

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036189**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.10.13

(21) Номер заявки
201891246

(22) Дата подачи заявки
2016.11.24

(51) Int. Cl. *D21H 21/40* (2006.01)
D21H 21/44 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)
D21H 19/82 (2006.01)
D21H 21/42 (2006.01)
D21H 21/48 (2006.01)
B42D 25/30 (2014.01)
B42D 25/29 (2014.01)

(54) СПОСОБ МАРКИРОВАНИЯ ПОДЛОЖКИ

(31) 15196085.3; 62/261,354

(32) 2015.11.24; 2015.12.01

(33) EP; US

(43) 2018.11.30

(86) PCT/EP2016/078646

(87) WO 2017/089448 2017.06.01

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

(72) Изобретатель:
**Болльстрём Роджер (CH), Хунцикер
Филипп (US), Гейн Патрик А.К. (CH)**

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

(56) UY-A-36135
EP-A1-2949813
US-A1-2010140501
EP-A2-2028016
US-B2-7638017

(57) Изобретение относится к способу маркирования подложки скрытым, детектируемым методами спектроскопии, защитным элементом, в котором жидкостная обрабатывающая композиция, содержащая по меньшей мере одну кислоту, наносится на подложку, которая включает по меньшей мере одну наружную поверхность, содержащую солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла.

B1
036189

036189

B1

Настоящее изобретение относится к области способов борьбы с подделками, и более конкретно, к способу маркирования подложки скрытым защитным элементом, к маркированной подложке, получаемой указанным способом, и к ее применению.

Нелицензионное использование изделия и торговой марки являются широко распространенным и беспокоящим во всем мире явлением, которое может приводить к коммерческим убыткам компаний, чьи интересы затронуты, и может снижать значимость торговой марки и ухудшать репутацию компаний. Согласно Докладу Таможенного контроля ЕС по правам интеллектуальной собственности, изданному Европейским Союзом в 2014 г., значительный рост подделок наблюдался в категориях продуктов питания, алкогольных напитков, ювелирных изделий и других украшений, мобильных телефонов, CD/DVD-дисков, игрушек и игр, медикаментов, автомобильных деталей и принадлежностей, и канцелярских принадлежностей. Однако также часто подделываются такие изделия, как чернильные картриджи и тонеры, спортивные изделия, сигареты и прочие табачные продукты, машины и инструменты, зажигалки, ярлыки, этикетки и стикеры, и текстиль.

Следовательно, существует все возрастающая потребность в стратегических и технических мерах для защиты торговых марок и борьбы с подделками.

По мере усовершенствования настольных редакционно-издательских средств и цветного фотокопирования резко возросли благоприятные возможности подделки документов. Таким образом, также существует возросшая потребность в защитных элементах, которые могут быть использованы для подтверждения подлинности документа, например, паспорта, водительского удостоверения, банковской карты, кредитной карты, сертификата, или платежных средств. Более того, изготовители бумаги пытаются справиться с такой проблемой, что, в частности, их этикеточные бумаги и упаковочные бумаги используются в поддельных изделиях. Таким образом, существует возрастающая потребность в способах отдельного маркирования бумажных материалов и способах проверки происхождения бумажных материалов, обнаруженных в фальсифицированных изделиях.

Патентный документ US 2005/0031838 A1 описывает систему маркирования ценных бумаг для бумажных изделий, включающую введение меток, таких как флуоресцентные красители или люминофоры. Однако введение таких маркировок может приводить к проблемам во время изготовления бумаги, таким как репульпирование.

Патентный документ WO 2008/024542 A1 описывает способ, в котором создается свойство отражения в процессе печати с непосредственным формированием рисунка с использованием чернил, содержащих металлические частицы.

Патентный документ US 2014/0151996 A1 относится к защитным элементам с оптической структурой, создающим возможность варьировать внешний вид защитного элемента, когда изменяется угол обзора. Однако эти защитные элементы различимы невооруженным глазом при специфических условиях, и тем самым могут быть легко выявлены потенциальным подделывателем.

Для полноты заявитель хотел бы упомянуть неопубликованную Европейскую патентную заявку с регистрационным номером 14169922.3 на его имя, которая относится к способу изготовления поверхностно-модифицированного материала, неопубликованную Европейскую патентную заявку с регистрационным номером 15159107.0 на его имя, которая относится к способу создания скрытого рисунка, и неопубликованную Европейскую патентную заявку с регистрационным номером 15159109.6 на его имя, которая относится к способу струйной печати.

Принимая во внимание вышеизложенное, в технологии остается потребность в надежных защитных элементах, которые не могут быть легко воспроизведены, и не обнаруживаются невооруженным глазом.

Соответственно этому, цель настоящего изобретения состоит в создании способа изготовления надежного скрытого защитного элемента, который трудно подделать, и с трудом распознается потенциальным подделывателем. Также желательно, чтобы способ легко исполнялся на современных печатных устройствах. Также желательно, чтобы способ был пригоден как для малого, так и для большого объема производства. Кроме того, желательно, чтобы способ мог быть использован для самых разнообразных подложек, и не оказывал негативного влияния на свойства подложек.

Целью настоящего изобретения также является создание скрытого защитного элемента, который может быть надежно детектирован стандартными измерительными инструментами. Кроме того, также желательно, чтобы скрытому защитному элементу могли быть приданы дополнительные функциональности, делающие его машиночитаемым, и он был сочетаемым с прототипными защитными элементами. Кроме того, желательно, чтобы скрытый защитный элемент обеспечивал благоприятную возможность создавать самые разнообразные специфические защитные элементы как "отпечатки пальцев", которые могут быть приписаны различным производствам и/или могут быть переданы различным заказчикам.

Вышеуказанные и другие цели достигаются предметом изобретения, как определенным здесь в независимых пунктах формулы изобретения.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения представлен способ маркирования подложки скрытым, детектируемым методами спектроскопии, защитным элементом, причем способ включает следующие стадии:

- а) изготовление подложки, причем подложка включает по меньшей мере одну наружную поверх-

ность, содержащую солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла,

b) приготовление жидкостной обрабатывающей композиции, включающей по меньшей мере одну кислоту,

c) нанесение жидкостной обрабатывающей композиции по меньшей мере на одну область по меньшей мере одной наружной поверхности с образованием по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области по меньшей мере на одной наружной поверхности или внутри нее и

d) нанесение непрозрачного верхнего слоя поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области, полученной в стадии c).

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения представлена маркированная подложка, включающая скрытый, детектируемый методами спектроскопии, защитный элемент, получаемый способом согласно настоящему изобретению.

