 nm, aún más preferiblemente inferior a 200 nm y lo más preferiblemente inferior a 80 nm. El espacio entre gotas también puede ser de cero, lo que significa que las gotas se superponen perfectamente.

La persona capacitada ha de apreciar que, mediante el control del volumen de gota, se puede controlar el diámetro de la gota y, de esa manera, el diámetro del área que se trata con la composición líquida de tratamiento. La distancia entre dos gotas sucesivas está determinada por el espacio entre gotas. Por lo tanto, variando el volumen de la gota y el espacio entre gotas se puede ajustar la resolución del diseño.

20 De acuerdo con una forma de realización el diseño oculto se forma con una resolución de por lo menos 150 dpi en las direcciones x e y, preferiblemente por lo menos 300 dpi en las direcciones x e y, más preferiblemente por lo menos 600 dpi en las direcciones x e y, aún más preferiblemente por lo menos 1200 dpi y lo más preferiblemente por lo menos 2400 dpi en las direcciones x e y o por lo menos 4800 dpi en las direcciones x e y.

25 La aplicación de la composición líquida de tratamiento sobre dicha por lo menos una superficie externa se puede llevar a cabo a una temperatura superficial del sustrato, que es a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  o a una temperatura elevada, por ejemplo, a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ . La realización del paso c) del método a temperatura elevada puede potenciar el secado de la composición líquida de tratamiento y, por ende, puede reducir el tiempo de producción. De acuerdo con una forma de realización, el paso c) del método se lleva a cabo a una temperatura superficial del sustrato de más de  $5^\circ\text{C}$ , preferiblemente más de  $10^\circ\text{C}$ , más preferiblemente más de  $15^\circ\text{C}$  y lo más preferiblemente más de  $20^\circ\text{C}$ . De acuerdo con una forma de realización, el paso c) del método se lleva a cabo a una temperatura superficial del sustrato que está en el rango de 5 a  $120^\circ\text{C}$ , más preferiblemente en el rango de 10 a  $100^\circ\text{C}$ , más preferiblemente en el rango de 15 a  $80^\circ\text{C}$  y lo más preferiblemente en el rango de 20 a  $60^\circ\text{C}$ .

35 De acuerdo con una forma de realización, el paso c) comprende aplicar la composición líquida de tratamiento desde un depósito de tinta a través de un cabezal de impresión y sobre dicha por lo menos una superficie externa. Preferiblemente la temperatura del depósito de tinta y/o del cabezal de impresión es superior a  $5^\circ\text{C}$ , preferiblemente entre  $10^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ , más preferiblemente entre  $15^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$  y lo más preferiblemente entre  $20^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ .

40 De acuerdo con el método de la presente invención, la composición líquida de tratamiento es aplicada sobre por lo menos una superficie externa en forma de un diseño preseleccionado. De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el diseño preseleccionado es un código de barras unidimensional, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, una marca de seguridad, un número, una letra, un símbolo alfanumérico, un logotipo, una imagen, una forma o un diseño. El diseño puede tener una resolución de más de 150 dpi, preferiblemente más de 300 dpi, más preferiblemente más de 600 dpi, aún más preferiblemente más de 1200 dpi y lo más preferiblemente más de 2400 dpi o más de 4800 dpi.

45 Sin limitarse a teoría alguna, se cree que mediante la aplicación de la composición líquida de tratamiento sobre dicha por lo menos una superficie externa, el compuesto alcalino o alcalinotérreo de la superficie externa reacciona con dicho por lo menos un ácido incluido en la composición de tratamiento. De esa manera el compuesto alcalino o alcalinotérreo se convierte, por lo menos parcialmente, a una sal ácida, que puede tener propiedades diferentes de dispersión de la luz en comparación con el material original. En caso de que el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo sea un carbonato alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo, el compuesto se convertiría mediante el tratamiento con ácido a una sal alcalina o alcalinotérrica no carbonato.

55 Los inventores encontraron con sorpresa que utilizando la tecnología de impresión por chorro de tinta se podían aplicar gotas muy pequeñas de la composición de tratamiento sobre dicha por lo menos una superficie externa, lo que brinda la posibilidad de convertir hasta incluso áreas pequeñas de la superficie externa con mucha precisión y localmente sin afectar la estructura de la superficie circundante. De esa manera, se pueden crear diseños de alta

5 resolución sobre dicha por lo menos una superficie externa. Más aún, el método de la presente invención tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo con impresoras de chorro de tinta convencionales mediante el reemplazo de la tinta convencional por la composición líquida de tratamiento de la presente invención. Por consiguiente, se puede implementar el método de la presente invención en las plantas de impresión existentes y no requiere modificaciones costosas y que llevan mucho tiempo de las líneas existentes de impresión por chorro.

10 Adicionalmente, los inventores encontraron con sorpresa que el diseño generado sólo era visible visto desde ángulos específicos con respecto a la superficie del sustrato, en tanto que quedaba oculto si se lo visualizaba desde otros ángulos con respecto a la superficie del sustrato. En otras palabras, la presente invención ofrece la posibilidad de crear un diseño oculto en un sustrato, que puede no ser visible a primera vista, pero que puede ser fácilmente detectado si se varía el ángulo de visualización. Por lo tanto, si bien un falsificador potencial puede no tener conocimiento de la existencia del diseño, una persona capacitada puede identificar el diseño inmediatamente meramente mediante inspección visual sin el uso de herramientas especiales. El diseño oculto creado por el método de la presente invención tiene también la ventaja de que no es posible reproducirlo mediante copia con una fotocopiadora.

15 Más aún, la presente invención ofrece la posibilidad de dotar a dicho diseño de funcionalidades adicionales agregando otros ofrece la posibilidad de dotar a dicho diseño de funcionalidades adicionales agregando otros compuestos a la composición líquida de tratamiento. Por ejemplo, el diseño puede ser detectado bajo luz UV agregando una tintura absorbente de UV o se la puede tornar legible por una máquina agregando partículas magnéticas o partículas conductoras de la electricidad. Otra ventaja de la presente invención es que el diseño oculto creado puede tener una estructura grabada en relieve debido a la conversión del compuesto alcalino o alcalinotérreo a la correspondiente sal ácida, lo que brinda la posibilidad de crear un patrón que puedan sentir las personas no videntes y parcialmente videntes.

20 Al aplicar la composición líquida de tratamiento de acuerdo con paso del método c), el compuesto alcalino o alcalinotérreo se puede convertir a una sal no hidrosoluble o hidrosoluble.

