

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035607**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.07.15

(51) Int. Cl. **B41M 3/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201792029

(22) Дата подачи заявки
2016.03.09

(54) **СПОСОБ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СКРЫТОГО РИСУНКА**

(31) **15159107.0; 62/135,802**

(32) **2015.03.13; 2015.03.20**

(33) **EP; US**

(43) **2017.12.29**

(86) **PCT/EP2016/055050**

(87) **WO 2016/146458 2016.09.22**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ОМИА ИНТЕРНЭШНЛ АГ (CH)

(72) Изобретатель:
**Больштрем Роджер, Шелькопф
Йоахим, Гейн Патрик А. К. (CH)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) EP-A2-2028016
WO-A1-2012073994
DE-A1-102011106094
WO-A2-2010072388
EP-A1-2626388
EP-A1-2184047
DE-A1-2849495

(57) Настоящее изобретение относится к способу для создания скрытого рисунка на подложке, в котором жидкий обрабатывающий состав, содержащий по меньшей мере одну кислоту, наносится с помощью струйной печати на подложку, которая содержит по меньшей мере одну внешнюю поверхность, содержащую превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла.

B1

035607

035607

B1

Настоящее изобретение относится к области струйной печати, и более конкретно к способу для создания скрытого рисунка на подложке, получаемого упомянутым способом, и к его использованию.

Продуктовое пиратство и нелегальное использование брендов являются широко распространенными и вызывающими международное беспокойство явлениями, которые могут приводить к коммерческим потерям затрагиваемых ими компаний и могут уменьшать ценность бренда и ухудшать репутацию компании. В соответствии с Отчетом таможи ЕС по реализации прав на интеллектуальную собственность, изданным Европейским союзом в 2014 г., наблюдалось значительное увеличение контрафакта в категориях пищевых продуктов, алкогольных напитков, драгоценностей и других принадлежностей, мобильных телефонов, CD/DVD, игрушек и игр, лекарств, автомобильных запчастей и принадлежностей, а также канцелярских принадлежностей. Однако такие продукты, как чернильные картриджи и тонеры, спортивные изделия, сигареты и другие табачные изделия, машины и инструменты, осветительные приборы, этикетки, ярлыки и наклейки, а также текстиль, также часто подделываются.

Следовательно, существует все возрастающая потребность в стратегических и технических мерах для защиты брендов и борьбы с контрафактом.

Кроме того, вместе с усовершенствованиями в настольной печати и в цветных фотокопировальных устройствах резко увеличились возможности для мошенничества с документами. Следовательно, существует все возрастающая потребность в элементах безопасности, которые могли бы использоваться для проверки подлинности документов, например паспортов, водительских прав, банковских карточек, кредитных карт, сертификатов или платежных средств.

Патентный документ WO 2008/024542 A1 описывает способ, в котором отражающая особенность формируется путем процесса непосредственной печати с использованием чернил, содержащих металлические частицы.

Патентный документ US 2014/0151996 A1 относится к элементам безопасности с оптической структурой, позволяющей изменять внешний вид элемента безопасности при изменении угла зрения.

Для полноты заявитель хотел бы упомянуть принадлежащую ему неопубликованную европейскую патентную заявку № 14169922,3, которая относится к способу производства поверхностно-модифицированного материала.

Однако в данной области техники продолжает существовать потребность в надежных элементах безопасности, которые не могут быть легко воспроизведены и которые обеспечивали бы простое и непосредственное установление подлинности.

Соответственно, задачей настоящего изобретения является предложить способ для создания надежного элемента безопасности, который было бы трудно подделать и который обеспечивал бы простое и непосредственное установление подлинности. Также желательно, чтобы этот способ было легко осуществить на существующих печатных устройствах. Кроме того, желательно, чтобы этот способ мог использоваться для широкого спектра подложек.

Дополнительной задачей настоящего изобретения является предложить способ для создания элемента безопасности, который мог бы быть легко внедрен в способы предшествующего уровня техники и существующие производственные линии. Также желательно, чтобы этот способ был подходящим как для малых, так и для больших производственных объемов.

Также задачей настоящего изобретения является предложить скрытый элемент безопасности, который является видимым для человеческого глаза при особых условиях, и, таким образом, не требует использования каких-либо инструментальных средств проверки. Также желательно, чтобы этот скрытый элемент безопасности мог быть снабжен дополнительной функциональностью, делающей его машиночитаемым, и мог бы сочетаться с элементами безопасности предшествующего уровня техники.

Эти и другие задачи решаются предметом настоящего изобретения, определяемым в настоящем документе в независимых пунктах формулы изобретения.

В соответствии с одним аспектом настоящего изобретения предлагается способ для создания скрытого рисунка на подложке, который является невидимым при его рассматривании под первым углом относительно поверхности подложки и является видимым при его рассматривании под вторым углом относительно поверхности подложки, содержащий следующие стадии:

- a) обеспечение подложки, которая содержит по меньшей мере одну внешнюю поверхность, содержащую превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла;
- b) обеспечение жидкого обрабатывающего состава, содержащего по меньшей мере одну кислоту;
- c) нанесение жидкого обрабатывающего состава по меньшей мере на одну внешнюю поверхность в форме предварительно выбранного рисунка с помощью струйной печати для того, чтобы сформировать скрытый рисунок, в котором жидкий обрабатывающий состав наносится в форме капелек, имеющих объем меньше или равный 1000 пл, и в котором расстояние между капельками меньше или равно 1000 мкм.

Используемое в настоящем документе сокращение "пл" относится к единице измерения "пиколитр", а сокращение "фл" относится к единице измерения "фемтолитр". Как известно специалисту, 1 пл равен 10^{-12} л, а 1 фл равен 10^{-15} л.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предлагается подложка, содержащая скрытый рисунок, получаемый с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением.

В соответствии с еще одним аспектом настоящего изобретения предлагается продукт, содержащий подложку в соответствии с настоящим изобретением, который является брендированным продуктом, защищенным документом, незащищенным документом или декоративным продуктом, предпочтительно продукт представляет собой духи, лекарство, табачное изделие, спиртосодержащее лекарство, фармацевтический продукт, диетический продукт, бутылку, предмет одежды, упаковку, контейнер, спортивный товар, игрушку, игру, мобильный телефон, компакт-диск, DVD, блюрэй-диск, машину, инструмент, деталь автомобиля, наклейку, этикетку, метку, плакат, паспорт, водительские права, банковскую карточку, кредитную карту, облигацию, билет, акцизную марку, денежный знак, сертификат, опознавательный признак бренда, визитную карточку, поздравительную открытку или обои.

В соответствии с еще одним аспектом настоящего изобретения предлагается использование подложки в соответствии с настоящим изобретением в приложениях безопасности, в публичных элементах безопасности, в скрытых элементах безопасности, в защите брендов, в микронадписях, в микроизображениях, в декоративных приложениях, в художественных приложениях, в визуальных приложениях или в упаковочных приложениях.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения определяются в соответствующих подпунктах формулы изобретения.

В соответствии с одним вариантом осуществления по меньшей мере одна внешняя поверхность на стадии а) находится в форме ламината или слоя покрытия, содержащего превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла. В соответствии с другим вариантом осуществления подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона, пластмассы, нетканых материалов, целлофана, ткани, древесины, металла, стекла, пластин слюды, мрамора, кальцита, нитроцеллюлозы, природного камня, композитного камня, кирпича, бетона, плитки и их ламинатов или композитов, предпочтительно бумаги, картона, тарного картона или пластмассы. В соответствии с еще одним вариантом осуществления по меньшей мере одна внешняя поверхность и подложка на стадии а) делаются из одного и того же материала.

В соответствии с одним вариантом осуществления превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой оксид щелочного или щелочноземельного металла, гидроксид щелочного или щелочноземельного металла, алкоколят щелочного или щелочноземельного металла, метилкарбонат щелочного или щелочноземельного металла, оксикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, бикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, карбонат щелочного или щелочноземельного металла или их смеси, предпочтительно превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой карбонат щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно выбираемый из карбоната лития, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната магния, карбоната магния-кальция, карбоната кальция или их смесей, более предпочтительно превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой карбонат кальция и наиболее предпочтительно превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой молотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или карбонат кальция с поверхностной обработкой.

В соответствии с одним вариантом осуществления по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, лимонной кислоты, щавелевой кислоты, уксусной кислоты, муравьиной кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты, фитиновой кислоты, борной кислоты, янтарной кислоты, пробковой кислоты, бензойной кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, азелаиновой кислоты, себациновой кислоты, изолимонной кислоты, аконитовой кислоты, пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, тримезиновой кислоты, гликолевой кислоты, молочной кислоты, миндальной кислоты, кислотных сероорганических соединений, кислотных фосфорорганических соединений и их смесей, предпочтительно по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, борной кислоты, пробковой кислоты, янтарной кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты и их смесей, более предпочтительно по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из серной кислоты, фосфорной кислоты, борной кислоты, пробковой кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты и их смесей и наиболее предпочтительно по меньшей мере одна кислота представляет собой фосфорную кислоту и/или серную кислоту.

В соответствии с одним вариантом осуществления жидкий обрабатывающий состав дополнительно содержит флуоресцентную краску, фосфоресцирующую краску, поглощающую ультрафиолетовое излучение краску, поглощающую близкое инфракрасное излучение краску, термохромную краску, галохромную краску, ионы металла, ионы переходного металла, магнитные частицы или смесь перечисленного. В соответствии с другим вариантом осуществления жидкий обрабатывающий состав содержит кислоту в количестве от 0,1 до 100 мас.% по общей массе жидкого обрабатывающего состава, предпочтительно в количестве от 1 до 80, более предпочтительно в количестве от 3 до 60 и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 мас.%.

В соответствии с одним вариантом осуществления предварительно выбранный рисунок представляет собой одномерный штриховой код, двухмерный штриховой код, трехмерный штриховой код, за-

щитный знак, номер, букву, алфавитно-цифровой символ, логотип, изображение, форму или узор. В соответствии с другим вариантом осуществления капельки имеют объем от 500 пл до 1 фл, предпочтительно от 100 пл до 10 фл, более предпочтительно от 50 пл до 100 фл и наиболее предпочтительно от 10 до 1 пл. В соответствии с еще одним вариантом осуществления расстояние между капельками составляет от 10 нм до 500 мкм, предпочтительно от 100 нм до 300 мкм, более предпочтительно от 1 до 200 мкм и наиболее предпочтительно от 5 до 100 мкм.

В соответствии с одним вариантом осуществления этот способ дополнительно содержит стадию d) нанесения защитного слоя и/или слоя печати поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области.

В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок отличается по меньшей мере от одной внешней поверхности шероховатостью поверхности, блеском, поглощением света, отражением электромагнитного излучения, флюоресценцией, фосфоресценцией, магнитным свойством, электропроводностью, белизной и/или яркостью. В соответствии с другим вариантом осуществления скрытый рисунок содержит защитную особенность и/или декоративную особенность, предпочтительно одномерный штриховой код, двухмерный штриховой код, трехмерный штриховой код, защитный знак, номер, букву, алфавитно-цифровой символ, логотип, изображение, форму или узор.

Следует понимать, что для целей настоящего изобретения следующие термины имеют следующие значения.

Для целей настоящего изобретения "кислота" определяется как кислота Брэнстеда-Лаури, то есть она представляет собой поставщика ионов H_3O^+ . В соответствии с настоящим изобретением pK_a является обозначением, представляющим константу диссоциации кислоты, связанную с данным ионизируемым водородом в данной кислоте, и означает естественную степень диссоциации этого водорода из этой кислоты при равновесии в воде при данной температуре. Такие значения pK_a могут быть найдены в справочниках, таких как Harris, D.C. "Quantitative Chemical Analysis: 3rd Edition", 1991, W. H. Freeman & Co. (USA), ISBN 0-7167-2170-8.

Используемый в настоящем изобретении термин "основная масса" определяется в соответствии со стандартом DIN EN ISO 536:1996 и определяется как масса в $г/м^2$.

Для целей настоящего изобретения термин "слой покрытия" относится к слою, покрытию, пленке, оболочке и т.д., сформированному, созданному, подготовленному и т.д. из состава покрытия, который остается преимущественно на одной стороне подложки. Слой покрытия может находиться в прямом контакте с поверхностью подложки или, в том случае, если подложка содержит один или более слоев предварительного покрытия и/или барьерных слоев, может находиться в прямом контакте с верхним слоем предварительного покрытия или барьерным слоем соответственно.

Для целей настоящего изобретения "ламинат" относится к листу материала, который может быть нанесен на подложку и связан с подложкой, формируя тем самым ламинированную подложку.

Во всем тексте настоящего документа "расстояние между капельками" определяется как интервал между центрами двух последовательных капелек.

Используемый в настоящем документе термин "жидкий обрабатывающий состав" относится к составу в жидкой форме, который содержит по меньшей мере одну кислоту и может быть нанесен на внешнюю поверхность подложки по настоящему изобретению с помощью струйной печати.

"Измельченный карбонат кальция" (GCC) в значении настоящего изобретения представляет собой карбонат кальция, полученный из естественных источников, таких как известняк, мрамор или мел, и обработанный с помощью влажной и/или сухой обработки, такой как измельчение, просеивание и/или фракционирование, например с использованием циклона или классификатора.

"Модифицированный карбонат кальция" (MCC) в значении настоящего изобретения может представлять собой естественный измельченный или осажденный карбонат кальция с модификацией внутренней структуры или продукт поверхностной реакции, то есть "прореагировавший на поверхности карбонат кальция".

"Прореагировавший на поверхности карбонат кальция" является материалом, содержащим карбонат кальция и нерастворимые, предпочтительно, по меньшей мере, частично кристаллические, кальциевые соли анионов кислот на поверхности. Предпочтительно нерастворимая кальциевая соль простирается от поверхности по меньшей мере части карбоната кальция. Ионы кальция, формирующие упомянутую, по меньшей мере, частично кристаллическую кальциевую соль упомянутого аниона, происходят в значительной степени из первоначального материала карбоната кальция. MCC описываются, например, в патентных документах US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2264109 A1, WO 00/39222 A1 или EP 2264108 A1.

"Осажденный карбонат кальция" (PCC) в значении настоящего изобретения является синтезируемым материалом, получаемым путем осаждения после реакции двуокиси углерода и извести в водной, полусухой или влажной среде или путем осаждения источника ионов кальция и карбоната в воде. PCC может находиться в фатеритной, кальцитной или арагонитной кристаллической форме. PCC описываются, например, в патентных документах EP 2447213 A1, EP 2524898 A1, EP 2371766 A1, EP 1712597 A1, EP 1712523 A1 или WO 2013/142473 A1.

Во всем тексте настоящего документа "размер частиц" превращаемого в соль соединения щелочно-го или щелочноземельного металла описывается распределением размеров его частиц. Значение d_x представляет собой диаметр, относительно которого x мас.% частиц имеют диаметры меньше, чем d_x . Это означает, что значение d_{20} является размером частиц, при котором 20 мас.% всех частиц имеют более малые размеры, а значение d_{75} является размером частиц, при котором 75 мас.% всех частиц имеют более малые размеры. Значение d_{50} таким образом представляет собой медианный по массе размер частиц, то есть 50% общей массы всех частиц составляют частицы большего размера и 50% общей массы всех частиц составляют частицы меньшего размера, чем этот размер частиц. Для целей настоящего изобретения размер частиц определяется как средневесовой размер частиц d_{50} , если не указано иное. Для того, чтобы определить значение d_{50} медианного по массе размера частиц, может использоваться седиграф. Этот способ и инструмент известны специалистам в данной области техники и обычно используются для того, чтобы определять размер зерен наполнителей и пигментов. Образцы диспергируются с использованием высокоскоростной мешалки и ультразвука.

"Удельная площадь поверхности (SSA)" превращаемого в соль соединения щелочного или щелочноземельного металла в значении настоящего изобретения определяется как площадь поверхности соединения, деленная на его массу. Используемая в настоящем документе удельная площадь поверхности измеряется путем адсорбции газообразного азота с использованием изотермы Брунауэра-Эммета-Теллера (стандарт ISO 9277:2010) в единицах m^2/g .

Для целей настоящего изобретения "модификатор реологии" является добавкой, которая изменяет реологическое поведение густой суспензии или жидкой композиции покрытия так, чтобы оно соответствовало требуемым спецификациям для используемого способа покрытия.

"Превращаемое в соль" соединение в значении настоящего изобретения определяется как соединение, которое способно реагировать с кислотой с образованием соли. Примерами превращаемых в соль соединений являются оксиды, гидроксиды, алкоколяты, метилкарбонаты, оксикарбонаты, бикарбонаты или карбонаты щелочных или щелочноземельных металлов.

В значении настоящего изобретения "карбонат кальция с поверхностной обработкой" является измельченным, осажденным или модифицированным карбонатом кальция, подвергнутым обработке или содержащим слой покрытия, например слой жирных кислот, поверхностно-активных веществ, силоксанов или полимеров.

В данном контексте термин "подложка" должен пониматься как любой материал, имеющий поверхность, подходящую для печати, покрытия или рисования, такой как бумага, картон, тарный картон, пластмасса, целлофан, ткань, древесина, металл, стекло, пластина слюды, нитроцеллюлоза, камень или бетон. Упомянутые примеры, однако, не имеют ограничительного характера.

Для целей настоящего изобретения "толщина" и "вес" слоя относятся соответственно к толщине и весу слоя после высыхания нанесенной композиции покрытия.

