

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 000 110**

51 Int. Cl.:

B41M 5/00 (2006.01)

B41M 3/00 (2006.01)

B41M 3/14 (2006.01)

B41M 3/16 (2006.01)

B41M 3/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2017** **PCT/EP2017/072877**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2018** **WO18050630**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2017** **E 17762154 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024** **EP 3512710**

54 Título: **Método para fabricar un patrón insoluble en agua**

30 Prioridad:

13.09.2016 EP 16188664

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2025

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.00%)
Baslerstrasse 42
4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

BOLLSTRÖM, ROGER y
GANE, PATRICK A.C.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 000 110 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 fabricar un patrón insoluble en agua

La presente invención se refiere a un método para fabricar un patrón insoluble en agua sobre y dentro de un sustrato, un sustrato obtenible por dicho método, un producto que comprende dicho sustrato y el uso del sustrato en diferentes aplicaciones.

La marcación, estampas o imágenes de identificación se aplican en forma visible u oculta a una gran variedad de productos con fines de etiquetado, identificación o anti-falsificación.

La posibilidad de producir patrones o imágenes más sofisticados con tecnología moderna de impresión y revestimiento, la cual se ha hecho más accesible y asequible en años recientes, ha conducido a una demanda creciente de patrones inusuales y únicos para aplicaciones comerciales, publicidad y marcas. El rápido desarrollo de la tecnología de impresión y revestimiento, sin embargo, también ha facilitado el camino para la falsificación o copia potencialmente más fácil de marcas, productos, billetes de banco y similares.

Por otra parte, en años recientes, el progreso en la microtecnología y la nanotecnología creó nuevos campos de aplicación para los sustratos con patrones definidos químicamente e individualizados tales como dispositivos microfluídicos o de laboratorio en un chip. Para este propósito se usa una variedad de métodos técnicos que implican tecnologías de impresión tales como impresión de chorro de tinta, serigrafía o flexografía, así como también tecnología de microfabricación tal como fotolitografía, tratamiento con plasma o láser. Sin embargo, estos métodos están limitados frecuentemente con respecto a los sustratos que se pueden usar o requieren un equipo técnico grande.

El documento EP 2 949 813 A1 se refiere a un método de fabricación de un material modificado en la superficie, en donde un sustrato, que comprende en al menos un lado una capa de revestimiento que comprende un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable, se trata con una composición líquida que comprende un ácido para formar al menos una región modificada en la superficie sobre la capa de revestimiento.

El documento EP 2 626 388 A1 se refiere a una composición que comprende partículas en forma de erizo, al menos un aglutinante, y al menos un agente hidrofobizante y/o al menos un agente hidrofiliante, los cuales se pueden usar para controlar la humectabilidad de las composiciones del sustrato.

El documento US 2005/0031838 A1 describe un sistema de seguridad de marcadores para productos de papel que comprende la incorporación de marcadores tales como colorantes fluorescentes o fósforos. Sin embargo, la inclusión de dichos marcadores puede conducir a problemas durante la producción de papel tales el repulpado.

El documento WO 2008/024542 A1 describe un método, en donde se forma un elemento reflectante por medio de un procedimiento de impresión de escritura directa usando una tinta que comprende partículas metálicas.

El documento US 2014/0151996 A1 se refiere a elementos de seguridad con una estructura óptica que hace posible variar la apariencia del elemento de seguridad cuando se modifica el ángulo de observación. Sin embargo, estos elementos de seguridad son visibles a simple vista bajo condiciones específicas, por lo tanto, pueden ser reconocidos fácilmente por un posible falsificador.

En este contexto, los autores de la invención también desearían mencionar la solicitud de patente europea no publicada con el número de presentación 15 159 107.0 a su nombre, que se refiere a un método para crear un patrón oculto, la solicitud de patente europea no publicada con el número de presentación 15 159 109.6 a su nombre, que se refiere a un método de impresión por chorro de tinta, la solicitud de patente europea no publicada con el número de presentación 15 196 085.3 a su nombre, que se refiere a un método para marcar un sustrato, y la solicitud de patente europea no publicada con el número de presentación 15 196 143.0 a su nombre, que se refiere a una marca de agua impresa.

El documento JP2016/137711 A describe un método de formación de imágenes que incluye una etapa de poner en contacto una solución (A) que tiene un compuesto metálico disuelto en ella con una solución (B) que comprende iones reactivos para reaccionar con un elemento metálico del compuesto metálico, en un medio grabado para producir un compuesto blanco, formando así una imagen blanca. En el Ejemplo 2 del documento JP2016/137711 A, se usó una solución acuosa de nitrato de calcio como una solución (A) y se usó una solución acuosa de fosfato de sodio como una solución (B). Se formó una imagen blanca en una película OHP de tamaño A4.

En vista de lo anterior, todavía existe la necesidad de métodos para crear patrones sobre un sustrato.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar patrones sobre un sustrato. Un objeto de la presente invención también es proporcionar un método para fabricar un patrón que presenta propiedades ópticas, estructurales o químicas definidas. Un objeto también es proporcionar un método para modificar las propiedades de la superficie de un sustrato de una manera controlada y fácil con alta precisión. También es deseable que el método sea fácil de implementar en instalaciones de impresión existentes. También es deseable que

el método sea adecuado para un volumen de producción tanto pequeño como grande. Además, es deseable que el método se pueda usar para una gran variedad de materiales, y no afecte de una manera negativa a las propiedades de los materiales.

5 Un objeto de la presente invención también es proporcionar un patrón, el cual permita una autenticación simple e inmediata. También es deseable que el patrón no sea detectable fácilmente por un posible falsificador y/o sea difícil de manipular y/o difícil de reproducir. También es deseable que el patrón sea observable por el ojo humano y/o pueda ser detectado fácilmente con instrumentos de medición estándar. Además, también es deseable que el patrón pueda ser equipado con funcionalidades adicionales que lo hacen legible por una máquina y que sea combinable con elementos de seguridad de la técnica anterior.

10 Los objetos anteriores y otros se resuelven mediante la materia como se define en el presente documento en las reivindicaciones independientes.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar un patrón insoluble en agua sobre y dentro de un sustrato, que comprende las siguientes etapas:

15 a) proporcionar un sustrato, en donde el sustrato es un papel, y en donde el sustrato no contiene un material que contenga carbonato de calcio,

b) proporcionar una composición de tratamiento A que comprende una sal delicuescente,

c) proporcionar una composición de tratamiento B que comprende un ácido o una sal del mismo,

20 en donde el ácido o la sal del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico, sales de los mismos, bicarbonatos, carbonatos y mezclas de los mismos,

en donde la sal delicuescente de la composición de tratamiento A y el ácido o la sal del mismo de la composición de tratamiento B se seleccionan de manera que el catión de la sal delicuescente y el anión del ácido o la sal del mismo son capaces de formar una sal insoluble en agua en un medio acuoso, y

en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida, y

25 d) depositar la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B sobre al menos una región de la superficie del sustrato para formar al menos un patrón insoluble en agua sobre y dentro de un sustrato, en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B están al menos parcialmente en contacto y se depositan de manera simultánea o consecutiva en cualquier orden.

30 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona un sustrato que comprende un patrón insoluble en agua obtenible por medio de un método según la presente invención.

35 Según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un producto, que comprende un sustrato según la presente invención, en donde el producto es una herramienta para bioensayos, un dispositivo microfluidico, un dispositivo de laboratorio en un chip, una herramienta analítica y/o de diagnóstico basada en papel, una plataforma de separación, un medio de impresión, un material de envasado, un almacenamiento de datos, un documento de seguridad, un documento que no es de seguridad, un sustrato decorativo, un fármaco, un producto de tabaco, una botella, una prenda de vestir, un envase, un artículo deportivo, un juguete, un juego, un teléfono móvil, un CD, un DVD, un disco Blu-ray, una máquina, una herramienta, una pieza de automóvil, una pegatina, una etiqueta, un rótulo, un cartel, un pasaporte, un permiso de conducir, una tarjeta bancaria, una tarjeta de crédito, un certificado de inversión, un billete, un sello postal, un timbre fiscal, un billete de banco, un certificado, una etiqueta de autenticación de marca, 40 una tarjeta profesional, una tarjeta de felicitación, un documento en braille, un documento táctil o un papel tapiz.

45 Según un aspecto adicional más de la presente invención, se proporciona el uso de un sustrato, que comprende un patrón insoluble en agua según la presente invención, en una aplicación táctil, en aplicaciones de braille, en aplicaciones de impresión, en aplicaciones analíticas, en aplicaciones de diagnóstico, en bioensayos, en aplicaciones químicas, en aplicaciones eléctricas, en dispositivos de seguridad, en elementos de seguridad evidentes o encubiertos, en la protección de marcas, en la microinscripción, en microimágenes, en aplicaciones decorativas, artísticas o visuales o en aplicaciones de envasado.

Se definen realizaciones ventajosas de la presente invención en las reivindicaciones subordinadas correspondientes.

50 Según una realización, el sustrato es un sustrato plano que tiene un primer lado y un reverso, y la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan sobre el primer lado del sustrato, o la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan sobre el reverso del sustrato. Según otra realización el sustrato es un sustrato plano que tiene un primer lado y un reverso, y la composición de tratamiento A se deposita sobre el primer lado del sustrato y la composición de tratamiento B se deposita sobre el reverso del sustrato, o la

composición de tratamiento B se deposita sobre el primer lado del sustrato y la composición de tratamiento A se deposita sobre el reverso del sustrato.

Según una realización, la etapa d) del método de la invención comprende las etapas de:

i) depositar la composición de tratamiento A, y

- 5 ii) depositar posteriormente la composición de tratamiento B, en donde la composición de tratamiento A se pone en contacto al menos parcialmente con la composición de tratamiento B.

Según una realización, la etapa d) del método de la invención comprende las etapas de

i) depositar la composición de tratamiento B, y

- 10 ii) depositar posteriormente la composición de tratamiento A, en donde la composición de tratamiento B se pone en contacto al menos parcialmente con la composición de tratamiento A líquida.

Según una realización, el sustrato se seca después de la etapa i) y/o etapa ii).

- 15 Según una realización, la sal delicuescente de la composición A se selecciona del grupo que consiste en cloratos, sulfatos, haluros, nitratos, carboxilatos y mezclas e hidratos de los mismos, seleccionados preferiblemente del grupo que consiste en cloratos, sulfatos, cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, citratos, acetatos y mezclas e hidratos de los mismos, y seleccionados lo más preferiblemente del grupo que consiste en yoduro de zinc, cloruro de manganeso, clorato de calcio, yoduro de cobalto, clorato de cobre, sulfato de manganeso, sulfato estánnico, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro, cloruro de cobre, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, bromuro de magnesio, bromuro de calcio, bromuro de hierro, bromuro de cobre, bromuro de zinc, bromuro de aluminio, yoduro de magnesio, yoduro de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de hierro, nitrato de cobre, nitrato de plata, nitrato de zinc, nitrato de aluminio, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de hierro, acetato de cobre, acetato de zinc, acetato de aluminio, y mezclas e hidratos de los mismos.
- 20

- 25 Según una realización, la composición de tratamiento A comprende la sal delicuescente en una cantidad de 0.1 a 100% en peso, basado en el peso total de la composición 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.

Según una realización, el ácido o la sal del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico y mezclas de los mismos.

- 30 Según una realización, la composición de tratamiento B comprende el ácido o la sal del mismo en una cantidad de 0.1 a 100% en peso, basado en el peso total de la composición 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.

- 35 Según una realización, la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B se depositan por dispensación con jeringa electrónica, revestimiento por pulverización, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión flexográfica, serigrafía, impresión con trazador gráfico, estampado por contacto, impresión por huecograbado, revestimiento en polvo, revestimiento por rotación, revestimiento por huecograbado inverso, revestimiento por ranura, revestimiento por cortina, revestimiento de lecho deslizante, prensa de película, prensa de película medida, revestimiento por cuchilla, revestimiento por brocha y/o un lápiz, preferiblemente por impresión por chorro de tinta o revestimiento por pulverización.

- 40 Según una realización, el patrón insoluble en agua es un canal, una barrera, una matriz, 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 texto, un logotipo, una imagen, una forma, un marcado braille o un diseño.

Según una realización, el patrón insoluble en agua es un patrón oculto, el cual es invisible cuando se observa en un primer ángulo en relación con la superficie del sustrato, y es visible cuando se observa desde un segundo ángulo en relación con la superficie del sustrato.

- 45 Se debe entender que, para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen el siguiente significado.

- 50 En el sentido de la presente invención los materiales "insolubles en agua" se definen como materiales que, cuando se mezclan con agua desionizada y se filtran por un filtro que tiene un tamaño de poros de 0.2 μm a 20°C para recuperar el filtrado líquido, proporcionan menos de o igual a 0.1 g de material sólido recuperado después de la evaporación de 95 a 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido. Los materiales "solubles en agua" se definen como materiales que conducen a la recuperación de más de 0.1 g de material sólido recuperado después de la evaporación de 95 a 100°C de 100 g de dicho filtrado líquido.

En el sentido de la presente invención un "patrón" se define como un material que comprende una sal insoluble en agua que se forma en un diseño específico tal como un canal, una barrera, un código de barras unidimensional, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, una marca de seguridad, un número, un letra, un símbolo alfanumérico, un texto, un logotipo, una imagen, un marcado braille o una forma. Sin embargo, los ejemplos mencionados no son limitantes.

En el presente contexto, el término "sustrato" se debe entender como cualquier material que tenga una superficie adecuada para imprimir, revestir o pintar, tal como papel, cartón, cartón para contenedores, plástico, celofán, producto textil, madera, metal, vidrio, placa de mica, celulosa, nitrocelulosa, mármol, calcita, piedra natural, piedra compuesta, ladrillo, hormigón o materiales naturales de origen humano o animal, preferiblemente papel, cartón, cartón para contenedores o plástico. Sin embargo, los ejemplos mencionados no son de carácter limitante.

En el sentido de la presente invención, la expresión "patrón sobre un sustrato" se refiere a un patrón que se dispone sobre la superficie del sustrato y la expresión "dentro de un sustrato" se refiere a un patrón que es absorbido por o permeado dentro del volumen del sustrato.

La expresión "composición de tratamiento" como se usa en el presente documento, se refiere a una composición en forma líquida o seca, que se puede depositar sobre una región de la superficie del sustrato de la presente invención.

La expresión "sal deliquescente" como se usa en el presente documento se refiere a una sal que tiene una alta afinidad por la humedad y puede captar moléculas de agua en estado gaseoso de la atmósfera para formar una mezcla de la sal sólida y agua en estado líquido, o una solución acuosa de la sal, hasta que la sustancia se disuelva (véase la definición de "deliquescentia", IUPAC, Compendium of Chemical Terminology Goldbook, versión 2.3.3, 2014). Los ejemplos no limitantes de una "sal deliquescente" son cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro, cloruro de cobre, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, bromuro de magnesio, bromuro de calcio, bromuro de hierro, bromuro de cobre, bromuro de zinc, bromuro de aluminio, yoduro de magnesio, yoduro de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de hierro, nitrato de plata, nitrato de zinc, nitrato de aluminio, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de hierro, acetato de cobre, acetato de zinc o acetato de aluminio.

Según una realización, la expresión "sal deliquescente" como se usa en el presente documento se refiere a una sal que absorbe al menos 16 g de H_2O/mol de sal, es decir 1 mol de H_2O/mol de sal de agua de la atmósfera, cuando se almacena durante 24 horas a 20°C en una atmósfera con un contenido de agua de 14 g/m³, para formar una mezcla de sal sólida y agua en estado líquido o una solución acuosa de la sal.

Para los fines de la presente invención, un "ácido" se define como ácido de Brønsted-Lowry, es decir, es un suministrador de iones de H_3O^+ . Según la presente invención, pK_a , es el símbolo que representa la constante de disociación de ácido asociada con un hidrógeno ionizable determinado en un ácido determinado, y es indicativo del grado natural de disociación de este hidrógeno de su ácido en equilibrio en agua a una temperatura determinada. Estos valores de pK_a se pueden encontrar en textos de referencia tal como Harris, D.C. "Quantitative Chemical Analysis: 3ª Edición", 1991, W.H. Freeman & Co. (EE. UU.), ISBN 0-7167-2170-8.

Una "suspensión" o "suspensión espesa" en el sentido de la presente invención comprende sólidos insolubles y agua, y opcionalmente aditivos adicionales, y normalmente contiene grandes cantidades de sólidos y, por lo tanto, es más viscosa y puede tener una densidad más alta que el líquido del cual está formada.

Como se usa en el presente documento, la abreviatura " μ l" se refiere a la unidad "microlitro", la abreviatura "nl" se refiere a la unidad "nanolitro", la abreviatura "pl" se refiere a la unidad "picolitro" y la abreviatura "fl" se refiere a la unidad "femtolitro". Como sabe el experto en la técnica, 1 microlitro es igual a 10⁻⁶ litros, 1 nanolitro es igual a 10⁻⁹ litros, 1 picolitro es igual a 10⁻¹² litros y 1 femtolitro es igual a 10⁻¹⁵ litros.

Donde se usa el término "que comprende" en la presente descripción y las reivindicaciones, no excluye otros elementos. Para los fines de la presente invención, el término "que consiste en" se considera que es una realización preferida del término "que comprende". Si en lo sucesivo se define un grupo que comprende al menos un cierto número de realizaciones, también se debe entender que esto describe un grupo, que consiste preferiblemente solo en esas realizaciones.

Siempre que se usen los términos "que incluye" o "que tiene", se pretende que estos términos sean equivalentes a "que comprende" como se define anteriormente.

Donde se usa un artículo indefinido o definido cuando se hace referencia a un sustantivo singular, por ejemplo, "un", "una", "el" o "la", esto incluye una forma plural de ese sustantivo a menos que se establezca específicamente alguna otra cosa.