25 De acuerdo con una forma de realización, el diseño oculto comprende una sal ácida del compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo. De acuerdo con otra forma de realización, el diseño oculto comprende una sal alcalina o alcalinotérrea no carbonato, preferiblemente una sal alcalina o alcalinotérrea no carbonato insoluble. De acuerdo con una forma de realización preferida, el diseño oculto comprende una sal de calcio no carbonato, preferiblemente una sal de calcio no carbonato insoluble. En el sentido de la presente invención los materiales "no hidrosolubles" se definen como materiales que, mezclados con agua desionizada y filtradas en un filtro con un tamaño de poro de 0,2  $\mu\text{m}$  a 20°C para recuperar el filtrado líquido, producen una cantidad menor o igual a 0,1 g de material sólido recuperado después de la evaporación a 95 a 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido. Los materiales "hidrosolubles" se definen como materiales que dan lugar a una recuperación de más de 0,1 g de material sólido recuperado tras la evaporación a 95 a 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido.

35 Pasos adicionales del proceso

De acuerdo con una forma de realización de la invención, el método comprende además un paso d) de aplicación de una capa protectora sobre dicha por lo menos una región con superficie modificada.

40 La capa protectora puede estar hecha de cualquier material que sea adecuado para proteger el diseño oculto subyacente contra impactos ambientales no deseados o el desgaste mecánico. Los ejemplos de materiales adecuados son resinas, barnices, siliconas, polímeros, láminas metálicas o materiales con base de celulosa.

45 La capa protectora puede ser aplicada sobre el diseño oculto por cualquier método conocido en la técnica y adecuado para el material de la capa protectora. Los métodos adecuados son, por ejemplo, recubrimiento por cuchillas neumáticas, recubrimiento electrostático, prensa de medición de tamaño, recubrimiento en película, recubrimiento por rocío, recubrimiento con varillas de alambre enrollado, recubrimiento por ranura, recubrimiento por tolva deslizante, grabado, recubrimiento por cortina, recubrimiento de alta velocidad, laminación, pegado con adhesivo y similares.

De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, la capa protectora se aplica sobre el diseño oculto y la superficie externa circundante.

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

50 De acuerdo con una forma de realización adicional de la presente invención, el sustrato producido en el paso a) comprende sobre la primera cara una primera superficie externa y en el reverso una segunda superficie externa, donde la primera y la segunda superficie externa comprenden un compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo y en el paso c) se aplica la composición líquida de tratamiento que comprende por lo menos un ácido sobre la primera y

la segunda superficie externa sobre la primera cara y el reverso para formar un diseño oculto sobre la primera cara y el reverso. El paso c) se puede llevar a cabo por cada cara por separado o se puede llevar a cabo simultáneamente sobre la primera cara y el reverso.

5 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el paso c) del método se lleva a cabo dos o más veces utilizando una composición líquida de tratamiento diferente o igual. De esa manera se pueden crear diferentes diseños ocultos con diferentes propiedades.

El diseño oculto

10 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se produce un sustrato que comprende un diseño oculto que se obtiene mediante un método de acuerdo con la presente invención. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se provee un sustrato que comprende un diseño oculto, donde el sustrato comprende por lo menos una superficie externa que comprende un compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo, donde el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo es un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, o una mezcla de los mismos, y donde dicha por lo menos una superficie externa comprende por lo menos un diseño oculto, donde el diseño oculto comprende una sal ácida del compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo. Preferiblemente, el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo es un carbonato alcalino o alcalinotérreo, preferiblemente un carbonato de calcio y la región con superficie modificada comprende una sal no carbonato alcalina o alcalinotérrea. preferiblemente una sal de calcio no carbonato.

20 Sin limitarse a teoría alguna, los inventores creen que, debido a las diferentes propiedades de dispersión de la luz del diseño oculto y la superficie externa circundante, el diseño oculto es invisible cuando se lo visualiza en un primer ángulo con respecto a la superficie del sustrato, y visible si se lo visualiza desde un segundo ángulo con respecto a la superficie del sustrato. De acuerdo con una forma de realización, el diseño oculto es invisible cuando se lo visualiza en un ángulo de 80° a 100°, preferiblemente de aproximadamente 90°, con respecto a la superficie del sustrato y visible cuando se lo mira en un ángulo de 10° a 50°, preferiblemente de 20 a 30°, con respecto a la superficie del sustrato. Preferiblemente, el diseño oculto se visualiza a la luz ambiente. La superficie del sustrato con respecto a la cual se define el ángulo de visualización es la superficie sobre la cual se aplica el diseño oculto, es decir dicha por lo menos una superficie externa del sustrato. De acuerdo con una forma de realización, el diseño oculto es invisible a simple vista o sin instrumentos auxiliares cuando se lo mira en un primer ángulo con respecto a la superficie del sustrato a la luz ambiente y visible a simple vista o sin instrumentos auxiliares cuando se lo mira en un segundo ángulo con respecto a la superficie del sustrato a la luz ambiente.

30 De acuerdo con una forma de realización, el diseño oculto es invisible cuando se lo ilumina en un ángulo de 80° a 100°, preferiblemente aproximadamente 90°, con respecto a la superficie del sustrato y visible cuando se lo ilumina en un ángulo de 10° a 50°, preferiblemente de 20 a 30°, con respecto a la superficie del sustrato. De acuerdo con una forma de realización, el diseño oculto es invisible a simple vista o sin instrumentos auxiliares cuando se lo ilumina en un primer ángulo con respecto a la superficie del sustrato y visible a simple vista o sin instrumentos auxiliares cuando se lo ilumina en un segundo ángulo con respecto a la superficie del sustrato.

Además, el diseño oculto puede diferir de la superficie externa circundante en otros aspectos, en particular si el diseño oculto comprende otro compuesto tal como una tintura fluorescente, una tintura fosforescente, una tintura absorbente de ultravioletas, una tintura absorbente de infrarrojos cercanos, una tintura termocrómica, una tintura halocrómica, iones metal, iones metal de transición, partículas magnéticas o mezclas de las mismas.

40 De acuerdo con una forma de realización el diseño oculto difiere de la capa de recubrimiento en la aspereza superficial, el brillo, absorción de la luz, reflectividad de la radiación electromagnética, fluorescencia, fosforescencia, propiedad magnética, conductividad eléctrica, blancura y/o luminosidad. Estas propiedades distinguibles se pueden utilizar para detectar el diseño oculto en condiciones adicionales o alternativas, por ejemplo, bajo luz UV o luz de infrarrojos cercanos utilizando un detector apropiado y lo pueden tornar legible por una máquina.

45 De acuerdo con una forma de realización el diseño oculto comprende una característica de seguridad y/o una característica decorativa, preferiblemente un código de barras unidimensional, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, una marca de seguridad, un número, una letra, un símbolo alfanumérico, un logotipo, una imagen, una forma o un diseño. En el presente contexto, el término "característica de seguridad" significa que la característica se utiliza con fines de autenticación, en tanto que "característica decorativa" significa que la característica se presenta principalmente para autenticación, aunque fundamentalmente con fines gráficos o decorativos.