Для целей настоящего изобретения термин "вязкость" или "вязкость по Брукфилду" относится к вязкости по Брукфилду. Вязкость по Брукфилду с этой целью измеряется вискозиметром Брукфилда DV-II+ Pго при температуре $25 \pm 1^\circ C$ и скорости вращения 100 об/мин с использованием подходящего шпинделя и определяется в мПа·с. Основываясь на своих технических знаниях, специалист будет выбирать шпиндель из того набора RV-шпинделей Брукфилда, который является подходящим для измеряемого диапазона вязкости. Например, для диапазона вязкости между 200 и 800 мПа·с может использоваться шпиндель номер 3, для диапазона вязкости между 400 и 1600 мПа·с может использоваться шпиндель номер 4, для диапазона вязкости между 800 и 3200 мПа·с может использоваться шпиндель номер 5, для диапазона вязкости между 1000 и 200000 мПа·с может использоваться шпиндель номер 6, и для диапазона вязкости между 4000 и 8000000 мПа·с может использоваться шпиндель номер 7.

"Суспензия" или "густая суспензия" в значении настоящего изобретения содержит нерастворимые сухие вещества и воду и опционально добавки и обычно содержит большое количество твердых частиц и, таким образом, является более вязкой и может иметь более высокую плотность, чем та жидкость, из которой она формируется.

Для целей настоящего изобретения термин "видимый" означает, что объект соответствует рэлеевскому критерию наличия разрешения $\geq \lambda/2$, и, таким образом, может быть распознан при длине волны λ с использованием подходящего средства обнаружения, такого как человеческий глаз, оптический микроскоп, сканирующий электронный микроскоп или ультрафиолетовый, инфракрасный, рентгеновский или микроволновый детекторы. Термин "невидимый" означает, что объект не может быть распознан при определенных выше условиях. В соответствии с одним вариантом осуществления термин "видимый" означает, что объект может быть распознан невооруженным человеческим глазом, предпочтительно под рассеянным светом, а термин "невидимый" означает, что объект не может быть распознан невооруженным человеческим глазом, предпочтительно под рассеянным светом.

Когда термин "содержащий" используется в настоящем описании и в формуле изобретения, он не исключает других элементов. Для целей настоящего изобретения термин "состоящий из" считается предпочтительным вариантом осуществления термина "включающий в себя". Если в дальнейшем группа оп-

ределяется как содержащая, по меньшей мере, некоторое количество вариантов осуществления, это должно пониматься как раскрытие группы, которая предпочтительно состоит только из этих вариантов осуществления.

Всякий раз, когда используются термины "состоящий из" или "имеющий", эти термины являются эквивалентными термину "содержащий", как определено выше.

Когда неопределенный или определенный артикль используется вместе с существительным единственного числа, это подразумевает также и множественное число этого существительного, если явно не указывается иное.

Такие термины как "получаемый" или "определяемый", а также "полученный" или "определенный" используются взаимозаменяемо. Это, например, означает, что, если контекст ясно не указывает иное, термин "полученный" не предназначен для указания того, что, например, вариант осуществления должен быть получен с помощью, например, последовательности стадий, следующих за термином "полученный", даже если такое ограниченное понимание всегда включается терминами "полученный" или "определенный" в качестве предпочтительного варианта осуществления.

В соответствии с настоящим изобретением предлагается способ для создания скрытого рисунка на подложке, в котором рисунок является невидимым при его рассматривании под первым углом относительно поверхности подложки и видимым при его рассматривании под вторым углом относительно поверхности подложки. Этот способ содержит стадии: (а) обеспечение подложки, содержащей по меньшей мере одну внешнюю поверхность, содержащую превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла; (b) обеспечение жидкого обрабатывающего состава, содержащего по меньшей мере одну кислоту; и (с) нанесение этого жидкого обрабатывающего состава по меньшей мере на одну внешнюю поверхность в форме предварительно выбранного рисунка с помощью струйной печати для того, чтобы сформировать скрытый рисунок. Жидкий обрабатывающий состав наносится в форме капелек, имеющих объем меньше или равный 1000 пл, и расстояние между капельками меньше или равно 1000 мкм.

Далее подробности и предпочтительные варианты осуществления способа в соответствии с настоящим изобретением будут изложены более детально. Следует понимать, что эти технические детали и варианты осуществления также относятся к скрытому рисунку в соответствии с настоящим изобретением и к его использованию в соответствии с настоящим изобретением, а также к содержащим его продуктам.

Стадия а) способа.

В соответствии со стадией а) способа по настоящему изобретению обеспечивается подложка.

Подложка содержит по меньшей мере одну внешнюю поверхность и может быть непрозрачной, просвечивающей или прозрачной.

В соответствии с одним вариантом осуществления подложка выбирается из группы, содержащей бумагу, картон, тарный картон, пластмассу, нетканые материалы, целлофан, ткань, древесину, металл, стекло, пластину слюды, мрамор, кальцит, нитроцеллюлозу, природный камень, композитный камень, кирпич, бетон, плитку, а также их ламинаты или композиты. В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления подложка выбирается из группы, содержащей бумагу, картон, тарный картон или пластмассу. В соответствии с другим вариантом осуществления подложка представляет собой ламинат из бумаги, пластмассы и/или металла, в котором предпочтительно пластмасса и/или металл находятся в форме тонкой фольги, такой как, например, используемая в упаковке TetraPak. В соответствии с еще одним вариантом осуществления подложка представляет собой таблетку, например фармацевтическую таблетку и/или таблетку пищевой добавки. В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления таблетка представляет собой прессованную таблетку, жевательную таблетку, многослойную таблетку, таблетку с напрессованным покрытием, таблетку с пролонгированным высвобождением, матричную таблетку, покрытую пленкой таблетку, таблетку с кишечнорастворимым покрытием или шипучую таблетку, и более предпочтительно шипучую таблетку. Однако любой другой материал, имеющий поверхность, подходящую для печати, покрытия или рисования, также может использоваться в качестве подложки.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения подложка представляет собой бумагу, картон или тарный картон. Картон может представлять собой листовую картон или коробочный картон, гофрированный картон или неупаковочный картон, такой как хромокартон или чертежный картон. Тарный картон может охватывать облицовочный картон и/или средний слой гофрированного картона. Облицовочный картон и средний слой гофрированного картона используются для производства гофрированного картона. Подложка из бумаги, картона или тарного картона может иметь основную массу от 10 до 1000 г/м², от 20 до 800, от 30 до 700 или от 50 до 600 г/м². В соответствии с одним вариантом осуществления подложка представляет собой бумагу, предпочтительно имеющую основную массу от 10 до 400 г/м², 20-300, 30-200, 40-100, 50-90, 60-80 или приблизительно 70 г/м².

В соответствии с другим вариантом осуществления подложка представляет собой пластмассовую подложку. Подходящими пластмассовыми материалами являются, например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиэстеры, поликарбонатные смолы или фторсодержащие смолы, предпочтительно полипропилен. Примерами подходящих полиэстеров являются поли(этилентерефталат), по-

ли(этиленнафталат) или поли(эстердиацетат). Одним примером фторсодержащей смолы является поли(тетрафторэтилен). Пластмассовая подложка может содержать минеральный наполнитель, органический пигмент, неорганический пигмент или их смеси.

Подложка может состоять только из одного слоя вышеупомянутых материалов или может содержать слоистую структуру, имеющую несколько подслоев из одного и того же материала или из различных материалов. В соответствии с одним вариантом осуществления подложка структурируется одним слоем. В соответствии с другим вариантом осуществления подложка структурируется по меньшей мере двумя подслоями, предпочтительно тремя, пятью или семью подслоями, причем эти подслои могут иметь плоскую или неплоскую структуру, например гофрированную структуру. Предпочтительно подслои подложки делаются из бумаги, картона, тарного картона и/или пластмассы.

Подложка может быть проницаемой или непроницаемой для растворителей, воды или их смесей. В соответствии с одним вариантом осуществления подложка является непроницаемой для воды, растворителей или их смесей. Примеры растворителей являются, например, алифатическими спиртами, эфирами и диэфирами, имеющими от 4 до 14 атомов углерода, гликолями, алкоксилированными гликолями, гликолевыми эфирами, алкоксилированными ароматическими спиртами, ароматическими спиртами, их смесями или смесями вышеперечисленных веществ с водой.

В соответствии с настоящим изобретением подложка, обеспечиваемая на стадии а), содержит по меньшей мере одну внешнюю поверхность, содержащую превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла. По меньшей мере одна внешняя поверхность может быть ламинатом или слоем покрытия, содержащим превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла. Этот ламинат или слой покрытия может находиться в прямом контакте с поверхностью подложки. В том случае, когда подложка уже содержит один или более слоев предварительного покрытия и/или барьерных слоев (которые будут более подробно описаны ниже), ламинат или слой покрытия могут находиться в прямом контакте с верхним слоем предварительного покрытия или барьерным слоем соответственно.

В соответствии с одним вариантом осуществления по меньшей мере одна внешняя поверхность и подложка на стадии а) делаются из одного и того же материала. Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения подложка содержит превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла. По меньшей мере одна внешняя поверхность может быть просто внешней поверхностью подложки, или может быть ламинатом, или слоем покрытия, сделанным из того же самого материала, что и подложка.

В соответствии с одним вариантом осуществления превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой оксид щелочного или щелочноземельного металла, гидроксид щелочного или щелочноземельного металла, алкоголят щелочного или щелочноземельного металла, метилкарбонат щелочного или щелочноземельного металла, оксикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, бикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, карбонат щелочного или щелочноземельного металла или смеси перечисленного.

Предпочтительно превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой карбонат щелочного или щелочноземельного металла.

Карбонат щелочного или щелочноземельного металла может выбираться из карбоната лития, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната магния, карбоната магния-кальция, карбоната кальция или их смесей. В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления карбонат щелочного или щелочноземельного металла представляет собой карбонат кальция и более предпочтительно карбонат щелочного или щелочноземельного металла представляет собой молотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или карбонат кальция с поверхностной обработкой.

Измельченный (или естественный) карбонат кальция (GCC) понимается как производимый из естественной формы карбоната кальция, добываемого из осадочных пород, таких как известняк или мел, или из метаморфного мрамора, яичной скорлупы, или морских ракушек. Карбонат кальция, как известно, существует как три типа кристаллических полиморфов: кальцит, арагонит и фатерит. Кальцит, наиболее распространенный кристаллический полиморф, считается самой устойчивой кристаллической формой карбоната кальция. Менее распространенным является арагонит, который имеет орторомбическую кристаллическую структуру из дискретных или кластеризованных игольчатых кристаллов. Фатерит является самым редким полиморфом карбоната кальция и обычно является неустойчивым. Измельченный карбонат кальция состоит почти исключительно из кальцитного полиморфа, который называют треугольно-ромбоэдрическим и который представляет собой самый устойчивый из полиморфов карбоната кальция. Термин "источник" карбоната кальция в значении настоящего изобретения относится к естественному минеральному материалу, из которого получается карбонат кальция. Источник карбоната кальция может содержать дополнительные естественные компоненты, такие как углекислый магний, алюмосиликат и т.д.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения измельченный карбонат кальция получается путем сухого размола. В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения измельченный карбонат кальция получается путем мокрого размола и последующей опциональной сушкой.

В большинстве случаев стадия измельчения может быть выполнена с помощью любого обычного устройства измельчения, например при таких условиях, что измельчение преимущественно получается в результате воздействия вторичным телом, то есть в одной или более из шаровой мельницы, стержневой мельницы, вибрационной мельницы, валковой дробилки, центробежной ударной мельницы, вертикальной бисерной мельницы, фрикционной мельницы, пальчиковой мельницы, молотковой дробилки, мельницы тонкого размола, дезинтегратора, разгруппирователя, ножевого измельчителя или другого такого оборудования, известного специалисту в данной области техники. В случае если содержащий карбонат кальция минеральный материал содержит влажный измельченный содержащий карбонат кальция минеральный материал, стадия измельчения может быть выполнена при таких условиях, чтобы имело место автогенное измельчение, и/или с помощью горизонтального шарового измельчения, и/или с помощью других таких процессов, известных специалистам в данной области техники. Влажный обработанный измельченный содержащий карбонат кальция минеральный материал, полученный таким образом, может быть промыт и обезвожен с помощью известных процессов, например с помощью флокуляции, центрифугирования, фильтрации или принудительного испарения перед сушкой. Последующая стадия сушки может быть выполнена за одну стадию, такую как сушка распылением, или по меньшей мере за две стадии. Также является обычным, что такой минеральный материал подвергается стадии обогащения (такой как флотация, отбеливание или стадия магнитной сепарации) для того, чтобы удалить примеси.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения измельченный карбонат кальция выбирается из группы, состоящей из мрамора, мела, доломита, известняка, а также их смесей.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения карбонат кальция содержит один тип измельченного карбоната кальция. В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения карбонат кальция содержит смесь двух или более типов измельченного карбоната кальция, выбираемых из различных источников.

"Осажденный карбонат кальция" (PCC) в значении настоящего изобретения является синтезируемым материалом, обычно получаемым путем осаждения после реакции двуокиси углерода и извести в водной среде, или путем осаждения источника ионов кальция и карбоната в воде, или путем осаждения ионов кальция и карбоната, например CaCl_2 и Na_2CO_3 , из раствора. Дополнительно возможными способами производства PCC является известково-содовый процесс или способ Сольвея, в котором PCC является побочным продуктом производства аммиака. Осажденный карбонат кальция существует в трех первичных кристаллических формах: кальцит, арагонит и фатерит, и существует много различных полиморфов (характерных форм кристаллизации) для каждой из этих кристаллических форм. Кальцит имеет треугольную структуру с типичными кристаллическими особенностями, такими как скаленоэдрическая (S-PCC), ромбоэдрическая (R-PCC), шестиугольная призматическая, пинакоидальная, коллоидальная (C-PCC), кубическая и призматическая (P-PCC). Арагонит является ромбической структурой с типичными кристаллическими особенностями двойниковых шестиугольных призматических кристаллов, а также с разнообразным ассортиментом тонких удлиненных призматических, искривленных пластинчатых, острых пирамидальных, остроконечных кристаллов, ветвящихся древовидных, а также кораллоподобных или червеобразных форм. Фатерит относится к шестиугольным кристаллическим системам. Полученная густая суспензия осажденного карбоната кальция может быть механически обезвожена и высушена.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения карбонат кальция содержит один осажденный карбонат кальция. В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения карбонат кальция содержит смесь двух или более осажденных карбонатов кальция, выбираемых из различных кристаллических форм, и различных полиморфов осажденного карбоната кальция. Например, по меньшей мере один осажденный карбонат кальция может содержать один PCC, выбираемый из S-PCC, и один PCC, выбираемый из R-PCC.

В соответствии с другим вариантом осуществления превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла может быть материалом с поверхностной обработкой, например карбонатом кальция с поверхностной обработкой.

Карбонат кальция с поверхностной обработкой может представлять собой молотый карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция или осажденный карбонат кальция, содержащий обработанный слой или слой покрытия на своей поверхности.

Например, карбонат кальция может быть обработан или покрыт гидрофобизирующим средством, таким как, например, алифатические карбоновые кислоты, их соли или сложные эфиры или силоксан. Подходящими алифатическими кислотами являются, например, жирные кислоты C_5 - C_{28} , такие как стеариновая кислота, пальмитиновая кислота, миристиновая кислота, лауриновая кислота или их смесь. Карбонат кальция также может быть обработан или покрыт для того, чтобы сделать его катионным или анионным, например полиакрилатом или полидиаллилдиметиламмонийхлоридом (polyDADMAC). Карбонаты кальция с поверхностной обработкой описываются, например, в патентных документах EP 2159258 A1 или WO 2005/121257 A1.

В соответствии с одним вариантом осуществления карбонат кальция с поверхностной обработкой содержит слой обработки или поверхностное покрытие, полученное путем обработки жирными кислотами, их солями, их сложными эфирами или комбинациями вышеперечисленного, предпочтительно путем

обработки алифатическими жирными кислотами C_5 - C_{28} , их солями, их сложными эфирами или комбинациями вышеперечисленного и более предпочтительно путем обработки стеаратом аммония, стеаратом кальция, стеариновой кислотой, пальмитиновой кислотой, миристиновой кислотой, лауриновой кислотой или их смесями. В соответствии с одним примерным вариантом осуществления щелочной или щелочно-земельный карбонат представляет собой карбонат кальция с поверхностной обработкой, предпочтительно измельченный карбонат кальция, содержащий слой обработки или поверхностное покрытие, полученное путем обработки жирной кислотой, предпочтительно стеариновой кислотой.

В одном варианте осуществления гидрофобизирующий агент представляет собой алифатическую карбоновую кислоту, имеющую общее количество атомов углерода от C_4 до C_{24} , и/или продукты ее реакции. Соответственно по меньшей мере часть доступной площади поверхности частиц карбоната кальция покрывается слоем обработки, содержащим алифатическую карбоновую кислоту, имеющую общее количество атомов углерода от C_4 до C_{24} , и/или продукты ее реакции. Термин "доступная площадь поверхности" материала относится к той части поверхности материала, которая находится в контакте с жидкой фазой водного раствора, суспензии, дисперсии или реактивных молекул, таких как молекулы гидрофобизирующего агента.

Термин "продукты реакции" алифатической карбоновой кислоты в значении настоящего изобретения относится к продуктам, получаемым путем контактирования по меньшей мере одного карбоната кальция по меньшей мере с одной алифатической карбоновой кислотой. Упомянутые продукты реакции формируются между по меньшей мере частью нанесенной по меньшей мере одной алифатической карбоновой кислоты и реактивными молекулами, расположенными на поверхности частиц карбоната кальция.