Согласно еще одному дополнительному аспекту настоящего изобретения представлено изделие, включающее маркированную подложку согласно настоящему изобретению, причем изделие представляет собой марочный товар, обеспечительный документ, незащищенный документ, или декоративное изделие, предпочтительно изделие представляет собой духи, медикамент, табачное изделие, лекарственный препарат на спиртовой основе, флакон, предмет одежды, упаковку, контейнер, спортивный товар, игрушку, игру, мобильный телефон, компакт-диск (CD), цифровой видеодиск (DVD), диск Blue-ray, машину, инструмент, автомобильную деталь, наклейку, этикетку, бирку, плакат, паспорт, водительское удостоверение, банковскую карту, кредитную карту, облигацию, билет, почтовую марку или отметку об уплате налога, банкноту, сертификат, ярлык подлинности бренда, визитную карточку, поздравительную открытку, или материал обоев.

Согласно еще одному дополнительному аспекту настоящего изобретения, представлено применение маркированной подложки согласно настоящему изобретению в вариантах применения для защиты, в нескрытых элементах защиты, в скрытых элементах защиты, для защиты торговой марки, в микрошрифте, в микроизображениях, в декоративных вариантах применения, в художественных вариантах применения, в изобразительных вариантах применения, или для использования в упаковках.

Согласно еще одному дополнительному аспекту настоящего изобретения представлен способ подтверждения подлинности изделия, включающий следующие стадии:

I) представление изделия с маркированной подложкой, включающей скрытый, детектируемый методами спектроскопии, защитный элемент согласно настоящему изобретению,

II) регистрация спектра подложки методом спектроскопии и

III) детектирование присутствия защитного элемента сравнением зарегистрированного спектра с библиотекой спектров маркированных подложек согласно настоящему изобретению.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения определены в соответствующих зависимых пунктах формулы изобретения.

Согласно одному варианту исполнения по меньшей мере одна наружная поверхность в стадии a) находится в форме ламинирующего покрытия или покровного слоя, включающего солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла. Согласно еще одному варианту исполнения подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона, пластика, нетканых материалов, целлофана, текстильного материала, древесины, металла, стекла, слюдяной пластинки, мрамора, кальцита, нитроцеллюлозы, природного камня, композитного камня, кирпича, бетона, и многослойных материалов и композитов на их основе, предпочтительно бумаги, картона, тарного картона или пластика. Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения по меньшей мере одна наружная поверхность и подложка в стадии a) выполнены из одного и того же материала, предпочтительно подложка включает солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла в форме материала наполнителя.

Согласно одному варианту исполнения солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой оксид щелочного или щелочно-земельного металла, гидроксид щелочного или щелочно-земельного металла, алкоксид щелочного или щелочно-земельного элемента, метилкарбонат щелочного или щелочно-земельного металла, гидроксикарбонат щелочного или щелочно-земельного металла, бикарбонат щелочного или щелочно-земельного металла, карбонат щелочного или щелочно-земельного металла, или их смеси, предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой карбонат щелочного или щелочно-земельного металла, предпочтительно выбираемый из карбоната лития, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната магния, карбоната кальция-магния, карбоната кальция, или их смесей, более предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой карбонат кальция, и наиболее предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или поверхностно-обработанный карбонат кальция.

Согласно еще одному варианту исполнения 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, субериновой кислоты, бензойной кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, азелаиновой кислоты, себаценовой 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, HSO_4^- , H_2PO_4^- или HPO_4^{2-} , будучи, по меньшей мере, частично нейтрализованными соответствующим катионом, выбранным из Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} 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, субериновой 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, субериновой кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты, и их смесей, и наиболее предпочтительно по меньшей мере одна кислота представляет собой фосфорную кислоту и/или серную кислоту.

Согласно одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция дополнительно содержит флуоресцентный краситель, фосфоресцентный краситель, поглощающий ультрафиолетовое излучение краситель, поглощающий излучение в ближней инфракрасной области краситель, термохромный краситель, галохромный краситель, ионы металлов, ионы переходных металлов, магнитные частицы, квантовые точки или их смесь. Согласно еще одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция содержит кислоту в количестве от 0,1 до 100 вес.%, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.% и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%. Согласно одному дополнительному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция наносится в форме сплошного слоя или рисунка с повторяющимися элементами, и/или с повторяющейся(имися) комбинацией(ями) элементов, предпочтительно выбираемыми из группы, состоящей из кругов, точек, треугольников, прямоугольников, квадратов или линий.

Согласно одному варианту исполнения непрозрачный верхний слой представляет собой верхнее покрытие, пигментный слой, надпечатку, металлическое покрытие, металлическую фольгу, волокнистый слой, ламинирующее покрытие, полимерную пленку, или бумагу. Согласно еще одному варианту исполнения, скрытый защитный элемент может быть детектирован спектроскопическим методом, выбранным из группы, состоящей из инфракрасной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии, и их комбинаций, предпочтительно скрытый защитный элемент может быть детектирован спектроскопическим методом, выбранным из группы, состоящей из инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), рентгеновской дифрактометрии (XRD), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) и их комбинаций.

Должно быть понятно, что для цели настоящего изобретения нижеследующие термины имеют следующее значение.

Для цели настоящего изобретения "кислота" определяется как кислота Бренстеда-Лоури, то есть, она представляет собой источник H_3O^+ -ионов. "Кислая соль" определяется как поставщик H_3O^+ -ионов, например, содержащая водород соль, которая частично нейтрализована электроположительным элементом. "Соль" определяется как электрически нейтральное ионное соединение, образованное анионами и катионами. "Частично кристаллическая соль" определяется как соль, которая, согласно XRD-анализу, дает, по существу, дискретную дифракционную картину. В соответствии с настоящим изобретением pK_a представляет собой символ, показывающий константу диссоциации кислоты, связанную с данным ионизируемым водородом в данной кислоте, и является показателем естественной степени диссоциации этого водорода из этой кислоты в равновесии с водой при данной температуре. Такие значения pK_a могут быть найдены в справочниках, таких как автора Harris, D.C. "Quantitative Chemical Analysis: 3rd Edition" ("Количественный химический анализ: 3-е издание"), 1991, издательство W.H. Freeman & Co. (США), ISBN 0-7167-2170-8.

Термин "базовый вес", как используемый в настоящем изобретении, определяется согласно стандарту DIN EN ISO 536:1996, и измеряется как удельный вес (грамм/м²).