50 De acuerdo con una forma de realización, el diseño oculto exhibe información variable. De acuerdo con otra forma de realización, la información variable comprende información oculta y/o información abierta. De acuerdo con una forma de realización, el diseño oculto comprende una estructura grabada en relieve.

También se puede combinar el diseño oculto con otras características de seguridad tales como características ópticamente variables, grabado en relieve, marcas de agua, hilos u hologramas.

5 En general, el sustrato que comprende la característica oculta de la presente invención se puede emplear en cualquier producto que sea objeto de falsificación, imitación o copiado. Más aún, el sustrato que comprende la característica oculta de la presente invención se puede emplear en productos que no son de seguridad, o decorativos.

10 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se da a conocer un producto que comprende un sustrato que comprende un diseño oculto de acuerdo con la presente invención, donde el producto es un producto de marca, un título con interés de seguridad, un título sin interés de seguridad o un producto decorativo, preferiblemente el producto es un perfume, un fármaco, un producto de tabaco, un fármaco alcohólico, una botella, una prenda, un envase, un recipiente, un artículo deportivo, un juguete, un juego, un teléfono móvil, un CD, un DVD, un disco blue ray, una máquina, una herramienta, una pieza de coche, un autoadhesivo, una etiqueta, una etiqueta colgante, un póster, un pasaporte, una licencia para conducir, una tarjeta bancaria, una tarjeta de crédito, un bono, una entrada/boleta, una estampilla fiscal, un billete de papel moneda, un certificado, una etiqueta colgante de autenticación de marca, una tarjeta comercial, una tarjeta de felicitación, o un papel para empapelar paredes.

15 Como ya se mencionó anteriormente, el diseño oculto de acuerdo con la presente invención es adecuado para una amplia gama de aplicaciones. La persona capacitada ha de seleccionar apropiadamente el tipo de diseño oculto para la aplicación deseada.

20 De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el sustrato que comprende un diseño oculto de acuerdo con la presente invención se utiliza en aplicaciones de seguridad, en elementos de seguridad abiertos, en elementos de seguridad encubiertos, en protección de marcas, en inscripción de microletras, en impresión de microimágenes, en aplicaciones decorativas, en aplicaciones visuales o en aplicaciones de envasado.

El alcance e interés de la presente invención será mejor comprendido basándose en las siguientes figuras y ejemplos que tienen por fin ilustrar ciertas formas de realización de la presente invención y no de limitar.

25 Descripción de las figuras:

La Figura 1 ilustra una micrografía por microscopio electrónico de barrido (SEM) de una superficie que comprende una capa de recubrimiento, que fue impresa por chorro de tinta con una composición líquida de tratamiento con diferentes espacios entre gotas usando un volumen de gota de 10 pl. Los números consignados en la figura indican el espacio entre gotas en  $\mu\text{m}$  para el área impresa particular.

30 La Figura 2 ilustra una micrografía por microscopio electrónico de barrido (SEM) de una superficie que comprende una capa de recubrimiento, que fue impresa por chorro de tinta con una composición líquida de tratamiento con diferentes espacios entre gotas usando un volumen de gota de 1 pl. Los números consignados en la figura indican el espacio entre gotas en  $\mu\text{m}$  para el área impresa particular.

35 La Figura 3 ilustra una micrografía por microscopio electrónico de barrido (SEM) de una superficie que comprende una capa de recubrimiento y un diseño oculto en forma de un logotipo.

La Figura 4 ilustra una imagen de microscopio óptico de una superficie que comprende una capa de recubrimiento y un diseño oculto en forma de un logotipo.

La Figura 5 ilustra una imagen de microscopio óptico de una superficie que comprende una capa de recubrimiento y un diseño oculto en forma de un logotipo.

40 La Figura 6 ilustra una imagen de microscopio óptico de una superficie que comprende una capa de recubrimiento y un diseño oculto en forma de un logotipo.

La Figura 7 ilustra una fotografía de una caja de embalaje, que comprende diseños ocultos iluminados con luz ambiente superior.

45 La Figura 8 ilustra una fotografía de una caja de embalaje, que comprende diseños ocultos iluminados con luz ambiente en un ángulo de  $35^\circ$  con respecto a la superficie del sustrato.

La Figura 9 ilustra una fotografía de una caja de embalaje, que comprende diseños ocultos iluminados con luz ambiente en un ángulo de  $20^\circ$  con respecto a la superficie del sustrato.

## Ejemplos

### 1. Métodos de Medición

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

Micrografías de microscopio electrónico de barrido (SEM)

- 5 Se examinaron las muestras con diseño preparadas con un microscopio electrónico de emisión de campo Sigma VP (Carl Zeiss AG, Alemania) y un detector electrónico secundario de presión variable (VPSE) con una presión de cámara de aproximadamente 50 Pa.

Imágenes de microscopio óptico

- 10 Se examinaron las muestras con diseño preparadas con un estereomicroscopio Leica MZ16A (Leica Microsystems Ltd., Suiza).

Análisis de difracción de rayos X (XRD)

- 15 Se analizaron las muestras con un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance de conformidad con la ley de Bragg. Este difractómetro consistía en un tubo de rayos X de 2,2 kW, un portamuestras, un goniómetro  $\theta$ - $\theta$  y un detector VÁNTEC-1. Se empleó radiación Cu K $\alpha$  con filtro de níquel en todos los experimentos. Los perfiles fueron registrados automáticamente en forma de gráficos utilizando una velocidad de barrido de 0,7° por minuto en  $2\theta$  (XRD GV\_7600). El patrón de difracción de polvo obtenido fue clasificado por el contenido mineral empleando los paquetes de software DIFFRAC<sup>suite</sup> EVA y SEARCH, basándose en patrones de referencia de la base de datos ICDD PDF 2 (XRD LTM\_7603).

### 2. Materiales

- 20 Compuestos alcalinotérreos salificables

CC1: carbonato de calcio molido ( $d_{50}$ : 1.5  $\mu\text{m}$ ,  $d_{98}$ : 10  $\mu\text{m}$ ), lechada pre-dispersa con un contenido de sólidos de 78%, comercializada por Omya AG, Suiza.

CC2: carbonato de calcio molido ( $d_{50}$ : 0.7  $\mu\text{m}$ ,  $d_{98}$ : 5  $\mu\text{m}$ ), lechada pre-dispersa con un contenido de sólidos de 78%, comercializada por Omya AG, Suiza.

- 25 CC3: carbonato de calcio precipitado aragonítico (A-PCC) ( $d_{50}$ : 0.45  $\mu\text{m}$ ,  $d_{98}$ : 2  $\mu\text{m}$ ), lechada pre-dispersa con un contenido de sólidos de 72%, comercializada por Omya AG, Suiza.