Алифатическая карбоновая кислота в значении настоящего изобретения может выбираться из одного или более из карбоновых кислот с нормальной цепью, карбоновых кислот с разветвленной цепью, насыщенных, ненасыщенных и/или алициклических карбоновых кислот. Предпочтительно алифатическая карбоновая кислота представляет собой одноосновную карбоновую кислоту, то есть алифатическая карбоновая кислота характеризуется тем, что в ней присутствует единственная карбоксильная группа. Упомянутая карбоксильная группа размещается на конце углеродного скелета.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения алифатическая карбоновая кислота выбирается из насыщенных неразветвленных карбоновых кислот, то есть алифатическая карбоновая кислота предпочтительно выбирается из группы карбоновых кислот, состоящей из валериановой кислоты, капроновой кислоты, энантовой кислоты, октановой кислоты, нонановой кислоты, декановой кислоты, ундекановой кислоты, лауриновой кислоты, тридекановой кислоты, миристиновой кислоты, пентадекановой кислоты, пальмитиновой кислоты, гептадекарбоновой кислоты, стеариновой кислоты, нонадекановой кислоты, арахидиновой кислоты, генэйкозановой кислоты, бегеновой кислоты, трикозановой кислоты, лигноцеридиновой кислоты, а также их смесей.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения алифатическая карбоновая кислота выбирается из группы, состоящей из октановой кислоты, декановой кислоты, лауриновой кислоты, миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, стеариновой кислоты, арахидиновой кислоты, а также их смесей. Предпочтительно алифатическая карбоновая кислота выбирается из группы, состоящей из миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, стеариновой кислоты, а также их смесей. Например, алифатическая карбоновая кислота является стеариновой кислотой.

Дополнительно или альтернативно гидрофобизирующий агент может представлять собой по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид, состоящий из янтарного ангидрида, однозамещенного группой, выбираемой из линейной, разветвленной, алифатической и циклической группы, имеющей общее количество атомов углерода в заместителе от C_2 до C_{30} . Соответственно по меньшей мере часть доступной площади поверхности частиц карбоната кальция покрывается слоем обработки, содержащим по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид, состоящий из янтарного ангидрида, однозамещенного группой, выбираемой из линейной, разветвленной, алифатической и циклической группы, имеющей общее количество атомов углерода в заместителе и/или продуктах его реакции от C_2 до C_{30} . Специалисту в данной области техники будет понятно, что в том случае, когда по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид состоит из янтарного ангидрида, однозамещенного разветвленной и/или циклической группой, упомянутая группа будет иметь общее количество атомов углерода в заместителе от C_3 до C_{30} .

Термин "продукты реакции" однозамещенного янтарного ангидрида в значении настоящего изобретения относится к продуктам, получаемым путем контактирования с карбонатом кальция по меньшей мере одного однозамещенного янтарного ангидрида. Упомянутые продукты реакции формируются между по меньшей мере частью нанесенного по меньшей мере одного однозамещенного янтарного ангидрида и реактивными молекулами, расположенными на поверхности частиц карбоната кальция.

Например, по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид состоит из янтарного ангидрида, однозамещенного одной группой, являющейся линейной алкильной группой, имеющей общее количество атомов углерода от C_2 до C_{30} , предпочтительно от C_3 до C_{20} и наиболее предпочтительно от C_4 до C_{18} в заместителе, или разветвленной алкильной группой, имеющей общее количество атомов углерода от C_3 до C_{30} , предпочтительно от C_3 до C_{20} и наиболее предпочтительно от C_4 до C_{18} в заместителе.

Например, по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид состоит из янтарного ангидрида, однозамещенного одной группой, являющейся линейной алкильной группой, имеющей общее количество атомов углерода от C₂ до C₃₀, предпочтительно от C₃ до C₂₀ и наиболее предпочтительно от C₄ до C₁₈ в заместителе. Дополнительно или альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид состоит из янтарного ангидрида, однозамещенного одной группой, являющейся разветвленной алкильной группой, имеющей общее количество атомов углерода от C₃ до C₃₀, предпочтительно от C₃ до C₂₀ и наиболее предпочтительно от C₄ до C₁₈ в заместителе.

Термин "алкил" в значении настоящего изобретения относится к линейному или разветвленному насыщенному органическому соединению, состоящему из углерода и водорода. Другими словами, "однозамещенные алкилом янтарные ангидриды" состоят из линейных или разветвленных цепей насыщенного углеводорода, содержащих подвешенную группу янтарного ангидрида.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой по меньшей мере один однозамещенный линейным или разветвленным алкилом янтарный ангидрид. Например, по меньшей мере один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид выбирается из группы, содержащей этилянтарный ангидрид, пропилянтарный ангидрид, бутилянтарный ангидрид, триизобутилянтарный ангидрид, пентиллянтарный ангидрид, гексиллянтарный ангидрид, гептилянтарный ангидрид, октилянтарный ангидрид, нониллянтарный ангидрид, децилянтарный ангидрид, додецилянтарный ангидрид, гексадеканиллянтарный ангидрид, октадеканиллянтарный ангидрид, а также их смеси.

Следует принимать во внимание, что, например, термин "бутилянтарный ангидрид" содержит линейный и разветвленный бутилянтарный ангидрид (ангидриды). Одним конкретным примером линейного бутилянтарного ангидрида (ангидридов) является н-бутилянтарный ангидрид. Конкретными примерами разветвленного бутилянтарного ангидрида (ангидридов) являются изобутилянтарный ангидрид, вторбутилянтарный ангидрид и/или трет-бутилянтарный ангидрид.

Кроме того, следует принимать во внимание, что, например, термин "гексадеканиллянтарный ангидрид" содержит линейный и разветвленный гексадеканиллянтарный ангидрид (ангидриды). Одним конкретным примером линейного гексадеканиллянтарного ангидрида (ангидридов) является н-гексадеканиллянтарный ангидрид. Конкретными примерами разветвленного гексадеканиллянтарного ангидрида (ангидридов) являются 14-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 13-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 12-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 11-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 10-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 9-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 8-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 7-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 6-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 5-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 4-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 3-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 2-метилпентадеканиллянтарный ангидрид, 13-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 12-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 11-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 10-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 9-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 8-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 7-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 6-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 5-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 4-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 3-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 2-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 1-этилбутадеканиллянтарный ангидрид, 2-бутилдодеканиллянтарный ангидрид, 1-гексилдеканиллянтарный ангидрид, 1-гексил-2-деканиллянтарный ангидрид, 2-гексилдеканиллянтарный ангидрид, 6,12-диметилбутадеканиллянтарный ангидрид, 2,2-диэтилдодеканиллянтарный ангидрид, 4,8,12-триметилтридеканиллянтарный ангидрид, 2,2,4,6,8-пентаметилундеканиллянтарный ангидрид, 2-этил-4-метил-2-(2-метилпентил)-гептилянтарный ангидрид и/или 2-этил-4,6-диметил-2-пропилнонилянтарный ангидрид.

Кроме того, следует принимать во внимание, что, например, термин "октадеканиллянтарный ангидрид" содержит линейный и разветвленный октадеканиллянтарный ангидрид (ангидриды). Одним конкретным примером линейного октадеканиллянтарного ангидрида (ангидридов) является н-октадеканиллянтарный ангидрид.

Конкретными примерами разветвленного гексадеканиллянтарного ангидрида (ангидридов) являются 16-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 15-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 14-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 13-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 12-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 11-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 10-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 9-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 8-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 7-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 6-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 5-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 4-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 3-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 2-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 1-метилгептадеканиллянтарный ангидрид, 14-этилгексадеканиллянтарный ангидрид, 13-этилгексадеканиллянтарный ангидрид, 12-этилгексадеканиллянтарный ангидрид, 11-этилгексадеканиллянтарный ангидрид, 10-этилгексадеканиллянтарный ангидрид, 9-этилгексадеканиллянтарный ангидрид, 8-

этилгексадеканилянтарный ангидрид,	7-этилгексадеканилянтарный ангидрид,	6-
этилгексадеканилянтарный ангидрид,	5-этилгексадеканилянтарный ангидрид,	4-
этилгексадеканилянтарный ангидрид,	3-этилгексадеканилянтарный ангидрид,	2-
этилгексадеканилянтарный ангидрид,	1-этилгексадеканилянтарный ангидрид,	2-

гексилдодеканилянтарный ангидрид, 2-гептилундеканилянтарный ангидрид, изооктадеканилянтарный ангидрид и/или 1-октил-2-деканилянтарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид выбирается из группы, содержащей бутилянтарный ангидрид, гексилянтарный ангидрид, гептилянтарный ангидрид, октилянтарный ангидрид, гексадеканилянтарный ангидрид, октадеканилянтарный ангидрид, а также их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой один вид однозамещенного алкилом янтарного ангидрида. Например, один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид представляет собой бутилянтарный ангидрид. Альтернативно один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид представляет собой гексилянтарный ангидрид. Альтернативно один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид представляет собой гептилянтарный ангидрид или октилянтарный ангидрид. Альтернативно один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид представляет собой гексадеканилянтарный ангидрид. Например, один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид представляет собой линейный гексадеканилянтарный ангидрид, такой как n-гексадеканилянтарный ангидрид, или разветвленный гексадеканилянтарный ангидрид, такой как 1-гексил-2-деканилянтарный ангидрид. Альтернативно один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид представляет собой октадеканилянтарный ангидрид. Например, один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид представляет собой линейный октадеканилянтарный ангидрид, такой как n-октадеканилянтарный ангидрид, или разветвленный октадеканилянтарный ангидрид, такой как изо-октадеканилянтарный ангидрид или 1-октил-2-деканилянтарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один однозамещенный алкилом янтарный ангидрид представляет собой бутилянтарный ангидрид, такой как n-бутилянтарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь двух или более видов однозамещенных алкилом янтарных ангидридов. Например, по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь двух или трех видов однозамещенных алкилом янтарных ангидридов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид состоит из янтарного ангидрида, однозамещенного одной группой, являющейся линейной алкенильной группой, имеющей общее количество атомов углерода от C₂ до C₃₀, предпочтительно от C₃ до C₂₀ и наиболее предпочтительно от C₄ до C₁₈ в заместителе, или разветвленной алкенильной группой, имеющей общее количество атомов углерода от C₃ до C₃₀, предпочтительно от C₄ до C₂₀ и наиболее предпочтительно от C₄ до C₁₈ в заместителе.

Термин "алкенил" в значении настоящего изобретения относится к линейному или разветвленному ненасыщенному органическому соединению, состоящему из углерода и водорода. Упомянутое органическое соединение дополнительно содержит по меньшей мере одну двойную связь в заместителе, предпочтительно одну двойную связь. Другими словами, "однозамещенные алкенилом янтарные ангидриды" состоят из линейных или разветвленных цепей ненасыщенного углеводорода, содержащих подвешенную группу янтарного ангидрида. Следует принимать во внимание, что термин "алкенил" в значении настоящего изобретения включает в себя цис-и транс-изомеры.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой по меньшей мере один однозамещенный линейным или разветвленным алкенилом янтарный ангидрид. Например, по меньшей мере один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид выбирается из группы, содержащей этенилянтарный ангидрид, пропенилянтарный ангидрид, бутенилянтарный ангидрид, триизобутенилянтарный ангидрид, пентенилянтарный ангидрид, гексенилянтарный ангидрид, гептенилянтарный ангидрид, октенилянтарный ангидрид, ноненилянтарный ангидрид, деценилянтарный ангидрид, додеценилянтарный ангидрид, гексадеценилянтарный ангидрид, октадеценилянтарный ангидрид, а также их смеси.

Соответственно следует принимать во внимание, что, например, термин "гексадеценилянтарный ангидрид" содержит линейный и разветвленный гексадеценилянтарный ангидрид (ангидриды). Одним конкретным примером линейного гексадеценилянтарного ангидрида (ангидридов) является n-гексадеценилянтарный ангидрид, такой как 14-гексадеценилянтарный ангидрид, 13-гексадеценилянтарный ангидрид, 12-гексадеценилянтарный ангидрид, 11-гексадеценилянтарный ангидрид, 10-гексадеценилянтарный ангидрид, 9-гексадеценилянтарный ангидрид, 8-гексадеценилянтарный ангидрид, 7-гексадеценилянтарный ангидрид, 6-гексадеценилянтарный ангидрид, 5-гексадеценилянтарный ангидрид, 4-гексадеценилянтарный ангидрид, 3-гексадеценилянтарный ангидрид и/или 2-гексадеценилянтарный ангидрид. Конкретными примерами разветвленного гексадеценилянтарного ангидрида (ангидридов) являются 14-метил-9-пентадеценилянтарный ангидрид, 14-метил-2-пентадеценилянтарный ангидрид, 1-гексил-2-деценилянтарный ангидрид и/или изогексадеценилянтар-

ный ангидрид.

Кроме того, следует принимать во внимание, что, например, термин "октадеценилянтарный ангидрид" содержит линейный и разветвленный октадеценилянтарный ангидрид (ангидриды). Одним конкретным примером линейного октадеценилянтарного ангидрида (ангидридов) является *n*-октадеценилянтарный ангидрид, такой как 16-октадеценилянтарный ангидрид, 15-октадеценилянтарный ангидрид, 14-октадеценилянтарный ангидрид, 13-октадеценилянтарный ангидрид, 12-октадеценилянтарный ангидрид, 11-октадеценилянтарный ангидрид, 10-октадеценилянтарный ангидрид, 9-октадеценилянтарный ангидрид, 8-октадеценилянтарный ангидрид, 7-октадеценилянтарный ангидрид, 6-октадеценилянтарный ангидрид, 5-октадеценилянтарный ангидрид, 4-октадеценилянтарный ангидрид, 3-октадеценилянтарный ангидрид и/или 2-октадеценилянтарный ангидрид. Конкретными примерами разветвленного октадеценилянтарного ангидрида (ангидридов) являются 16-метил-9-гептадеценилянтарный ангидрид, 16-метил-7-гептадеценилянтарный ангидрид, 1-октил-2-деценилянтарный ангидрид и/или изооктадеценилянтарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид выбирается из группы, содержащей гексенилянтарный ангидрид, октенилянтарный ангидрид, гексадеценилянтарный ангидрид, октадеценилянтарный ангидрид, а также их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид. Например, один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид представляет собой гексенилянтарный ангидрид. Альтернативно один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид представляет собой октенилянтарный ангидрид. Альтернативно один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид представляет собой гексадеценилянтарный ангидрид. Например, один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид представляет собой линейный гексадеценилянтарный ангидрид, такой как *n*-гексадеценилянтарный ангидрид, или разветвленный гексадеценилянтарный ангидрид, такой как 1-гексил-2-деценилянтарный ангидрид. Альтернативно один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид представляет собой октадеценилянтарный ангидрид. Например, один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид представляет собой линейный октадеценилянтарный ангидрид, такой как *n*-октадеценилянтарный ангидрид, или разветвленный октадеценилянтарный ангидрид, такой как изо-октадеценилянтарный ангидрид или 1-октил-2-деценилянтарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид представляет собой линейный октадеценилянтарный ангидрид, такой как *n*-октадеценилянтарный ангидрид. В другом варианте осуществления настоящего изобретения один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид представляет собой линейный октенилянтарный ангидрид, такой как *n*-октенилянтарный ангидрид.

Если по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид, следует иметь в виду, что один однозамещенный алкенилом янтарный ангидрид присутствует в количестве ≥ 95 мас.% и предпочтительно $\geq 96,5$ мас.% по общей массе по меньшей мере одного однозамещенного янтарного ангидрида.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь двух или более видов однозамещенных алкенилом янтарных ангидридов. Например, по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь двух или трех видов однозамещенных алкенилом янтарных ангидридов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь двух или более видов однозамещенных алкенилом янтарных ангидридов, содержащую линейный гексадеценилянтарный ангидрид (ангидриды) и линейный октадеценилянтарный ангидрид (ангидриды). Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь двух или более видов однозамещенных алкенилом янтарных ангидридов, содержащую разветвленный гексадеценилянтарный ангидрид (ангидриды) и разветвленный октадеценилянтарный ангидрид (ангидриды).

Например, один или более гексадеценилянтарный ангидрид представляет собой линейный гексадеценилянтарный ангидрид, такой как *n*-гексадеценилянтарный ангидрид, и/или разветвленный гексадеценилянтарный ангидрид, такой как 1-гексил-2-деценилянтарный ангидрид. Дополнительно или альтернативно один или более октадеценилянтарный ангидрид представляет собой линейный октадеценилянтарный ангидрид, такой как *n*-октадеценилянтарный ангидрид, и/или разветвленный октадеценилянтарный ангидрид, такой как изооктадеценилянтарный ангидрид и/или 1-октил-2-деценилянтарный ангидрид.

Также следует понимать, что по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид может быть смесью по меньшей мере одного однозамещенного алкилом янтарного ангидрида и по меньшей мере одного однозамещенного алкенилом янтарного ангидрида.

Если по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь по меньшей мере одного однозамещенного алкилом янтарного ангидрида и по меньшей мере одного однозамещенного алкенилом янтарного ангидрида, следует принимать во внимание, что алкильный заместитель по меньшей мере одного однозамещенного алкилом янтарного ангидрида и алкенильный замести-

тель по меньшей мере одного однозамещенного алкенилом янтарного ангидрида предпочтительно являются одинаковыми. Например, по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь этилянтарного ангидрида и этенилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь пропилянтарного ангидрида и пропилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь бутилянтарного ангидрида и бутенилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь триизобутилянтарного ангидрида и триизобутенилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь пентиллянтарного ангидрида и пентенилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь гексиллянтарного ангидрида и гексенилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь гептилянтарного ангидрида и гептенилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь октилянтарного ангидрида и октенилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь децилянтарного ангидрида и деценилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь додецилянтарного ангидрида и додеценилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь гексадеканилянтарного ангидрида и гексадеценилянтарного ангидрида. Например, по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь линейного гексадеканилянтарного ангидрида и линейного гексадеценилянтарного ангидрида или смесь разветвленного гексадеканилянтарного ангидрида и разветвленного гексадеценилянтарного ангидрида. Альтернативно по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь октадеканилянтарного ангидрида и октадеценилянтарного ангидрида. Например, по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь линейного октадеканилянтарного ангидрида и линейного октадеценилянтарного ангидрида или смесь разветвленного октадеканилянтарного ангидрида и разветвленного октадеценилянтарного ангидрида.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь нониллянтарного ангидрида и ноненилянтарного ангидрида.