Términos como "obtenible" o "definible" y "obtenido" o "definido" se usan de manera intercambiable. Esto significa, p. ej. que, a menos que el contexto dicte claramente lo contrario, el término "obtenido" no significa que indique que, p. ej., una realización se debe obtener p. ej. por la secuencia de etapas que siguen al término "obtenido" aunque dicha comprensión limitada siempre esté incluida por los términos "obtenido" o "definido" como una realización preferida.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar un patrón insoluble en agua sobre y dentro de un sustrato, que comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar un sustrato, en donde el sustrato es un papel, y en donde el sustrato no contiene un material que contenga carbonato de calcio,
 - 5 b) proporcionar una composición de tratamiento A que comprende una sal delicuescente,
 - c) proporcionar una composición de tratamiento B que comprende un ácido o una sal del mismo,
- en donde el ácido o la sal del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico, sales de los mismos, bicarbonatos, carbonatos y mezclas de los mismos,
- 10 en donde la sal delicuescente de la composición de tratamiento A y el ácido o la sal del mismo de la composición de tratamiento B se seleccionan de manera que el catión de la sal delicuescente y el anión del ácido o la sal del mismo son capaces de formar una sal insoluble en agua en un medio acuoso, y
- en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida, y
- 15 d) depositar la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B sobre al menos una región de la superficie del sustrato para formar al menos un patrón insoluble en agua sobre y dentro de un sustrato, en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se ponen en contacto al menos parcialmente y se depositan de manera simultánea o consecutiva en cualquier orden.

A continuación, los detalles y las realizaciones preferidas del método de la invención se expondrán con más detalle. Se debe entender que estos detalles técnicos y realizaciones también se aplican al sustrato con el patrón de la invención y al uso del mismo, así como también al producto que comprende dicho sustrato.

Etapas a) del método

Según la etapa a) del método de la presente invención, se proporciona un sustrato.

- 25 El sustrato sirve como una base para el patrón insoluble en agua y puede ser poroso o no poroso. Según una realización preferida, el sustrato es poroso. En ese caso la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B pueden ser absorbidas al menos parcialmente por el sustrato, lo cual puede aumentar la adhesión del patrón insoluble en agua formado sobre y/o dentro del sustrato.

El sustrato es un papel. Los ejemplos no limitantes de papel son papel de fibra de eucalipto o papel de fibra de algodón. Según otra realización, el sustrato es un laminado de papel, plástico y/o metal, en donde preferiblemente el plástico y/o el metal están en forma de láminas delgadas tal como se usa por ejemplo en Tetra Pak®.

- 30 El sustrato de papel puede tener un gramaje de 10 a 1000 g/m², de 20 a 800 g/m², de 30 a 700 g/m² o de 50 a 600 g/m². Según una realización, el sustrato es papel, que tiene un gramaje de 10 a 400 g/m², de 20 a 300 g/m², de 30 a 200 g/m², de 40 a 100 g/m², de 50 a 90 g/m², de 60 a 80 g/m², o de aproximadamente 70 g/m².

- 35 El sustrato puede ser permeable o impermeable para disolventes, agua o mezclas de los mismos. Según una realización, el sustrato es impermeable para agua, disolventes o mezclas de los mismos. Según una realización preferida, el sustrato es permeable para agua, disolventes o mezclas de los mismos. Los ejemplos para disolventes son 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.

- 40 Según una realización, el sustrato es un sustrato plano y comprende un primer lado y un reverso. El término "sustrato plano" en el sentido de la presente invención se refiere a un sustrato plano que tiene una característica bidimensional, es decir el sustrato tiene un primer lado y un reverso. Los ejemplos de sustratos planos son sustratos en forma de una hoja, una estera, una película, un panel o un azulejo.

El sustrato es un papel que puede comprender uno o más aditivos.

- 45 Según una realización, el sustrato comprende un blanqueador óptico como aditivo en una cantidad de al menos 0.001% en peso, preferiblemente al menos 0.1% en peso, más preferiblemente al menos 0.5% en peso, aún más preferiblemente al menos 1% en peso y lo más preferiblemente al menos 1.2% en peso, basado en el peso total del sustrato. Según otra realización, el blanqueador óptico está presente en una cantidad de 0.001 a 15% en peso, preferiblemente de 0.1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 8% en peso, aún más preferiblemente de 1 a 6% en peso y lo más preferiblemente de 1.2 a 4% en peso, basado en el peso total del sustrato. En este contexto, la expresión "blanqueador óptico" se refiere a un compuesto químico que absorbe luz en la región ultravioleta y violeta,
- 50 típicamente entre 340 y 370 nm, del espectro electromagnético y reemite luz en la región azul, típicamente entre 420 y 470 nm, produciendo en consecuencia un efecto de blanqueamiento de un sustrato, en el que está incorporado.

La clase más comúnmente usada de compuestos blanqueadores ópticos son derivados de estilbenos tales como ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico. Estos blanqueadores ópticos absorben luz ultravioleta dentro del intervalo de 350 a 360 nm y reemiten luz azul de 400 a 500 nm con una longitud de onda máxima a 430 nm. Los grupos ácido sulfónico contribuyen a la solubilidad en agua del blanqueador óptico, y por lo tanto, la afinidad del blanqueador óptico por celulosa se puede manipular cambiando el número de grupos ácido sulfónico. Un blanqueador óptico disulfónico o divalente está constituido por dos grupos ácido sulfónico y es particularmente adecuado para fibras hidrófobas tales como la aplicación en nilón, seda y lana a pH ácido. Un blanqueador óptico tetrasulfónico o tetravalente está constituido por cuatro grupos sulfónicos, tiene buena solubilidad en agua y es particularmente adecuado para la aplicación en fibras celulósicas y papel a pH neutro o alcalino. Un blanqueador óptico hexasulfónico o hexavalente está constituido por seis grupos sulfónicos y tiene excelente solubilidad para la aplicación de revestimiento superficial como papel fotográfico. Otras clases de blanqueadores ópticos incluyen derivados de pirazolina, cumarina, benzoxazol, naftalimida y pireno.

Según una realización, el blanqueador óptico se selecciona del grupo que consiste en derivados de estilbeno, derivados de pirazolina, derivados de cumarina, derivados de benzoxazol, derivados de naftalimida, derivados de pireno y mezclas de los mismos, preferiblemente el blanqueador óptico se selecciona del grupo que consiste en derivados de ácido diaminoestilbenodisulfónico, derivados de ácido diaminoestilbenotetrasulfónico, derivados de ácido diaminoestilbenohexasulfónico, ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico, 4,4'-bis(benzoxazolil)-cis-estilbeno, 2,5-bis(benzoxazol-2-il)tiofeno, 5-[(4-anilino-6-metoxi-1,3,5-triazin-2-il)amino]-2-[(E)-2-[4-[(4-anilino-6-metoxi-1,3,5-triazin-2-il)amino]-2-sulfonatofenil]etenil]-bencenosulfonato (Leucofor PC) y mezclas de los mismos.

Según una realización, el sustrato comprende un aditivo tal como moléculas bioactivas, por ejemplo, enzimas, indicadores cromáticos susceptibles al cambio en el pH o la temperatura, materiales fluorescentes, dispersantes, adyuvantes de molienda, tensioactivos, modificadores de reología, lubricantes, antiespumantes, colorantes, conservantes, agentes para el control del pH o mezclas de los mismos.

Según una realización, el sustrato comprende un material de carga mineral como aditivo tal como caolín, sílice, talco o mezclas de los mismos.

"Carbonato de calcio molido" (GCC) en el sentido de la presente invención es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como piedra caliza, mármol o creta, y procesado por medio de un tratamiento en húmedo y/o en seco tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento, por ejemplo, por un ciclón o clasificador. El "carbonato de calcio modificado" (MCC) en el sentido de la presente invención puede presentar un carbonato de calcio molido o precipitado natural con una modificación de la estructura interna o un producto de reacción en la superficie, es decir "carbonato de calcio hecho reaccionar en la superficie". Un "carbonato de calcio hecho reaccionar en la superficie" es un material que comprende carbonato de calcio y sales de calcio insolubles en agua, preferiblemente al menos parcialmente cristalinas, de aniones de ácidos en la superficie. Preferiblemente, la sal de calcio insoluble se extiende desde la superficie de al menos una parte del carbonato de calcio. Los iones de calcio que forman dicha sal de calcio al menos parcialmente cristalina de dicho anión se originan en gran medida del material de carbonato de calcio de partida. Los MCC se describen, por ejemplo, en los documentos US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2 264 109 A1, WO 00/39222 A1 o EP 2 264 108 A1. El "carbonato de calcio precipitado" (PCC) en el sentido de la presente invención es un material sintetizado, obtenido por precipitación después de la reacción de dióxido de carbono y cal en un entorno acuoso, semiseco o húmedo o por precipitación de una fuente de iones de calcio y carbonato en agua. El PCC puede estar en forma de cristal vaterítico, calcítico o aragonítico. Los PCC se describen, por ejemplo, en los documentos 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.

Según una realización, el sustrato es un sustrato basado en fibras que comprende un polímero como aditivo tal como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, gelatina, éteres de celulosa, polioxazolinás, polivinilacetamidas, poli(acetato de vinilo/alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, poli(ácido acrílico), poli(acrilamida), poli(óxido de alquileno), poliésteres y poliestirenos sulfonatados o fosfatados, caseína, zeína, albúmina, quitina, quitosán, dextrano, pectina, derivados de colágeno, colodión, agar-agar, arrurruz, goma guar, carragenina, almidón, tragacanto, xantano, ramsano, poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(acrilato de n-butilo), poli(metacrilato de n-butilo), poli(acrilato de 2-etilhexilo), copolímeros de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de n-butilo y similares y mezclas de los mismos, homopolímeros o copolímeros de ácidos acrílicos y/o metacrilatos, ácido itacónico y ésteres de ácidos, tales como p. ej. acrilato de etilo, acrilato de butilo, estireno, cloruro de vinilo sustituido o no sustituido, acetato de vinilo, etileno, butadieno, acrilamidas y acrilonitrilos, resinas de silicona, resinas alquídicas diluibles en agua, combinaciones de resinas acrílicas/alquídicas, aceites naturales tales como aceite de linaza y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de sustratos basados en fibras son papel, cartón, cartón para contenedores, productos textiles, celulosa o nitrocelulosa.

El sustrato también puede comprender una capa de revestimiento. Para los fines de la presente invención, la expresión "capa de revestimiento" se refiere a una capa, cubierta, película, piel, etc., formada, creada, preparada, etc., a partir de una formulación de revestimiento que permanece predominantemente sobre un lado del sustrato. La capa de revestimiento puede estar en contacto directo con la superficie del sustrato o, en caso de que el sustrato comprenda una o más capas de pre-revestimiento y/o capas barrera, puede estar en contacto directo con la capa de pre-revestimiento o la capa barrera superior, respectivamente.

Según una realización, el sustrato comprende una capa de revestimiento que comprende un blanqueador óptico como aditivo en una cantidad de al menos 0.001% en peso, preferiblemente al menos 0.1% en peso, más preferiblemente al menos 0.5% en peso, aún más preferiblemente al menos 1% en peso y lo más preferiblemente al menos 1.2% en peso, basado en el peso total del sustrato. Según otra realización, el blanqueador óptico está presente en una cantidad de 0.001 a 15% en peso, preferiblemente de 0.1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 8% en peso, incluso más preferiblemente de 1 a 6% en peso y lo más preferiblemente de 1.2 a 4% en peso, basado en el peso total del sustrato.

Según una realización, el sustrato comprende una capa de revestimiento que comprende un aditivo tal como moléculas bioactivas, por ejemplo, enzimas, indicadores cromáticos susceptibles al cambio en el pH o la temperatura, materiales fluorescentes, dispersantes, adyuvantes de molienda, tensioactivos, modificadores de reología, lubricantes, antiespumantes, colorantes, conservantes, agentes para el control del pH o mezclas de los mismos.

Según una realización, el sustrato comprende una capa de revestimiento que comprende un material de carga mineral como aditivo tal como caolín, sílice, talco o mezclas de los mismos.

Según una realización, el sustrato comprende una capa de revestimiento que comprende un polímero como aditivo tal como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, gelatina, éteres de celulosa, polioxazolinás, polivinilacetamidas, poli(acetato de vinilo/alcohol vinílico) parcialmente hidrolizado, poli(ácido acrílico), poli(acrilamida), poli(óxido de alquileño), poliésteres y poliestirenos sulfonados o fosfatados, caseína, zeína, albúmina, quitina, quitosán, dextrano, pectina, derivados de colágeno, colodión, agar-agar, arrurruz, goma guar, carragenina, almidón, tragacanto, xantano, ramsano, poli(estireno-co-butadieno), látex de poliuretano, látex de poliéster, poli(acrilato de n-butilo), poli(metacrilato de n-butilo), poli(acrilato de 2-etilhexilo), copolímeros de acrilato de n-butilo y acrilato de etilo, copolímeros de acetato de vinilo y acrilato de n-butilo, y similares y mezclas de los mismos, homopolímeros o copolímeros de ácidos acrílicos y/o metacrílicos, ácido itacónico, y ésteres de ácidos, tales como, p. ej. acrilato de etilo, acrilato de butilo, estireno, cloruro de vinilo sustituido o no sustituido, acetato de vinilo, etileno, butadieno, acrilamidas y acrilonitrilos, resinas de silicona, resinas alquídicas diluibles en agua, combinaciones de resinas acrílicas/alquídicas, aceites naturales tales como aceite de linaza, y mezclas de los mismos.

Según una realización, el sustrato no contiene un compuesto alcalino o alcalinotérreo salificable. Un compuesto "salificable" en el sentido de la presente invención se define como un compuesto que es capaz de reaccionar con un ácido para formar una sal. Los ejemplos de compuestos salificables son óxidos, hidróxidos, alcóxidos, carbonatos de metilo, hidroxicarbonatos, bicarbonatos o carbonatos alcalinos o alcalinotérreos.

Según una realización, el sustrato no contiene un óxido alcalino o alcalinotérreo, un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un alcóxido alcalino o alcalinotérreo, un carbonato de metilo alcalino o alcalinotérreo, un hidroxicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, o mezclas de los mismos.

El sustrato no contiene un material que contenga carbonato de calcio.

Etapas b) y c) del método

Según la etapa b) del método de la presente invención, se proporciona una composición de tratamiento A que comprende una sal delicuescente. La expresión "sal delicuescente" como se usa en el presente documento se refiere a una sal que tiene una alta afinidad por la humedad y puede captar moléculas de agua en estado gaseoso de la atmósfera para formar una mezcla de la sal sólida y agua en estado líquido, o una solución acuosa de la sal, hasta que la sustancia se disuelve (véase la definición de "delicuescencia", IUPAC, Compendium of Chemical Terminology Goldbook, versión 2.3.3, 2014).

Según una realización, la expresión "sal delicuescente" como se usa en el presente documento se refiere a una sal que absorbe al menos 16 g de H₂O/mol de sal, es decir 1 mol de H₂O/mol de sal de agua de la atmósfera, cuando se almacena durante 24 horas a 20°C en una atmósfera con un contenido de agua de 14 g/m³, para formar una mezcla de sal sólida y agua en estado líquido o una solución acuosa de la sal.

Según una realización, la sal delicuescente se selecciona del grupo que consiste en cloratos, sulfatos, haluros, nitratos, carboxilatos y mezclas e hidratos de los mismos. Según una realización preferida, la sal delicuescente de la composición A se selecciona del grupo que consiste en cloratos, sulfatos, cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, citratos, acetatos y mezclas e hidratos de los mismos. Según una realización mucho más preferida, la sal delicuescente se selecciona del grupo que consiste en yoduro de zinc, cloruro de manganeso, clorato de calcio, yoduro de cobalto, clorato de cobre, sulfato de manganeso, sulfato estannico, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro, cloruro de cobre, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, bromuro de magnesio, bromuro de calcio, bromuro de hierro, bromuro de cobre, bromuro de zinc, bromuro de aluminio, yoduro de magnesio, yoduro de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de hierro, nitrato de cobre, nitrato de plata, nitrato de zinc, nitrato de aluminio, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de hierro, acetato de cobre, acetato de zinc, acetato de aluminio y mezclas e hidratos de los mismos.

Según una realización, la composición de tratamiento A comprende solo una sal delicuescente. Según otra realización, la composición de tratamiento A comprende más de una sal delicuescente. Según aún otra realización, la composición de tratamiento A comprende dos o tres sales delicuescentes.

5 Según una realización, la composición de tratamiento A no contiene un óxido alcalino o alcalinotérreo, un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, un alcóxido alcalino o alcalinotérreo, un carbonato de metilo alcalino o alcalinotérreo, un hidroxicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un bicarbonato alcalino o alcalinotérreo, un carbonato alcalino o alcalinotérreo, o mezclas de los mismos.

10 La composición de tratamiento A se proporciona en forma líquida. Por ejemplo, la composición de tratamiento A se puede proporcionar en forma de una suspensión acuosa o una solución acuosa, y preferiblemente en forma de una solución acuosa. Según otra realización de la presente invención, la composición de tratamiento A se proporciona en forma líquida como una solución acuosa que comprende una sal delicuescente, agua, y un disolvente. Los disolventes adecuados son conocidos en la técnica y son, por ejemplo, alcoholes alifáticos, éteres y diéteres que tienen de 4 a 14 átomos de carbono, glicoles, glicoles alcoxilados, éteres glicólicos, alcoholes aromáticos alcoxilados, alcoholes aromáticos, mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos con agua. Según una realización, el disolvente es metanol, etanol, propanol o una mezcla de los mismos, y preferiblemente etanol.

15 Según una realización, la composición de tratamiento A comprende la sal delicuescente en una cantidad de 0.1 a 100% en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento A, 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.

20 Según una realización, la composición de tratamiento A se proporciona en forma líquida, preferiblemente en forma de una solución acuosa, que comprende la sal delicuescente en una cantidad de 0.1 a 90% en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento A, 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.

25 Según una realización, la composición de tratamiento A se proporciona en forma líquida como una solución acuosa, que comprende la sal delicuescente en el intervalo de 10 a 90% en peso, y preferiblemente en el intervalo de 30 a 60% en peso, agua en el intervalo de 15 a 85% en peso, y preferiblemente en el intervalo de 25 a 50% en peso, y un disolvente en el intervalo de 1 a 50% en peso, y preferiblemente en el intervalo de 5 a 25% en peso. Según una realización, el disolvente es metanol, etanol, propanol o una mezcla de los mismos, y preferiblemente etanol.

30 Según la etapa c) de la presente invención, se proporciona una composición de tratamiento B que comprende un ácido o una sal del mismo.

La composición de tratamiento B se proporciona en forma líquida. Por ejemplo, la composición de tratamiento B se proporciona en forma de una suspensión acuosa o una solución acuosa, y preferiblemente en forma de una solución acuosa.

35 Según una realización, el ácido o la sal del mismo se selecciona del grupo de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico, sales de los mismos, bicarbonatos, carbonatos y mezclas de los mismos.

El ácido o la sal del mismo se selecciona del grupo de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico, sales de los mismos, bicarbonatos alcalinos y carbonatos alcalinos, y mezclas de los mismos.