CC4: carbonato de calcio molido ( $d_{50}$ : 0.21  $\mu\text{m}$ ,  $d_{98}$ : 0.85  $\mu\text{m}$ ), lechada pre-dispersa con un contenido de sólidos de 55%.

- 30 KA1: lechada predispersa con un contenido de sólidos de 72%, ley: residuo en un tamiz de 45  $\mu\text{m}$  (ISO 787/7), partículas < 2  $\mu\text{m}$  (Sedigraph 5120), comercializada por Omya AG, Suiza.

Aglutinantes

B1: Almidón (C\*-Film 07311), comercializado por Cargill, EE.UU.

B2: Látex de estireno-butadieno (Styronal D628), comercializado por BASF, Alemania.

B3: Modificador de la reología (Sterocoll FS), comercializado por BASF, Alemania.

- 35 Sustratos recubiertos en superficie

S1: Película impermeable de polipropileno flexible (base en peso: 62 g/m<sup>2</sup>), comercializada por Synteape/Yupo, Oji-Yuka Synthetic Papel Company Ltd., Japón.

S2: Z-Offsetkarton, Z-Mail Supra, (base en peso: 170 g/m<sup>2</sup>), comercializado por Ziegler Papier, Suiza.

## ES 2 663 346 T3

Se prepararon sustratos recubiertos en superficie dotando al sustrato S1 o S2, respectivamente, de una o más capas de recubrimiento con la composición indicada en la siguiente Tabla 1. El recubrimiento se llevó a cabo con un Revestidor de laboratorio K202 Control (RK PrintCoat Instruments Ltd., Gran Bretaña).

5

Tabla 1: Composición de las capas de recubrimiento (los % en peso se basan en el peso total del compuesto mineral).

Capa de recubrimiento	Compuesto mineral	aglutinante
A	100 % en peso de CC2	10 % en peso de B2
B	100 % en peso de CC1	6 % en peso de B1 3 % en peso de B2 0,05 % en peso de B3
C	70 % en peso de CC2 30 % en peso de KA1	10 % en peso de B2
D	100 % en peso de CC3	10 % en peso de B2 0,05 % en peso de B3
E	100 % en peso de CC4	10 % en peso de B2

Tabla 2: Composición de los sustratos (en caso de haber dos capas de recubrimiento presentes, la primera es un pre-recubrimiento que está en contacto con la superficie del sustrato y la segunda representa la capa externa superficial).

Sustrato con revestimiento superficial	Sustrato	Capa de recubrimiento	Espesor de la capa de recubrimiento [g/m <sup>2</sup> ]
1	S1	A	10
2	S2	B (pre-recub.) C	20 15
3	S2	B (pre-recub.) D	20 15
4	S3	B (pre-recub.) E	20 15

10

### Composiciones líquidas de tratamiento

L1: 41 % en peso de ácido fosfórico, 23 % en peso de etanol y 36 % en peso de agua (los % en peso se basan en el peso total de la composición líquida de tratamiento).

15

L2: 3,7 % en peso de ácido sulfúrico, 19,2 % en peso de etanol, 77,1 % en peso de agua (los % en peso se basan en el peso total de la composición líquida de tratamiento).

**3. Ejemplos**

**Ejemplo 1 – Impresión por chorro de tinta de conjuntos**

Se creó un diseño preseleccionado en forma de conjunto sobre el sustrato con superficie recubierta 1 mediante la aplicación de la composición líquida de tratamiento L1 o L2. Se depositaron las composiciones líquidas de tratamiento sobre el sustrato mediante impresión por chorro de tinta usando una impresora Dimatix Materials Printer (DMP) de Fujifilm Dimatix Inc., EE.UU., con un cabezal de impresión por chorro de tinta basado en cartuchos con un volumen de gota de 1 pl o de 10 pl. La dirección de impresión fue de izquierda a derecha, una fila (línea) por vez. Se aplicaron las composiciones líquidas de tratamiento sobre los sustratos con un volumen de gota de 1 pl y 10 pl, respectivamente y utilizando diferentes espacios entre gotas. Los resultados de dichas impresiones fueron inspeccionados visualmente y están recopilados en las Tablas 3 y 4 a continuación.

Tabla 3: Resultados de las pruebas de impresión por chorro de tinta con diferente espaciado entre gotas usando un volumen de gota de 10 pl y la composición líquida de tratamiento L1 o L2.

Espacio entre gotas [µm]	Cantidad de composición líquida de tratamiento [ml/m <sup>2</sup> ]	Cobertura de la superficie	Cantidad de ácido impreso por área [ml/m <sup>2</sup> ]	
			L1	L2
5	400	Sobresaturación	164	14.8
10	100	Sobresaturación	41,0	3.70
15	44	Sobresaturación	18,0	1.63
20	25	Cobertura total	10,3	0.93
25	16	Cobertura total	6,56	0.59
30	11	Pequeñas brechas	4,51	0.41
35	8.0	Pequeñas brechas	3,28	0.30
40	6.3	Brechas	2,58	0.23
50	4.0	Puntos individuales	1,64	0.15
60	2.8	Puntos individuales	1,15	0.10
70	2.0	Puntos individuales	0,82	0.07
80	1.6	Puntos individuales	0,66	0.06
90	1.2	Puntos individuales	0,49	0.04
100	1.0	Puntos individuales	0,41	0.04

Tabla 4: Resultados de las pruebas de impresión por chorro de tinta con diferente espaciado entre gotas usando un volumen de gota de 1 pl y la composición líquida de tratamiento L1 o L2.

Espacio entre gotas [µm]	Cantidad de composición líquida de tratamiento [ml/m <sup>2</sup> ]	Cobertura de la superficie	Cantidad de ácido impreso por área [ml/m <sup>2</sup> ]	
			L1	L2
5	40	Sobresaturación	16,4	1,48

10	10	Superposición	4,10	0,37
15	4.4	Cobertura total	1,80	0,16
20	2.5	Cobertura total	1,03	0,093
50	0.4	Puntos individuales	0,16	0,015

5 Las Figuras 1 y 2 ilustran micrografías de microscopio electrónico de barrido (SEM) de los sustratos que fueron impresos con la composición líquida de tratamiento L1. Los números de la parte superior de las figuras indican el espacio entre gotas en  $\mu\text{m}$  correspondiente a un diseño específico. Dichas imágenes demuestran claramente que, variando el volumen de gota y las áreas llenas con el espacio entre gotas, se pueden preparar líneas individuales o puntos individuales. Además, la Figura 2 ilustra una sección ampliada de un área superficial, en la cual se ha depositado una sola gota de la composición líquida de tratamiento. Se puede apreciar de dicha ampliación que la estructura del área superficial tratada difiere de la estructura de la superficie circundante.