Если по меньшей мере один однозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь по меньшей мере одного однозамещенного алкилом янтарного ангидрида и по меньшей мере одного однозамещенного алкенилом янтарного ангидрида, массовое соотношение между по меньшей мере одним однозамещенным алкилом янтарным ангидридом и по меньшей мере одним однозамещенным алкенилом янтарным ангидридом составляет от 90:10 до 10:90 (мас.%/мас.%). Например, массовое соотношение между по меньшей мере одним однозамещенным алкилом янтарным ангидридом и по меньшей мере одним однозамещенным алкенилом янтарным ангидридом составляет от 70:30 до 30:70 (мас.%/мас.%) или от 60:40 до 40:60.

Дополнительно или альтернативно гидрофобизирующий агент может быть смесью сложного эфира фосфорной кислоты. Соответственно, по меньшей мере часть доступной площади поверхности частиц карбоната кальция покрывается слоем обработки, содержащим смесь сложного эфира фосфорной кислоты из одного или более из сложного моноэфира фосфорной кислоты и/или продуктов его реакции и одного или более из диэфира фосфорной кислоты и/или продуктов его реакции.

Термин "продукты реакции" сложного моноэфира фосфорной кислоты и одного или более диэфиров фосфорной кислоты в значении настоящего изобретения относится к продуктам, получаемым путем контактирования карбоната кальция по меньшей мере с одной смесью сложного эфира фосфорной кислоты. Упомянутые продукты реакции образуются между по меньшей мере частью нанесенной смеси сложного эфира фосфорной кислоты и реактивными молекулами, расположенными на поверхности частиц карбоната кальция.

Термин "сложный моноэфир фосфорной кислоты" в значении настоящего изобретения относится к молекуле ортофосфорной кислоты, моноэтерифицированной одной молекулой спирта, выбираемого из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C₆ до C₃₀, предпочтительно от C₈ до C₂₂, более предпочтительно от C₈ до C₂₀ и наиболее предпочтительно от C₈ до C₁₈ в заместителе спирта.

Термин "сложный диэфир фосфорной кислоты" в значении настоящего изобретения относится к молекуле ортофосфорной кислоты, диэтерифицированной двумя молекулами спирта, выбираемыми из одинаковых или различных, ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C₆ до C₃₀, предпочтительно от C₈ до C₂₂, более предпочтительно от C₈ до C₂₀ и наиболее предпочтительно от C₈ до C₁₈ в заместителе спирта.

Следует принимать во внимание, что выражение "один или более" сложный моноэфир фосфорной кислоты означает, что один или более видов сложного моноэфира фосфорной кислоты могут присутст-

вывать в смеси сложного эфира фосфорной кислоты.

Соответственно следует отметить, что один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты может быть одним видом сложного моноэфира фосфорной кислоты. Альтернативно один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты может быть смесью двух или более видов сложного моноэфира фосфорной кислоты. Например, один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты может быть смесью двух или трех видов сложного моноэфира фосфорной кислоты, таких как два вида сложного моноэфира фосфорной кислоты.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты состоит из молекулы ортофосфорной кислоты, этерифицированной одним спиртом, выбираемым из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C_6 до C_{30} в заместителе спирта. Например, один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты состоит из молекулы ортофосфорной кислоты, этерифицированной одним спиртом, выбираемым из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C_8 до C_{22} , более предпочтительно от C_8 до C_{20} и наиболее предпочтительно от C_8 до C_{18} в заместителе спирта.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, содержащей гексилловый моноэфир фосфорной кислоты, гептиловый моноэфир фосфорной кислоты, октиловый моноэфир фосфорной кислоты, 2-этилгексилловый моноэфир фосфорной кислоты, нонилловый моноэфир фосфорной кислоты, дециловый моноэфир фосфорной кислоты, ундециловый моноэфир фосфорной кислоты, додециловый моноэфир фосфорной кислоты, тетрадециловый моноэфир фосфорной кислоты, гексадециловый моноэфир фосфорной кислоты, гептилнонилловый моноэфир фосфорной кислоты, октадециловый моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый моноэфир фосфорной кислоты, а также их смеси.

Например, один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, содержащей 2-этилгексилловый моноэфир фосфорной кислоты, гексадециловый моноэфир фосфорной кислоты, гептилнонилловый моноэфир фосфорной кислоты, октадециловый моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый моноэфир фосфорной кислоты, а также их смеси. В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты представляет собой 2-октил-1-додециловый моноэфир фосфорной кислоты.

Следует принимать во внимание, что выражение "один или более" диэфир фосфорной кислоты означает, что один или более видов диэфира фосфорной кислоты могут присутствовать в слое покрытия карбоната кальция и/или в смеси сложного эфира фосфорной кислоты.

Соответственно следует отметить, что один или более сложный диэфир фосфорной кислоты может быть одним видом сложного диэфира фосфорной кислоты. Альтернативно один или более сложный диэфир фосфорной кислоты может быть смесью двух или более видов сложного диэфира фосфорной кислоты. Например, один или более сложный диэфир фосфорной кислоты может быть смесью двух или трех видов сложного диэфира фосфорной кислоты, таких как два вида сложного диэфира фосфорной кислоты.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или более сложный диэфир фосфорной кислоты состоит из молекулы ортофосфорной кислоты, этерифицированной двумя спиртами, выбираемыми из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C_6 до C_{30} в заместителе спирта. Например, один или более сложный диэфир фосфорной кислоты состоит из молекулы ортофосфорной кислоты, этерифицированной двумя жирными спиртами, выбираемыми из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C_8 до C_{22} , более предпочтительно от C_8 до C_{20} и наиболее предпочтительно от C_8 до C_{18} в заместителе спирта.

Следует принимать во внимание, что эти два спирта, используемые для этерификации фосфорной кислоты, могут независимо выбираться из одинаковых или различных, ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C_6 до C_{30} в заместителе спирта. Другими словами, один или более диэфир фосфорной кислоты может содержать два заместителя, получаемых из одинаковых спиртов, или молекула диэфира фосфорной кислоты может содержать два заместителя, получаемых из различных спиртов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или более диэфир фосфорной кислоты состоит из молекулы ортофосфорной кислоты, этерифицированной двумя спиртами, выбираемыми из одинаковых или различных, насыщенных или алифатических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C_6 до C_{30} , предпочтительно от C_8 до C_{22} , более предпочтительно от C_8 до C_{20} и наиболее предпочтительно от C_8 до C_{18} в заместителе спирта. Альтернативно один или более диэфир фосфорной кислоты состоит из молекулы ортофосфорной кислоты, этерифицированной двумя

спиртами, выбираемыми из одинаковых или различных, насыщенных и разветвленных и алифатических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C_6 до C_{30} , предпочтительно от C_8 до C_{22} , более предпочтительно от C_8 до C_{20} и наиболее предпочтительно от C_8 до C_{18} в заместителе спирта.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или более сложный диэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, содержащей гексилловый диэфир фосфорной кислоты, гептиловый диэфир фосфорной кислоты, октиловый диэфир фосфорной кислоты, 2-этилгексилловый диэфир фосфорной кислоты, нонилловый диэфир фосфорной кислоты, дециловый диэфир фосфорной кислоты, ундециловый диэфир фосфорной кислоты, додециловый диэфир фосфорной кислоты, тетрадециловый диэфир фосфорной кислоты, гексадециловый диэфир фосфорной кислоты, гептилнонилловый диэфир фосфорной кислоты, октадециловый диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый диэфир фосфорной кислоты, а также их смеси.

Например, один или более сложный диэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, содержащей 2-этилгексилловый диэфир фосфорной кислоты, гексадециловый диэфир фосфорной кислоты, гептилнонилловый диэфир фосфорной кислоты, октадециловый диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый диэфир фосфорной кислоты, а также их смеси. В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или более сложный диэфир фосфорной кислоты представляет собой 2-октил-1-додециловый диэфир фосфорной кислоты.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, содержащей 2-этилгексилловый моноэфир фосфорной кислоты, гексадециловый моноэфир фосфорной кислоты, гептилнонилловый моноэфир фосфорной кислоты, октадециловый моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый моноэфир фосфорной кислоты, а также их смеси, и один или более диэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, содержащей 2-этилгексилловый диэфир фосфорной кислоты, гексадециловый диэфир фосфорной кислоты, гептилнонилловый диэфир фосфорной кислоты, октадециловый диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый диэфир фосфорной кислоты, а также их смеси.

Например, по меньшей мере часть доступной площади поверхности карбоната кальция содержит смесь сложного эфира фосфорной кислоты из одного сложного моноэфира фосфорной кислоты и/или продуктов его реакции и одного диэфира фосфорной кислоты и/или продуктов его реакции. В этом случае один сложный моноэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, содержащей 2-этилгексилловый моноэфир фосфорной кислоты, гексадециловый моноэфир фосфорной кислоты, гептилнонилловый моноэфир фосфорной кислоты, октадециловый моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый моноэфир фосфорной кислоты, один диэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, содержащей 2-этилгексилловый диэфир фосфорной кислоты, гексадециловый диэфир фосфорной кислоты, гептилнонилловый диэфир фосфорной кислоты, октадециловый диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый диэфир фосфорной кислоты, а также их смеси.

Смесь сложного эфира фосфорной кислоты содержит один или более сложный моноэфир фосфорной кислоты и/или продукты его реакции и один или более диэфир фосфорной кислоты и/или продукты его реакции в конкретном молярном отношении. В частности, молярное отношение одного или более сложного моноэфира фосфорной кислоты и/или продуктов его реакции к одному или более диэфир фосфорной кислоты и/или продуктам его реакции в слое обработки и/или в смеси сложного эфира фосфорной кислоты составляет от 1:1 до 1:100, предпочтительно от 1:1,1 до 1:60, более предпочтительно от 1:1,1 до 1:40, еще более предпочтительно от 1:1,1 до 1:20 и наиболее предпочтительно от 1:1,1 до 1:10.

Формулировка "молярное отношение одного или более сложного моноэфира фосфорной кислоты и/или продуктов его реакции к одному или более диэфир фосфорной кислоты и/или продуктам его реакции" в значении настоящего изобретения относится к отношению суммы молекулярной массы молекул сложного моноэфира фосфорной кислоты и/или суммы молекулярной массы молекул сложного моноэфира фосфорной кислоты в продуктах его реакции к сумме молекулярной массы молекул диэфира фосфорной кислоты и/или к сумме молекулярной массы молекул диэфира фосфорной кислоты в продуктах его реакции.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения смесь сложного эфира фосфорной кислоты, нанесенная по меньшей мере на часть поверхности карбоната кальция, может дополнительно содержать один или более сложный триэфир фосфорной кислоты, и/или фосфорную кислоту, и/или продукты их реакции.

Термин "сложный триэфир фосфорной кислоты" в значении настоящего изобретения относится к молекуле ортофосфорной кислоты, триэтерифицированной тремя молекулами спирта, выбираемыми из одинаковых или различных, ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее количество атомов углерода от C_6 до C_{30} , предпочтительно от C_8 до C_{22} , более предпочтительно от C_8 до C_{20} и наиболее предпочтительно от C_8 до C_{18} в заместителе спирта.

Следует принимать во внимание, что выражение "один или более" сложный триэфир фосфорной

кислоты означает, что один или более видов сложного триэфира фосфорной кислоты могут присутствовать по меньшей мере на части площади доступной поверхности карбоната кальция.

Соответственно, следует отметить, что один или более сложный триэфир фосфорной кислоты может быть одним видом сложного триэфира фосфорной кислоты. Альтернативно один или более сложный триэфир фосфорной кислоты может быть смесью двух или более видов сложного триэфира фосфорной кислоты. Например, один или более сложный триэфир фосфорной кислоты может быть смесью двух или трех видов сложного триэфира фосфорной кислоты, таких как два вида сложного триэфира фосфорной кислоты.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения на стадии а) обеспечивается подложка, которая содержит по меньшей мере одну внешнюю поверхность, содержащую карбонат кальция, предпочтительно измельченный карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или карбонат кальция с поверхностной обработкой. В соответствии с одним дополнительным предпочтительным вариантом осуществления по меньшей мере одна внешняя поверхность представляет собой слой покрытия, содержащий карбонат кальция, предпочтительно измельченный карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или карбонат кальция с поверхностной обработкой.

В соответствии с одним вариантом осуществления превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла находится в форме частиц, имеющих средневесовой размер частиц d_{50} от 15 нм до 200 мкм, предпочтительно от 20 нм до 100 мкм, более предпочтительно от 50 нм до 50 мкм и наиболее предпочтительно от 100 нм до 2 мкм.

В соответствии с одним вариантом осуществления превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла имеет удельную площадь поверхности по Брунауэру-Эммету-Теллеру (BET) от 4 до 120 м²/г, предпочтительно от 8 до 50 м²/г, измеренную с использованием азота и способа BET в соответствии со стандартом ISO 9277.

Количество превращаемого в соль соединения щелочного или щелочноземельного металла по меньшей мере в одной внешней поверхности может варьироваться от 40 до 99 мас.% по общей массе слоя покрытия, предпочтительно от 45 до 98 и более предпочтительно от 60 до 97 мас.%.

В соответствии с одним вариантом осуществления по меньшей мере одна внешняя поверхность дополнительно содержит связующее вещество, предпочтительно в количестве от 1 до 50 мас.% по общей массе превращаемого в соль соединения щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно от 3 до 30 и более предпочтительно от 5 до 15 мас.%.

Любое подходящее полимерное связующее вещество может присутствовать по меньшей мере в одной внешней поверхности. Например, полимерное связующее вещество может быть гидрофильным полимером, таким как, например, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, желатин, простые эфиры целлюлозы, полиоксазолины, поливинилацетамиды, частично гидролизованный поливинилацетат/виниловый спирт, полиакриловая кислота, полиакриламид, полиалкиленоксид, сульфированные или фосфатированные полиэфиры и полистиролы, казеин, зеин, белок, хитин, хитозан, декстран, пектин, производные коллагена, коллодий, агар-агар, крахмал из кассавы, гуар, каррагинан, крахмал, трагакант, ксантан или рамзан, а также смеси вышеперечисленного. Также возможно использовать другие связующие вещества, такие как гидрофобные материалы, например сополимер стирола и бутадиена, полиуретановый латекс, полиэстерный латекс, поли(н-бутилакрилат), поли(н-бутилметакрилат), поли(2-этилгексилакрилат), сополимеры н-бутилакрилата и этилакрилата, сополимеры винилацетата и н-бутилакрилата и т.п., а также смеси вышеперечисленного. Дополнительными примерами подходящих связующих веществ являются гомополимеры или сополимеры акриловой и/или метакриловой кислот, итаконовой кислоты и сложных эфиров кислот, такие как, например, этилакрилат, бутилакрилат, стирол, незамещенный или замещенный винилхлорид, винилацетат, этилен, бутадиен, акриламиды и акрилонитрилы, силиконовые смолы, разбавляемые водой алкидные смолы, комбинации акриловой/алкидной смолы, натуральные масла, такие как льняное масло, а также их смеси.

В соответствии с одним вариантом осуществления связующее вещество выбирается из крахмала, поливинилового спирта, бутадиенстирольного латекса, стирол-акрилата, поливинилацетатного латекса, полиолефинов, этиленакрилата, микрофибриллированной целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы, наноцеллюлозы, целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, латекса на основе биоматериалов или их смесей.

В соответствии с другим вариантом осуществления по меньшей мере одна внешняя поверхность не содержит связующего вещества.

Другие дополнительные добавки, которые могут присутствовать во внешней поверхности, являются, например, диспергирующими агентами, вспомогательными веществами для перемалывания, поверхностно-активными веществами, модификаторами реологии, смазочными материалами, пеногасителями, оптическими отбеливателями, красителями, консервирующими средствами или средствами для управления значением pH. В соответствии с одним вариантом осуществления по меньшей мере одна внешняя поверхность дополнительно содержит модификатор реологии. Предпочтительно модификатор реологии присутствует в количестве менее 1 мас.% по общей массе наполнителя.

В соответствии с одним примерным вариантом осуществления превращаемое в соль соединение

щелочного или щелочноземельного металла диспергируется с помощью диспергирующего агента. Диспергирующий агент может использоваться в количестве от 0,01 до 10 мас.%, от 0,05 до 8, от 0,5 до 5, от 0,8 до 3 или от 1,0 до 1,5 мас.% по общей массе превращаемого в соль соединения щелочного или щелочноземельного металла. В одном предпочтительном варианте осуществления превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла диспергируется с помощью диспергирующего агента в количестве от 0,05 до 5 и предпочтительно в количестве от 0,5 до 5 мас.% по общей массе превращаемого в соль соединения щелочного или щелочноземельного металла. Подходящий диспергирующий агент предпочтительно выбирается из группы, содержащей гомополимеры или сополимеры солей многоосновной карбоновой кислоты на основе, например, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты или итаконовой кислоты и акриламида или их смесей. Особенно предпочтительными являются гомополимеры или сополимеры акриловой кислоты. Молекулярная масса M_w таких продуктов предпочтительно находится в диапазоне от 2000 до 15000 г/моль, и особенно предпочтительным диапазоном молекулярной массы M_w является диапазон от 3000 до 7000 г/моль. Молекулярная масса M_w таких продуктов также предпочтительно находится в диапазоне 2000-150000 г/моль, и особенно предпочтительным диапазоном молекулярной массы M_w является диапазон 15000-50000 г/моль, например 35000-45000 г/моль. В соответствии с одним примерным вариантом осуществления диспергирующий агент является полиакрилатом.