40 Según una realización preferida, el ácido o la sal del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico, sales de los mismos, bicarbonato de litio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y mezclas de los mismos, y lo más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico y mezclas de los mismos.

45 La composición de tratamiento puede comprender uno o más ácidos o sales de los mismos. Según una realización, la composición de tratamiento B comprende solo un ácido o sal del mismo. Según otra realización, la composición de tratamiento B comprende más de un ácido o sal del mismo. Según otra realización más, la composición de tratamiento B comprende dos o tres ácidos o sales de los mismos.

50 Según una realización, la composición de tratamiento B comprende el ácido o la sal del mismo en una cantidad de 0.1 a 100% en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento B, 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.

Según una realización, la composición de tratamiento B se proporciona en forma líquida, preferiblemente en forma de una solución acuosa, que comprende el ácido o la sal del mismo en una cantidad de 0.1 a 90% en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento B, 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.

- Según una realización, la composición de tratamiento B comprende un ácido. El ácido se puede depositar en forma concentrada o en forma diluida. Según una realización de la presente invención, la composición de tratamiento B comprende un ácido y agua. Según otra realización de la presente invención, la composición de tratamiento B comprende un ácido y un disolvente. Según otra realización de la presente invención, la composición de tratamiento B comprende un ácido, agua y un disolvente. Los disolventes adecuados son conocidos en la técnica y son, por ejemplo, alcoholes alifáticos, éteres y diéteres que tienen de 4 a 14 átomos de carbono, glicoles, glicoles alcoxilados, éteres glicólicos, alcoholes aromáticos alcoxilados, alcoholes aromáticos, mezclas de los mismos, o mezclas de los mismos con agua. Según una realización, el disolvente es metanol, etanol, propanol o una mezcla de los mismos, y preferiblemente etanol. Según una realización de ejemplo, la composición de tratamiento B comprende ácido fosfórico, agua y etanol, en una relación en peso de 1:1:1.
- Según una realización, la composición de tratamiento B comprende el ácido o la sal del mismo en el intervalo de 20 a 80% en peso, y preferiblemente en el intervalo de 30 a 50% en peso, agua en el intervalo de 15 a 75% en peso, y preferiblemente en el intervalo de 25 a 45% en peso, y el disolvente en el intervalo de 5 a 50% en peso, y preferiblemente en el intervalo de 15 a 35% en peso. Según una realización, el ácido o la sal del mismo es ácido fosfórico, ácido oxálico, y/o ácido tartárico, preferiblemente ácido fosfórico, y/o el disolvente es metanol, etanol, propanol o una mezcla de los mismos, y preferiblemente etanol.
- Según una realización, la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B comprenden además una tinta de impresión, una tinta pigmentada, un colorante, un colorante fluorescente, un colorante fosforescente, un colorante de absorción en el ultravioleta, un colorante de absorción en el infrarrojo cercano, un colorante termocromático, un colorante halocromático, sales de metales, sales de metales de transición, partículas magnéticas o una mezcla de los mismos. Dichos compuestos adicionales pueden equipar el patrón insoluble en agua con cualidades adicionales, tales como propiedades de absorción de luz específicas, propiedades de reflexión de radiación electromagnética, propiedades de fluorescencia, propiedades de fosforescencia, propiedades magnéticas, conductividad eléctrica, blancura, brillo y/o lustre.
- Según una realización, la composición de tratamiento B comprende además una sal de metal o una sal de metal de transición seleccionada del grupo de cloruro de aluminio, cloruro de hierro y carbonato de zinc. Preferiblemente, la sal de metal o la sal de metal de transición puede estar presente en una cantidad de 0.1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 7% en peso y lo más preferiblemente de 1 a 5% en peso, basado en el peso total de la composición de tratamiento B.
- Según una realización adicional, la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B comprenden además un dispersante, un tensioactivo, un modificador de reología, un lubricante, un antiespumante, un biocida, un conservante, un agente para el control del pH, un material de carga mineral tal como caolín, sílice, talco o un aglutinante polimérico.
- Según una realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma de una mezcla. Por ejemplo, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se pueden proporcionar en forma de una formulación acuosa mezclada previamente. El experto en la técnica aprecia que en caso de que las composiciones se proporcionen en forma de una formulación acuosa mezclada previamente, la cantidad de la sal delicuescente y la cantidad del ácido o la sal del mismo se seleccionan preferiblemente de manera que no tenga lugar una formación prematura de la sal insoluble en agua, es decir una formación de la sal insoluble en agua antes de que sea depositada sobre y/o dentro del sustrato. Esto se puede lograr seleccionando una concentración de iones o una actividad de iones del catión y el anión respectivos, que no exceda el producto de solubilidad de la sal insoluble en agua deseada cuando se multiplican entre sí.
- Un requisito de la presente invención es que la sal delicuescente de la composición de tratamiento A y el ácido o la sal del mismo de la composición de tratamiento B se seleccionen de manera que el catión de la sal delicuescente y el anión del ácido o la sal del mismo sean capaces de formar una sal insoluble en agua en medio acuoso.
- El experto en la técnica seleccionará una sal delicuescente apropiada y un ácido o sal del mismo apropiado, que sean capaces de formar una sal insoluble en agua en medio acuoso cuando se ponen en contacto, de acuerdo con su conocimiento técnico general. Adicionalmente, las sales insolubles en agua son conocidas en la técnica.
- Por ejemplo, el experto en la técnica sabe que la sal delicuescente cloruro de calcio y el ácido fosfórico formarán un fosfato de calcio insoluble en agua, la sal delicuescente nitrato de plata y el ácido clorhídrico formarán un cloruro de plata insoluble en agua, la sal delicuescente cloruro de calcio y el carbonato de sodio formarán un carbonato de calcio insoluble en agua, la sal delicuescente cloruro de magnesio y el bicarbonato de sodio formarán carbonato de magnesio insoluble en agua, o la sal delicuescente y el cloruro de calcio y el oxalato de sodio formarán oxalato de calcio insoluble en agua.
- Según una realización, la composición de tratamiento A comprende cloruro de calcio y la composición de tratamiento B comprende ácido fosfórico. Según otra realización, la composición de tratamiento A comprende nitrato de plata y la composición de tratamiento B comprende ácido clorhídrico. Según otra realización más, la composición de tratamiento

A comprende cloruro de calcio y la composición de tratamiento B comprende carbonato de sodio. Según otra realización más, la composición de tratamiento A comprende cloruro de magnesio y la composición de tratamiento B comprende bicarbonato de sodio. Según otra realización más, la composición de tratamiento A comprende cloruro de calcio y la composición de tratamiento B comprende oxalato de sodio.

- 5 El experto en la técnica también seleccionará la concentración del catión de la sal delicuescente y el anión del ácido o la sal del mismo de manera que se forme una sal insoluble en agua, es decir la concentración del catión de la sal delicuescente y la concentración del anión del ácido o la sal del mismo excede el producto de solubilidad de la sal insoluble en agua correspondiente cuando se multiplican.

Etapas d) del método

- 10 Según la etapa d) del método de la presente invención, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan sobre al menos una región de la superficie del sustrato para formar al menos un patrón insoluble en agua sobre y dentro de un sustrato, en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se ponen en contacto al menos parcialmente y se depositan de manera simultánea o consecutiva en cualquier orden.
- 15 El experto en la técnica entiende que al poner en contacto al menos parcialmente la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B, se forma una sal insoluble en agua a partir del catión de la sal delicuescente y el anión del ácido o sal del mismo, lo cual da como resultado un patrón insoluble en agua sobre y/o dentro del sustrato. En otras palabras, el patrón insoluble en agua comprende la sal insoluble en agua formada a partir del catión de la sal delicuescente y el anión del ácido o sal del mismo. Los ejemplos de sales insolubles en agua que se pueden formar en el método de la invención son fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de aluminio, fosfato de hierro, fosfato de cobre, carbonato de calcio, carbonato de hierro, carbonato de zinc, carbonato de cobre, cloruro de plata u oxalato de calcio.
- 20

El patrón insoluble en agua puede estar en la forma de cualquier patrón preseleccionado. Según una realización, el patrón insoluble en agua es un canal, una barrera, una matriz, 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 texto, un logotipo, una imagen, una forma, un marcado braille o un diseño.

- 25
- El patrón insoluble en agua según la presente invención se forma sobre el sustrato, es decir sobre la superficie del sustrato sin permear en el sustrato y el patrón insoluble en agua se forma dentro del sustrato, por ejemplo, después de la absorción de las composiciones de tratamiento depositadas dentro del volumen de un sustrato permeable que es el papel. Por lo tanto, el patrón insoluble en agua se forma sobre y dentro del sustrato.
- 30

Un requisito del método de la presente invención es que la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositen de manera que la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B estén en contacto al menos parcialmente.

- 35 Con el fin de poner en contacto la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B al menos parcialmente la región de la superficie del sustrato sobre la que se deposita la composición de tratamiento A se puede superponer al menos parcialmente con la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento B. Según una realización preferida, la región de la superficie del sustrato sobre la que se deposita la composición de tratamiento B está ubicada completamente dentro de la región de la superficie del sustrato sobre la que se deposita la composición de tratamiento A.

- 40 Según una realización de la presente invención, la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento A y la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento B se superponen en al menos 50%, preferiblemente al menos 75%, más preferiblemente al menos 90%, incluso más preferiblemente al menos 95% y lo más preferiblemente al menos 99%.

- 45 En caso de que la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B sean depositadas juntas en forma de una mezcla, la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento A y la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento B son las mismas, es decir se superponen en 100%.

- En caso de que la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B sean depositadas consecutivamente, la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento A y la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento B pueden diferir en la forma. Por ejemplo, la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento A puede ser un área llena tal como un cuadrado o rectángulo y la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento B puede ser un código de barras bidimensional o un texto. Según otra realización de ejemplo, la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento A tiene la misma forma que la región de la superficie sobre la que se deposita la composición de tratamiento B, pero es demasiado grande para permitir alguna desviación que pueda ocurrir durante la impresión por chorro de tinta del segundo patrón.
- 50
- 55

La composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B se pueden depositar sobre al menos una región de la superficie del sustrato. Según una realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan sobre una región de la superficie del sustrato. Según otra realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan sobre dos o más regiones de la superficie del sustrato.

- 5 La composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se pueden depositar sobre un lado del sustrato o sobre más de un lado del sustrato. En caso de que el sustrato tenga una estructura plana, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se pueden depositar sobre el primer lado del sustrato y/o el reverso del sustrato. En caso de que se use un sustrato poroso que tenga una estructura plana, que es permeable para la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B, también es posible formar el patrón insoluble en agua depositando las composiciones de tratamiento sobre lados opuestos del sustrato.

Según una realización, el sustrato es un sustrato plano que tiene un primer lado y un reverso, y la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan sobre el primer lado del sustrato, o la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan sobre el reverso del sustrato.

- 15 Según otra realización el sustrato es un sustrato plano que tiene un primer lado y un reverso, y la composición de tratamiento A se deposita sobre el primer lado del sustrato y la composición de tratamiento B se deposita sobre el reverso del sustrato, o la composición de tratamiento B se deposita sobre el primer lado del sustrato y la composición de tratamiento A se deposita sobre el reverso del sustrato. Según las necesidades del método de la presente invención, el experto en la técnica depositará las composiciones de tratamiento A y B de manera que las composiciones de tratamiento A y B estén en contacto al menos parcialmente.

- 20 Según una realización, la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B se depositan por dispensación con jeringa electrónica, revestimiento por pulverización, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión flexográfica, serigrafía, impresión por trazador gráfico, estampado por contacto, impresión por huecogrado, revestimiento en polvo, revestimiento por rotación, revestimiento por huecogrado inverso, revestimiento por ranura, revestimiento por cortina, revestimiento de lecho deslizante, prensa de película, prensa de película medida, revestimiento por cuchilla, revestimiento por brocha y/o un lápiz, preferiblemente por medio de impresión por chorro de tinta o revestimiento por pulverización.

Las composiciones de tratamiento A y B se pueden depositar de manera simultánea o consecutiva en cualquier orden.

Según una realización, la etapa d) de la presente invención comprende las etapas de:

- i) depositar la composición de tratamiento A, y
- 30 ii) depositar posteriormente la composición de tratamiento B, en donde la composición de tratamiento A se pone en contacto al menos parcialmente con la composición de tratamiento B.

Según otra realización, la etapa d) de la presente invención comprende las etapas de

- i) depositar la composición de tratamiento B, y
- 35 ii) depositar posteriormente la composición de tratamiento A, en donde la composición de tratamiento B se pone en contacto al menos parcialmente con la composición de tratamiento A.

En caso de que la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositen simultáneamente, es posible ya sea depositar las composiciones por separado o en forma de una mezcla.

- 40 Según una realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan simultáneamente en forma separada. Por ejemplo, es posible depositar la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B simultáneamente por dos medios de deposición diferentes. En este contexto, los "medios de deposición" se refieren a cualquier medio que sea adecuado para la dispensación con jeringa electrónica, revestimiento por pulverización, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión flexográfica, serigrafía, impresión por trazador gráfico, estampado por contacto, impresión por huecogrado, revestimiento en polvo, revestimiento por rotación, revestimiento por huecogrado inverso, revestimiento por ranura, revestimiento por cortina, revestimiento de lecho deslizante, prensa de película, prensa de película medida, revestimiento por cuchilla, revestimiento por brocha y/o un lápiz.

Según otra realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan simultáneamente en forma de una mezcla.

La composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B se depositan en forma líquida.

- 50 En caso de que ambas composiciones de tratamiento se depositen en forma seca, las moléculas de agua en estado gaseoso absorbidas por la sal delicuescente de la atmósfera circundante, en la que se lleva a cabo el método, pueden

ser suficientes para permitir la formación de la sal insoluble en agua, y por lo tanto, el patrón insoluble en agua. Otra posibilidad es que la humedad residual del sustrato, sobre el cual se lleva a cabo el método, puede ser absorbida por la sal deliquescente, y por consiguiente puede permitir la formación de la sal insoluble en agua, y por lo tanto, el patrón insoluble en agua. Sin embargo, en algunos casos puede ser necesario añadir agua de una fuente externa para permitir la formación de la sal insoluble en agua, y por lo tanto, el patrón insoluble en agua.

Según una realización, durante la etapa d) del método el agua se deposita desde una fuente externa. En otras palabras, durante la etapa d) la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se ponen en contacto al menos parcialmente en presencia de agua. Esto se puede lograr, por ejemplo, pulverizando agua sobre el sustrato con cualquier medio de pulverización común conocido en la técnica o sometiendo el sustrato durante o después de la etapa d) a vapor de agua.

Según otra realización, el sustrato se somete durante o después de la etapa d) a vapor de agua durante un período de tiempo de 1 s a 24 h, preferiblemente de 5 s a 1 h, más preferiblemente de 30 s a 30 min y lo más preferiblemente de 1 min a 10 min, en una atmósfera con una humedad absoluta de 1 g/m³ a 100 g/m³, preferiblemente de 3 g/m³ a 80 g/m³, más preferiblemente de 5 g/m³ a 60 g/m³ y lo más preferiblemente de 10 g/m³ a 30 g/m³. En este contexto, la "humedad absoluta" se define como el contenido de agua en el aire expresado en gramos por metro cúbico. Los higrómetros para medir la humedad absoluta del aire son conocidos por el experto en la técnica.

Según otra realización más, durante la etapa d) del método la composición de tratamiento A se somete a la humedad residual del sustrato. Este puede ser el caso, por ejemplo, si el sustrato es una pasta de fibra celulósica, una pasta de fibra preprensada u otros sustratos basados en fibras tal como un papel. También sería posible llevar a cabo el método de la presente invención en una máquina de papel después de la sección de alambre, por ejemplo, en la sección de prensado o durante la sección de secado.

La composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida.

Según una realización preferida, la etapa d) de la presente invención comprende las etapas de:

i) depositar la composición de tratamiento A, y

ii) depositar posteriormente la composición de tratamiento B, en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida, y la composición de tratamiento A se pone en contacto al menos parcialmente con la composición de tratamiento B.

Según una realización preferida, la etapa d) de la presente invención comprende las etapas de:

i) depositar la composición de tratamiento B, y

ii) depositar posteriormente la composición de tratamiento A, en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida, y la composición de tratamiento A se pone en contacto al menos parcialmente con la composición de tratamiento B.

Según una realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan simultáneamente en forma separada, en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida.

Según otra realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan simultáneamente en forma de una mezcla, en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida.

Por ejemplo, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan simultáneamente en forma de una solución acuosa mezclada previamente.

Según una realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida y se depositan consecutivamente en cualquier orden por impresión por chorro de tinta con una separación de gotas menor que o igual a 1000 µm. Según una realización la separación de 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. Según otra realización, la separación de gotas es menor que 800 µm, más preferiblemente menor que 600 µm, incluso más preferiblemente menor que 400 µm y lo más preferiblemente menor que 80 µm. Según otra realización más, la separación de gotas es menor que 500 nm, más preferiblemente menor que 300 nm, incluso más preferiblemente menor que 200 nm y lo más preferiblemente menor que 80 nm. La separación de gotas también puede ser cero, lo cual significa que las gotas se superponen perfectamente.

En caso de que la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionen en forma líquida y se depositen consecutivamente sobre el sustrato por medio de impresión por chorro de tinta, la separación de gotas de la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B puede ser la misma o puede ser diferente.

Según una realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida y se depositan consecutivamente en forma de gotas, en donde la separación de gotas de la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B es diferente. Según una realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida y se depositan consecutivamente en forma de gotas, en donde la separación de gotas de la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B es diferente.

El experto en la técnica apreciará que, controlando el volumen de las gotas, se puede controlar el diámetro de las gotas, y por lo tanto, el diámetro del área que es tratada con la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B. La distancia entre dos gotas consecutivas es determinada por la separación de gotas. Por lo tanto, variando el volumen de gotas y la separación de gotas se puede ajustar la resolución del primer patrón y el segundo patrón.

Según otra realización, la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B se depositan sobre la al menos una región de la superficie en una cantidad de 1 a 250 g/m², preferiblemente de 5 a 200 g/m², más preferiblemente de 15 a 150 g/m² y lo más preferiblemente de 35 a 65 g/m².