10 Se realizaron mediciones de difracción de rayos X (XRD) en las áreas impresas de los sustratos con la composición líquida de tratamiento L1, un volumen de gota de 10  $\mu\text{l}$  y un espacio entre gotas de 10, 15, 20, 25 y 30  $\mu\text{m}$  usando anillos portamuestras giratorios de PMMA. La comparación de las series de datos determinados con los patrones de referencia de ICDD reveló que todas las muestras consistían en calcita y fases adicionales, que se formaron por la aplicación de la composición líquida de tratamiento. Los resultados están resumidos en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de las mediciones de XRD.

Nombre del mineral	Fórmula	Espacio entre gotas [ $\mu\text{m}$ ]				
		10	15	20	25	30
Calcita	$\text{CaCO}_3$	23	22	38	39	55
Fosfato de calcio	$\text{CaP}_2\text{O}_6$	–	5	14	13	6
Óxido de calcio hidratado	$\text{CaO}_2(\text{H}_2\text{O})_8$	–	–	17	16	5
Monetita (hidrógeno fosfato de calcio)	$\text{CaHPO}_4$	–	–	20	21	28
Hidrógeno fosfato de calcio hidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	77	73	5	4	2
Fosfato de calcio hidratado	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	–	–	5	7	3

15 Los resultados confirman que la superficie del sustrato con superficie recubierta fue modificada por la aplicación de la composición líquida de tratamiento L1 y que el diseño oculto comprende sales ácidas del compuesto alcalinotérreo salificable carbonato de calcio. Dado que el área medida por XRD era un círculo con un diámetro de 6 mm y el análisis “atravesada” el sustrato (no sólo se analiza la superficie exterior), hay una tendencia en la cantidad decreciente del carbonato de calcio restante no convertido (calcita) con un espacio menor entre gotas (mayor cantidad de ácido por área). Con una cantidad mayor de ácido fosfórico por área, los compuestos con contenido de fosfato se incrementan en forma relativa.

**Ejemplo 2 – Impresión por chorro de tinta de un diseño oculto en forma de logotipo**

25 Se crearon diseños preseleccionados en forma de un logotipo, códigos de barras bidimensionales y marcas de seguridad en los sustratos 1 a 4 mediante la aplicación de la composición líquida de tratamiento L1. Se depositó la composición líquida de tratamiento sobre el sustrato mediante impresión por chorro de tinta usando una impresora Dimatix Materials Printer (DMP) de Fujifilm Dimatix Inc., EE.UU., con un cabezal de impresión por chorro de tinta basado en cartuchos con un volumen de gota de 1  $\mu\text{l}$  o de 10  $\mu\text{l}$ , respectivamente. La dirección de impresión fue de izquierda a derecha, una fila (línea) por vez. Se aplicó la composición líquida de tratamiento sobre los sustratos con superficie recubierta 1 con un volumen de gota de 1  $\mu\text{l}$  y un espacio entre gotas de 15  $\mu\text{m}$  y sobre los sustratos con superficie recubierta 2 a 4 con un volumen de gota de 10  $\mu\text{l}$  y un espacio entre gotas de 30  $\mu\text{m}$ .

5 Los resultados de dichas impresiones fueron inspeccionados por microscopía electrónica de barrido y óptica. En la Figura 3 se presenta una micrografía de SEM del logo creado y en las Figuras 4 a 6 se presentan imágenes de microscopio óptico del logo creado. Como se puede deducir de dichas imágenes, la aplicación de la composición líquida de tratamiento da origen a un diseño sobre el sustrato con superficie recubierta, que sobresale claramente del área no impresa restante.

10 En la Figura 7 se presenta una imagen del sustrato 2 impreso a la luz ambiente superior. Como se puede colegir de dicha figura, los diseños ocultos son invisibles al ojo humano en un ángulo de iluminación de aproximadamente  $90^\circ$  con respecto a la superficie del sustrato. Las figuras 8 y 9 exhiben el mismo sustrato impreso en un ángulo de iluminación de  $35^\circ \pm 5^\circ$  y  $20^\circ \pm 5^\circ$ , respectivamente. Estas figuras demuestran que reduciendo el ángulo de iluminación del logotipo oculto (1), el código de barras bidimensional oculto (2) y las marcas de seguridad ocultas (3) se tornan visibles. Para iluminación se utilizó una unidad de iluminación RB 5055 HF (Kaiser Fototechnik GmbH & Co.KG, Alemania). Se colocaron los sustratos impresos en el centro de la mesa media de la unidad de iluminación y se los iluminó con una de dos lámparas, donde la distancia entre los sustratos y el centro de la lámpara era de aproximadamente 50 cm.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para crear un diseño oculto en un sustrato, que es invisible cuando se lo visualiza en un primer ángulo con respecto a la superficie del sustrato, y visible si se lo visualiza desde un segundo ángulo con respecto a la superficie del sustrato, comprendiendo el método los siguientes pasos:
- 5 a) proveer un sustrato, donde el sustrato comprende por lo menos una superficie externa que comprende un compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo,
- en el que el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo es un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, o una mezcla de los mismos,
- b) proveer una composición líquida de tratamiento que comprende por lo menos un ácido y
- 10 c) aplicar la composición líquida de tratamiento sobre dicha por lo menos una superficie externa en forma de un diseño preseleccionado mediante impresión por chorro de tinta para formar un diseño oculto,
- donde la composición líquida de tratamiento se aplica en forma de gotas que tienen un volumen inferior o igual a 1000 pl, y
- donde el espacio entre gotas es inferior o igual a 1000 µm.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el cual dicha por lo menos una superficie externa del paso a) está en forma de laminado o capa de recubrimiento que comprende el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en papel, cartón, cartón corrugado para empaque, plástico, telas no tejidas, celofán, textiles, madera, metal, vidrio, chapa de mica, mármol, calcita, nitrocelulosa, piedra natural, piedra compuesta, ladrillo, hormigón, y
- 20 laminados o compuestos de los mismos, preferiblemente papel, cartón, cartón corrugado para empaque o plástico.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicha por lo menos una superficie externa y el sustrato del paso a) están hechos del mismo material.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto salificable alcalino o
- 25 alcalinotérreo 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 salificable alcalino o alcalinotérreo es carbonato de calcio y lo más preferiblemente el compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo es un carbonato de calcio molido, un carbonato de calcio precipitado y/o un carbonato de calcio tratado en superficie.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual dicho por lo menos un ácido se
- 30 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, ácido adipico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isocítrico, ácido aconítico, ácido propan-1,2,3-tricarboxílico, ácido trimésico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido mandélico, compuestos ácidos de organoazufre, compuestos ácidos de organofósforo y mezclas de los mismos;
- 35 preferiblemente dicho por lo menos un ácido se selecciona del grupo formado por ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido bórico, ácido subérico, ácido succínico, ácido sulfámico, ácido tartárico y mezclas de los mismos; más preferiblemente dicho por lo menos un ácido se selecciona del grupo formado por ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido subérico, ácido sulfámico, ácido tartárico y mezclas de los mismos y lo más preferiblemente dicho por lo menos un ácido es ácido fosfórico y/o ácido sulfúrico.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la composición líquida de tratamiento comprende además una tintura fluorescente, una tintura fosforescente, una tintura absorbente de ultravioleta, una tintura absorbente de infrarrojos cercanos, una tintura termocrómica, una tintura halocrómica, iones de metal, iones de metal de transición, partículas magnéticas o una mezcla de los mismos.
- 40 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la composición líquida de tratamiento comprende el ácido en una cantidad de 0,1 a 100% en peso, sobre la base del peso total de la composición líquida de tratamiento, preferiblemente en una cantidad de 1 a 80% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 3 a 60% en peso y lo más preferiblemente en una cantidad de 10 a 50% en peso.
- 45