Для цели настоящего изобретения термин "покровный слой" подразумевает слой, покрытие, пленку, оболочку и т.д., сформированный, созданный, изготовленный, и т.д., из покровной композиции, которая главным образом находится на одной стороне подложки. Покровный слой может быть в непосредственном контакте с поверхностью подложки, или же, если подложка включает один или многие предварительно нанесенные покровные слои и/или барьерные слои, может быть в непосредственном контакте с верхним предварительно нанесенным слоем или барьерным слоем соответственно.

Для цели настоящего изобретения термин "ламинирующее покрытие" имеет отношение к листу материала, который может быть нанесен поверх подложки и связан с подложкой, с формированием тем самым ламинированной подложки.

Термин "жидкостная обрабатывающая композиция", как применяемый здесь, подразумевает композицию в жидкостной форме, которая содержит по меньшей мере одну кислоту и может быть нанесена, по меньшей мере, на наружную поверхность подложки согласно настоящему изобретению.

"Размолотый карбонат кальция" (GCC) в смысле настоящего изобретения представляет собой карбонат кальция, полученный из природных источников, таких как известняк, мрамор или мел, и подвергнутый мокрой и/или сухой обработке, такой как размалывание, просеивание и/или фракционирование, например, с использованием циклона или сортировочного устройства.

"Модифицированный карбонат кальция" (MCC) в смысле настоящего изобретения может характеризовать природный размолотый или осажденный карбонат кальция с модифицированной внутренней структурой или подвергнутый поверхностной реакционной обработке продукт, то есть, "подвергнутый поверхностной реакционной обработке карбонат кальция". "Подвергнутый поверхностной реакционной обработке карбонат кальция" представляет собой материал, включающий карбонат кальция и нерастворимые в воде, предпочтительно, по меньшей мере, частично кристаллические, соли кальция с анионами кислот на поверхности. Нерастворимая соль кальция предпочтительно распространяется от поверхности по меньшей мере части карбоната кальция. Ионы кальция, образующие указанную по меньшей мере частично кристаллическую соль кальция с указанным анионом, в значительной степени происходят из исходного материала карбоната кальция. Материалы MCC описаны, 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 смысле настоящего изобретения представляет собой синтезированный материал, полученный осаждением после реакции диоксида углерода и извести в водной, полусухой или влажной среде, или осаждением источника кальция и карбонат-ионов в воде. PCC может быть в кристаллической форме фатерита, кальцита или арагонита. Материалы PCC описаны, например, в патентных документах EP 2447213 A1, EP 2524898 A1, EP 2371766 A1, EP 1712597 A1, EP 1712523 A1, или WO 2013/142473 A1.

На всем протяжении данного документа «размер частиц» солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла описывается распределением размеров его частиц. Значение d_x представляет диаметр, относительно которого $x\%$ по весу частиц имеют диаметр менее, чем d_x . Это значит, что величина d_{20} представляет размер частиц, при котором 20 вес.% всех частиц являются более мелкими, и значение d_{75} представляет размер частиц, с которым являются более мелкими 75 вес.% всех частиц. Значение d_{50} тем самым представляет весовой медианный размер частиц, то есть 50 вес.% всех зерен являются более крупными, и остальные 50 вес.% являются более мелкими, чем этот размер частиц. Для цели настоящего изобретения размер частиц задается как весовой медианный размер частиц d_{50} , если не оговаривается иное. Для определения весового медианного размера частиц d_{50} может быть использован анализатор Sedigraph. Метод и прибор известны квалифицированному специалисту и обычно применяются для определения размера зерен наполнителей и пигментов. Образцы диспергируются с использованием высокоскоростной мешалки и с воздействием ультразвука.

"Удельная площадь поверхности (SSA)" солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла в смысле настоящего изобретения определяется как площадь поверхности соединения, деленная на его массу. Как используемая здесь, удельная площадь поверхности измеряется по адсорбции газообразного азота с использованием BET-изотермы (стандарт ISO 9277:2010) и указывается в m^2/g .

Для цели настоящего изобретения "модификатор реологии" представляет собой добавку, которая изменяет реологические характеристики суспензии или жидкой покровной композиции для соответствия требуемым техническим условиям для применяемого способа нанесения покрытия.

"Солеобразующее" соединение в смысле настоящего изобретения определяется как соединение, которое способно реагировать с кислотой с образованием соли. Примерами солеобразующих соединений являются оксиды, гидроксиды, алкоксиды, метилкарбонаты, гидроксикарбонаты, бикарбонаты или карбонаты щелочных или щелочно-земельных металлов.

Для цели настоящего изобретения термин "поверхностно-модифицированная область" имеет отношение к отдельной пространственной области, в которой солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла на наружной поверхности было, по меньшей мере частично, преобразовано в соль кислоты в результате нанесения жидкостной обрабатывающей композиции, содержащей по меньшей мере одну кислоту. Соответственно этому "поверхностно-модифицированная область" в смысле настоящего изобретения включает по меньшей мере одну соль кислоты, образованную на наружной поверхности солеобразующим соединением щелочного или щелочно-земельного металла и по меньшей мере одной кислотой, содержащейся в жидкостной обрабатывающей композиции. Поверхностно-модифицированная область будет иметь иные химический состав и кристаллическую структуру сравнительно с исходным материалом.

В смысле настоящего изобретения "поверхностно-обработанный карбонат кальция" представляет собой размолотый, осажденный или модифицированный карбонат кальция, включающий образованный обработкой или нанесением покрытия слой, например слой жирных кислот, поверхностно-активных веществ, силоксанов или полимеров.

В данном контексте термин "подложка" должен пониматься как любой материал, имеющий пригодную для печати, нанесения покрытия или окрашивания поверхность, такой как бумага, картон, тарный картон, пластик, целлофан, текстильный материал, древесина, металл, стекло, слюдяная пластинка,

нитроцеллюлоза, камень или бетон. Однако указанные примеры не имеют ограничительного характера.

Для цели настоящего изобретения "толщина" и "вес слоя" в отношении слоя подразумевают толщину и вес слоя соответственно, для слоя после того, как нанесенная покровная композиция была высушена.

Для цели настоящего изобретения термин "вязкость" или "вязкость по Брукфилд" имеет отношение к вязкости по Брукфилд. Вязкость по Брукфилд для этой цели измеряется вискозиметром Brookfield DV-II+ Pro при температуре $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ при скорости вращения 100 об/мин с использованием подходящего шпинделя из набора шпинделей Brookfield-RV и выражается в мПа·с. На основе своих технических знаний квалифицированный специалист выберет шпиндель из набора шпинделей Brookfield-RV, который пригоден для диапазона значений измеряемой вязкости.