Según una realización, la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida y se depositan en forma de gotas que tienen un volumen menor que o igual a 10 µl. Según una realización, las gotas tienen un volumen de 5 nl a 10 µl, preferiblemente de 10 nl a 5 µl, más preferiblemente de 50 nl a 2 µl y lo más preferiblemente de 200 nl a 750 nl. Según otra realización, las gotas tienen un volumen menor que 10 µl, preferiblemente menor que 5 µl, más preferiblemente menor que 2 µl y lo más preferiblemente menor que 750 nl.

Según otra realización, la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida y se depositan en forma de gotas que tienen un volumen menor que o igual a 1000 pl. Según una realización, las gotas tienen un volumen de 10 fl a 500 pl, preferiblemente de 100 fl a 200 pl, más preferiblemente de 500 fl a 100 pl y lo más preferiblemente de 1 pl a 30 pl. Según otra realización, las gotas tienen un volumen menor que 1000 pl, preferiblemente menor que 600 pl, más preferiblemente menor que 200 pl, incluso más preferiblemente menor que 100 pl y lo más preferiblemente menor que 30 pl.

Etapas adicionales del procedimiento

El método según la invención puede comprender además etapas adicionales del procedimiento tales como secado, enjuague o lavado, y/o aplicación de una capa protectora y/o de impresión.

En caso de que la etapa d) del método de la invención comprenda las etapas i) y ii) definidas anteriormente, el sustrato se puede secar después de la etapa i) y/o la etapa ii). Según una realización, el sustrato se seca después de la etapa i). Según otra realización, el sustrato se seca después de la etapa i) y la etapa ii). Según una realización preferida, el sustrato se seca después de la etapa ii). El secado se puede llevar a cabo por cualquier método conocido en la técnica, y el experto adaptará las condiciones de secado tales como la temperatura de acuerdo con su equipo de procedimiento. Por ejemplo, el sustrato se puede secar por secado infrarrojo y/o secado por convección. La etapa de secado se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de 20°C ± 2°C o a otras temperaturas. Según una realización, el secado se lleva a cabo a la temperatura de la región de la superficie del sustrato de 25 a 150°C, preferiblemente de 50 a 140°C y más preferiblemente de 75 a 130°C.

Para separar las cantidades restantes de la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B después de que se forma el patrón insoluble en agua, al menos la región de la superficie se puede lavar o enjuagar con soluciones acuosas, preferiblemente agua. El lavado o el enjuague de la superficie del sustrato se puede llevar a cabo antes o después del secado de la superficie del sustrato, y preferiblemente antes del secado. Según una realización, la al menos una región de la superficie del sustrato se lava o se enjuaga después de la etapa d). Según una realización preferida, la al menos una región de la superficie se lava o se enjuaga con agua después de la etapa d).

El método según la invención puede comprender además una etapa e) de aplicar una capa protectora y/o una capa de impresión encima del patrón insoluble en agua.

La capa protectora se puede hacer de cualquier material, que sea adecuado para proteger el patrón insoluble en agua subyacente contra impactos ambientales no deseados o desgaste mecánico. Los ejemplos de materiales adecuados son resinas, barnices, siliconas, polímeros, hojas delgadas de metal o materiales basados en celulosa.

La capa protectora se puede aplicar encima del sustrato mediante cualquier método conocido en la técnica y que sea adecuado para el material de la capa protectora. Los métodos adecuados son, por ejemplo, revestimiento con cuchilla de aire, revestimiento electrostático, prensa encoladora regulada, revestimiento de película, revestimiento por pulverización, revestimiento por extrusión, revestimiento con varilla de alambre bobinado, revestimiento por ranura, revestimiento con tolva deslizante, huecogrado, revestimiento por cortina, revestimiento a alta velocidad, laminación, impresión, unión con adhesivo y similares.

Según una realización de la presente invención, la capa protectora se aplica encima del patrón insoluble en agua y la superficie de sustrato circundante.

Según una realización, la capa protectora es una capa protectora separable. Según otra realización de la invención, el método comprende además una etapa e) de aplicar una capa de impresión encima del patrón insoluble en agua.

- 5 La capa de impresión se puede aplicar mediante cualquier técnica de impresión adecuada conocida para el experto en la técnica. Por ejemplo, la capa de impresión se puede crear por impresión por chorro de tinta, impresión offset, huecograbado, flexografía o serigrafía. Según una realización, la capa de impresión es una capa de impresión por chorro de tinta, una capa de impresión offset, una capa de impresión por huecograbado o una capa de impresión por flexografía. El experto en la técnica apreciará que la cantidad de tinta aplicada por técnicas de impresión tales como offset o huecograbado, todavía está muy por debajo del espesor del patrón insoluble en agua formado. En otras palabras, la cantidad de tinta es demasiado baja para llenar los huecos y producir la desaparición del patrón. Por lo tanto, un patrón insoluble en agua, que se cubre parcial o completamente por una capa de impresión, todavía puede ser visible cuando se observa desde un segundo ángulo en relación con la superficie del sustrato.

- 15 Según una realización de la presente invención, la etapa d) del método se lleva a cabo dos o más veces usando la misma composición de tratamiento líquida o una diferente. Según una realización, el sustrato es un sustrato plano que tiene un primer lado y un reverso, y la etapa d) del método se lleva a cabo al menos una vez sobre el primer lado del sustrato y/o al menos una vez sobre el reverso del sustrato. De esta forma, se pueden crear diferentes patrones con diferentes propiedades.

El sustrato con patrón

- 20 Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un sustrato que comprende un patrón insoluble en agua obtenible por un método según la presente invención.

- 25 El sustrato comprende al menos un patrón insoluble en agua que comprende una sal insoluble en agua, en donde el patrón insoluble en agua se encuentra sobre y dentro del sustrato. Preferiblemente, la sal insoluble en agua es un haluro, sulfato, sulfito, fosfato, carbonato, oxalato, tartrato insoluble en agua o una mezcla de los mismos, más preferiblemente un fosfato, carbonato, oxalato o tartrato alcalinotérreo, y lo más preferiblemente fosfato de calcio o carbonato de calcio. El sustrato es un papel. Los ejemplos no limitantes de papel son papel de fibra de eucalipto o papel de fibra de algodón.

- 30 Los autores de la invención han descubierto sorprendentemente que usando el método de la invención, es posible formar un patrón insoluble en agua sobre una variedad de sustratos sin estar limitado a características de la superficie específicas del sustrato, tales como componentes o cargas específicos o una capa de revestimiento específica. Adicionalmente, el método según la invención permite formar un patrón insoluble en agua dentro de sustratos porosos, y por lo tanto no está limitado a la superficie de un sustrato tal como la tecnología de impresión y revestimiento convencional. Por lo tanto, se puede formar un patrón insoluble en agua que es menos fácil de reproducir por un posible falsificador.

- 35 Además, el patrón formado puede diferir de la superficie externa no tratada en la tactilidad, aspereza de la superficie, lustre, absorción de luz, reflexión de radiación electromagnética, fluorescencia, fosforescencia, propiedad magnética, conductividad eléctrica, blancura y/o brillo. Esas propiedades distinguibles se pueden utilizar para detectar el patrón de manera visual, táctil o en condiciones alternativas, por ejemplo, con luz UV o luz de infrarrojo cercano usando un detector apropiado, y pueden hacerlo legible por máquina.

- 40 Mediante el uso del método según la invención, también es posible proporcionar un sustrato con funcionalidades químicas y/o biológicas sin precedentes en forma de un patrón personalizado. Por otra parte, en caso de que se proporcione un sustrato que comprenda un blanqueador óptico, el método de la invención permite cambio en la intensidad de fluorescencia del blanqueador óptico en la región de la superficie del patrón insoluble en agua. Por lo tanto, el patrón insoluble en agua se puede detectar irradiando el sustrato con luz UV, es decir la radiación electromagnética que tiene una longitud de onda de menos de 400 a 100 nm, mientras que es invisible para el ojo humano descubierto o sin ayuda en la luz del ambiente o visible, es decir cuando es irradiado con radiación electromagnética que tiene una longitud de onda de 400 a 700 nm. Por lo tanto, el método de la presente invención proporciona la posibilidad de proporcionar un sustrato con una marca de cubierta, que es invisible en condiciones ambientales, pero puede ser reconocida de manera fácil e inmediata con luz UV. El patrón UV-visible creado por el método de la presente invención también tiene la ventaja de que no es posible reproducirlo mediante el copiado usando una fotocopidora. El método de la presente invención también se podría usar para validar o invalidar permanentemente billetes o documentos de una manera discreta.

- 55 El sustrato es un papel, tal como papel de fibra de eucalipto o papel de fibra de algodón, que comprende opcionalmente un blanqueador óptico como aditivo. Si está presente un blanqueador óptico, preferiblemente, el blanqueador óptico está presente en una cantidad de al menos 0.001% en peso, preferiblemente al menos 0.1% en peso, más preferiblemente al menos 0.5% en peso, incluso más preferiblemente al menos 1% en peso y lo más preferiblemente

al menos 1.2% en peso, basado en el peso total del sustrato. Según otra realización, el blanqueador óptico está presente en una cantidad de 0.001 a 15% en peso, preferiblemente de 0.1 a 10% en peso, más preferiblemente de 0.5 a 8% en peso, incluso más preferiblemente de 1 a 6% en peso y lo más preferiblemente de 1.2 a 4% en peso, basado en el peso total del sustrato.

5 Los autores de la invención también descubrieron que, si el color del sustrato y el color del patrón insoluble en agua son los mismos o similares, se puede formar un patrón oculto. Sin estar limitados por teoría alguna, los autores de la invención creen que debido a las propiedades de dispersión de luz diferentes del patrón insoluble en agua y la superficie circundante del sustrato, el patrón insoluble en agua puede ser invisible cuando se observa en un primer ángulo en relación con la superficie del sustrato, y visible cuando se observa desde un segundo ángulo en relación con la superficie del sustrato. Según una realización, el patrón insoluble en agua es invisible cuando se observa en un ángulo de 80° a 100°, preferiblemente de aproximadamente 90°, en relación con la superficie del sustrato, y visible cuando se observa en un ángulo de 10° a 50°, preferiblemente de 20 a 30°, en relación con la superficie del sustrato. Preferiblemente, el patrón insoluble en agua se observa con luz ambiental. La superficie del sustrato en relación con la cual se define el ángulo de observación es la superficie sobre la que se aplica el patrón insoluble en agua, es decir la al menos una superficie del sustrato. Según una realización, el patrón insoluble en agua es invisible para el ojo humano sin ayuda o descubierto cuando se observa en un primer ángulo en relación con la superficie del sustrato con luz ambiental, y es visible para el ojo humano sin ayuda o descubierto cuando se observa en un segundo ángulo en relación con la superficie del sustrato con luz ambiental.

20 Según una realización, el patrón insoluble en agua es invisible cuando se ilumina en un ángulo de 80° a 100°, preferiblemente de aproximadamente 90°, en relación con la superficie del sustrato, y es visible cuando se ilumina en un ángulo de 10° a 50°, preferiblemente de 20 a 30°, en relación con la superficie del sustrato. Según una realización, el patrón insoluble en agua es invisible para el ojo humano sin ayuda o descubierto cuando se ilumina en un primer ángulo en relación con la superficie del sustrato, y es visible para el ojo humano sin ayuda o descubierto cuando se ilumina en un segundo ángulo en relación con la superficie del sustrato.

25 Según una realización, el patrón insoluble en agua es un patrón oculto, que es invisible cuando se observa en un primer ángulo en relación con la superficie del sustrato, y visible cuando se observa desde un segundo ángulo en relación con la superficie del sustrato. Según una realización, el patrón insoluble en agua es invisible cuando se ilumina en un ángulo de 80° a 100°, preferiblemente de aproximadamente 90°, en relación con la superficie del sustrato, y visible cuando se ilumina en un ángulo de 10° a 50°, preferiblemente de 20 a 30°, en relación con la superficie del sustrato. Según una realización, el patrón insoluble en agua es invisible para el ojo humano sin ayuda o descubierto cuando se ilumina en un primer ángulo en relación con la superficie del sustrato, y visible para el ojo humano sin ayuda o descubierto cuando se ilumina en un segundo ángulo en relación con la superficie del sustrato.

35 Una ventaja adicional de la presente invención es que el patrón insoluble en agua puede tener una estructura grabada en relieve debido a la formación de la sal insoluble en agua sobre la superficie del sustrato. Esto puede proporcionar la posibilidad de detectar de forma háptica el patrón insoluble en agua sobre un sustrato, lo cual podría ser particularmente ventajoso para las personas invidentes y usuarios con ceguera parcial. Por lo tanto, el método de la presente invención también se puede usar para crear un patrón táctil sobre un sustrato. Por ejemplo, el método de la presente invención se puede usar para crear gráficos táctiles tales como ilustraciones táctiles, diagramas táctiles, mapas táctiles o gráficos táctiles, o se puede usar para crear marcados braille tal como un texto en braille.

40 Según una realización se proporciona un sustrato obtenible por un método según la presente invención, en donde el patrón insoluble en agua es un patrón táctil, y preferiblemente un marcado braille. Según otra realización, se proporciona un método para crear un patrón táctil, que comprende las etapas a) a d) de la presente invención.

45 Por otra parte, la presente invención proporciona la posibilidad de equipar al patrón insoluble en agua con funcionalidades adicionales añadiendo compuestos adicionales a la composición de tratamiento A y/o composición de tratamiento B.

Según una realización, el patrón insoluble en agua comprende además un colorante fluorescente, un colorante fosforescente, un colorante que absorbe en el ultravioleta, un colorante que absorbe en el infrarrojo cercano, un colorante termocromático, un colorante halocromático, sales de metales, sales de metales de transición, partículas magnéticas o una mezcla de los mismos.

50 Según una realización, el patrón insoluble en agua comprende además un dispersante, un tensioactivo, un modificador de reología, un lubricante, un antiespumante, un biocida, un conservante, un agente para el control del pH, un material de carga mineral tal como caolín, sílice, talco o un aglutinante polimérico.

Según otra realización más, el patrón insoluble en agua solo consiste en una sal insoluble en agua.

55 Según una realización, el patrón insoluble en agua comprende una característica de seguridad, una característica decorativa y/o una característica funcional, preferiblemente un canal, una barrera, una matriz, 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 texto, un logotipo, una imagen, una forma, un marcado braille o un diseño. En el presente contexto, la expresión "característica de seguridad" significa que la característica se usa con fines de autenticación. La expresión "característica decorativa" significa que la característica no se proporciona principalmente para la autenticación, sino más bien principalmente para un fin gráfico o decorativo. La expresión "característica funcional" significa que la característica se proporciona principalmente para servir a un fin químico o biológico cuando se pone en contacto con fluidos o materiales sólidos.

Según una realización, el sustrato que comprende el patrón insoluble en agua se reviste con una capa protectora y/o una capa de impresión encima del patrón insoluble en agua. Según otra realización, el sustrato que comprende el patrón insoluble en agua se reviste con una capa protectora y/o una capa de impresión encima del patrón insoluble en agua y la superficie circundante del sustrato.

Generalmente, el sustrato que comprende el patrón insoluble en agua de la presente invención puede emplearse en cualquier producto sujeto a falsificación, imitación o copia. Además, el sustrato que comprende el patrón insoluble en agua de la presente invención se puede emplear en productos que no son de seguridad o decorativos. El sustrato que comprende el patrón insoluble en agua de la presente invención también se puede emplear para dispositivos analíticos o de diagnóstico.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un producto que comprende un sustrato de la presente invención, en donde el producto es una herramienta para bioensayos, un dispositivo microfluídico, un dispositivo de laboratorio en un chip, una herramienta analítica y/o de diagnóstico basada en papel, una plataforma de separación, un medio de impresión, un material de envasado, un almacenamiento de datos, un documento de seguridad, un documento que no es de seguridad, un sustrato decorativo, un perfume, un fármaco, un producto de tabaco, un fármaco alcohólico, una botella, una prenda de vestir, un envase, un artículo deportivo, un juguete, un juego, un teléfono móvil, un CD, un DVD, un disco Blu-ray, una máquina, una herramienta, una pieza de un automóvil, una pegatina, una etiqueta, un rótulo, un cartel, un pasaporte, un permiso de conducir, una tarjeta bancaria, una tarjeta de crédito, un certificado de inversión, un billete, un timbre fiscal, un billete de banco, un certificado, una etiqueta de autenticación de marca, una tarjeta profesional, una tarjeta de felicitación, un documento en braille, un documento táctil o papel tapiz.

Según un aspecto adicional, el uso de un sustrato que comprende un patrón insoluble en agua de acuerdo con la presente invención se proporciona en aplicaciones táctiles, en aplicaciones de braille, en aplicaciones de impresión, en aplicaciones analíticas, en aplicaciones de diagnóstico, en bioensayos, en aplicaciones químicas, en aplicaciones eléctricas, en dispositivos de seguridad, en elementos de seguridad evidentes o encubiertos, en protección de marcas, en microinscripción, en microimágenes, en aplicaciones decorativas, artísticas o visuales o en aplicaciones de envasado.

El alcance y el interés de la presente invención se entenderán mejor basados en las siguientes figuras y ejemplos los cuales están dirigidos a ilustrar ciertas realizaciones de la presente invención y no son limitantes.

Descripción de las Figuras

La Fig. 1 muestra una imagen de SEM comparativa del sustrato 1 tratado únicamente con la composición de tratamiento A. La formación de un patrón insoluble en agua no se detecta sobre el sustrato.

La Fig. 2 muestra una imagen de SEM comparativa del sustrato 1 tratado únicamente con la composición de tratamiento B. La formación de un patrón insoluble en agua no se detecta sobre el sustrato.

La Fig. 3 muestra una imagen de SEM con un orden de magnitud alto del sustrato 1 tratado primero con la composición de tratamiento B seguida por la composición de tratamiento A. Los pigmentos de sales de fosfato de calcio del patrón insoluble en agua son visibles sobre y entre las fibras del sustrato.

La Fig. 4 muestra una imagen de SEM con un orden de magnitud bajo del sustrato 1 tratado primero con la composición de tratamiento B seguida por la composición de tratamiento A. El patrón insoluble en agua en la región de la superficie izquierda del sustrato aparece más brillante que la región de la superficie derecha no tratada del sustrato.

La Fig. 5 muestra una imagen de SEM de un corte transversal del sustrato 1 tratado primero con la composición de tratamiento B seguida por la composición de tratamiento A. El patrón insoluble en agua en la región de la superficie izquierda del sustrato aparece más brillante que la región de la superficie derecha no tratada.

La Fig. 6 muestra una imagen de SEM del sustrato 1 tratado primero con la composición de tratamiento A seguida por la composición de tratamiento B. Los pigmentos de sales de fosfato de calcio del patrón insoluble en agua son visibles sobre las fibras del sustrato.