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el diseño preseleccionado es un código de barras unidimensional, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, una marca de seguridad, un número, una letra, un símbolo alfanumérico, un logotipo, una imagen, una forma o un diseño.
- 5 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual las gotas tienen un volumen de 500 pl a 1 fl, preferiblemente de 100 pl a 10 fl, más preferiblemente de 50 pl a 100 fl, y lo más preferiblemente de 10 pl a 1 pl.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el espacio entre gotas es de 10 nm a 500  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 100 nm a 300  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente de 5  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ .
- 10 12. Un sustrato que comprende un diseño oculto, que es invisible cuando se ve en un primer ángulo con respecto a la superficie del sustrato, y visible cuando se ve desde un segundo ángulo con relación a la superficie del sustrato, que puede obtenerse mediante un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el diseño oculto comprende una sal ácida del compuesto salificable alcalino o alcalinotérreo.
- 15 13. El sustrato de la reivindicación 12, en el cual el diseño oculto difiere de dicha por lo menos una superficie externa en la aspereza, brillo, absorción de la luz, reflectividad de la radiación electromagnética, fluorescencia, fosforescencia, propiedad magnética, conductividad eléctrica, blancura y/o luminosidad de la superficie.
- 20 14. El sustrato de la reivindicación 12 o 13, en el cual el diseño oculto comprende una característica de seguridad y/o una característica decorativa, preferiblemente un código de barras unidimensional, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, una marca de seguridad, un número, una letra, un símbolo alfanumérico, un logotipo, una imagen, una forma o un diseño.
- 25 15. Un producto que comprende un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el cual el producto es un producto de marca, un documento con interés de seguridad, un documento sin interés de seguridad o un producto decorativo, preferiblemente el producto es un perfume, un fármaco, un producto de tabaco, un fármaco alcohólico, una botella, una prenda, un envase, un recipiente, un artículo deportivo, un juguete, un juego, un teléfono móvil, un CD, un DVD, un disco blue ray, una máquina, una herramienta, una pieza de coche, un autoadhesivo, una etiqueta, una etiqueta colgante, un póster, un pasaporte, una licencia para conducir, una tarjeta bancaria, una tarjeta de crédito, un bono, una entrada/boleta, una estampilla fiscal, un billete de papel moneda, un certificado, una etiqueta colgante de autenticación de marca, una tarjeta comercial, una tarjeta de felicitación, o un papel para empapelar paredes.
- 30 16. Uso de un sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 en aplicaciones de seguridad, en elementos de seguridad abiertos, en elementos de seguridad encubiertos, en protección de marcas, en inscripción de microletras, en impresión de microimágenes, en aplicaciones decorativas, en aplicaciones artísticas, en aplicaciones visuales o en aplicaciones de envasado.