По меньшей мере одна внешняя поверхность может также содержать активные компоненты, например биологически активные молекулы в качестве добавок, например ферменты, хроматические индикаторы, изменяющие цвет в зависимости от значения pH или температуры, или флуоресцентные материалы.

По меньшей мере, внешняя поверхность, предпочтительно в форме ламината или слоя покрытия, может иметь толщину по меньшей мере 1 мкм, например по меньшей мере 5, 10, 15 или 20 мкм. Предпочтительно внешняя поверхность имеет толщину в диапазоне от 1 до 150 мкм.

В соответствии с одним вариантом осуществления подложка содержит первую сторону и обратную сторону, а также подложка содержит внешнюю поверхность, содержащую превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла на первой стороне и на обратной стороне. В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления подложка содержит первую сторону и обратную сторону и подложка содержит ламинат или слой покрытия, содержащий карбонат щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно карбонат кальция, на первой стороне и на обратной стороне. В соответствии с одним вариантом осуществления слой ламината или покрытия находится в прямом контакте с поверхностью подложки.

В соответствии с одним дополнительным вариантом осуществления подложка содержит один или более дополнительных слоев предварительного покрытия между подложкой и по меньшей мере одной внешней поверхностью, содержащей превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла. Такие дополнительные слои предварительного покрытия могут содержать каолин, кремнезем, тальк, пластмассу, осажденный карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция, измельченный карбонат кальция или их смеси. В этом случае слой покрытия может находиться в прямом контакте со слоем предварительного покрытия, или, если присутствует более одного слоя предварительного покрытия, слой покрытия может находиться в прямом контакте с верхним слоем предварительного покрытия.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения подложка содержит один или более барьерных слоев между подложкой и по меньшей мере одной внешней поверхностью, содержащей превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла. В этом случае по меньшей мере одна внешняя поверхность может находиться в прямом контакте с барьерным слоем, или, если присутствует более одного барьерного слоя слой присутствует, по меньшей мере одна внешняя поверхность может находиться в прямом контакте с верхним барьерным слоем. Барьерный слой может содержать полимер, например поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, желатин, простые эфиры целлюлозы, полиоксазолины, поливинилацетамиды, частично гидролизованный поливинилацетат/виниловый спирт, полиакриловую кислоту, полиакриламид, полиалкиленоксид, сульфонированные или фосфатированные полиэстеры и полистиролы, казеин, зеин, альбумин, хитин, хитозан, декстран, пектин, производные коллагена, коллодий, агар-агар, арроурт, гуар, каррагинан, крахмал, трагакант, ксантан, рамзан, бутадиестирольный сополимер, полиуретановый латекс, латекс полиэстера, поли(н-бутилакрилат), поли(н-бутилметакрилат), поли(2-этилгексилакрилат), сополимеры н-бутилакрилата и этилакрилата, сополимеры винилацетата и н-бутилакрилата и т.п., а также их смеси. Дополнительными примерами подходящих барьерных слоев являются гомополимеры или сополимеры акриловой и/или метакриловой кислот, итаконовой кислоты и сложных эфиров кислот, такие как, например, этилакрилат, бутилакрилат, стирол, незамещенный или замещенный винилхлорид, винилацетат, этилен, бутадиев, акриламиды и акрилонитрилы, силиконовые смолы, разбавляемые водой алкидные смолы, комбинации акриловой/алкидной смолы, натуральные масла, такие как льняное масло, а также их смеси. В соответствии с одним вариантом осуществления барьерный слой содержит латексы, полиолефины, поливиниловые спирты, каолин, тальк, слюду для создания извилистых структур (слоистых структур), а также их

смеси.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения подложка содержит одно или более предварительных покрытий и барьерных слоев между подложкой и по меньшей мере одной внешней поверхностью, содержащей превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла. В этом случае по меньшей мере одна внешняя поверхность может находиться в прямом контакте с верхним слоем предварительного покрытия или барьерным слоем соответственно.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения подложка на стадии а) готовится путем

- i) обеспечения подложки,
- ii) нанесения композиции покрытия, содержащей превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла, по меньшей мере на одну сторону подложки для того, чтобы сформировать слой покрытия, и
- iii) опциональной сушки этого слоя покрытия.

Композиция покрытия может находиться в жидкой или в сухой форме. В соответствии с одним вариантом осуществления композиция покрытия представляет собой сухую композицию покрытия. В соответствии с другим вариантом осуществления композиция покрытия представляет собой жидкую композицию покрытия. В этом случае слой покрытия может быть высушен.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения композиция покрытия является водной композицией, то есть композицией, содержащей воду в качестве единственного растворителя. В соответствии с другим вариантом осуществления композиция покрытия является неводной композицией. Подходящие растворители являются известными специалисту в данной области техники и являются, например, алифатическими спиртами, эфирами и дизэфирами, имеющими от 4 до 14 атомов углерода, гликолями, алкоксилированными гликолями, гликолевыми эфирами, алкоксилированными ароматическими спиртами, ароматическими спиртами, их смесями или смесями вышеперечисленных веществ с водой.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения содержание твердых веществ в композиции покрытия находится в диапазоне от 5 до 75 мас.%, предпочтительно от 20 до 67, более предпочтительно от 30 до 65 и наиболее предпочтительно от 50 до 62 мас.% по общей массе композиции. В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления композиция покрытия является водной композицией, имеющей содержание твердых веществ в диапазоне от 5 до 75 мас.%, предпочтительно от 20 до 67, более предпочтительно от 30 до 65 и наиболее предпочтительно от 50 до 62 мас.% по общей массе композиции.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения композиция покрытия имеет вязкость по Брукфилду от 10 до 4000 мПа·с при температуре 20°C, предпочтительно от 100 до 3500 мПа·с при температуре 20°C, более предпочтительно от 200 до 3000 мПа·с при температуре 20°C и наиболее предпочтительно от 250 до 2000 мПа·с при температуре 20°C.

В соответствии с одним вариантом осуществления стадии ii) и iii) способа также выполняются на обратной стороне подложки для того, чтобы произвести подложку, покрытую с первой и с обратной сторон. Эти стадии могут быть выполнены для каждой стороны отдельно или могут быть выполнены на первой стороне и на обратной стороне одновременно.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения стадии ii) и iii) способа выполняются два или более раз с использованием одной и той же композиции покрытия или различных композиций покрытия.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения одна или более дополнительных композиций покрытия наносятся по меньшей мере на одну сторону подложки перед стадией ii) способа. Дополнительные композиции покрытия могут быть составами предварительного покрытия и/или составами барьерного слоя.

Композиции покрытия могут быть нанесены на подложку с помощью обычных средств покрытия, обычно используемых в данной области техники. Подходящими способами покрытия являются, например, покрытие воздушным шабером, электростатическое покрытие, прессование на клеильном прессе, пленочное покрытие, нанесение покрытия распылением, нанесение покрытия с удалением излишков с помощью планки, щелевое покрытие, покрытие скользящей воронкой, глубокая печать, нанесение покрытия поливом, высокоскоростное покрытие и т.п. Некоторые из этих способов позволяют одновременно наносить два или более слоев, что является предпочтительным с точки зрения экономики производства. Однако также может использоваться любой другой способ покрытия, который является подходящим для формирования слоя покрытия на подложке. В соответствии с одним примерным вариантом осуществления композиция покрытия наносится с помощью высокоскоростного покрытия, прессования на клеильном прессе, нанесения покрытия поливом, нанесения покрытия распылением, флексографической и глубокой печати или нанесения покрытия шабером, предпочтительно с помощью нанесения покрытия поливом.

В соответствии со стадией iii) сформированный на подложке слой покрытия сушится. Сушка может

быть выполнена любым способом, известным в данной области техники, и специалист в данной области техники будет способен адаптировать режим сушки, например ее температуру, в соответствии с используемым технологическим оборудованием. Например, слой покрытия может быть высушен с помощью инфракрасной сушки и/или конвекционной сушки. Стадия сушки может быть выполнена при комнатной температуре, то есть при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, или при других температурах. В соответствии с одним вариантом осуществления стадия iii) способа выполняется при температуре поверхности подложки от 25 до 150°C , предпочтительно от 50 до 140 и более предпочтительно от 75 до 130°C . Опционально нанесенные слои предварительного покрытия и/или барьерные слои могут быть высушены таким же образом.

После покрытия покрытая подложка может быть подвергнута каландрированию или суперкаландрированию для того, чтобы улучшить гладкость поверхности. Например, каландрирование может быть выполнено при температуре от 20 до 200°C , предпочтительно от 60 до 100°C с использованием, например, лоцильного пресса, имеющего от 2 до 12 пар валков. Упомянутые валки могут быть твердыми или мягкими, и твердые валки могут быть сделаны, например, из керамического материала. В соответствии с одним примерным вариантом осуществления покрытая подложка каландрируется при 300 кН/м для того, чтобы получить гляцевое покрытие. В соответствии с другим примерным вариантом осуществления покрытая подложка каландрируется при 120 кН/м для того, чтобы получить матовое покрытие.

В соответствии с одним вариантом осуществления слой покрытия имеет плотность покрытия от 0,5 до 100 г/м^2 , предпочтительно от 1 до 75, более предпочтительно от 2 до 50 и наиболее предпочтительно от 4 до 25 г/м^2 .

Стадия b) способа.

В соответствии со стадией b) способа настоящего изобретения обеспечивается жидкий обрабатывающий состав, содержащий по меньшей мере одну кислоту.

Этот жидкий обрабатывающий состав может содержать любую минеральную или органическую кислоту, которая образует CO_2 при реакции с превращаемым в соль соединением щелочного или щелочноземельного металла. В соответствии с одним вариантом осуществления эта по меньшей мере одна кислота представляет собой органическую кислоту, предпочтительно одноосновную, двухосновную или трехосновную карбоновую кислоту.

В соответствии с одним вариантом осуществления по меньшей мере одна кислота представляет собой сильную кислоту, имеющую значение pK_a 0 или меньше при 20°C . В соответствии с другим вариантом осуществления по меньшей мере одна кислота представляет собой кислоту средней силы, имеющую значение pK_a от 0 до 2,5 при 20°C . Если значение pK_a при 20°C равно 0 или меньше, кислота предпочтительно выбирается из серной кислоты, соляной кислоты или их смесей. Если значение pK_a при 20°C составляет от 0 до 2,5, кислота предпочтительно выбирается из H_2SO_3 , H_3PO_4 , щавелевой кислоты или их смесей. Однако кислоты, имеющие значение pK_a больше чем 2,5, также могут использоваться, например, пробковая кислота, янтарная кислота, уксусная кислота, лимонная кислота, муравьиная кислота, сульфаминовая кислота, винная кислота, бензойная кислота или фитиновая кислота.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, лимонной кислоты, щавелевой кислоты, уксусной кислоты, муравьиной кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты, фитиновой кислоты, борной кислоты, янтарной кислоты, пробковой кислоты, бензойной кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, азелаиновой кислоты, себациновой кислоты, изолимонной кислоты, аконитовой кислоты, пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, тримезиновой кислоты, гликолевой кислоты, молочной кислоты, миндальной кислоты, кислотных сероорганических соединений, кислотных фосфорорганических соединений, а также их смесей. В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, борной кислоты, пробковой кислоты, янтарной кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты, а также их смесей, более предпочтительно по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из серной кислоты, фосфорной кислоты, борной кислоты, пробковой кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты, а также их смесей, и наиболее предпочтительно по меньшей мере одна кислота представляет собой фосфорную кислоту и/или серную кислоту.

Кислотные сероорганические соединения могут быть выбраны из сульфокислот, таких как Nafion, п-толуолсульфоновая кислота, метансульфоновая кислота, тиокарбоновые кислоты, сульфидные кислоты и/или сульфеновые кислоты. Примерами кислотных фосфорорганических соединений являются аминотетракарбоновая кислота, 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (HEDP), амино-трис-(метиленфосфоновая кислота) (ATMP), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (EDTMP), тетраметилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (TDTMP), гексаметилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (HDTMP), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) (DTPMP), фосфобутантрикарбоновая кислота (PBTC), N-(фосфометил)иминодиуксусная кислота (PMIDA), 2-карбокситетракарбоновая кислота (CEPA), 2-гидроксифосфокарбоновая кислота (HPAA), амино-трис-(метиленфосфоновая кислота) (AMP) или ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота.

По меньшей мере одна кислота может состоять только из одного типа кислоты. Альтернативно по

меньшей мере одна кислота может состоять из двух или более типов кислот.

По меньшей мере одна кислота может быть применена в концентрированной форме или в разбавленной форме. В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения жидкий обрабатывающий состав содержит по меньшей мере одну кислоту и воду. В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения жидкий обрабатывающий состав содержит по меньшей мере одну кислоту и растворитель. В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения жидкий обрабатывающий состав содержит по меньшей мере одну кислоту, воду и растворитель. Подходящие растворители являются известными в данной области техники и являются, например, алифатическими спиртами, эфирами и диэфирами, имеющими от 4 до 14 атомов углерода, гликолями, алкоксилированными гликолями, гликолевыми эфирами, алкоксилированными ароматическими спиртами, ароматическими спиртами, их смесями или смесями вышеперечисленных веществ с водой. В соответствии с одним примерным вариантом осуществления жидкий обрабатывающий состав содержит фосфорную кислоту, этанол и воду, предпочтительно жидкий обрабатывающий состав содержит 30-50 мас.% фосфорной кислоты, 10-30 мас.% этанола и 25-25 мас.% воды по общей массе жидкого обрабатывающего состава. В соответствии с другим примерным вариантом осуществления жидкий обрабатывающий состав содержит серную кислоту, этанол и воду, предпочтительно жидкий обрабатывающий состав содержит 1-10 мас.% серной кислоты, 10-30 мас.% этанола и 70-90 мас.% воды по общей массе жидкого обрабатывающего состава.

В соответствии с одним вариантом осуществления жидкий обрабатывающий состав содержит по меньшей мере одну кислоту в количестве от 0,1 до 100 мас.% по общей массе жидкого обрабатывающего состава, предпочтительно в количестве от 1 до 80, более предпочтительно в количестве от 2 до 50 и наиболее предпочтительно в количестве от 5 до 30 мас.%.

В дополнение по меньшей мере к одной кислоте жидкий обрабатывающий состав может дополнительно содержать флуоресцентную краску, фосфоресцирующую краску, поглощающую ультрафиолетовое излучение краску, поглощающую близкое инфракрасное излучение краску, термохромную краску, галохромную краску, ионы металла, ионы переходного металла, магнитные частицы или смесь перечисленного. Такие дополнительные соединения могут придавать создаваемому скрытому рисунку дополнительные функции, такие как конкретные свойства поглощения света, свойства отражения электромагнитного излучения, флуоресцентные свойства, свойства фосфоресценции, магнитные свойства, электропроводность, белизну, яркость и/или блеск.

Стадия с) способа.

В соответствии со стадией с) способа настоящего изобретения жидкий обрабатывающий состав наносится по меньшей мере на одну внешнюю поверхность в форме предварительно выбранного рисунка с помощью струйной печати для того, чтобы сформировать скрытый рисунок.

Жидкий обрабатывающий состав может быть нанесен по меньшей мере на одну внешнюю поверхность с помощью любой подходящей методики струйной печати, известной в данной области техники. В соответствии с одним вариантом осуществления жидкий обрабатывающий состав наносится с помощью непрерывной струйной печати, с помощью прерывистой струйной печати и/или с помощью струйной печати с нанесением капельки по запросу.

Требованием настоящего изобретения является то, что жидкий обрабатывающий состав наносится в форме капелек, имеющих объем меньше или равный 1000 пл, и что расстояние между капельками меньше или равно 1000 мкм.

В соответствии с одним вариантом осуществления капельки имеют объем от 500 пл до 1 фл, предпочтительно от 100 пл до 10 фл, более предпочтительно от 50 пл до 100 фл и наиболее предпочтительно от 10 до 1 пл. В соответствии с другим вариантом осуществления капельки имеют объем менее чем 1000 пл, предпочтительно менее чем 600 пл, более предпочтительно менее чем 200 пл, еще более предпочтительно менее чем 80 пл и наиболее предпочтительно менее чем 20 пл. В соответствии с еще одним вариантом осуществления капельки имеют объем менее чем 1 пл, предпочтительно менее чем 500 фл, более предпочтительно менее чем 200 фл, еще более предпочтительно менее чем 80 фл и наиболее предпочтительно менее чем 20 фл.

В соответствии с одним вариантом осуществления расстояние между капельками составляет от 10 нм до 500 мкм, предпочтительно от 100 нм до 300 мкм, более предпочтительно от 1 до 200 мкм и наиболее предпочтительно от 5 до 100 мкм. В соответствии с другим вариантом осуществления расстояние между капельками составляет меньше чем 800 мкм, более предпочтительно меньше чем 600, еще более предпочтительно меньше чем 400 и наиболее предпочтительно меньше чем 80 мкм. В соответствии с еще одним вариантом осуществления расстояние между капельками составляет меньше чем 500 нм, более предпочтительно меньше чем 300, еще более предпочтительно меньше чем 200 и наиболее предпочтительно меньше чем 80 нм. Расстояние между капельками может также быть равно нулю, что означает, что капельки перекрываются.