La Fig. 7 muestra una imagen de SEM del sustrato 2 tratado primero con la composición de tratamiento A seguida por la composición de tratamiento B. Los pigmentos de sales de fosfato de calcio del patrón insoluble en agua son visibles sobre y dentro del sustrato.

La Fig. 8 muestra una imagen de cámara digital de un sustrato tratado 2 tomada de una vista superior con condiciones de luz ambiental. El sustrato se trató primero con la composición de tratamiento A seguida por la composición de tratamiento B. El patrón insoluble en agua formado sobre el sustrato en forma de un logotipo (mozaig) es casi invisible.

5 La Fig. 9 muestra una imagen de cámara digital de un sustrato tratado 2 tomada de una vista superior con iluminación con luz lateral en un ángulo de 20° en relación con la superficie del sustrato. El sustrato se trató primero con la composición de tratamiento A seguida por la composición de tratamiento B. El patrón insoluble en agua formado sobre el sustrato en forma de un logotipo (mozaig) es visible.

10 La Fig. 10 muestra una imagen de cámara digital de un sustrato tratado 2 tomada de una vista lateral con condiciones de luz ambiental. El sustrato se trató en diferentes regiones de la superficie en forma de los cuadrados 1 a 6. Las regiones de la superficie de los cuadrados 1 a 4 se trataron primero con la composición de tratamiento A seguida por diferentes composiciones de tratamiento B. La región de la superficie del cuadrado 5 se trató solo con la composición de tratamiento A. La región de la superficie del cuadrado 6 se trató solo con la composición de tratamiento B. El patrón insoluble en agua en los cuadrados 1 a 4 es visible.

15 La Fig. 11 muestra el mapeo de XRF para hierro de los cuadrados 1 y 2 del ejemplo 7 con fluorescencia en el cuadrado 1.

La Fig. 12 muestra el mapeo de XRF para zinc de los cuadrados 3 y 4 del ejemplo 7 con fluorescencia en el cuadrado 3.

20 La Fig. 13 muestra una imagen de SEM del sustrato 1 tratado primero con la composición de tratamiento D seguida por la composición de tratamiento C. Los pigmentos de sales de sulfato de calcio del patrón insoluble en agua son visibles sobre y entre las fibras del sustrato.

La Fig. 14 muestra una imagen de SEM con orden de magnitud alto del sustrato 1 tratado primero con la composición de tratamiento D seguida por la composición de tratamiento C. Los pigmentos de sales de sulfato de calcio del patrón insoluble en agua son visibles sobre y entre las fibras del sustrato.

25 La Fig. 15 muestra una imagen de SEM del sustrato 1 tratado primero con la composición de tratamiento C seguida por la composición de tratamiento D. Los pigmentos de sales de sulfato de calcio del patrón insoluble en agua son visibles sobre las fibras del sustrato.

30 La Fig. 16 muestra una imagen de SEM con orden de magnitud alto del sustrato 1 tratado primero con la composición de tratamiento C seguida por la composición de tratamiento D. Los pigmentos de sales de sulfato de calcio del patrón insoluble en agua son visibles en las fibras del sustrato.

Ejemplos

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

1. Métodos

Fotografías digitales e iluminación

35 Las imágenes de las muestras preparadas se grabaron con una cámara digital EOS 600D equipada con una lente de Canon Macro, EF-S 60 mm, 1:2.8 USM (Canon Japón).

Para la iluminación se usó una unidad de iluminación RB 5055 HF (Kaiser Fototechnik GmbH & Co. KG, Alemania). Las muestras preparadas se colocaron en el centro de la mesa intermedia de la unidad de iluminación y se iluminaron con una de las dos lámparas, en donde la distancia entre los sustratos y el centro de la lámpara era aproximadamente 50 cm.

40 Micrografías de microscopio electrónico de barrido (SEM)

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

Análisis de difracción de rayos X (XRD)

45 Las muestras preparadas se analizaron con un difractómetro de polvo Bruker D8 Advance que obedecía a la ley de Bragg. Este difractómetro consistía de un tubo de rayos X de 2.2 kW, un portamuestras, un goniómetro θ - θ y un detector VANTEC-1. La radiación de Cu K α filtrada con níquel se empleó en todos los experimentos. Los perfiles se registraron gráficamente de manera automática usando una velocidad de barrido de 0.7° por minuto en 2 θ (XRD GV_7600). El patrón de difracción de polvo resultante se clasificó por el contenido de minerales usando los paquetes de software DIFFRAC^{suite} EVA y SEARCH, basados en patrones de referencia de la base de datos ICDD PDF 2 (XRD LTM_7603).

50

El análisis cuantitativo de los datos de difracción, es decir la determinación de cantidades de diferentes fases en una muestra de múltiples fases, se ha realizado usando el paquete de software DIFFRAC^{suite} TOPAS (XRD LTM_7604). Esto implicaba la modelización del patrón de difracción completo (planteamiento de Rietveld) de tal manera que el(los) patrón(es) calculado(s) duplicaron el patrón experimental.

- 5 Los cálculos semicuantitativos (SQ) para estimar las concentraciones aproximadas de minerales se llevaron a cabo con el paquete de software de DIFFRAC^{suite} EVA. El análisis semicuantitativo se realizó considerando los patrones en relación con alturas y valores de I/I_{cor} (I/I_{cor} : relación entre las intensidades de la línea más fuerte en el compuesto de interés y la línea más fuerte de corindón, ambas medidas de un barrido hecho de una mezcla 50-50 (concentración igual) en peso).

10 Análisis de rayos X por dispersión de energía (EDS)

Las muestras preparadas se examinaron mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Sigma VP (Carl Zeiss AG, Alemania). Las imágenes electrónicas retrodispersadas se registraron en un modo COMPO con una presión de cámara de aproximadamente 50 Pa con el fin de visualizar las diferencias en la composición química de la muestra. Cuanto más alto es el peso atómico de los elementos presentes, más brillante aparece la partícula en la imagen.

- 15 Las imágenes de rayos X por dispersión de energía se registraron con un detector de SDD Oxford X-Max (Silicon Drift Detector) 50 mm² (Oxford Instruments PLC, Reino Unido) y una presión de la cámara de 40-90 Pa (40-60 Pa para las superficies/aproximadamente 90 Pa para las secciones transversales). Los mapeos de puntos y los análisis de EDS se tomaron con el detector de rayos X por dispersión de energía (EDS). El detector de EDS determina los elementos químicos de una muestra y puede mostrar la posición de los elementos en la muestra.

Fluorescencia de Rayos X (XRF)

La medición de XRF se hizo con una máquina Hitachi EA6000VX, con los siguientes ajustes:

Voltaje: 50 kV; Corriente: 1000 μ A; Filtro: desactivado; Colimador: 0.2 x 2 mm²; Tamaño de barrido: 27.720, 13.440 mm; Tamaño de imagen: 462x224 píxeles; Tamaño de píxeles: 60 μ m/píxel; Tiempo por pixel: 10.00 ms.

25 2. Materiales

2.1. Sustratos

Sustrato 1

- 30 Se diluyeron 60 g de pasta (seca) (100% de eucalipto a 30°SR) en 10 dm³ de agua del grifo. La suspensión se agitó durante 30 minutos. Posteriormente, se añadió 0.06% (basado en el peso en seco) de un derivado de poliacrilamida (Percol® 1540, disponible comercialmente de BASF, Alemania) como un adyuvante de retención y se formaron hojas de 80 g/m² usando el formador de hojas manual Rapid-Köthen. Cada hoja se secó usando la secadora Rapid-Köthen.

Sustrato 2

- 35 Papel de seguridad encolado en la superficie no revestido, basado en pasta de celulosa que contiene una marca de agua, ligeramente amarillento, gramaje de 130 g/m², que contiene cantidades menores de carga de carbonato de calcio.

2.2. Composiciones de tratamiento

Composición de tratamiento A

48.5% en peso de cloruro de calcio, 9.9% en peso de etanol y 41.6% en peso de agua (los valores de % en peso se basan en el peso total de la composición de tratamiento A).

40 Composición de tratamiento B

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

Composición de tratamiento C

- 45 38% en peso de cloruro de calcio, 9.4% en peso de etanol y 52.6% en peso de agua (los valores de % en peso se basan en el peso total de la composición de tratamiento C).

Composición de tratamiento D

4.9% en peso de ácido sulfúrico y 95.1% en peso de agua (los valores de % en peso se basan en el peso total de la composición de tratamiento D).

3. Ejemplos

3.1. Ejemplos 1 a 4

- 5 Los ejemplos 1 a 4 se llevaron a cabo en el sustrato 1 con un dispensador de ángulo de contacto (Dataphysics OCA 50, Dataphysics Instruments GmbH, Alemania) con gotitas de 0.5 µl en una línea con superposición parcial. El centro de las gotitas aplicadas estaba a aproximadamente 1-2 mm a lo largo de una distancia de aproximadamente 1 cm. Las muestras preparadas se examinaron mediante imágenes de SEM.

Ejemplo 1 (comparativo)

- 10 El sustrato 1 se trató con la composición de tratamiento A. No se detectó formación de un patrón insoluble en agua mediante imágenes de SEM (véase la Fig. 1).

Ejemplo 2 (comparativo)

El sustrato 1 se trató con la composición de tratamiento B. No se detectó la formación de un patrón insoluble en agua mediante imágenes de SEM (véase la Fig. 2).

- 15 Ejemplo 3

- El sustrato 1 se trató primero con la composición de tratamiento B, seguida por la composición de tratamiento A aproximadamente 15 minutos después. Los pigmentos de sales de fosfato del calcio del patrón insoluble en agua se detectaron mediante imágenes de SEM sobre y entre las fibras del sustrato (véase la Fig. 3). La formación de sales tuvo lugar sobre una región de la superficie definida del sustrato (véase la Fig. 4) y dentro del sustrato (véase la Fig. 5). En las Figuras 4 y 5 las regiones blanquecinas corresponden al patrón insoluble en agua formado, mientras que las regiones oscuras corresponden a zonas de sustrato no tratadas.

Ejemplo 4

- 25 El sustrato 1 se trató primero con la composición de tratamiento A, seguida por la composición de tratamiento B aproximadamente 15 minutos después. Los pigmentos de sales de fosfato de calcio del patrón insoluble en agua se detectaron mediante imágenes de SEM sobre las fibras del sustrato (véase la Fig. 6).

3.2. Ejemplos 5 a 7 (ejemplos de referencia - no reivindicados)

Los Ejemplos 5 a 7 se llevaron a cabo sobre el sustrato 2 con una impresora de chorro de tinta (Dimatix DMP 2831, Fujifilm Dimatix Inc., EE. UU.) con un tamaño de gotitas de 10 pl con una separación de gotas de 25 µm.

Ejemplo 5

- 30 En el sustrato 2 se imprimió por chorro de tinta la forma de un patrón predefinido con la composición de tratamiento A, seguida por la composición de tratamiento B aproximadamente 15 minutos después. Los pigmentos de sales de fosfato de calcio del patrón insoluble en agua se detectaron mediante imágenes de SEM sobre y dentro del sustrato (véase la Fig. 7).

Ejemplo 6

- 35 En el sustrato 2 se imprimió por chorro de tinta la forma de un logotipo (mozaik) con la composición de tratamiento A seguida por la composición de tratamiento B aproximadamente 15 minutos después. El patrón insoluble en agua, es decir el logotipo, era invisible a simple vista desde una vista superior sobre el sustrato en condiciones de luz ambiental (véase la Fig. 8). Sin embargo, el logotipo se volvía visible a simple vista desde una vista superior cuando se iluminaba con luz lateral en un ángulo de 20° en relación con la superficie del sustrato (véase la Fig. 9). La buena visibilidad del patrón insoluble en agua en este último caso es debido a la dispersión de luz diferente de los pigmentos de fosfato de calcio sobre y dentro del sustrato.

Ejemplo 7

- 45 En el sustrato 2 se imprimió por chorro de tinta la forma de 6 cuadrados separados (área superficial 1 x 1 cm²). En el caso de los cuadrados 1 a 4, se depositó primero la composición de tratamiento A seguida por la composición de tratamiento B correspondiente aproximadamente 15 minutos después. En el caso de los cuadrados 1 a 3 se incluyó un trazador (cloruro de hierro, cloruro de aluminio, carbonato de zinc). La composición de los cuadrados impresos se indica en la Tabla 1 a continuación.

Los cuadrados se trataron con la siguiente combinación de composiciones de tratamiento:

El cuadrado 1 se imprimió con la composición de tratamiento A, seguida por la impresión con la composición de tratamiento B que comprendía adicionalmente 1% en peso de cloruro de hierro, basado en el peso total de la composición de tratamiento B.

- 5 El cuadrado 2 se imprimió con la composición de tratamiento A, seguida por la impresión con la composición de tratamiento B que comprendía adicionalmente 1% en peso de cloruro de aluminio, basado en el peso total de la composición de tratamiento B.

El cuadrado 3 se imprimió con la composición de tratamiento A, seguida por la impresión con la composición de tratamiento B que comprendía adicionalmente 5% en peso de carbonato de zinc basado en el peso total de la composición B líquida.

- 10 El cuadrado 4 se imprimió con la composición de tratamiento A, seguida por la impresión con la composición de tratamiento B.

El cuadrado 5 se imprimió únicamente con la composición de tratamiento A.

El cuadrado 6 se imprimió únicamente con la composición de tratamiento B.

Tabla 1: Composición de los cuadrados impresos.

Cuadrado impreso	Composición de tratamiento B	Composición de tratamiento A	Trazador
1	Ácido fosfórico	Cloruro de calcio	Cloruro de hierro
2	Ácido fosfórico	Cloruro de calcio	Cloruro de aluminio
3	Ácido fosfórico	Cloruro de calcio	Carbonato de zinc
4	Ácido fosfórico	Cloruro de calcio	---
5 (comparativo)	---	Cloruro de calcio	---
6 (comparativo)	Ácido fosfórico	---	---

- 15 En condiciones de luz ambiental, los cuadrados impresos 1 a 4 eran visibles a simple vista desde una vista lateral debido a la dispersión de luz diferente de los pigmentos de sales de fosfato de calcio del patrón insoluble en agua sobre y dentro del sustrato (véase la Fig. 10).

- 20 Los cuadrados impresos también se examinaron por XRF y los resultados del mapeo de elementos se compilan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2: Resultados de mediciones de XRF (+ indica la presencia de un elemento)

Elemento	Cuadrado 1	Cuadrado 2	Cuadrado 3	Cuadrado 4	Cuadrado 5 (comparativo)	Cuadrado 6 (comparativo)
Fósforo	+	+	+	+	-	+
Calcio	+	+	+	+	+	-
Cloro	+	+	+	+	+	-
Hierro	+	-	-	-	-	-
Zinc	-	-	+	-	-	-

Las mediciones de XRF confirmaron la presencia de fósforo, calcio y cloro sobre los cuadrados 1 a 4 preparados según la presente invención.

- 25 Además, los resultados de las mediciones de XRF confirmaron que el trazador de hierro y el trazador de zinc se pueden detectar en los cuadrados impresos. Un mapa de hierro de los cuadrados 1 y 2 se muestra en la Figura 11. Mientras que el trazador de hierro en el cuadrado 1 era detectable claramente (véase la Fig. 11, izquierda), el cuadrado 2 no muestra la presencia de hierro (véase la Fig. 12, derecha). Un mapa de zinc de los cuadrados 3 y 4 se muestra en la Fig. 12. Mientras que el trazador de zinc en el cuadrado 3 era detectable claramente (véase la Fig. 12, izquierda), el cuadrado 4 no muestra la presencia de zinc (véase la Fig. 12, derecha).

3.3. Ejemplos 8 y 9

- 35 Los Ejemplos 8 y 9 se llevaron a cabo sobre el sustrato 1 con un dispensador de ángulo de contacto (Dataphysics OCA 50, Dataphysics Instruments GmbH, Alemania) con gotitas de 0.5 µl en una línea con superposición parcial. El centro de las gotitas aplicadas estaba a aproximadamente 1-2 mm a lo largo de una distancia de aproximadamente 1 cm. Las muestras preparadas se examinaron mediante imágenes de SEM.

Ejemplo 8

El sustrato 1 se trató primero con la composición de tratamiento D, seguida por la composición de tratamiento C aproximadamente 15 minutos después. Los pigmentos de sales de sulfato de calcio (yeso) del patrón insoluble en agua se detectaron mediante imágenes de SEM sobre y entre las fibras del sustrato (véase las Figs. 13 y 14).

Ejemplo 9

- 5 El sustrato 1 se trató primero con la composición de tratamiento C, seguida por la composición de tratamiento D aproximadamente 15 minutos después. Los pigmentos de sales de sulfato de calcio (yeso) del patrón insoluble en agua se detectaron mediante imágenes de SEM sobre y entre las fibras del sustrato (véase las Figs. 15 y 16).

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un patrón insoluble en agua sobre y dentro de un sustrato, que comprende las siguientes etapas:
 - a) proporcionar un sustrato, en donde el sustrato es un papel, y en donde el sustrato no contiene un material que contenga carbonato de calcio,
 - b) proporcionar una composición de tratamiento A que comprende una sal delicuescente,
 - c) proporcionar una composición de tratamiento B que comprende un ácido o una sal del mismo, en donde el ácido o la sal del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico, sales de los mismos, bicarbonatos, carbonatos y mezclas de los mismos,en donde la sal delicuescente de la composición de tratamiento A y el ácido o la sal del mismo de la composición de tratamiento B se seleccionan de manera que el catión de la sal delicuescente y el anión del ácido o la sal del mismo son capaces de formar una sal insoluble en agua en medio acuoso, y en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se proporcionan en forma líquida, y
 - d) depositar la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B sobre al menos una región de la superficie del sustrato para formar al menos un patrón insoluble en agua sobre y dentro del sustrato, en donde la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se ponen en contacto al menos parcialmente y son depositadas simultánea o consecutivamente en cualquier orden.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el sustrato es un sustrato plano que tiene un primer lado y un reverso, y la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan sobre el primer lado del sustrato, o la composición de tratamiento A y la composición de tratamiento B se depositan sobre el reverso del sustrato.
3. El método según la reivindicación 1, en donde el sustrato es un sustrato plano que tiene un primer lado y un reverso, y la composición de tratamiento A se deposita sobre el primer lado del sustrato y la composición de tratamiento B se deposita sobre el reverso del sustrato, o la composición de tratamiento B se deposita sobre el primer lado del sustrato y la composición de tratamiento A se deposita sobre el reverso del sustrato.
4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa d) comprende las etapas de:
 - i) depositar la composición de tratamiento A, y
 - ii) depositar posteriormente la composición de tratamiento B, en donde la composición de tratamiento A se pone en contacto al menos parcialmente con la composición de tratamiento B.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa d) comprende las etapas de:
 - i) depositar la composición de tratamiento B, y
 - ii) depositar posteriormente la composición de tratamiento A, en donde la composición de tratamiento B se pone en contacto al menos parcialmente con la composición de tratamiento A.
6. El método según la reivindicación 4 o 5, en donde el sustrato se seca después de la etapa i) y/o la etapa ii).
7. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la sal delicuescente de la composición A se selecciona del grupo que consiste en cloratos, sulfatos, haluros, nitratos, carboxilatos y mezclas e hidratos de los mismos, se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en cloratos, sulfatos, cloruros, bromuros, yoduros, nitratos, citratos, acetatos y mezclas e hidratos de los mismos, y lo más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en yoduro de zinc, cloruro de manganeso, clorato de calcio, yoduro de cobalto, clorato de cobre, sulfato de manganeso, sulfato estánnico, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de hierro, cloruro de cobre, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, bromuro de magnesio, bromuro de calcio, bromuro de hierro, bromuro de cobre, bromuro de zinc, bromuro de aluminio, yoduro de magnesio, yoduro de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de calcio, nitrato de hierro, nitrato de cobre, nitrato de plata, nitrato de zinc, nitrato de aluminio, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de hierro, acetato de cobre, acetato de zinc, acetato de aluminio y mezclas e hidratos de los mismos.

8. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de tratamiento A comprende la sal delcuescente en una cantidad de 0.1 a 100% en peso, basado en el peso total de la composición 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.
- 5 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido o la sal del mismo se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido tartárico y mezclas de los mismos.
10. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de tratamiento B comprende el ácido o la sal del mismo en una cantidad de 0.1 a 100% en peso, basado en el peso total de la composición 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 11. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de tratamiento A y/o la composición de tratamiento B se depositan por dispensación con jeringa electrónica, revestimiento por pulverización, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión flexográfica, serigrafía, impresión por trazador gráfico, estampado de contacto, impresión por huecogrado, revestimiento en polvo, revestimiento por rotación, revestimiento por huecogrado inverso, revestimiento por ranura, revestimiento por cortina, revestimiento de lecho deslizante, prensa de película, prensa de película medida, revestimiento por cuchilla, revestimiento por brocha y/o un lápiz, preferiblemente por impresión por chorro de tinta o revestimiento por pulverización.
- 15 12. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el patrón insoluble en agua es un canal, una barrera, una matriz, 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 texto, un logotipo, una imagen, una forma, un marcado braille o un diseño.
- 20 13. Un sustrato que comprende un patrón insoluble en agua obtenible por un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 25 14. El sustrato según la reivindicación 13, en donde el patrón insoluble en agua es un patrón oculto, que es invisible cuando se observa en un primer ángulo en relación con la superficie del sustrato y es visible cuando se observa desde un segundo ángulo en relación con la superficie del sustrato.
15. El sustrato según la reivindicación 13 o 14, en donde el patrón insoluble en agua es un patrón táctil y preferiblemente un marcado braille.
- 30 16. Un producto que comprende un sustrato según las reivindicaciones 13 a 15, en donde el producto es una herramienta para bioensayos, un dispositivo microfluidico, un dispositivo de laboratorio en un chip, una herramienta analítica y/o de diagnóstico basada en papel, una plataforma de separación, un medio de impresión, un material de envasado, un almacenamiento de datos, un documento de seguridad, un documento que no es de seguridad, un sustrato decorativo, un fármaco, un producto de tabaco, una botella, una prenda de vestir, un envase, un artículo deportivo, un juguete, un juego, un teléfono móvil, un CD, un DVD, un disco Blu-ray, una máquina, una herramienta, una pieza de un automóvil, una pegatina, una etiqueta, un rótulo, un cartel, un pasaporte, un permiso de conducir, una tarjeta bancaria, una tarjeta de crédito, un certificado de inversión, un billete, un sello postal, un timbre fiscal, un billete de banco, un certificado, una etiqueta de autenticación de marca, una tarjeta profesional, una tarjeta de felicitación, un documento en braille, un documento táctil o un papel tapiz.
- 35 17. Uso de un sustrato que comprende un patrón insoluble en agua según las reivindicaciones 13 a 16 en aplicaciones táctiles, en aplicaciones de braille, en aplicaciones de impresión, en aplicaciones analíticas, en aplicaciones de diagnóstico, en bioensayos, en aplicaciones químicas, en aplicaciones eléctricas, en dispositivos de seguridad, en elementos de seguridad evidentes o encubiertos, en protección de marcas, en microinscripción, en microimágenes, en aplicaciones decorativas, artísticas o visuales, o en aplicaciones de envasado.
- 40