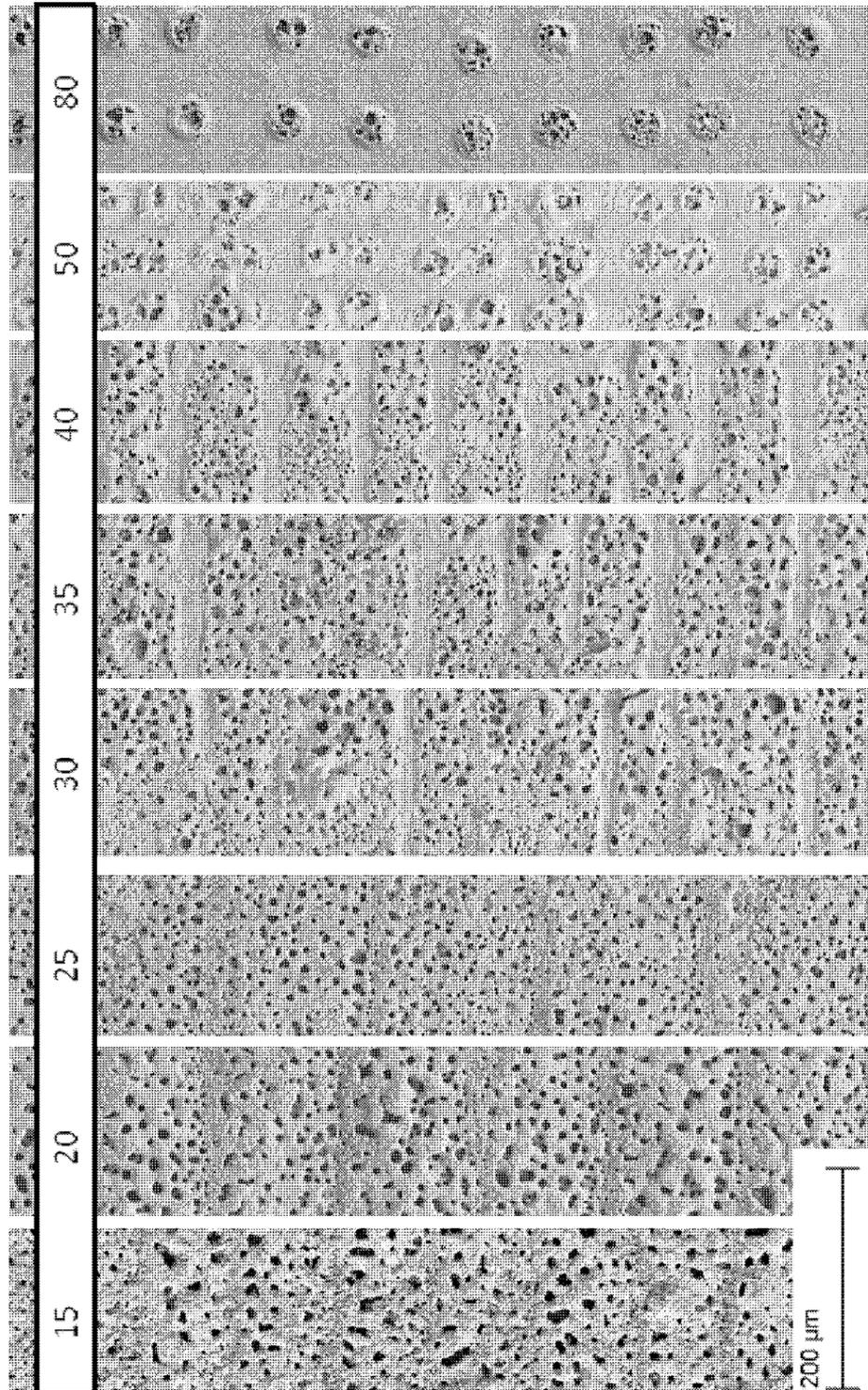


Fig. 1

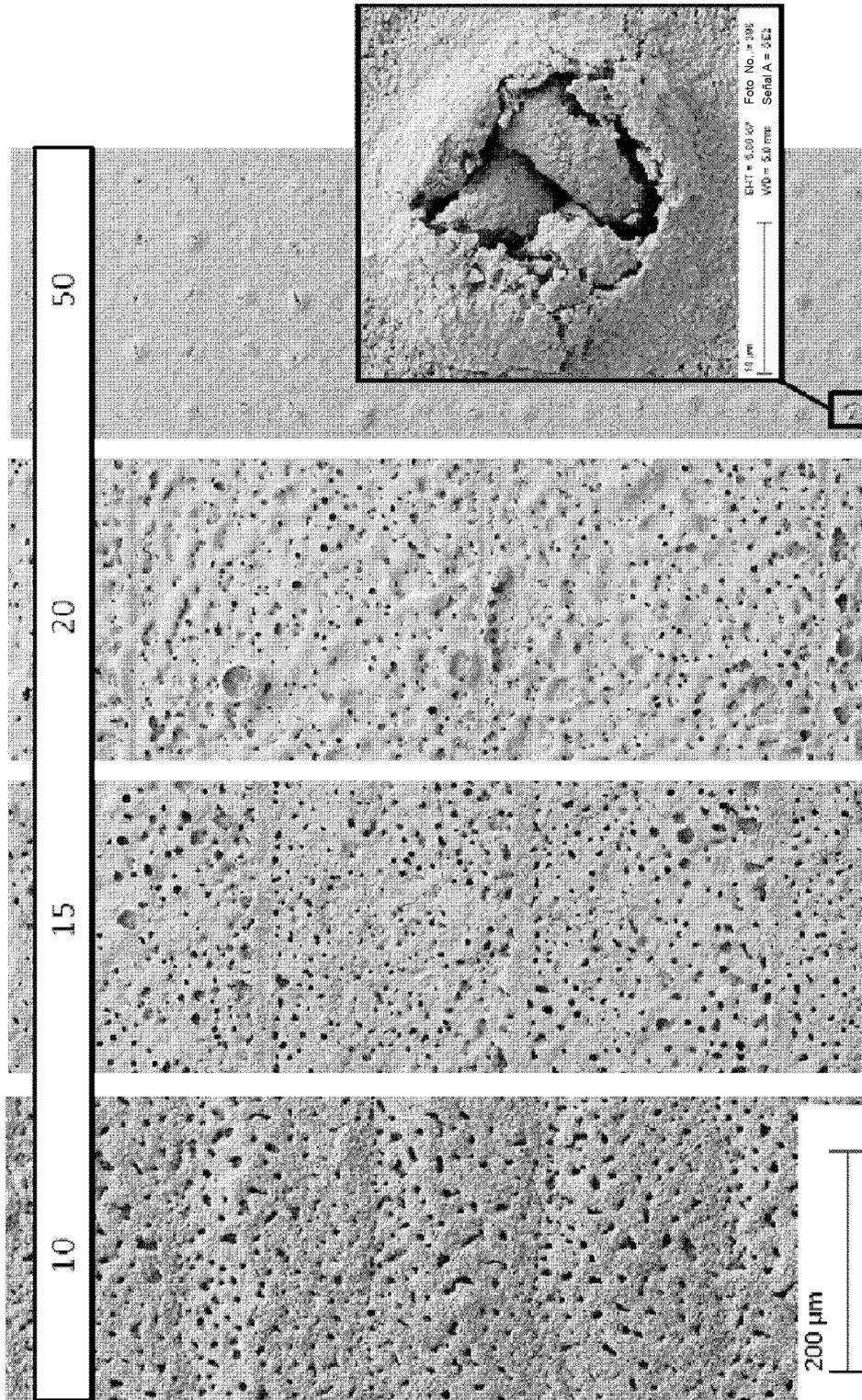
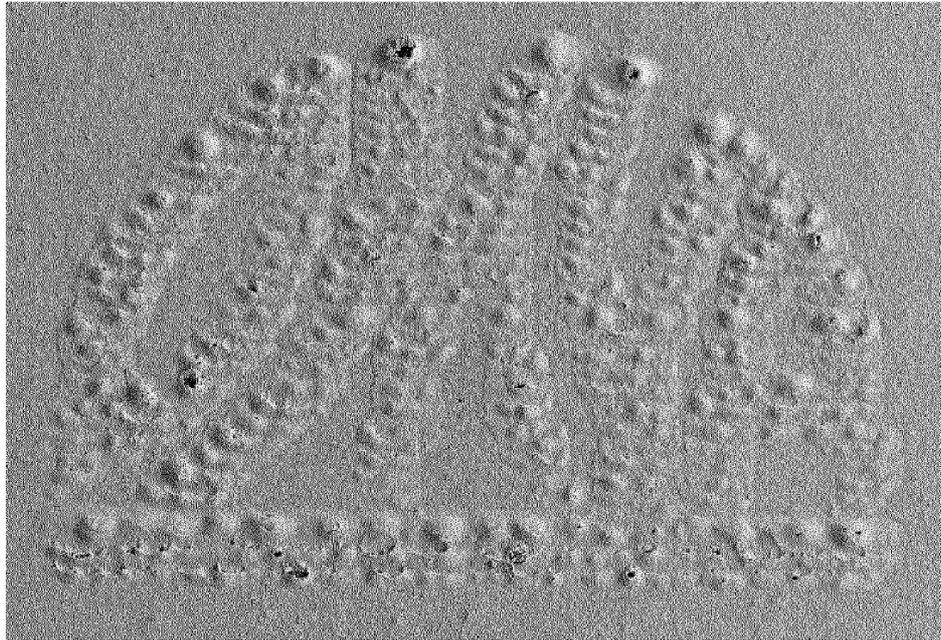