Например, для диапазона вязкости между 200 и 800 мПа·с может быть использован шпиндель номер 3, для диапазона вязкости между 400 и 1600 мПа·с может быть использован шпиндель номер 4, для диапазона вязкости между 800 и 3200 мПа·с может быть использован шпиндель номер 5, для диапазона вязкости между 1000 и 2000000 мПа·с может быть использован шпиндель номер 6 и для диапазона вязкости между 4000 и 8000000 мПа·с может быть применен шпиндель номер 7.

"Суспензия" или "взвесь" в смысле настоящего изобретения включает нерастворимые твердые вещества и воду, и, необязательно, дополнительные добавки и обычно содержит большие количества твердых веществ, и тем самым является более вязкой, и может иметь более высокую плотность, чем жидкость, из которой она образована.

Там, где в настоящем описании и в пунктах формулы изобретения применяется термин "содержащий", это не исключает другие элементы. Для целей настоящего изобретения термин "состоящий из" рассматривается как предпочтительный вариант термина "состоящий из". Если далее группа определяется как содержащая, по меньшей мере, определенное число вариантов исполнения, это также следует понимать как раскрытие группы, которая предпочтительно состоит только из этих вариантов исполнения.

Всякий раз, когда используются термины "включающий" или "имеющий", эти термины считаются эквивалентными термину "содержащий", как определенному выше.

Где используется неопределенный или определенный артикль, когда приводится ссылка на имя существительное в единственном числе, например "a", "an" или "the", это включает множественное число этого имени существительного, если конкретно не указано что-нибудь еще.

Термины типа "получаемый" или "определимый", и "полученный" или "определенный", применяются взаимозаменяемо. Например, это значит, что, если контекст четко не регламентирует иное, термин "полученный" не подразумевается означаящим, что, например, вариант исполнения должен быть получен, например, последовательностью стадий, следующей после термина "полученный", даже если такое ограниченное понимание всегда предполагается терминами "полученный" или "определенный" в качестве предпочтительного варианта исполнения.

Согласно настоящему изобретению представлен способ маркирования подложки скрытым, детектируемым методами спектроскопии, защитным элементом. Способ включает стадии: (a) изготовление подложки, причем подложка включает по меньшей мере одну наружную поверхность, содержащую солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла, (b) приготовление жидкостной обрабатывающей композиции, включающей по меньшей мере одну кислоту, (c) нанесение жидкостной обрабатывающей композиции по меньшей мере на одну область по меньшей мере одной наружной поверхности с образованием по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области по меньшей мере на одной наружной поверхности или внутри нее и (d) нанесение непрозрачного верхнего слоя поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области, полученной в стадии (c).

В дальнейшем будут более детально изложены подробности и предпочтительные варианты исполнения соответствующего изобретению способа. Должно быть понятно, что эти технические подробности и варианты исполнения также применимы к соответствующей изобретению маркированной подложке и применению ее согласно изобретению, а также к содержащим ее изделиям.

Стадия а) способа

Соответственно стадии а) способа согласно изобретению, изготавливается подложка.

Подложка включает по меньшей мере одну наружную поверхность и может быть непрозрачной, полупрозрачной или прозрачной.

Согласно одному варианту исполнения подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона, пластика, нетканых материалов, целлофана, текстильного материала, древесины, металла, стекла, слюдяной пластинки, мрамора, кальцита, нитроцеллюлозы, природного камня, композитного камня, кирпича, бетона, и многослойных материалов и композитов на их основе. Согласно предпочтительному варианту исполнения подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона или пластика. Согласно еще одному варианту исполнения подложка представляет собой многослойный материал из бумаги, пластика и/или металла, в котором пластик и/или металл предпочтительно находятся в форме тонких пленок, например, таких, как используемые в упаковках Tetra Pak. Од-

нако в качестве подложки также может быть использован любой другой материал, имеющий поверхность, пригодную для печати, нанесения покрытия или окрашивания.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения подложка представляет собой бумагу, картон или тарный картон. Картон может включать листовой картон или коробочный картон, гофрированный картон, или неупаковочный картон, такой как хромокартон или чертежный картон. Тарный картон может включать облицовочный картон и/или бумагу для гофрирования. Как облицовочный картон, так и бумага для гофрирования используются для изготовления гофрированного картона. Подложка из бумаги, картона или тарного картона может иметь базовый вес от 10 до 1000 г/м², от 20 до 800 г/м², от 30 до 700 г/м², или от 50 до 600 г/м². Согласно одному варианту исполнения подложка представляет собой бумагу, предпочтительно имеющую базовый вес от 10 до 400 г/м², от 20 до 300 г/м², от 30 до 200 г/м², от 40 до 100 г/м², от 50 до 90 г/м², от 60 до 80 г/м², или около 70 г/м².

Согласно еще одному варианту исполнения подложка представляет собой пластмассовую подложку. Пригодными пластмассовыми материалами являются, например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, сложные полиэфиры, поликарбонатные смолы, или фторсодержащие смолы, предпочтительно полипропилен. Примерами пригодных сложных полиэфиров являются полиэтилентерефталат, полиэтиленнафталат, или сложный полиэфирдиацетат. Примером фторсодержащих смол является политетрафторэтилен. В пластиковые подложки может быть введен минеральный наполнитель, органический пигмент, неорганический пигмент или их смеси.

Подложка может состоять только из одного слоя вышеупомянутых материалов, или может включать слоистую структуру, имеющую несколько подслоев из одинакового материала или различных материалов. Согласно одному варианту исполнения, подложка составлена одним слоем. Согласно еще одному варианту исполнения, подложка составлена по меньшей мере двумя подслоями, предпочтительно тремя, пятью или семью подслоями, причем подслои могут иметь плоскую или неплоскую структуру, например, гофрированную структуру. Подслои подложки предпочтительно изготовлены из бумаги, картона, тарного картона и/или пластика.

Подложка может быть проницаемой или непроницаемой для растворителей, воды или их смесей. Согласно одному варианту исполнения, подложка является непроницаемой для воды, растворителей или их смесей. Примерами растворителей являются алифатические спирты, простые эфиры и диэфиры, имеющие от 4 до 14 атомов углерода, гликоли, алкоксилированные гликоли, простые эфиры гликолей, алкоксилированные ароматические спирты, ароматические спирты, их смеси или их смеси с водой.