45

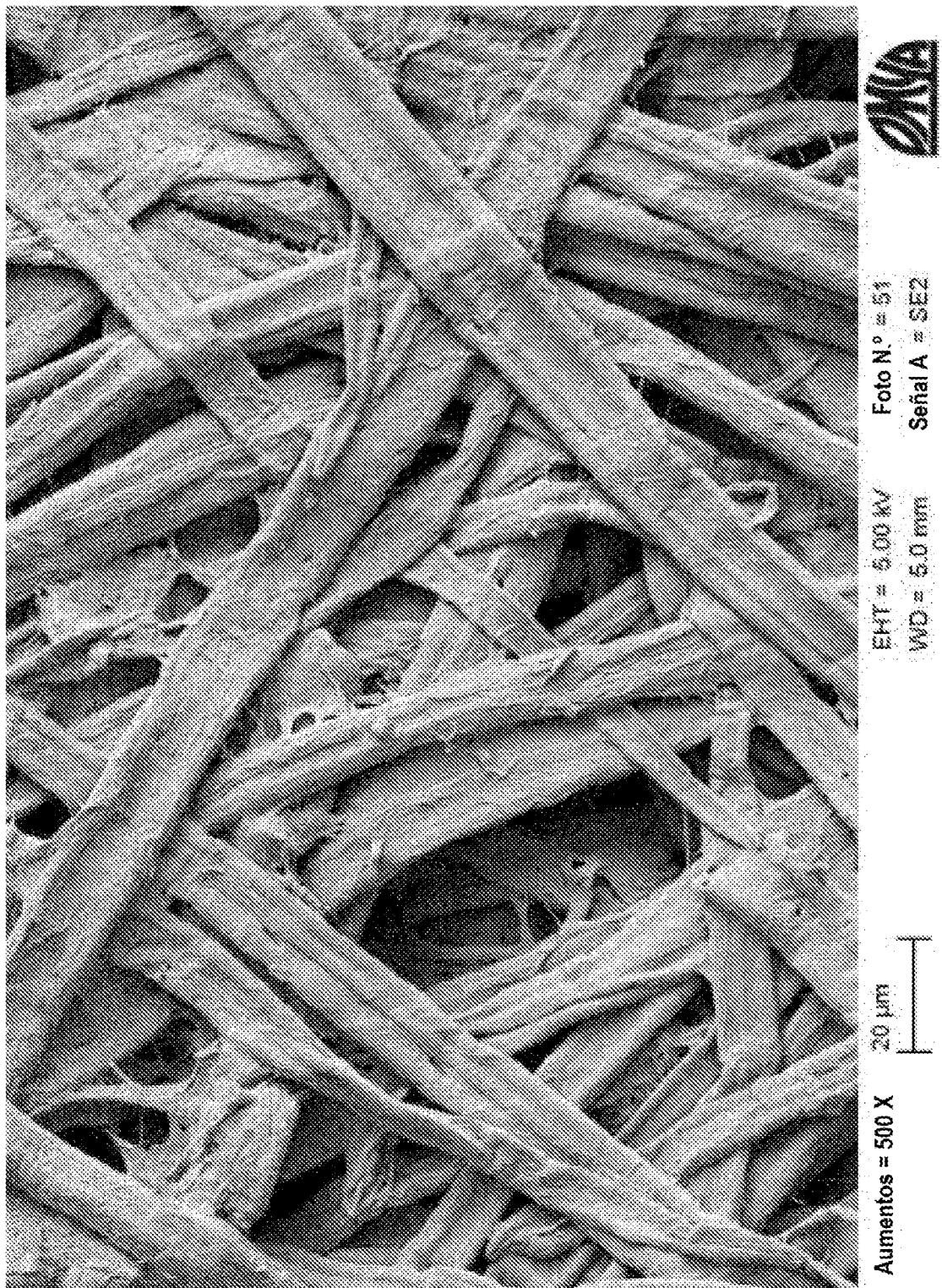


Fig. 1

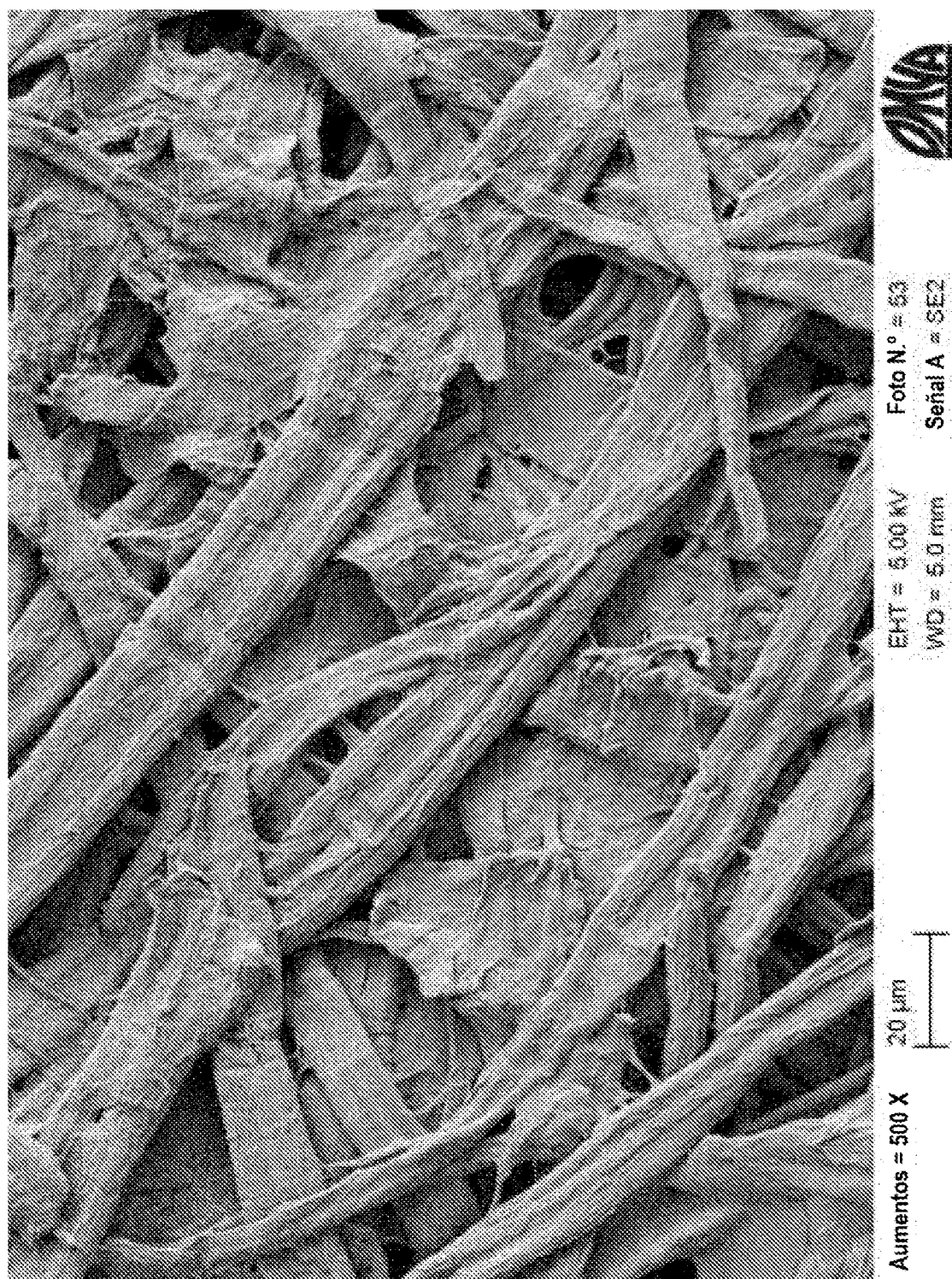


Fig. 2

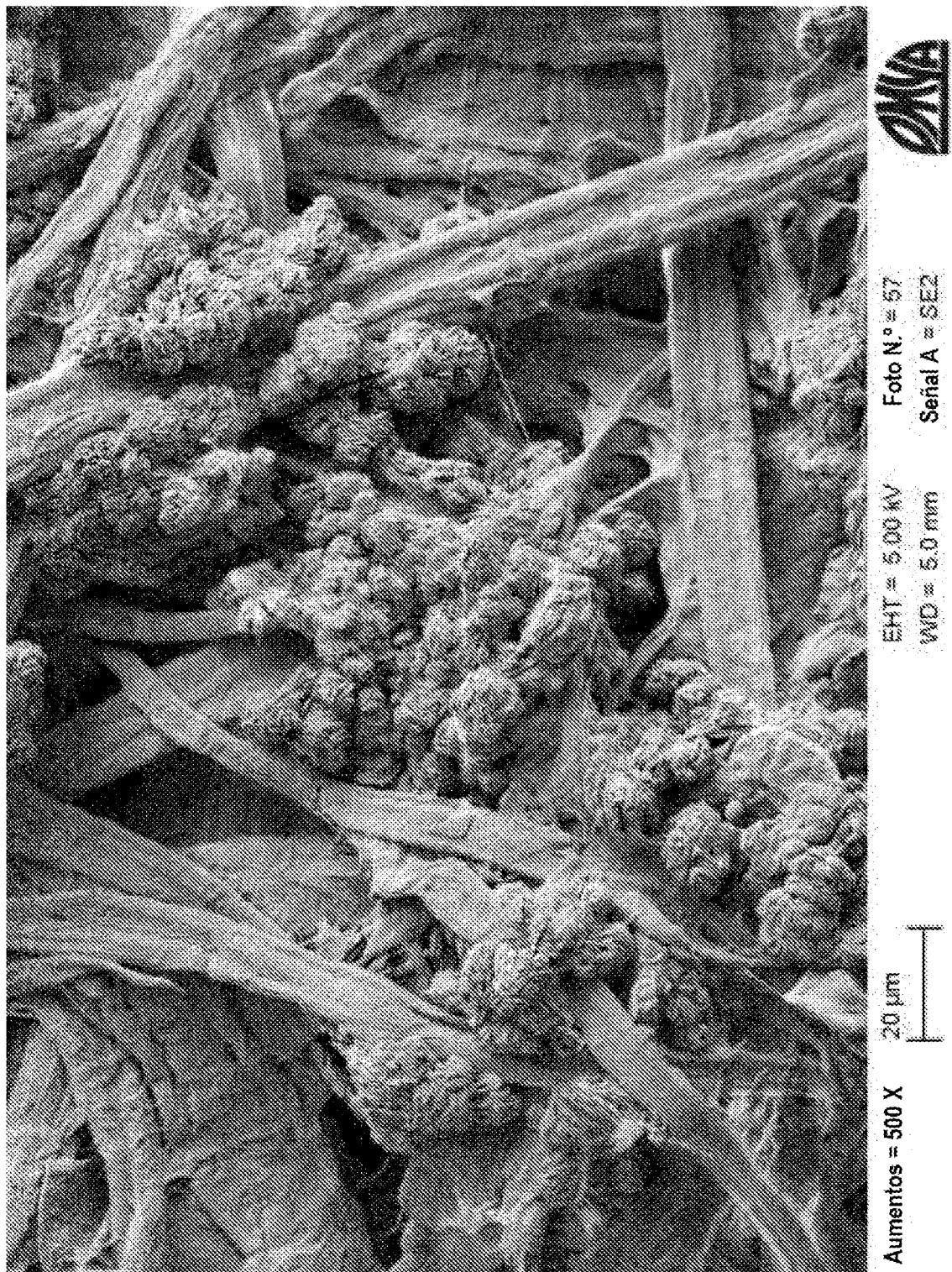


Fig. 3

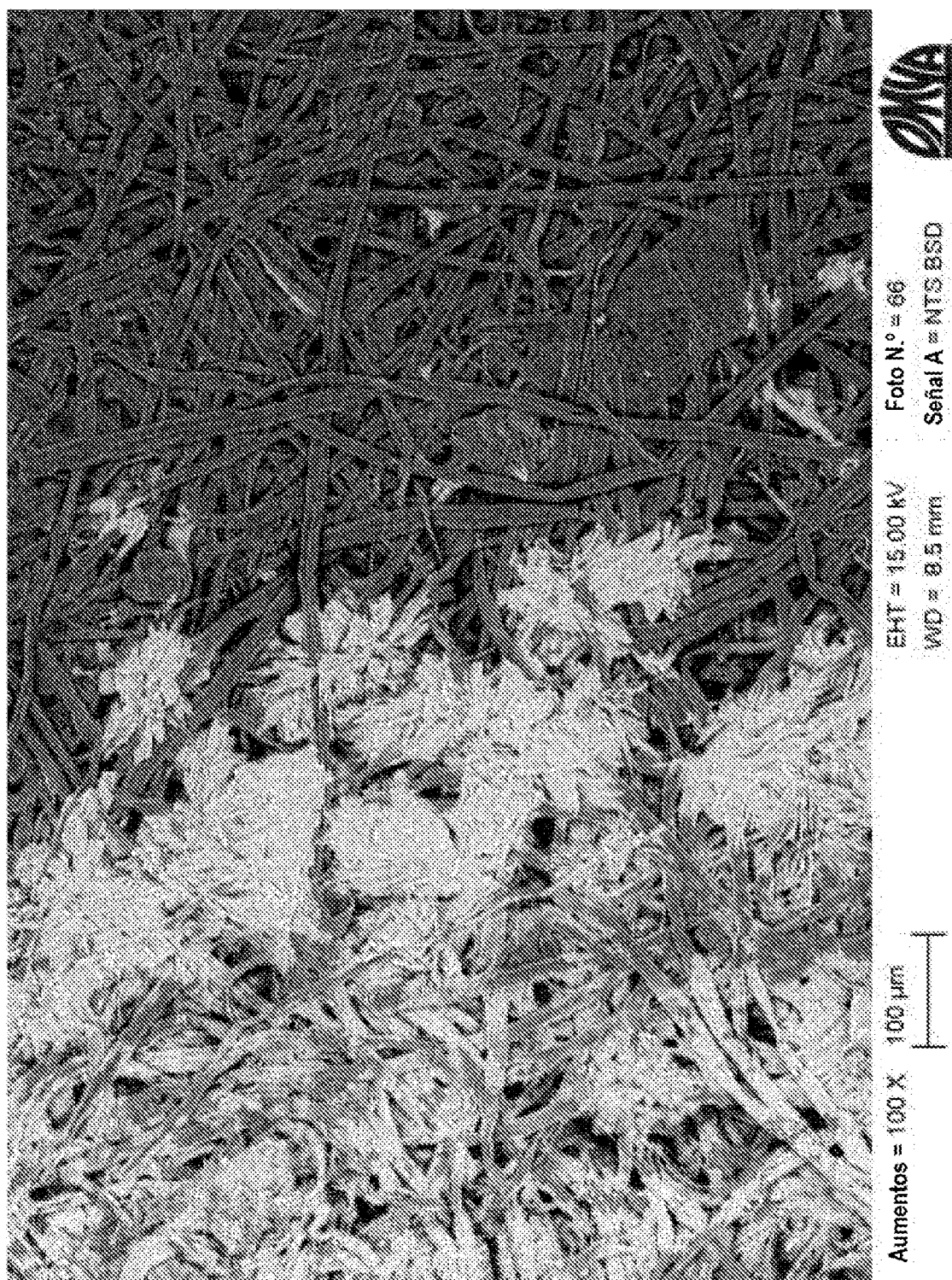


Fig. 4

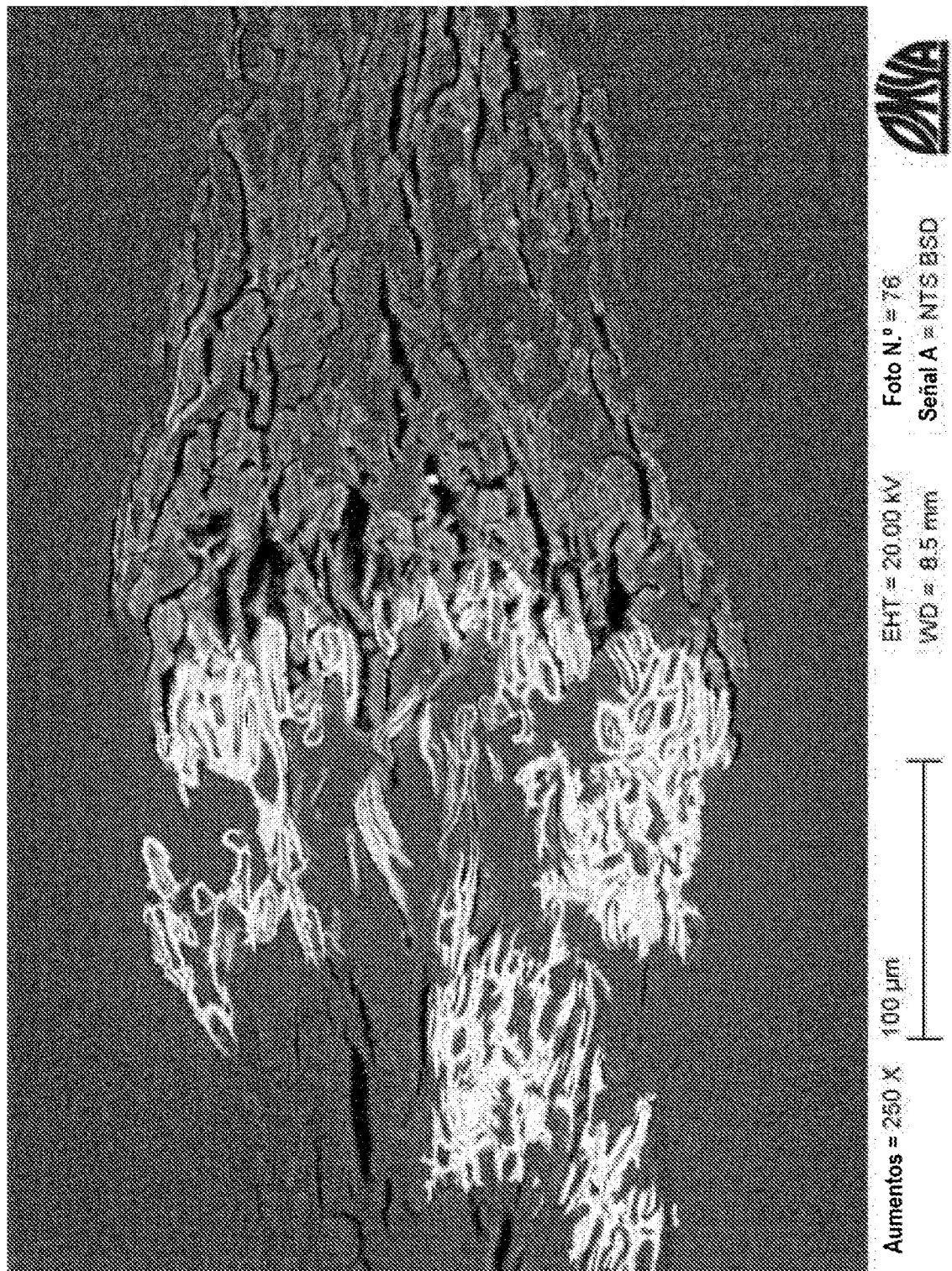


Fig. 5

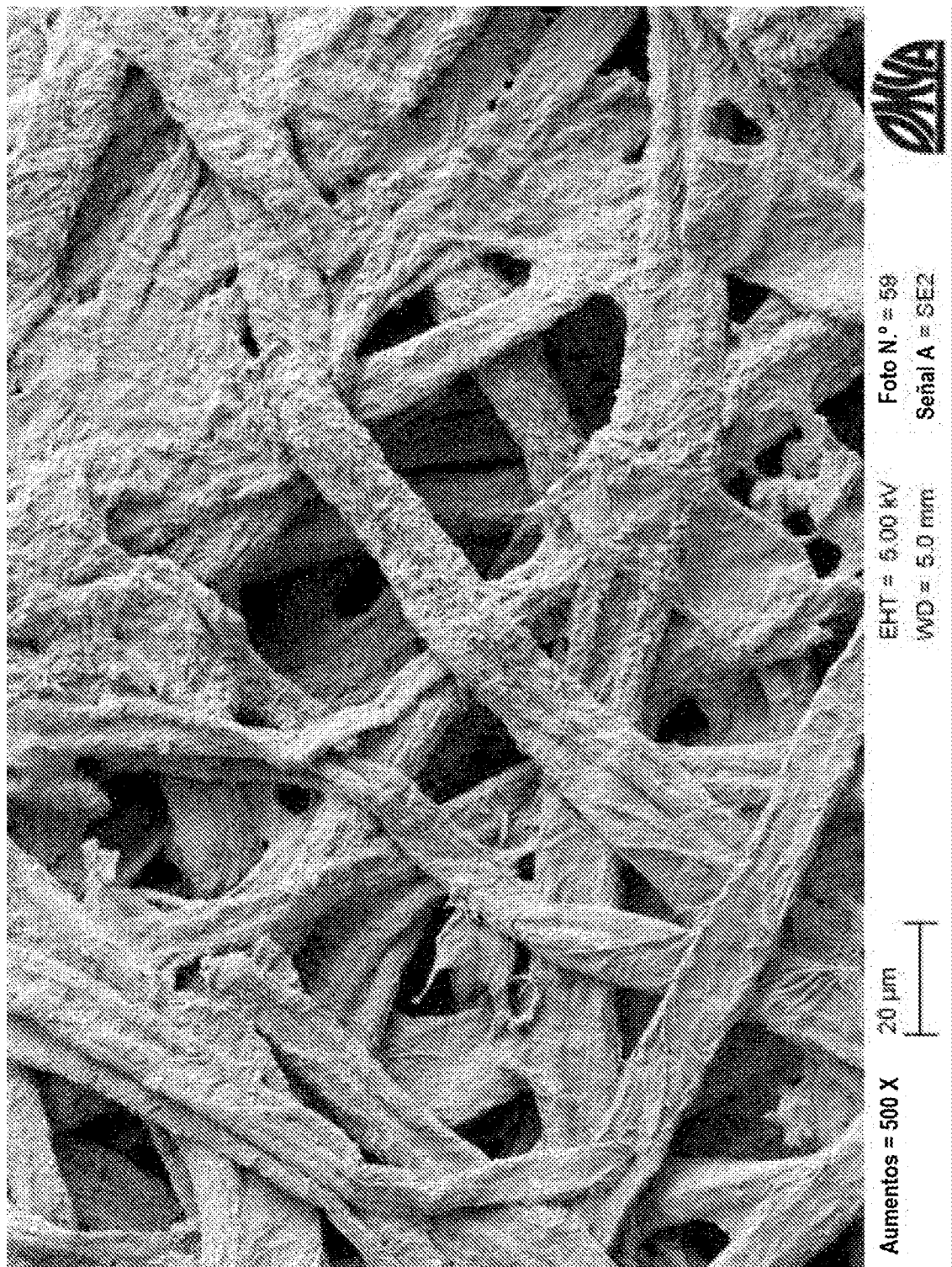


Fig. 6

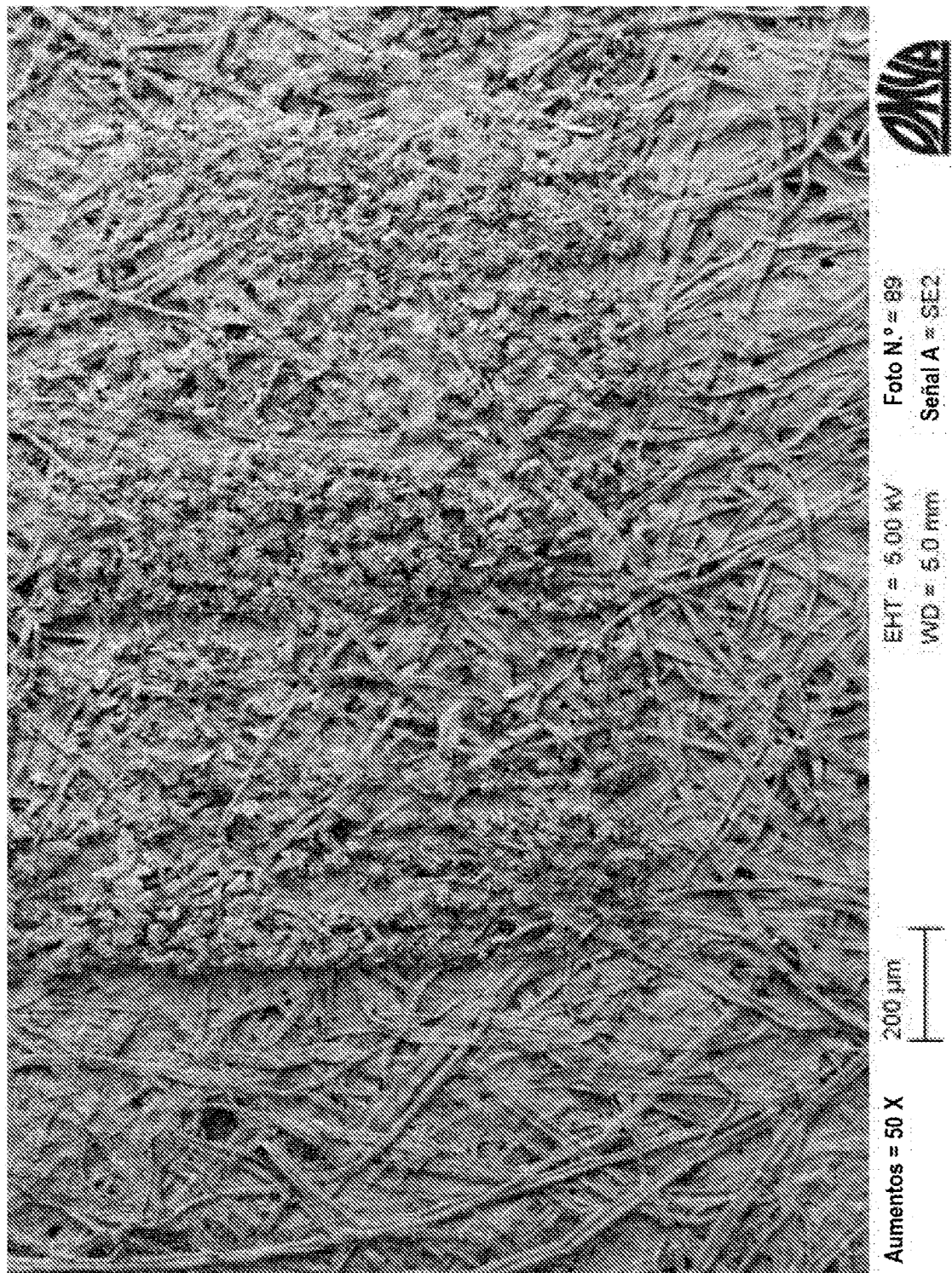


Fig. 7

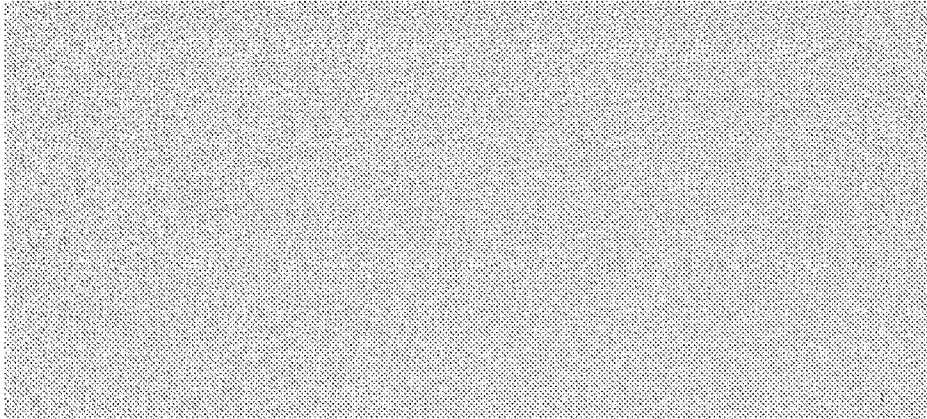


Fig. 8