Fig. 2



Aumento = 150 X

100 µm

EHT = 5.00 kV

WD = 5.0 mm

Foto No. = 355

Señal A = SE2



Fig. 3



Fig. 4



Fig. 5



Fig. 6

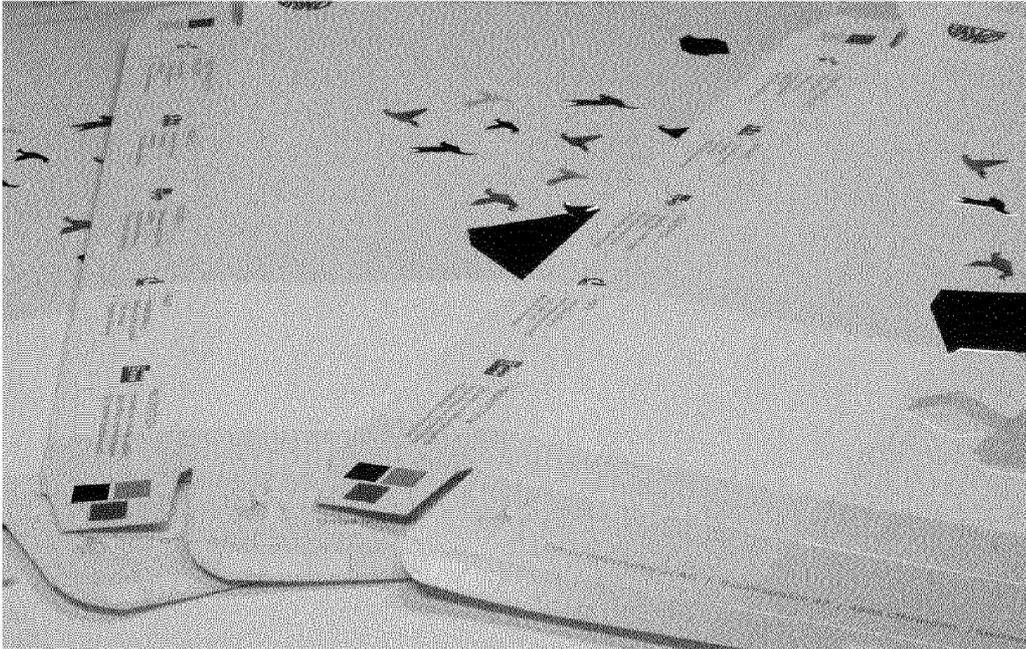


Fig. 7

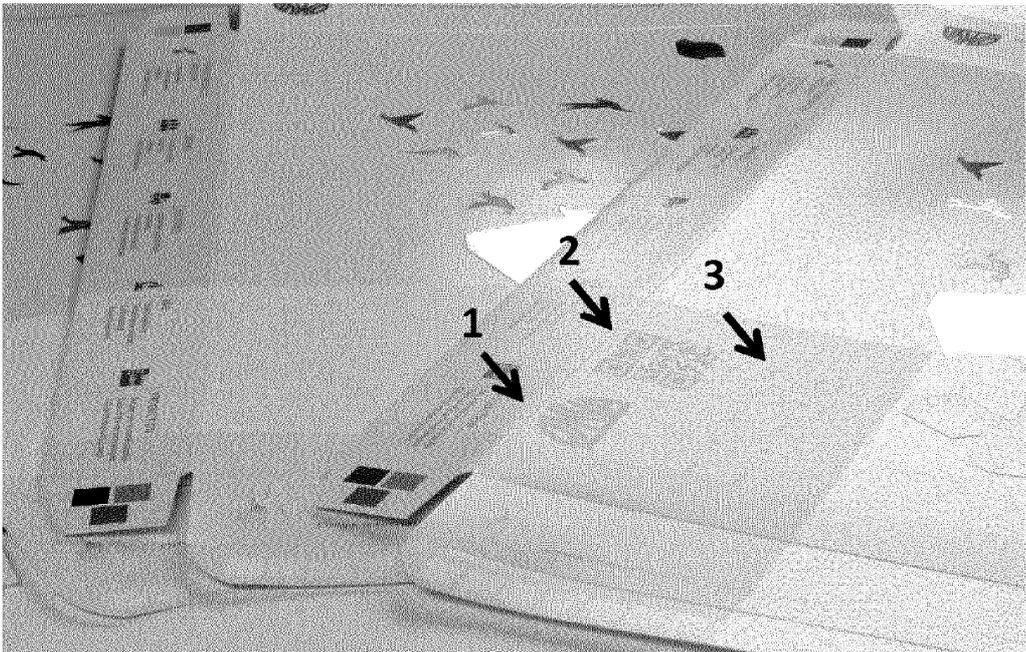


Fig. 8

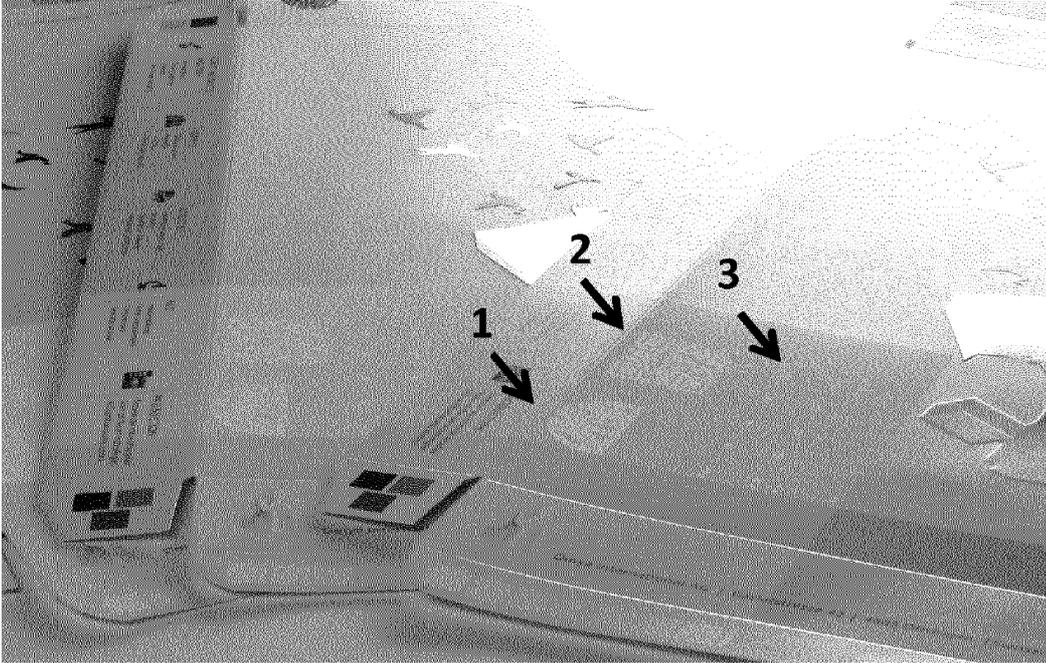


Fig. 9