Согласно настоящему изобретению образованная в стадии а) подложка включает по меньшей мере одну наружную поверхность, содержащую солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла. По меньшей мере одна наружная поверхность может представлять собой ламинирующее покрытие или покровный слой, содержащие солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла. Ламинирующее покрытие или покровный слой могут быть в непосредственном контакте с поверхностью подложки. В случае, если подложка уже включает один или многие предварительно нанесенные слои и/или барьерные слои (которые будут более подробно описаны ниже), ламинирующее покрытие или покровный слой могут быть в непосредственном контакте с верхним предварительно нанесенным слоем или барьерным слоем соответственно.

Согласно одному варианту исполнения по меньшей мере одна наружная поверхность и подложка в стадии а) изготовлены из одинакового материала. Таким образом, согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, подложка содержит солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла. По меньшей мере одна наружная поверхность может быть просто наружной поверхностью подложки или может быть ламинирующим покрытием или покровным слоем, изготовленными из такого же материала, как и подложка.

Подложка также может быть непокрытой подложкой, то есть подложка не содержит покровный слой. Согласно предпочтительному варианту исполнения подложка включает солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла в форме материала наполнителя. Количество солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла в подложке может варьировать от 1 до 99 вес.%, в расчете на общий вес подложки, предпочтительно от 2 до 90 вес.%, более предпочтительно от 3 до 70 вес.%, еще более предпочтительно от 5 до 50 вес.%, и наиболее предпочтительно от 8 до 40 вес.%. Согласно одному варианту исполнения количество солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла в подложке варьирует от 10 до 30 вес.%, в расчете на общий вес подложки.

Согласно одному варианту исполнения солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой оксид щелочного или щелочно-земельного металла, гидроксид щелочного или щелочно-земельного металла, алкоксид щелочного или щелочно-земельного элемента, метилкарбонат щелочного или щелочно-земельного металла, гидроксикарбонат щелочного или щелочно-земельного металла, бикарбонат щелочного или щелочно-земельного металла, карбонат щелочного или щелочно-земельного металла, или их смеси. Солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла предпочтительно представляет собой карбонат щелочного или щелочно-земельного металла.

Карбонат щелочного или щелочно-земельного металла может быть выбран из карбоната лития,

карбоната натрия, карбоната калия, карбоната магния, карбоната кальция-магния, карбоната кальция, или их смесей. Согласно одному варианту исполнения карбонат щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой карбонат кальция, более предпочтительно карбонат щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция и/или поверхностно-обработанный карбонат кальция, и наиболее предпочтительно размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или поверхностно-обработанный карбонат кальция. Согласно предпочтительному варианту исполнения, карбонат кальция представляет собой размолотый карбонат кальция.

Размолотый (или природный) карбонат кальция (GCC) понимается как изготовленный из встречающейся в природе формы карбоната кальция, добываемой из осадочных горных пород, таких как известняк или мел, или из метаморфических мраморных пород, яичной скорлупы или морских раковин. Как известно, карбонат кальция существует в кристаллических полиморфных модификациях трех типов: кальцита, арагонита и фатерита. Кальцит, наиболее распространенная кристаллическая полиморфная модификация, считается наиболее стабильной кристаллической формой карбоната кальция. Менее распространенным является арагонит, который имеет дискретную или кластерную игольчатую орторомбическую кристаллическую структуру. Фатерит представляет самую редкую полиморфную модификацию карбоната кальция и, как правило, неустойчив. Размолотый карбонат кальция почти исключительно представляет собой кальцитный полиморф, который, как считается, является тригонально-ромбоэдрическим и представляет наиболее стабильную из полиморфных модификаций карбоната кальция. Термин "источник" карбоната кальция в смысле настоящей заявки подразумевает минеральный материал природного происхождения, из которого получается карбонат кальция. Источник карбоната кальция может дополнительно включать встречающиеся в природе компоненты, такие как карбонат магния, алюмосиликат и т.д.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения GCC получается сухим размалыванием. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, GCC получается мокрым размалыванием и, необязательно, последующим высушиванием.

Как правило, стадия размалывания может быть проведена с использованием любого стандартного измельчительного устройства, например, в таких условиях, что размельчение главным образом происходит под действием ударов постороннего тела, то есть, одного или более из шаровой мельницы, стержневой мельницы, вибрационной мельницы, валковой дробилки, центробежно-ударной мельницы, вертикальной шаровой мельницы, дисковой дробилки, штыревой мельницы, молотковой дробилки, мельницы тонкого помола, измельчителя, разрыхлителя, ножевидного резака, или другого такого оборудования, известного квалифицированному специалисту. В случае, если содержащий карбонат кальция минеральный материал включает размолотый мокрым способом карбонат кальция, содержащий минеральный материал, стадия размалывания может быть выполнена в таких условиях, что происходит аутогенное измельчение, и/или с помощью горизонтальной шаровой мельницы, и/или другими способами, известными квалифицированному специалисту. Полученный этим путем содержащий минеральный материал карбонат кальция, подвергнутый обработке мокрым размалыванием, может быть перед высушиванием промыт и обезвожен общеизвестными способами, например коагуляцией, центрифугированием, фильтрацией или принудительным выпариванием. Последующая стадия сушки может быть проведена в одну стадию, такую как распылительная сушка, или по меньшей мере в две стадии. Также является обычным, что такой минеральный материал подвергается обработке в стадии обогащения (такой как флотация, отбеливание или стадия магнитной сепарации) для удаления примесей.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения размолотый карбонат кальция выбирается из группы, состоящей из мрамора, мела, доломита, известняка, и их смесей.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения карбонат кальция включает размолотый карбонат кальция одного типа. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, карбонат кальция включает смесь двух или более типов размолотого карбоната кальция, выбранных из различных источников.

"Осажденный карбонат кальция" (PCC) в смысле настоящего изобретения представляет собой синтезированный материал, как правило, полученный осаждением после реакции диоксида углерода и извести в водной среде, или осаждением источника кальция и карбонат-ионов в воде, или осаждением из ионов кальция и карбонат-ионов, например CaCl_2 и Na_2CO_3 , из раствора. Дополнительным возможным путем получения PCC является известково-содовый способ, или Solvay-процесс, в котором PCC представляет собой побочный продукт производства аммиака. Осажденный карбонат кальция существует в трех основных кристаллических формах: кальцита, арагонита и фатерита, и имеются многие различные полиморфные модификации (габитусы кристаллов) для каждой из этих кристаллических форм. Кальцит имеет тригональную структуру с типичными кристаллическими габитусами, такими как скаленоэдрический (S-PCC), ромбоэдрический (R-PCC), гексагонально-призматический, пинакоидальный, коллоидальный (C-PCC), кубический и призматический (P-PCC). Арагонит имеет орторомбическую структуру с типичными кристаллическими габитусами двойниковых гексагонально-призматических кристаллов, а также разнообразный ассортимент тонких удлиненных призматических, изогнутых пластинчатых, крутопа-

дающих пирамидальных, долотообразных кристаллов, в виде ветвящегося дерева, и в форме коралла или змеевика. Фатерит относится к гексагональной кристаллической системе. Полученная суспензия РСС может быть механически обезвожена и высушена.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения карбонат кальция включает один осажденный карбонат кальция. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения карбонат кальция включает смесь двух или более осажденных карбонатов кальция, выбранных из различных кристаллических форм и различных полиморфных модификаций осажденного карбоната кальция. Например, по меньшей мере один осажденный карбонат кальция может содержать один РСС, выбранный из S-РСС, и один РСС, выбранный из R-РСС.