Специалисту будет понятно, что путем управления объемом капельки можно управлять диаметром капельки и, таким образом, диаметром области, которая обрабатывается жидким обрабатывающим составом. Интервал между двумя поочередными капельками определяется расстоянием между капельками.

Следовательно, изменяя объем капельки и расстояние между капельками, можно регулировать разрешение рисунка.

В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок формируется с разрешением по меньшей мере 150 точек на дюйм в направлениях x и y , предпочтительно по меньшей мере 300 точек на дюйм в направлениях x и y , более предпочтительно по меньшей мере 600 точек на дюйм в направлениях x и y , еще более предпочтительно по меньшей мере 1200 точек на дюйм и наиболее предпочтительно по меньшей мере 2400 точек на дюйм в направлениях x и y или по меньшей мере 4800 точек на дюйм в направлениях x и y .

Нанесение жидкого обрабатывающего состава по меньшей мере на одну внешнюю поверхность может быть выполнено при температуре поверхности подложки, равной комнатной температуре, то есть при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, или при повышенной температуре, например при приблизительно 60°C . Выполнение стадии c) способа при повышенной температуре может улучшить сушку жидкого обрабатывающего состава, и следовательно может уменьшить длительность производства. В соответствии с одним вариантом осуществления стадия c) способа выполняется при температуре поверхности подложки больше чем 5°C , предпочтительно больше чем 10 , более предпочтительно больше чем 15 и наиболее предпочтительно больше чем 20°C . В соответствии с одним вариантом осуществления стадия c) способа выполняется при температуре поверхности подложки, которая находится в диапазоне от 5 до 120°C , более предпочтительно в диапазоне от 10 до 100°C , более предпочтительно в диапазоне от 15 до 80°C и наиболее предпочтительно в диапазоне от 20 до 60°C .

В соответствии с одним вариантом осуществления стадия c) содержит нанесение жидкого обрабатывающего состава из резервуара для чернил, через печатающую головку и по меньшей мере на одну внешнюю поверхность. Предпочтительно температура резервуара для чернил и/или печатающей головки составляет больше чем 5°C , предпочтительно между 10 и 100 , более предпочтительно между 15 и 80 и наиболее предпочтительно между 20 и 60°C .

В соответствии со способом настоящего изобретения жидкий обрабатывающий состав наносится по меньшей мере на одну внешнюю поверхность в форме предварительно выбранного рисунка. В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения предварительно выбранный рисунок представляет собой одномерный штриховой код, двухмерный штриховой код, трехмерный штриховой код, защитный знак, номер, букву, алфавитно-цифровой символ, логотип, изображение, форму или узор. Этот рисунок может иметь разрешение больше чем 150 точек на дюйм, предпочтительно больше чем 300 точек на дюйм, более предпочтительно больше чем 600 точек на дюйм, еще более предпочтительно больше чем 1200 точек на дюйм и наиболее предпочтительно больше чем 2400 точек на дюйм или больше чем 4800 точек на дюйм.

Не привязываясь к какой-либо конкретной теории, считается, что при нанесении жидкого обрабатывающего состава по меньшей мере на одну внешнюю поверхность превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла, содержащееся на этой внешней поверхности, реагирует по меньшей мере с одной кислотой, содержащейся в обрабатываемом составе. Тем самым превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла, по меньшей мере частично, преобразуется в кислотную соль, которая может иметь другие свойства рассеяния света по сравнению с исходным материалом. В том случае, когда превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой, например, карбонат щелочного или щелочноземельного металла, это соединение преобразуется с помощью кислотной обработки в некарбонатную соль щелочного или щелочноземельного металла.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что при использовании технологии струйной печати очень маленькие капельки обрабатывающего состава могут быть нанесены по меньшей мере на одну внешнюю поверхность, что обеспечивает возможность преобразования даже малых областей внешней поверхности очень точно и локально без воздействия на окружающую поверхностную структуру. Тем самым рисунки с высоким разрешением могут быть созданы по меньшей мере на одной внешней поверхности. Кроме того, способ по настоящему изобретению имеет то преимущество, что он может быть выполнен с помощью обычных струйных принтеров путем всего лишь замены обычных чернил жидким обрабатывающим составом по настоящему изобретению. Таким образом, способ по настоящему изобретению может быть осуществлен в существующем печатном оборудовании и не требует дорогостоящих и отнимающих много времени модификаций существующих линий струйной печати.

Кроме того, авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что созданный рисунок был видим только при его рассмотрении под конкретными углами относительно поверхности подложки, в то время как он оставался невидимым при его рассмотрении под другими углами относительно поверхности подложки. Другими словами, настоящее изобретение обеспечивает возможность создания скрытого рисунка на подложке, который может быть невидимым на первый взгляд, но может быть легко обнаружен при изменении угла зрения. Следовательно, в то время как потенциальный фальсификатор может не иметь никаких знаний о присутствии рисунка, обученный человек может немедленно идентифицировать рисунок с помощью одного лишь визуального осмотра, без использования специальных инструментальных средств. Скрытый рисунок, созданный с помощью способа по настоящему изобретению,

имеет также то преимущество, что его невозможно воспроизвести путем копирования с использованием фотокопировального устройства.

Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает возможность снабдить упомянутый рисунок дополнительной функциональностью путем добавления дополнительных соединений к жидкому обрабатываемому составу. Например, рисунок может обнаруживаться под ультрафиолетовым светом за счет добавления поглощающей ультрафиолет краски, или может быть сделан машиночитаемым за счет добавления магнитных частиц или электропроводящих частиц. Дополнительное преимущество настоящего изобретения состоит в том, что созданный скрытый рисунок может иметь рельефную структуру благодаря преобразованию превращаемого в соль соединения щелочного или щелочноземельного металла в соответствующую кислую соль, что обеспечивает возможность создания рисунка, который может на ощупь восприниматься слепыми и слабовидящими пользователями.

Путем нанесения жидкого обрабатываемого состава в соответствии со стадией с) способа, превращаемое в соль соединения щелочного или щелочноземельного металла может быть преобразовано в нерастворимую в воде или растворимую в воде соль.

В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок содержит кислую соль превращаемого в соль соединения щелочного или щелочноземельного металла. В соответствии с другим вариантом осуществления скрытый рисунок содержит некарбонатную соль щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно нерастворимую некарбонатную соль щелочного или щелочноземельного металла. В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления скрытый рисунок содержит некарбонатную соль кальция, предпочтительно нерастворимую некарбонатную соль кальция. В значении настоящего изобретения "нерастворимые в воде" материалы определяются как материалы, которые при смешивании с деионизированной водой и при фильтровании на фильтре, имеющем размер пор 0,2 мкм, при температуре 20°C для извлечения жидкого фильтрата, обеспечивают 0,1 г или меньше извлеченного твердого материала после испарения при 95-100°C 100 г упомянутого жидкого фильтрата. "Растворимые в воде" материалы определяются как материалы, приводящие к извлечению более 0,1 г извлеченного твердого материала после испарения при 95-100°C 100 г упомянутого жидкого фильтрата.

Дополнительные стадии процесса.

В соответствии с одним вариантом осуществления этот способ дополнительно содержит стадию d) нанесения защитного слоя и/или слоя печати поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области. Этот защитный слой и/или слой печати может быть прозрачным слоем, полупрозрачным слоем или непрозрачным слоем.

В соответствии с одним вариантом осуществления этот способ дополнительно содержит стадию d) нанесения защитного слоя поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области.

Этот защитный слой может быть сделан из любого материала, который является подходящим для того, чтобы защитить нижележащий скрытый рисунок от нежелательных воздействий окружающей среды или механического износа. Примерами подходящих материалов являются смолы, лаки, силиконы, полимеры, металлическая фольга или материалы на основе целлюлозы.

Защитный слой может быть нанесен на скрытый рисунок любым способом, известным в данной области техники и подходящим для материала защитного слоя. Подходящими способами являются, например, покрытие воздушным шабером, электростатическое покрытие, прессование на клеильном прессе, покрытие пленкой, нанесение покрытия распылением, экструзионное покрытие, нанесение покрытия с удалением излишков с помощью планки, щелевое покрытие, покрытие скользящей воронкой, глубокая печать, нанесение покрытия поливом, высокоскоростное покрытие, ламинирование, печать, клейкое соединение и т.п.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения защитный слой наносится поверх скрытого рисунка и окружающей внешней поверхности.

В соответствии с одним вариантом осуществления защитный слой представляет собой удаляемый защитный слой.

В соответствии с другим вариантом осуществления этот способ дополнительно содержит стадию d) нанесения печатного слоя поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области.

Этот печатный слой может быть нанесен с помощью любой подходящей методики печати, известной специалисту в данной области техники. Например, печатный слой может быть создан с помощью струйной печати, офсетной печати, глубокой печати, флексографической печати или трафаретной печати. В соответствии с одним вариантом осуществления печатный слой представляет собой слой струйной печати, слой офсетной печати, слой глубокой печати или слой флексографической печати. Специалисту будет понятно, что количество чернил, наносимых с помощью печатных методик, таких как офсетная или глубокая печать, будет намного меньше толщины поверхностно-модифицированной области, то есть скрытого рисунка. Другими словами, количество чернил имеет слишком малый порядок для того, чтобы заполнить пустоты и вызвать исчезновение скрытого рисунка. Таким образом, скрытый рисунок, который частично или полностью покрывается печатным слоем, все еще является видимым при его рассмотрении под вторым углом относительно поверхности подложки.

В соответствии с одним дополнительным вариантом осуществления настоящего изобретения подложка, обеспеченная на стадии а), содержит на первой стороне первую внешнюю поверхность, а на обратной стороне вторую внешнюю поверхность, причем первая и вторая внешняя поверхность содержат превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла, и на стадии с) жидкий обрабатывающий состав, содержащий по меньшей мере одну кислоту, наносится на первую и вторую внешнюю поверхность с первой и обратной стороны так, чтобы сформировать скрытый рисунок на первой стороне и на обратной стороне. Стадия может быть выполнена для каждой стороны отдельно или может быть выполнена на первой стороне и на обратной стороне одновременно.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения стадия с) способа выполняется два или более раз с использованием другого или того же самого жидкого обрабатывающего состава. Тем самым могут быть созданы различные скрытые рисунки с различными свойствами.

Скрытый рисунок.

В соответствии с одним аспектом настоящего изобретения предлагается подложка, содержащая скрытый рисунок, получаемый с помощью способа в соответствии с настоящим изобретением.

В соответствии с одним дополнительным аспектом настоящего изобретения предлагается подложка, содержащая скрытый рисунок, причем подложка содержит по меньшей мере одну внешнюю поверхность, содержащую превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла, и причем по меньшей мере одна внешняя поверхность содержит по меньшей мере один скрытый рисунок, причем скрытый рисунок содержит кислотную соль превращаемого в соль соединения щелочного или щелочноземельного металла. Предпочтительно превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой карбонат щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно карбонат кальция, и поверхностно модифицированная область содержит некарбонатную соль щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно некарбонатную соль кальция.

Не привязываясь к какой-либо конкретной теории, авторы настоящего изобретения полагают, что благодаря различным свойствам рассеяния света скрытого рисунка и окружающей внешней поверхности скрытый рисунок является невидимым, когда он рассматривается под первым углом относительно поверхности подложки, и является видимым, когда он рассматривается под вторым углом относительно поверхности подложки. В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок является невидимым, когда он рассматривается под углом от 80 до 100°, предпочтительно приблизительно 90°, относительно поверхности подложки, и является видимым, когда он рассматривается под углом от 10 до 50°, предпочтительно от 20 до 30° относительно поверхности подложки. Предпочтительно скрытый рисунок рассматривается под рассеянным светом. Поверхность подложки, относительно которой определяется угол зрения, является поверхностью, на которую нанесен скрытый рисунок, то есть по меньшей мере одной внешней поверхностью подложки. В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок является невидимым для невооруженного человеческого глаза, когда он рассматривается под первым углом относительно поверхности подложки под рассеянным светом, и является видимым для невооруженного человеческого глаза, когда он рассматривается под вторым углом относительно поверхности подложки под рассеянным светом.

В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок является невидимым, когда он освещается под углом от 80 до 100°, предпочтительно приблизительно 90° относительно поверхности подложки, и является видимым, когда он освещается под углом от 10 до 50°, предпочтительно от 20 до 30° относительно поверхности подложки. В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок является невидимым для невооруженного человеческого глаза, когда он освещается под первым углом относительно поверхности подложки, и является видимым для невооруженного человеческого глаза, когда он освещается под вторым углом относительно поверхности подложки.

Дополнительно к этому, скрытый рисунок может отличаться от окружающей внешней поверхности в дополнительных аспектах, в частности, если скрытый рисунок содержит дополнительное соединение, такое как флуоресцентная краска, фосфоресцирующая краска, поглощающая ультрафиолетовое излучение краска, поглощающая близкое инфракрасное излучение краска, термохромная краска, галохромная краска, ионы металла, ионы переходного металла, магнитные частицы или их смеси.

В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок отличается от слоя покрытия шероховатостью поверхности, блеском, поглощением света, отражением электромагнитного излучения, флуоресценцией, фосфоресценцией, магнитным свойством, электропроводностью, белизной и/или яркостью. Эти различимые свойства могут быть использованы для обнаружения скрытого рисунка при дополнительных или альтернативных условиях, например под ультрафиолетовым светом или под ближним инфракрасным светом, используя подходящий детектор, и могут делать его машиночитаемым.

В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок содержит защитную особенность и/или декоративную особенность, предпочтительно одномерный штриховой код, двумерный штриховой код, трехмерный штриховой код, защитный знак, номер, букву, алфавитно-цифровой символ, логотип, изображение, форму или узор. В существующем контексте термин "защитная особенность" означает, что эта особенность используется с целью установления подлинности, в то время как "декоративная особенность" означает, что эта особенность обеспечивается прежде всего для графических или

декоративных целей.

В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок показывает переменную информацию. В соответствии с другим вариантом осуществления эта переменная информация содержит скрытую информацию и/или публичную информацию. В соответствии с одним вариантом осуществления скрытый рисунок содержит рельефную структуру.

Скрытый рисунок также может быть скомбинирован с другими защитными особенностями, такими как оптически изменяющиеся особенности, тиснение, водяные знаки, нити или голограммы.

Как правило подложка, содержащая скрытую особенность по настоящему изобретению, может использоваться в любом продукте, который является объектом подделки, имитации или копирования. Кроме того, подложка, содержащая скрытую особенность по настоящему изобретению, может использоваться в небезопасных или декоративных продуктах.

В соответствии с одним дополнительным аспектом настоящего изобретения предлагается продукт, содержащий подложку со скрытым рисунком в соответствии с настоящим изобретением, который является брендированным продуктом, защищенным документом, незащищенным документом или декоративным продуктом, предпочтительно продукт представляет собой духи, лекарство, табачное изделие, спиртосодержащее лекарство, фармацевтический продукт, диетический продукт, бутылку, предмет одежды, упаковку, контейнер, спортивный товар, игрушку, игру, мобильный телефон, компакт-диск, DVD, блюрей-диск, машину, инструмент, деталь автомобиля, наклейку, этикетку, метку, плакат, паспорт, водительские права, банковскую карточку, кредитную карту, облигацию, билет, акцизную марку, денежный знак, сертификат, опознавательный признак бренда, визитную карточку, поздравительную открытку или обою.

Как уже было упомянуто выше, скрытый рисунок в соответствии с настоящим изобретением является подходящим для широкого спектра приложений. Специалист в данной области техники будет способен подходящим образом выбрать тип скрытого рисунка для желаемого применения.

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения подложка, содержащая скрытый рисунок в соответствии с настоящим изобретением, используется в приложениях безопасности, в публичных элементах безопасности, в скрытых элементах безопасности, в защите брендов, в микронадписях, в микроизображениях, в декоративных приложениях, в художественных приложениях, в визуальных приложениях или в упаковочных приложениях.

Область охвата и выгода от настоящего изобретения станут более понятными на основе следующих чертежей и примеров, которые предназначены для иллюстрирования некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения и не являются ограничивающими.

Описание чертежей

Фиг. 1 показывает полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) микроснимок поверхности, содержащей слой покрытия, напечатанный с использованием струйного принтера жидким обрабатывающим составом с различными расстояниями между капельками и с объемом капельки 10 пл. Числа на этой иллюстрации показывают расстояния между капельками в мкм для конкретной области печати.

Фиг. 2 показывает полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) микроснимок поверхности, содержащей слой покрытия, напечатанный с использованием струйного принтера жидким обрабатывающим составом с различными расстояниями между капельками и с объемом капельки 1 пл. Числа на этой иллюстрации показывают расстояния между капельками в мкм для конкретной области печати.

Фиг. 3 показывает полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) микроснимок поверхности, содержащей слой покрытия и скрытый рисунок в форме логотипа.

Фиг. 4 показывает полученное с помощью оптического микроскопа изображение поверхности, содержащей слой покрытия и скрытый рисунок в форме логотипа.

Фиг. 5 показывает полученное с помощью оптического микроскопа изображение поверхности, содержащей слой покрытия и скрытый рисунок в форме логотипа.

Фиг. 6 показывает полученное с помощью оптического микроскопа изображение поверхности, содержащей слой покрытия и скрытый рисунок в форме логотипа.

Фиг. 7 показывает фотографию упаковочной коробки, которая содержит скрытые рисунки, освещенной верхним рассеянным светом.