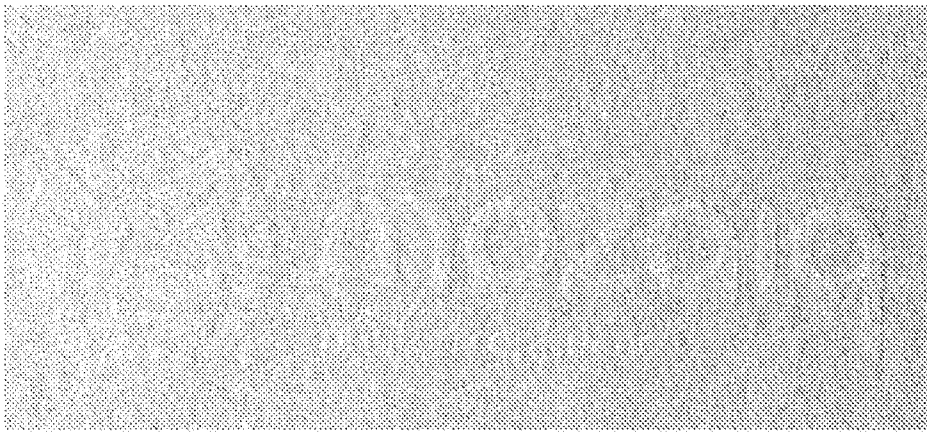


Fig. 9

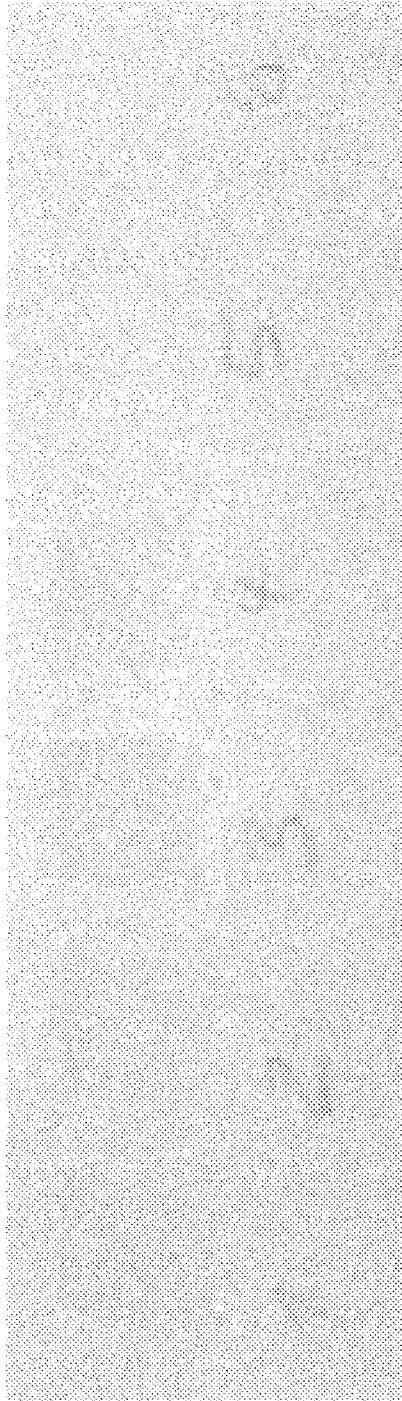


Fig. 10

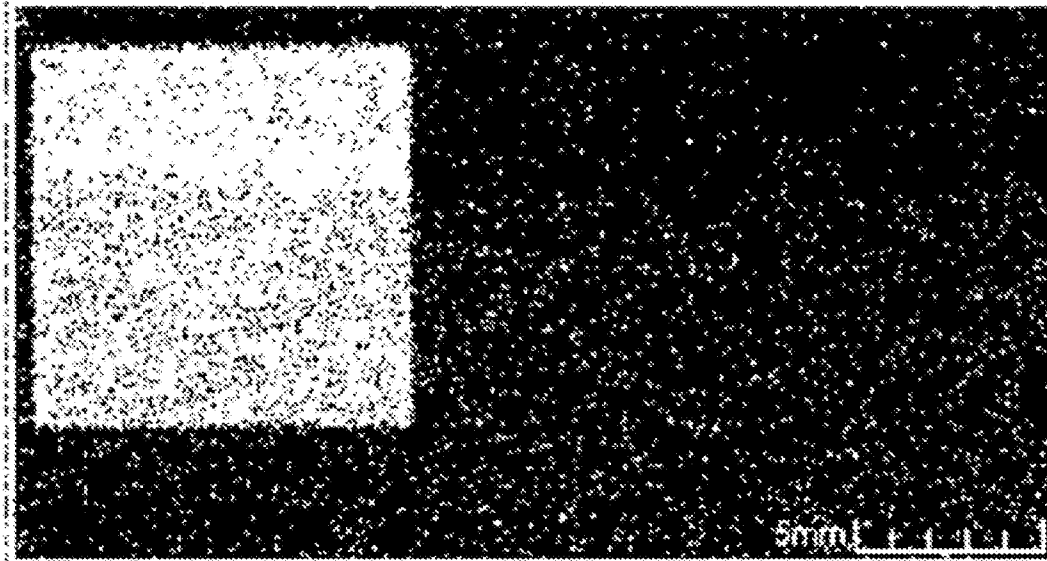


Fig. 11

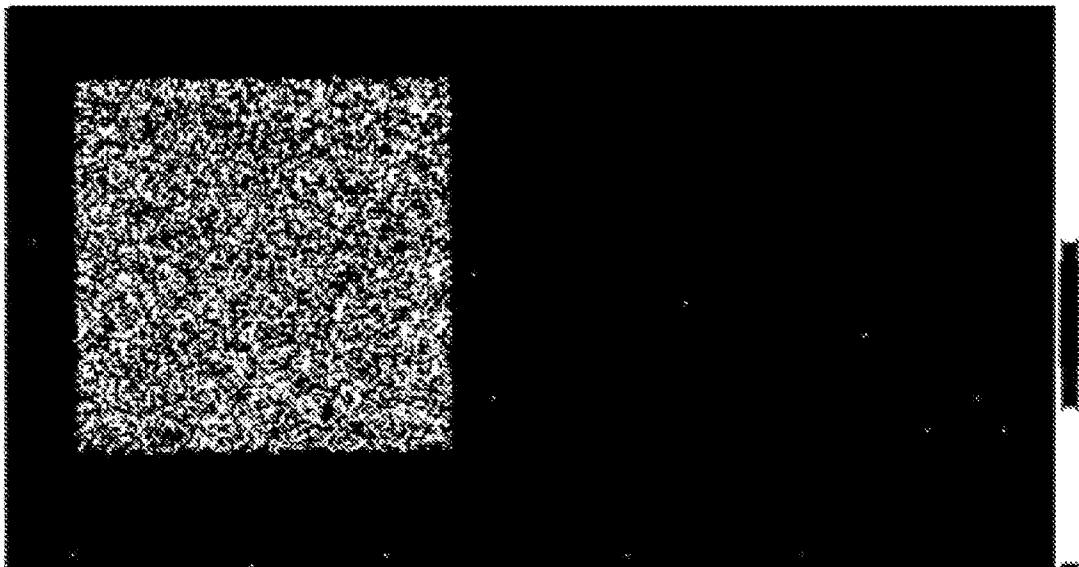


Fig. 12

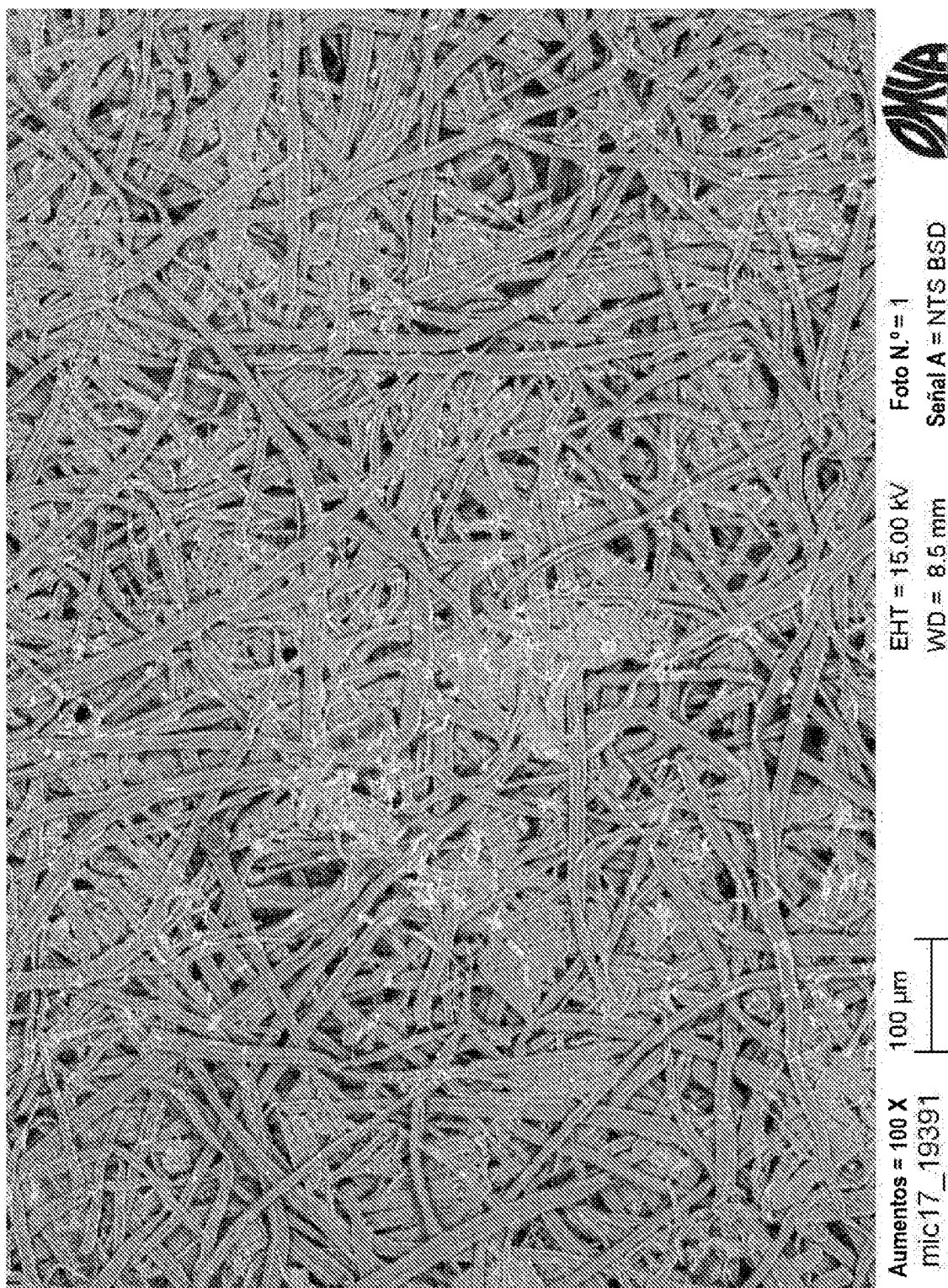


Fig. 13

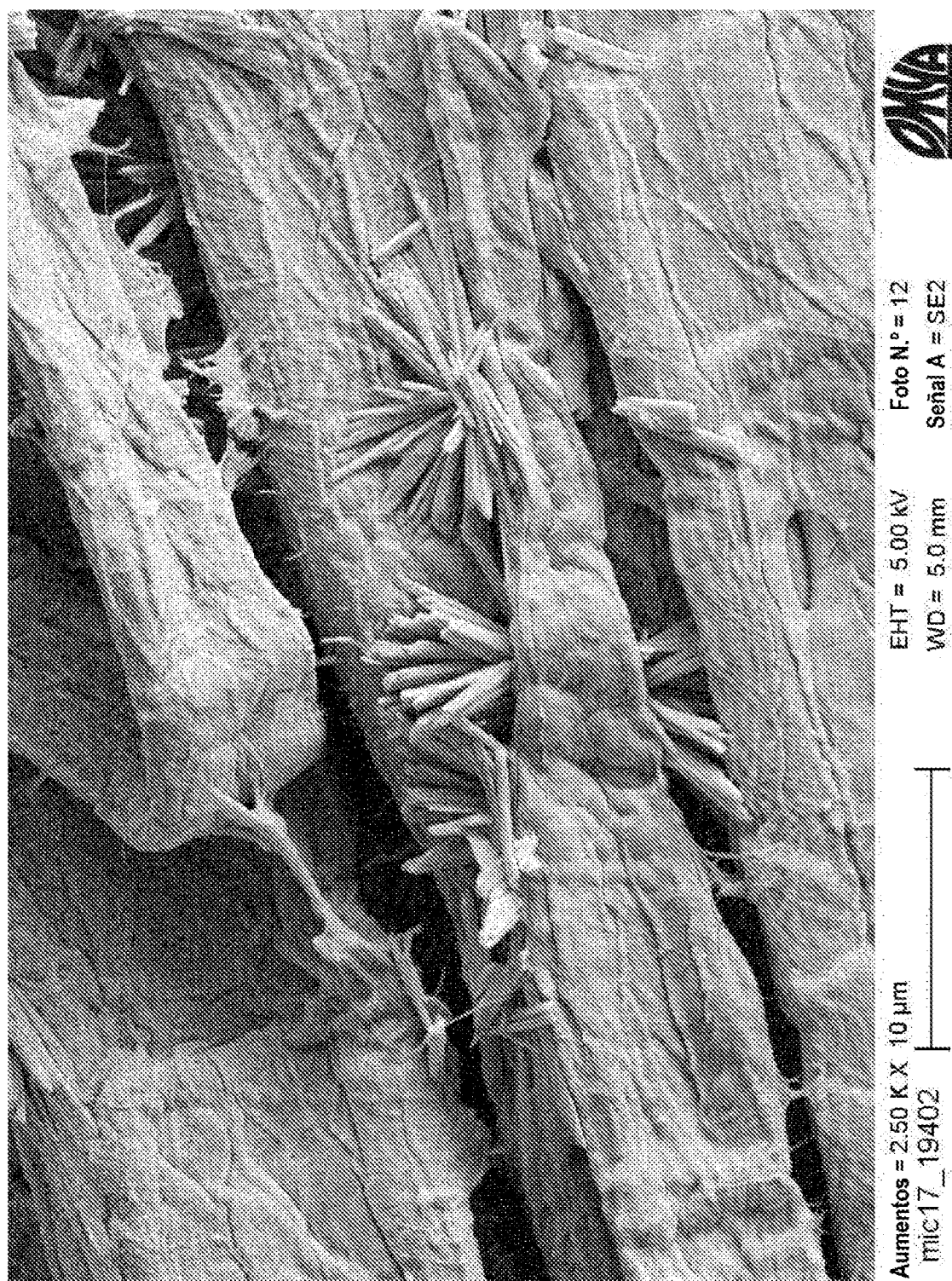


Fig. 14

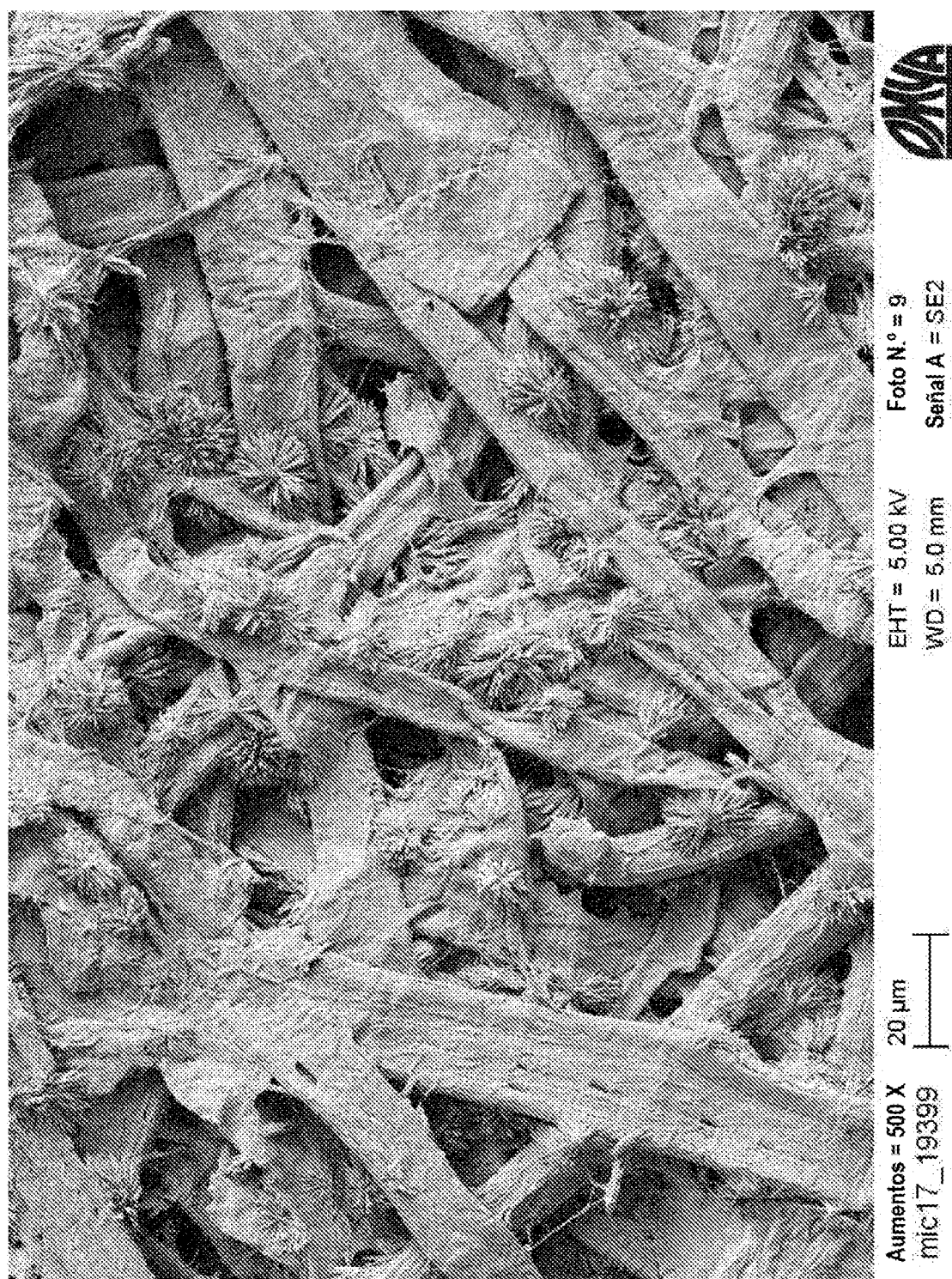


Fig. 15

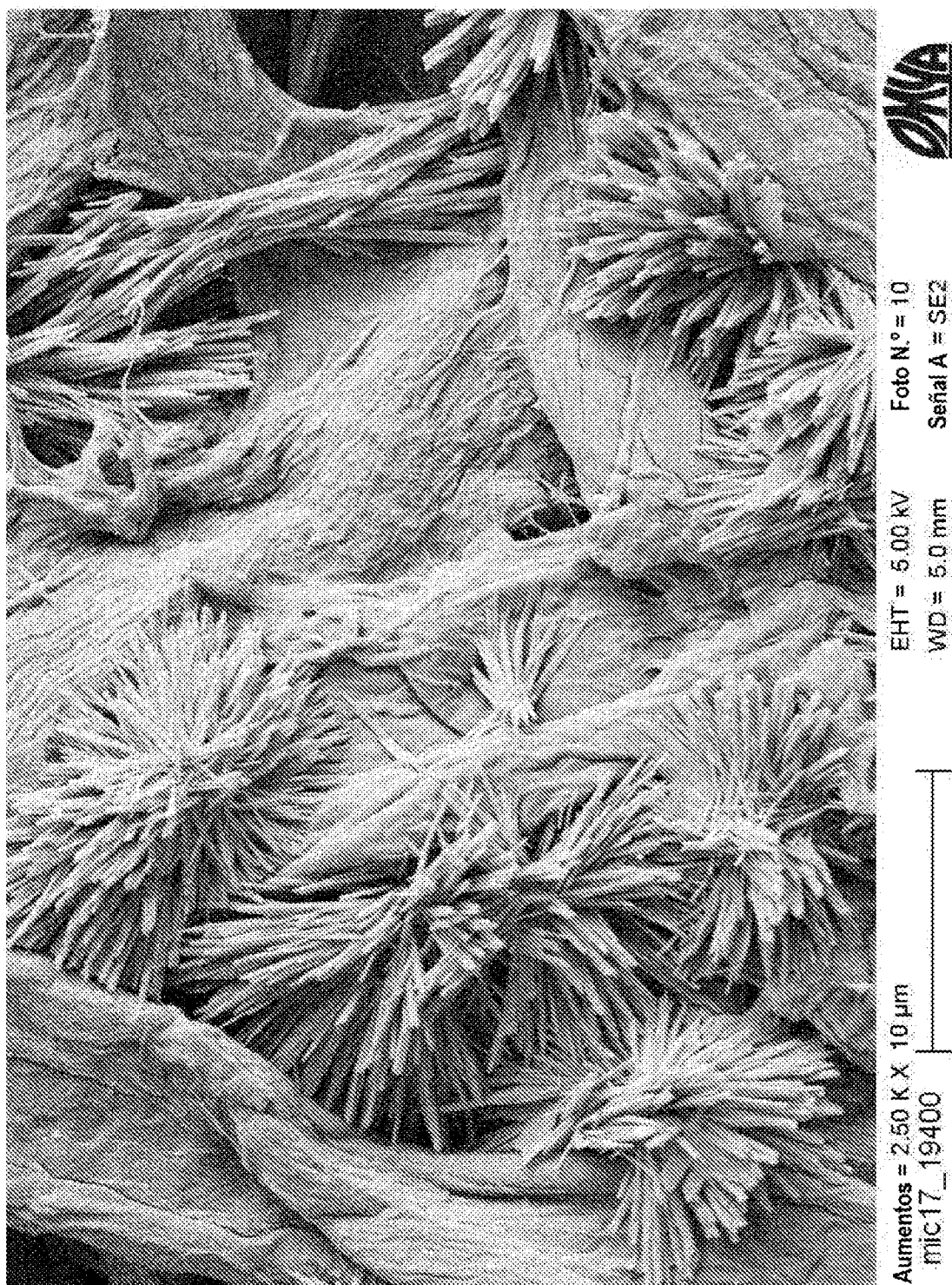


Fig. 16