Согласно еще одному варианту исполнения солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла может представлять собой поверхностно-обработанный материал, например, поверхностно-обработанный карбонат кальция.

Поверхностно-обработанный карбонат кальция может представлять собой размолотый карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция или осажденный карбонат кальция, включающий образованный обработкой или покровный слой на его поверхности. Например, карбонат кальция может быть обработан или покрыт гидрофобизирующим агентом, например, таким как алифатические карбоновые кислоты, их соли или сложные эфиры, или силоксан. Пригодными алифатическими кислотами являются, например, жирные C₅-C₂₈-кислоты, такие как стеариновая кислота, пальмитиновая кислота, миристиновая кислота, лауриновая кислота, или их смесь. Карбонат кальция также может быть обработан или покрыт для придания катионного или анионного характера, например полиакрилатом или хлоридом полидиаллилдиметиламмония (polyDADMAC). Поверхностно-обработанные карбонаты кальция описаны, например, в патентных документах EP 2159258 A1 или WO 2005/121257 A1.

Согласно одному варианту исполнения поверхностно-обработанный карбонат кальция включает образованный обработкой слой или поверхностное покрытие, полученные обработкой жирными кислотами, их солями, их сложными эфирами, или их комбинациями, предпочтительно обработкой жирными C₅-C₂₈-кислотами, их солями, их сложными эфирами, или их комбинациями и более предпочтительно обработкой стеаратом аммония, стеаратом кальция, стеариновой кислотой, пальмитиновой кислотой, миристиновой кислотой, лауриновой кислотой или их смесями. Согласно одному примерному варианту исполнения карбонат щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой поверхностно-обработанный карбонат кальция, предпочтительно размолотый карбонат кальция, включающий образованный обработкой слой или поверхностное покрытие, полученные обработкой жирной кислотой, предпочтительно стеариновой кислотой.

В одном варианте исполнения гидрофобизирующий агент представляет собой алифатическую карбоновую кислоту, имеющую общее количество атомов углерода от C4 до C24, и/или продукты ее реакций. Соответственно этому по меньшей мере часть доступной площади поверхности частиц карбоната кальция покрывается образованным обработкой слоем, содержащим алифатическую карбоновую кислоту, имеющую общее число атомов углерода от C4 до C24, и/или продукты ее реакций. Термин "доступная" площадь поверхности материала подразумевает часть поверхности материала, которая находится в контакте с жидкостной фазой водного раствора, суспензии, дисперсии или реакционноспособных молекул, таких как гидрофобизирующий агент.

Термин "продукты реакций" алифатической карбоновой кислоты в смысле настоящего изобретения имеет отношение к продуктам, полученным при взаимодействии по меньшей мере одного карбоната кальция по меньшей мере с одной алифатической карбоновой кислотой. Указанные продукты образуются реакциями между по меньшей мере частью нанесенной по меньшей мере одной алифатической карбоновой кислоты и реакционноспособными молекулами, находящимися на поверхности частиц карбоната кальция.

Алифатическая карбоновая кислота в смысле настоящего изобретения может быть выбрана из одной или многих имеющих линейную цепь, разветвленную цепь, насыщенных, ненасыщенных и/или алициклических карбоновых кислот. Алифатическая карбоновая кислота предпочтительно является монокарбоновой кислотой, то есть, алифатическая карбоновая кислота характеризуется тем, что присутствует единственная карбоксильная группа. Указанная карбоксильная группа находится 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, каприловой кислоты, пеларгоновой кислоты, каприновой кислоты, ундециловой кислоты, лауриновой кислоты, тридекановой кислоты, миристиновой кислоты, пентадекановой кислоты, пальмитиновой кислоты, маргаритиновой кислоты, стеариновой кислоты, нонадекановой кислоты, арахиновой кислоты, генэйкозановой кислоты, бегеновой кислоты, трикозановой кислоты, лигноцериновой кислоты, и их смесей.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения алифатическая карбоновая кислота выбирается из группы, состоящей из каприловой кислоты, каприновой кислоты, лауриновой кислоты,

миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, стеариновой кислоты, арахидиновой кислоты, и их смесей. Алифатическая карбоновая кислота предпочтительно выбирается из группы, состоящей из миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, стеариновой кислоты, и их смесей. Например, алифатическая карбоновая кислота представляет собой стеариновую кислоту.

Дополнительно или альтернативно, гидрофобизирующий агент может представлять собой по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид, состоящий из янтарного ангидрида, монозамещенного группой, выбранной из линейной, разветвленной, алифатической и циклической группы, имеющей общее число атомов углерода от C2 до C30 в заместителе. Соответственно этому по меньшей мере часть доступной площади поверхности частиц карбоната кальция покрывается образованным обработкой слоем, содержащим по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид, состоящий из янтарного ангидрида, монозамещенного группой, выбранной из линейной, разветвленной, алифатической и циклической группы, имеющей общее число атомов углерода от C2 до C30 в заместителе, и/или продуктами его реакций.

Квалифицированному специалисту будет понятно, что в случае, когда по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид состоит из янтарного ангидрида, монозамещенного разветвленной и/или циклической группой, указанная группа будет иметь общее число атомов углерода от C3 до C30 в заместителе.

Термин "продукты реакций" монозамещенного янтарного ангидрида в смысле настоящего изобретения подразумевает продукты, полученные взаимодействием карбоната кальция по меньшей мере с одним монозамещенным янтарным ангидридом. Указанные продукты образуются реакциями между по меньшей мере частью нанесенного по меньшей мере одного монозамещенного янтарного ангидрида и реакционноспособными молекулами, находящимися на поверхности частиц карбоната кальция.