Фиг. 8 показывает фотографию упаковочной коробки, которая содержит скрытые рисунки, освещенной рассеянным светом под углом 35° относительно поверхности подложки.

Фиг. 9 показывает фотографию упаковочной коробки, которая содержит скрытые рисунки, освещенной рассеянным светом под углом 20° относительно поверхности подложки.

Фиг. 10 показывает фотографию двух освещенных верхним рассеянным светом таблеток пищевой добавки, где правая таблетка содержит скрытый рисунок.

Фиг. 11 показывает фотографию двух таблеток пищевой добавки, из которых правая таблетка содержит скрытый рисунок, освещенных рассеянным светом под углом 20° относительно поверхности таблетки.

Фиг. 12 показывает фотографию подложки с нанесенной на нее печатью, содержащей скрытый рисунок и офсетную надпечатку, освещенной рассеянным светом под углом 20° относительно поверхности подложки.

Фиг. 13 показывает фотографию подложки с нанесенной на нее печатью, содержащей скрытый рисунок и глубокую надпечатку, освещенной рассеянным светом под углом 20° относительно поверхности подложки.

Примеры

1. Способы измерения.

Далее описываются способы измерения, реализованные в примерах.

Микроснимки, получаемые с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM)

Подготовленные образцы с рисунками исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа с автоэлектронной эмиссией Sigma VP (производства компании Carl Zeiss AG, Германия) и детектора вторичных электронов переменного давления (VPSE) с давлением камеры приблизительно 50 Па.

Изображения, получаемые с помощью оптического микроскопа

Подготовленные образцы с рисунками исследовались с помощью стереомикроскопа Leica MZ16A (производства компании Leica Microsystems Ltd., Швейцария).

Рентгеновский дифракционный анализ (XRD)

Образцы анализировались с помощью порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance, удовлетворяющего условиям закона Брэгга. Этот дифрактометр состоял из рентгеновской трубки на 2,2 кВт, держателя образца, гониометра ψ - ψ и детектора VANTEC-1. Отфильтрованное никелем излучение $\text{Cu K}\alpha$ использовалось во всех экспериментах. Профили автоматически регистрировались в виде диаграмм с использованием скорости сканирования 0,7°/мин в диапазоне 2θ (XRD GV_7600). Полученный рисунок порошковой дифракции классифицировался по содержанию минеральных веществ с использованием пакетов EVA и SEARCH программного обеспечения DIFFRAC^{suite} на основе справочных рисунков из базы данных ICDD PDF 2 (XRD LTM_7603).

2. Материалы.

Преображаемые в соль щелочноземельные соединения

CC1: молотый карбонат кальция (d_{50} : 1/5 мкм, d_{98} : 10 мкм), предварительно диспергированная густая суспензия с содержанием твердых веществ 78%, коммерчески доступная от компании Omya AG, Швейцария.

CC2: молотый карбонат кальция (d_{50} : 0,7 мкм, d_{98} : 5 мкм), предварительно диспергированная густая суспензия с содержанием твердых веществ 78%, коммерчески доступная от компании Omya AG, Швейцария.

CC3: арагонитный осажденный карбонат кальция (A-PCC) (значение d_{50} : 0,45 мкм, d_{98} : 2 мкм), предварительно диспергированная густая суспензия с содержанием твердых веществ 72%, коммерчески доступная от компании Omya AG, Швейцария.

CC4: молотый карбонат кальция (d_{50} : 0,21 мкм, d_{98} : 0,85 мкм), предварительно диспергированная густая суспензия с содержанием твердых веществ 55%.

CC5: молотый карбонат кальция (d_{50} : 0,5 мкм, d_{98} : 3 мкм), предварительно диспергированная густая суспензия с содержанием твердых веществ 78%, коммерчески доступная от компании Omya AG, Швейцария.

KA1: предварительно диспергированная густая суспензия с содержанием твердых веществ 72%, тонкость: остаток на сите с размером отверстий 45 мкм (ISO 787/7), частицы <2 мкм (Sedigraph 5120), коммерчески доступная от компании Omya AG, Швейцария.

Связующие вещества

B1: крахмал (C*-Film 07311), коммерчески доступный от компании Cargill, США.

B2: бутадиенстирольный латекс (Styronal D628), коммерчески доступный от компании BASF, Германия.

B3: модификатор реологии (Sterocoll FS), коммерчески доступный от компании BASF, Германия.

Подложки с покрытой поверхностью

S1: непроницаемая гибкая пленка из полипропилена (основная масса: 62 г/м²), коммерчески доступная от компании Syntea/Уро, Oji-Yuka Synthetic Paper Company Ltd., Япония.

S2: Z-Offsetkarton, Z-Mail Supra, (основная масса: 170 г/м²), коммерчески доступные от компании Ziegler Papier, Швейцария.

Подложки с покрытой поверхностью были подготовлены путем покрытия подложки S1 или S2 соответственно одним или более слоями покрытия, имеющими составы, показанные в нижеприведенной табл. 1. Покрытие было выполнено с помощью настольного устройства K202 Control Coater (производства компании RK PrintCoat Instruments Ltd., Великобритания).

Таблица 1. Состав слоев покрытия (мас.% по общей массе минерального соединения)

Слой покрытия	Минеральное соединение	Связующее вещество
A	100 мас.% CC2	10 мас.% B2
B	100 мас.% CC1	6 мас.% B1 3 мас.% B2 0,05 мас.% B3
C	70 мас.% CC2 30 мас.% KA1	10 мас.% B2
D	100 мас.% CC3	10 мас.% B2 0,05 мас.% B3
E	100 мас.% CC4	10 мас.% B2

Таблица 2. Состав подложек (в случае, если присутствуют два слоя покрытия, первый представляет собой предварительное покрытие, находящееся в контакте с поверхностью подложки, а второе представляет собой внешний поверхностный слой)

Подложка с покрытой поверхностью	Подложка	Слой покрытия	Толщина слоя покрытия [г/м ²]
1	S1	A	10
2	S2	B (предварительное покрытие) C	20 15
3	S2	B (предварительное покрытие) D	20 15
4	S3	B (предварительное покрытие) E	20 15

S3: двусторонняя мелованная бумага, имеющая основную массу 90 г/м². Слой предварительного покрытия двусторонней мелованной бумаги имел плотность покрытия 10 г/м² и состоял из 100 частей CC1 и 6 частей B2. Слой верхнего покрытия двусторонней мелованной бумаги имел плотность покрытия 8,5 г/м² и состоял из 100 частей CC5 и 8 частей B2.

Жидкие обрабатывающие составы

L1: 41 мас.% фосфорной кислоты, 23 мас.% этанола и 36 мас.% воды (по общей массе жидкого обрабатывающего состава).

L2: 3,7 мас.% серной кислоты, 19,2 мас.% этанола и 77,1 мас.% воды (по общей массе жидкого обрабатывающего состава).

3. Примеры.

Пример 1. Струйная печать массивов.

Предварительно выбранный рисунок в форме массива был создан на покрытой поверхности подложке 1 путем нанесения жидкого обрабатывающего состава L1 или L2. Жидкие обрабатывающие составы наносились на подложку с помощью струйной печати с использованием устройства Dimatix Materials Printer (DMP) производства компании Fujifilm Dimatix Inc., США, с основанной на картридже струйной печатающей головкой, имеющей объем капельки 1 или 10 пл. Направлением печати было слева направо, по одному ряду (линии) за один раз. Жидкие обрабатывающие составы наносились на подложки с объемом капельки 1 и 10 пл соответственно, а также с использованием различных расстояний между капельками. Результаты печати были осмотрены визуально и сведены в нижеприведенные табл. 3 и 4.

Таблица 3. Результаты тестов струйной печати с различными расстояниями между капельками с использованием объема капельки 10 пл и жидких обрабатывающих составов L1 или L2

Расстояние между капельками [мкм]	Количество жидкого состава для обработки [мл/м ²]	Поверхностное покрытие	Количество напечатанной кислоты на единицу площади [мл/м ²]	
			L1	L2
5	400	Перенасыщенные	164	14,8
10	100	Перенасыщенные	41,0	3,70
15	44	Перенасыщенные	18,0	1,63
20	25	Полное покрытие	10,3	0,93
25	16	Полное покрытие	6,56	0,59
30	11	Небольшие пропуски	4,51	0,41
35	8,0	Небольшие пропуски	3,28	0,30
40	6,3	Пропуски	2,58	0,23
50	4,0	Отдельные точки	1,64	0,15
60	2,8	Отдельные точки	1,15	0,10
70	2,0	Отдельные точки	0,82	0,07
80	1,6	Отдельные точки	0,66	0,06
90	1,2	Отдельные точки	0,49	0,04
100	1,0	Отдельные точки	0,41	0,04

Таблица 4. Результаты тестов струйной печати с различными расстояниями между капельками с использованием объема капельки 1 пл и жидких обрабатывающих составов L1 или L2

Расстояние между капельками [мкм]	Количество жидкого состава для обработки [мл/м ²]	Поверхностное покрытие	Количество напечатанной кислоты на единицу площади [мл/м ²]	
			L1	L2
5	40	Перенасыщение	16,4	1,48
10	10	Перекрытие	4,10	0,37
15	4,4	Полное покрытие	1,80	0,16
20	2,5	Полное покрытие	1,03	0,093
50	0,4	Отдельные точки	0,16	0,015

Фиг. 1 и 2 показывают полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) микроснимки подложек, на которые печать была нанесена жидким обрабатывающим составом L1. Числа сверху показывают расстояния между капельками в мкм для конкретного рисунка. Упомянутые изображения ясно показывают, что путем изменения объема капельки и расстояния между капельками могут быть подготовлены заполненные области, отдельные ряды или отдельные точки. В дополнение к этому фиг. 2 показывает увеличенную часть той области поверхности, в которой была нанесена одна единственная капелька жидкого обрабатывающего состава. На этой увеличенной части видно, что структура обработанной области поверхности отличается от структуры окружающей поверхности.

Рентгеновские дифракционные (XRD) измерения были выполнены на тех областях подложек, в которых печать была выполнена с использованием жидкого обрабатывающего состава L1, объема капельки 10 пл и расстояния между капельками 10, 15, 20, 25 и 30 мкм с использованием поворотных колец держателя образца из полиметилметакрилата. Сравнение наборов результатов измерений со справочными рисунками ICDD показало, что все образцы состояли из кальцита и дополнительных фаз, которые были сформированы путем нанесения жидкого обрабатывающего состава. Результаты показаны в нижеприведенной табл. 5.

Таблица 5. Результаты измерений XRD

Название минерала	Формула	Расстояние между капельками [мкм]				
		10	15	20	25	30
Кальцит	CaCO_3	23	22	38	39	55
Фосфат кальция	CaP_2O_6	-	5	14	13	6
Гидрат оксида кальция	$\text{CaO}_2(\text{H}_2\text{O})_8$	-	-	17	16	5
Монетит (гидрофосфат кальция)	CaHPO_4	-	-	20	21	28
Гидрат гидрофосфата кальция	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	77	73	5	4	2
Гидрат фосфата кальция	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	5	7	3

Эти результаты подтверждают, что поверхность покрытой подложки была модифицирована путем нанесения жидкого обрабатывающего состава L1, и что скрытый рисунок содержит кислые соли превращаемого в соль соединения щелочноземельного металла карбоната кальция. Поскольку область измерений XRD представляла собой круг с диаметром 6 мм и анализ выполнялся "через" подложку (анализировалась не только наружная поверхность), имеется тенденция к уменьшению количества оставшегося необработанного карбоната кальция (кальцита) с более низким расстоянием между капельками (с большим количеством кислоты на единицу площади). При более высоком количестве фосфорной кислоты на единицу площади количество фосфатсодержащих соединений относительно увеличивается.

Пример 2. Струйная печать скрытого рисунка в форме логотипа.

Предварительно выбранные рисунки в форме логотипа, двумерного штрихового кода и защитных знаков были созданы на подложках 1-4 путем нанесения жидкого обрабатывающего состава L1. Жидкий обрабатывающий состав был нанесен на подложку с помощью струйной печати с использованием устройства Dimatix Materials Printer (DMP) производства компании Fujifilm Dimatix Inc., США, с основанными на картриджах струйными печатающими головками, имеющими объем капельки 1 или 10 пл соответственно. Направлением печати было слева направо, по одному ряду (линии) за один раз. Жидкий обрабатывающий состав наносился на покрытую подложку 1 с объемом капельки 1 пл и расстоянием между капельками 15 мкм и на покрытые подложки 2-4 с объемом капельки 10 пл и расстоянием между капельками 30 мкм.

Результаты были осмотрены с помощью сканирующего электронного микроскопа и оптического микроскопа. Полученный с помощью SEM микроснимок созданного логотипа показан на фиг. 3, а полученные с помощью оптического микроскопа изображения созданного логотипа показаны на фиг. 4-6. Как можно видеть из упомянутых изображений, нанесение жидкого обрабатывающего состава дает рисунок на покрытой подложке, который четко выделяется на остальной, непокрытой печатью площади.

Изображение подложки 2 с нанесенной на нее печатью, освещенной верхним рассеянным светом, показано на фиг. 7. Как можно понять из упомянутой иллюстрации, скрытые рисунки являются невидимыми для человеческого глаза под углом освещения приблизительно 90° относительно поверхности подложки. Фиг. 8 и 9 показывают ту же самую подложку под углом освещения $35 \pm 5^\circ$ и $20 \pm 5^\circ$ соответственно. Эти иллюстрации показывают, что при уменьшении угла освещения скрытый логотип (1), скрытый двумерный штриховой код (2) и скрытые защитные знаки (3) становятся видимыми. Для освещения использовался осветительный блок RB 5055 HF (производства компании Kaiser Fototechnik GmbH & Co

KG, Германия). Подложки с нанесенной на них печатью были размещены в центре стола блока освещения и были освещены одной из двух ламп, причем расстояние между подложками и центром лампы составляло приблизительно 50 см.

Пример 3. Струйная печать скрытого рисунка в форме логотипа на таблетке.

Предварительно выбранный рисунок в форме логотипа был создан на поверхности коммерчески доступной таблетки, содержащей шипучий карбонат кальция (Calcium-Sandoz® forte 500 мг, производства компании Hexal AG, Германия), путем нанесения жидкого обрабатывающего состава L1. Жидкий обрабатывающий состав был нанесен на таблетку с помощью струйной печати с использованием устройства Dimatix Materials Printer (DMP) производства компании Fujifilm Dimatix Inc., США, с основанными на картриджах струйными печатающими головками, имеющими объем капельки 10 пл. Направлением печати было слева направо, по одному ряду (линии) за один раз. Жидкий обрабатывающий состав был нанесен на таблетку с объемом капельки 10 пл и расстоянием между капельками 25 мкм.

Результат упомянутой печати был осмотрен визуально. Изображения исходной таблетки без печати (левая таблетка) и таблетки с печатью (правая таблетка), освещенные верхним рассеянным светом, показаны на фиг. 10. Как можно понять из упомянутой иллюстрации, скрытый рисунок является невидимым для человеческого глаза под углом освещения приблизительно 90° относительно поверхности подложки. Фиг. 11 показывает те же самые таблетки под углом освещения $20\pm 5^\circ$. Эта иллюстрация показывает, что при уменьшении угла освещения скрытый логотип на правой таблетке становится видимым. Для освещения использовался осветительный блок RB 5055 HF (производства компании Kaiser Fototechnik GmbH & Co KG, Германия). Таблетки с нанесенной на них печатью были размещены в центре стола блока освещения и были освещены одной из двух ламп, причем расстояние между таблетками и центром лампы составляло приблизительно 50 см.

Пример 4. Струйная печать скрытого рисунка и офсетная надпечатка.

Предварительно выбранные рисунки в форме логотипа и квадратов были созданы на подложке S3 путем нанесения жидкого обрабатывающего состава L1. Жидкий обрабатывающий состав был нанесен на подложку с помощью струйной печати с использованием устройства Dimatix Materials Printer (DMP) производства компании Fujifilm Dimatix Inc., США, с основанными на картриджах струйными печатающими головками, имеющими объем капельки 10 пл. Направлением печати было слева направо, по одному ряду (линии) за один раз. Жидкий обрабатывающий состав наносился на подложку с объемом капельки 10 пл. Расстояние между капельками квадратов составляло 25, 30, 40, 50 и 80 мкм, а расстояние между капельками логотипа составляло 25 мкм.

Рисунки были надпечатаны со 100%-ным покрытием с использованием коммерчески доступной офсетной краски (Novavit® X 800 Skinex®, производства компании Flint Group Germany GmbH, Германия) и измерительного принтера SeGan ISIT (производства компании Segan, Великобритания) без блока измерения клейкости.

Результат упомянутой печати был осмотрен визуально. Изображение подложки с нанесенной на нее печатью, освещенной под углом $20\pm 5^\circ$, показано на фиг. 12. Как можно понять из упомянутой иллюстрации, скрытый рисунок является видимым для человеческого глаза при его рассматривании под упомянутым углом. При угле освещения приблизительно 90° относительно поверхности подложки квадраты и логотип были невидимыми (не показано). Для освещения использовался осветительный блок RB 5055 HF (производства компании Kaiser Fototechnik GmbH & Co KG, Германия). Подложка с нанесенной на нее печатью была размещена в центре стола блока освещения и была освещена одной из двух ламп, причем расстояние между подложкой и центром лампы составляло приблизительно 50 см.

Пример 5. Струйная печать скрытого рисунка и глубокая надпечатка.