Например, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид состоит из янтарного ангидрида, монозамещенного одной группой, представляющей собой линейную алкильную группу, имеющую общее число атомов углерода от C2 до C30, предпочтительно от C3 до C20, и наиболее предпочтительно от C4 до C18 в заместителе, или разветвленную алкильную группу, имеющую общее число атомов углерода от C3 до C30, предпочтительно от C3 до C20, и наиболее предпочтительно от C4 до C18 в заместителе.

Например, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид составлен янтарным ангидридом, монозамещенным одной группой, представляющей собой линейную алкильную группу, имеющую общее число 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 монозамещенный янтарный ангидрид составлен янтарным ангидридом, монозамещенным одной группой, представляющей собой разветвленную алкильную группу, имеющую общее число атомов углерода от C3 до C30, предпочтительно от C3 до C20 и наиболее предпочтительно от C4 до C18 в заместителе.

Термин "алкил" в смысле настоящего изобретения подразумевает остаток линейного или разветвленного, насыщенного органического соединения, состоящий из углерода и водорода. Другими словами, "моноалкилзамещенные янтарные ангидриды" составлены линейными или разветвленными, насыщенными углеводородными цепями, содержащими боковую группу янтарного ангидрида.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой по меньшей мере один янтарный ангидрид, монозамещенный линейной или разветвленной алкильной группой. Например, по меньшей мере один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид выбирается из группы, включающей этилянтарный ангидрид, пропилянтарный ангидрид, бутилянтарный ангидрид, триизобутилянтарный ангидрид, пентилантарный ангидрид, гексилантарный ангидрид, гептилянтарный ангидрид, октилянтарный ангидрид, нонилантарный ангидрид, децилянтарный ангидрид, додецилянтарный ангидрид, гексадецилянтарный ангидрид, октадецилянтарный ангидрид и их смеси.

Понятно, что, например, термин "бутилянтарный ангидрид" включает линейный(ные) и разветвленный(ные) бутилянтарный(ные) ангидрид(ды). Одним конкретным примером линейного(ных) бутилянтарного(ных) ангидрида(дов) является n-бутилянтарный ангидрид. Конкретными примерами разветвленного(ных) бутилянтарного(ных) ангидрида(дов) являются изобутилянтарный ангидрид, второбутилянтарный ангидрид и/или трет-бутилянтарный ангидрид.

Кроме того, понятно, что, например, термин "гексадецилянтарный ангидрид" включает линейный(ные) и разветвленный(ные) гексадецилянтарный(ные) ангидрид(ды).

Одним конкретным примером линейного(ных) гексадецилянтарного(ных) ангидрида(дов) является n-гексадецилянтарный ангидрид. Конкретными примерами разветвленного(ных) гексадецилянтарного(ных) ангидрида(дов) являются 14-метилпентадецилянтарный ангидрид, 13-метилпентадецилянтарный ангидрид, 12-метилпентадецилянтарный ангидрид, 11-метилпентадецилянтарный ангидрид, 10-метилпентадецилянтарный ангидрид, 9-метилпентадецилянтарный ангидрид, 8-метилпентадецилянтарный ангидрид, 7-метилпентадецилянтарный ангидрид, 6-метилпентадецилянтарный ангидрид, 5-метилпентадецилянтарный ангидрид, 4-метилпентадецилянтарный ангидрид, 3-метилпентадецилянтарный ангидрид, 2-метилпентадецилянтарный ангидрид, 1-метилпентадецилянтарный ангидрид.

рид, 13-этилтетрадецилентарный ангидрид, 12-этилтетрадецилентарный ангидрид, 11-этилтетрадецилентарный ангидрид, 10-этилтетрадецилентарный ангидрид, 9-этилтетрадецилентарный ангидрид, 8-этилтетрадецилентарный ангидрид, 7-этилтетрадецилентарный ангидрид, 6-этилтетрадецилентарный ангидрид, 5-этилтетрадецилентарный ангидрид, 4-этилтетрадецилентарный ангидрид, 3-этилтетрадецилентарный ангидрид, 2-этилтетрадецилентарный ангидрид, 1-этилтетрадецилентарный ангидрид, 2-бутилдодецилентарный ангидрид, 1-гексилдецилентарный ангидрид, 1-гексил-2-децилентарный ангидрид, 2-гексилдецилентарный ангидрид, 6,12-диметилтетрадецилентарный ангидрид, 2,2-диэтилдодецилентарный ангидрид, 4,8,12-триметилтридецилентарный ангидрид, 2,2,4,6,8-пентаметилундецилентарный ангидрид, 2-этил-4-метил-2-(2-метилпентил)гептилантарный ангидрид, и/или 2-этил-4,6-диметил-2-пропилнонилантарный ангидрид.

Кроме того, понятно, что, например, термин "октадецилантарный ангидрид" включает линейный(ные) и разветвленный(ные) октадецилантарный(ные) ангидрид(ды). Одним конкретным примером линейного(ных) октадецилантарного(ных) ангидрида(дов) является н-октадецилантарный ангидрид.

Конкретными примерами разветвленного(ных) октадецилантарного(ных) ангидрида(дов) являются 16-метилгептадецилантарный ангидрид, 15-метилгептадецилантарный ангидрид, 14-метилгептадецилантарный ангидрид, 13-метилгептадецилантарный ангидрид, 12-метилгептадецилантарный ангидрид, 11-метилгептадецилантарный ангидрид, 10-метилгептадецилантарный ангидрид, 9-метилгептадецилантарный ангидрид, 8-метилгептадецилантарный ангидрид, 7-метилгептадецилантарный ангидрид, 6-метилгептадецилантарный ангидрид, 5-метилгептадецилантарный ангидрид, 4-метилгептадецилантарный ангидрид, 3-метилгептадецилантарный ангидрид, 2-метилгептадецилантарный ангидрид, 1-метилгептадецилантарный ангидрид, 14-этилгексадецилантарный ангидрид, 13-этилгексадецилантарный ангидрид, 12-этилгексадецилантарный ангидрид, 11-этилгексадецилантарный ангидрид, 10-этилгексадецилантарный ангидрид, 9-этилгексадецилантарный ангидрид, 8-этилгексадецилантарный ангидрид, 7-этилгексадецилантарный ангидрид, 6-этилгексадецилантарный ангидрид, 5-этилгексадецилантарный ангидрид, 4-этилгексадецилантарный ангидрид, 3-этилгексадецилантарный ангидрид, 2-этилгексадецилантарный ангидрид, 1-этилгексадецилантарный ангидрид, 2-гексилдодецилантарный ангидрид, 2-гептилундецилантарный ангидрид, изооктадецилантарный ангидрид, и/или 1-октил-2-децилантарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид выбирается из группы, включающей бутилантарный ангидрид, гексилантарный ангидрид, гептилантарный ангидрид, октилантарный ангидрид, гексадецилантарный ангидрид, октадецилантарный ангидрид и их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой моноалкилзамещенный янтарный ангидрид одного типа. Например, один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой бутилантарный ангидрид. В альтернативном варианте один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой гексилантарный ангидрид. В альтернативном варианте один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой октилантарный ангидрид. В альтернативном варианте один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой гексадецилантарный ангидрид. Например, один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой линейный гексадецилантарный ангидрид, такой как н-гексадецилантарный ангидрид, или разветвленный гексадецилантарный ангидрид, такой как 1-гексил-2-децилантарный ангидрид. В альтернативном варианте один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой октадецилантарный ангидрид. Например, один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой линейный октадецилантарный ангидрид, такой как н-октадецилантарный ангидрид, или разветвленный октадецилантарный ангидрид, такой как изооктадецилантарный ангидрид или 1-октил-2-децилантарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой бутилантарный ангидрид, такой как н-бутилантарный ангидрид.