Предварительно выбранные рисунки в форме логотипа и квадратов были созданы на подложке S3 путем нанесения жидкого обрабатывающего состава L1. Жидкий обрабатывающий состав был нанесен на подложку с помощью струйной печати с использованием устройства Dimatix Materials Printer (DMP) производства компании Fujifilm Dimatix Inc., США, с основанными на картриджах струйными печатающими головками, имеющими объем капельки 10 пл. Направлением печати было слева направо, по одному ряду (линии) за один раз. Жидкий обрабатывающий состав наносился на подложку с объемом капельки 10 пл. Расстояние между капельками квадратов составляло 30, 40 и 50 мкм, а расстояние между капельками логотипа составляло 30 мкм.

Рисунки были дополнительно надпечатаны глубокой печатью с градиентом от 100 до 0% с использованием коммерчески доступной краски для глубокой печати (10-115395-5,1650, производства компании Siegwark Druckfarben AG & Co. KGaA, Германия) и лабораторной системы глубокой печати Labrat-ester I (производства компании nsm Novert Schläfli AG, Швейцария).

Результат упомянутой печати был осмотрен визуально. Изображение подложки с нанесенной на нее печатью, освещенной под углом $20\pm 5^\circ$, показано на фиг. 13. Как можно понять из упомянутой иллюстрации, скрытый рисунок является видимым для человеческого глаза при его рассматривании под упомянутым углом. При угле освещения приблизительно 90° относительно поверхности подложки квадраты и логотип были невидимыми (не показано). Для освещения использовался осветительный блок RB 5055 HF

(производства компании Kaiser Fototechnik GmbH & Co KG, Германия). Подложка с нанесенной на нее печатью была размещена в центре стола блока освещения и была освещена одной из двух ламп, причем расстояние между подложкой и центром лампы составляло приблизительно 50 см.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ для создания скрытого рисунка на подложке, который является невидимым при его рассмотрении под первым углом относительно поверхности подложки и является видимым при его рассмотрении под вторым углом относительно поверхности подложки, содержащий следующие стадии:

а) получение подложки, которая содержит по меньшей мере одну внешнюю поверхность, содержащую превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла, где превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой гидроксид щелочного или щелочноземельного металла, бикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, карбонат щелочного или щелочноземельного металла или их смеси;

б) получение жидкого обрабатывающего состава, содержащего по меньшей мере одну кислоту;

с) нанесение жидкого обрабатывающего состава по меньшей мере на одну внешнюю поверхность в форме предварительно выбранного рисунка с помощью струйной печати для того, чтобы сформировать скрытый рисунок, в котором жидкий обрабатывающий состав наносится в форме капелек, имеющих объем меньше или равный 1000 пл, и в котором расстояние между капельками меньше или равно 1000 мкм.

2. Способ по п.1, в котором по меньшей мере одна внешняя поверхность стадии а) находится в форме ламината или слоя покрытия, содержащего превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона, пластмассы, нетканых материалов, целлофана, ткани, древесины, металла, стекла, пластин слюды, мрамора, кальцита, нитроцеллюлозы, природного камня, композитного камня, кирпича, бетона, плитки и их ламинатов или композитов, предпочтительно бумаги, картона, тарного картона или пластмассы.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере одна внешняя поверхность и подложка на стадии а) делаются из одного и того же материала.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой карбонат щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно выбираемый из карбоната лития, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната магния, карбоната магния-кальция, карбоната кальция или их смесей, более предпочтительно превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой карбонат кальция и наиболее предпочтительно превращаемое в соль соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой молотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или карбонат кальция с поверхностной обработкой.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, лимонной кислоты, щавелевой кислоты, уксусной кислоты, муравьиной кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты, фитиновой кислоты, борной кислоты, янтарной кислоты, пробковой кислоты, бензойной кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, азелаиновой кислоты, себациновой кислоты, изолимонной кислоты, аконитовой кислоты, пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, тримезиновой кислоты, гликолевой кислоты, молочной кислоты, миндальной кислоты, кислотных сероорганических соединений, кислотных фосфорорганических соединений и их смесей, предпочтительно по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, борной кислоты, пробковой кислоты, янтарной кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты и их смесей, более предпочтительно по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из серной кислоты, фосфорной кислоты, борной кислоты, пробковой кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты и их смесей, и наиболее предпочтительно по меньшей мере одна кислота представляет собой фосфорную кислоту и/или серную кислоту.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкий обрабатывающий состав дополнительно содержит флуоресцентную краску, фосфоресцирующую краску, поглощающую ультрафиолетовое излучение краску, поглощающую близкое инфракрасное излучение краску, термохромную краску, галохромную краску, ионы металла, ионы переходного металла, магнитные частицы или смесь перечисленного.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкий обрабатывающий состав содержит кислоту в количестве от 0,1 до 100 мас.% по общей массе жидкого обрабатывающего состава, предпочтительно в количестве от 1 до 80 мас.%, более предпочтительно в количестве от 3 до 60 мас.% и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 мас.%.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором предварительно выбранный рисунок представляет собой одномерный штриховой код, двухмерный штриховой код, трехмерный штриховой

код, защитный знак, номер, букву, алфавитно-цифровой символ, логотип, изображение, форму или узор.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором капельки имеют объем от 1 фл до 500 пл, предпочтительно от 10 фл до 100 пл, более предпочтительно от 100 фл до 50 пл и наиболее предпочтительно от 1 до 10 пл.

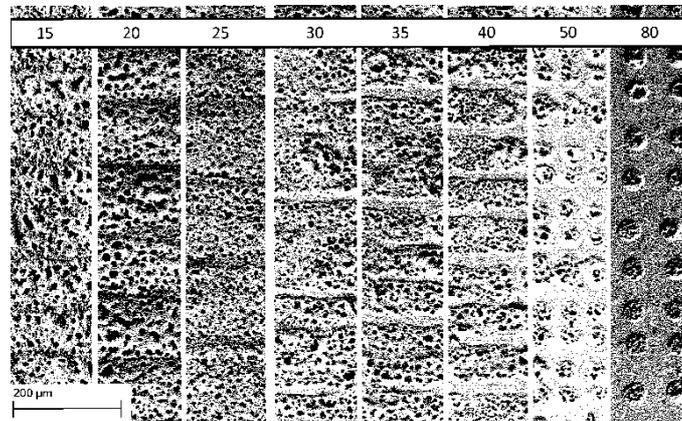
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором расстояние между капельками составляет от 10 нм до 500 мкм, предпочтительно от 100 нм до 300 мкм, более предпочтительно от 1 до 200 мкм и наиболее предпочтительно от 5 до 100 мкм.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, который дополнительно содержит стадию d) нанесения защитного слоя и/или слоя печати поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области.

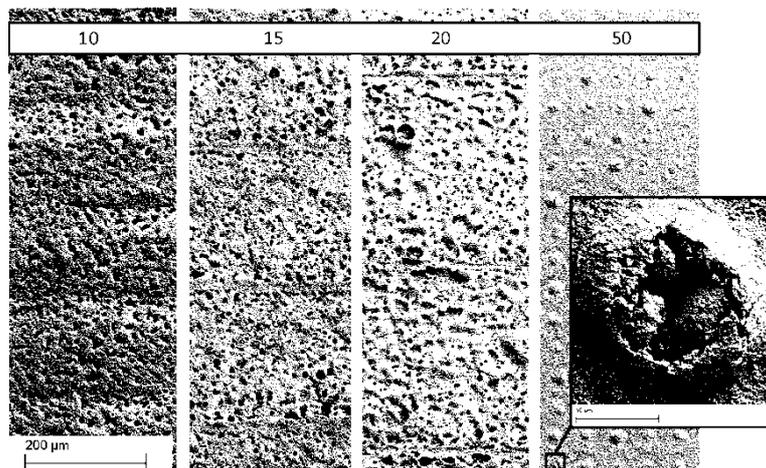
13. Подложка, содержащая скрытый рисунок, получаемый способом по любому из пп.1-12.

14. Подложка по п.13, в которой область со скрытым рисунком имеет отличные от остальной внешней поверхности, по меньшей мере, шероховатость поверхности, блеск, поглощение света, отражение электромагнитного излучения, флюоресценцию, фосфоресценцию, магнитные свойства, электропроводность, белизну и/или яркость.

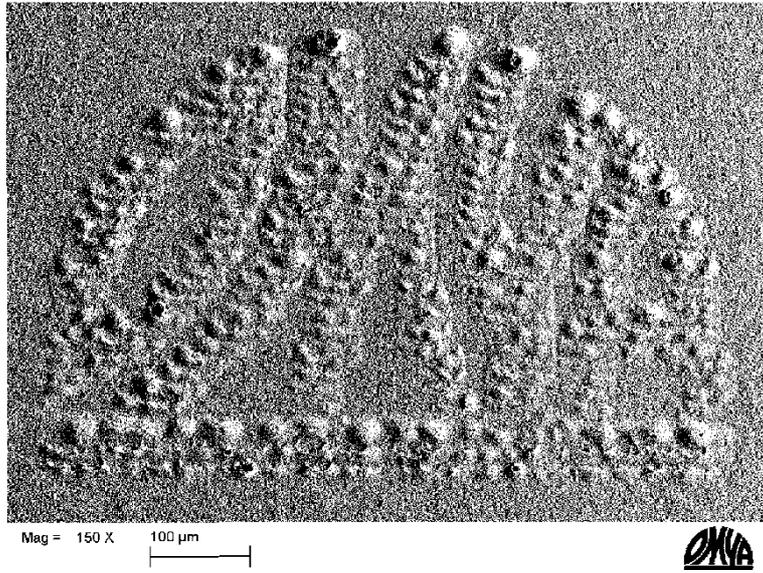
15. Подложка по п.13 или 14, в которой скрытый рисунок имеет вид защитного элемента и/или декоративного элемента, предпочтительно одномерный штриховой код, двухмерный штриховой код, трехмерный штриховой код, защитный знак, номер, букву, алфавитно-цифровой символ, логотип, изображение, форму или узор.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



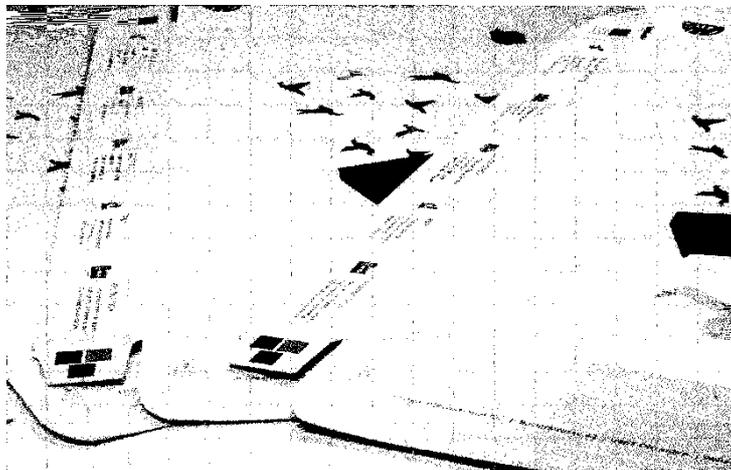
Фиг. 4



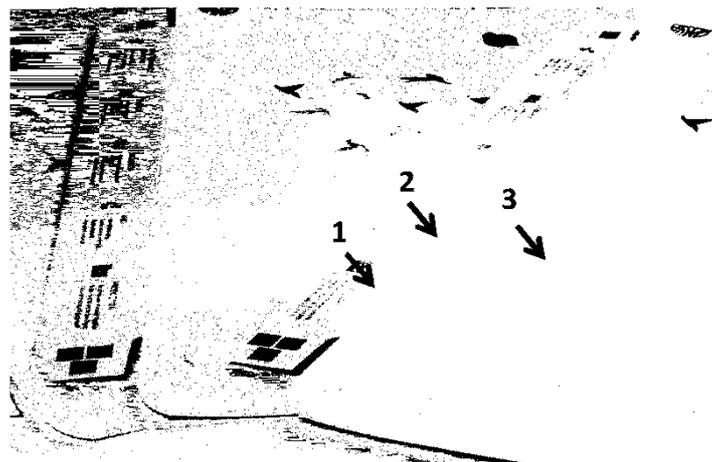
Фиг. 5



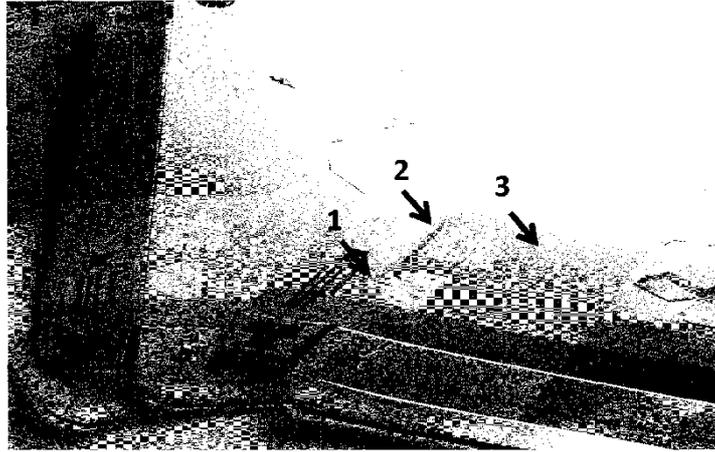
Фиг. 6



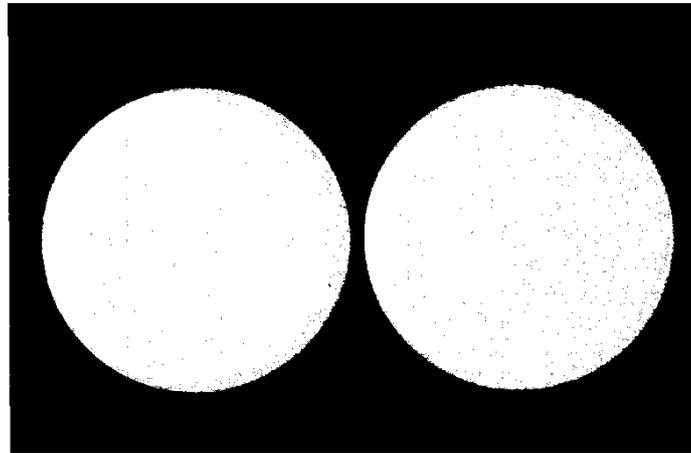
Фиг. 7



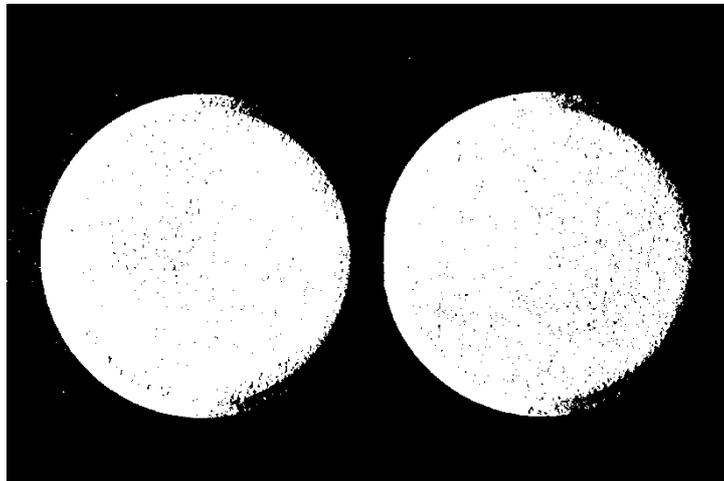
Фиг. 8



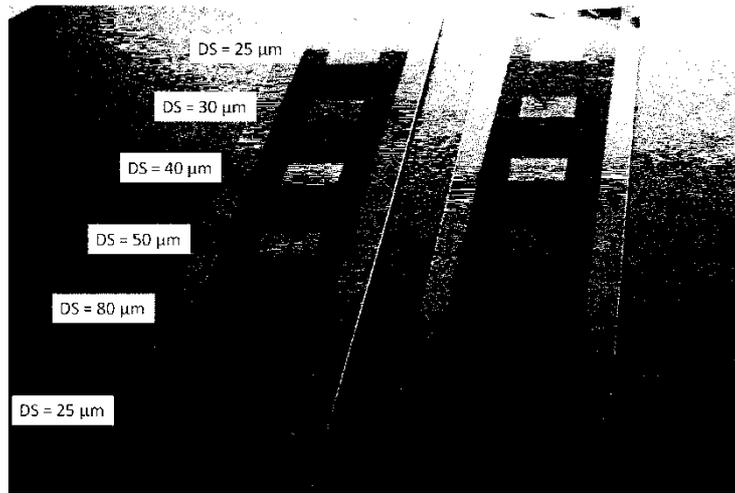
Фиг. 9



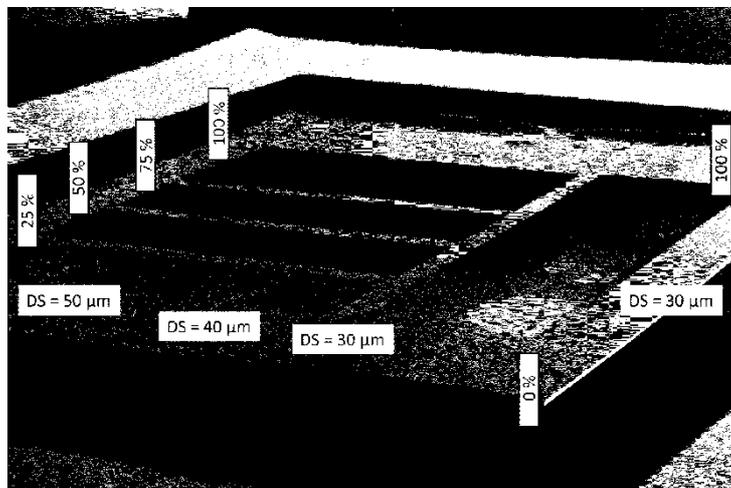
Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13