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

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид составлен янтарным ангидридом, монозамещенным одной группой, которая является линейной алкенильной группой, имеющей общее число 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 число атомов углерода от C3 до C30, предпочтительно от C4 до C20 и наиболее предпочтительно от C4 до C18, в заместителе.

Термин "алкенил" в смысле настоящего изобретения подразумевает остаток линейного или разветвленного, ненасыщенного органического соединения, состоящий из углерода и водорода. Указанное органическое соединение дополнительно содержит по меньшей мере одну двойную связь в заместителе,

предпочтительно одну двойную связь. Другими словами, "моноалкенилзамещенные янтарные ангидриды" составлены линейными или разветвленными, ненасыщенными углеводородными цепями, содержащими янтарный ангидрид в качестве боковой группы. Следует отметить, что термин "алкенил" в смысле настоящего изобретения включает цис- и транс-изомеры.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой по меньшей мере один янтарный ангидрид, монозамещенный линейной или разветвленной алкенильной группой. Например, по меньшей мере один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид выбирается из группы, включающей 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 и их смеси.

Соответственно этому следует отметить, что, например, термин "гексадеценилянтарный ангидрид" включает линейный(ные) и разветвленный(ные) гексадеценилянтарный(ные) ангидрид(ды). Одним конкретным примером линейного(ных) гексадеценилянтарного(ных) ангидрида(дов) является н-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(ных) гексадеценилянтарного(ных) ангидрида(дов) являются 14-метил-9-пентадеценилянтарный ангидрид, 14-метил-2-пентадеценилянтарный ангидрид, 1-гексил-2-деценилянтарный ангидрид и/или изогексадеценилянтарный ангидрид.

Кроме того, следует отметить, что, например, термин "октадеценилянтарный ангидрид" включает линейный(ные) и разветвленный(ные) октадеценилянтарный(ные) ангидрид(ды). Одним конкретным примером линейного(ных) октадеценилянтарного(ных) ангидрида(дов) является н-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(ных) октадеценилянтарного(ных) ангидрида(дов) 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 моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид выбирается из группы, включающей гексенилянтарный ангидрид, октенилянтарный ангидрид, гексадеценилянтарный ангидрид, октадеценилянтарный ангидрид и их смеси.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид. Например, один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой гексенилянтарный ангидрид. В альтернативном варианте, один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой октенилянтарный ангидрид. В альтернативном варианте, один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой гексадеценилянтарный ангидрид. Например, один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой линейный гексадеценилянтарный ангидрид, такой как н-гексадеценилянтарный ангидрид, или разветвленный гексадеценилянтарный ангидрид, такой как 1-гексил-2-деценилянтарный ангидрид. В альтернативном варианте один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой октадеценилянтарный ангидрид. Например, один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой линейный октадеценилянтарный ангидрид, такой как н-октадеценилянтарный ангидрид, или разветвленный октадеценилянтарный ангидрид, такой как изооктадеценилянтарный ангидрид или 1-октил-2-деценилянтарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой линейный октадеценилянтарный ангидрид, такой как н-октадеценилянтарный ангидрид. В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой линейный октенилянтарный ангидрид, такой как н-октенилянтарный ангидрид.

Если по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид, следует отметить, что один моноалкенилзамещенный янтарный ангидрид присутствует в количестве ≥ 95 вес.%, и предпочтительно $\geq 96,5$ вес.%, в расчете на общий вес по меньшей мере одного монозамещенного янтарного ангидрида.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь моноалкенилзамещенных янтарных ангидридов двух или

Дополнительно или альтернативно, гидрофобизирующий агент может быть смесью сложных эфиров фосфорной кислоты. Соответственно этому, по меньшей мере часть доступной площади поверхности частиц карбоната кальция покрыта образованным обработкой слоем, включающим смесь сложных эфиров фосфорной кислоты из одного или многих сложных моноэфиров фосфорной кислоты и/или продуктов их реакций, и одного или многих сложных диэфиров фосфорной кислоты и/или продуктов их реакций.

Термин "продукты реакций" сложных моноэфиров фосфорной кислоты и одного или многих сложных диэфиров фосфорной кислоты в смысле настоящего изобретения подразумевает продукты, полученные взаимодействием карбоната кальция по меньшей мере с одной смесью сложных эфиров фосфорной кислоты. Указанные продукты образуются реакциями между по меньшей мере частью нанесенной смеси сложных эфиров фосфорной кислоты и реакционноспособными молекулами, находящимися на поверхности частиц карбоната кальция.

Термин "сложный моноэфир фосфорной кислоты" в смысле настоящего изобретения подразумевает молекулу ортофосфорной кислоты, моноэтерифицированную одной молекулой спирта, выбранного из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее число 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 спиртовом заместителе.

Термин «сложный диэфир фосфорной кислоты» в смысле настоящего изобретения подразумевает молекулу ортофосфорной кислоты, диэтерифицированную двумя молекулами спирта, выбранного из одинаковых или различных, ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее число 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 спиртовом заместителе.

Следует отметить, что выражение "один или многие" сложные моноэфиры фосфорной кислоты означает, что в смеси сложных эфиров фосфорной кислоты могут присутствовать сложные моноэфиры фосфорной кислоты одного или многих видов.

Соответственно этому следует отметить, что один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты могут представлять собой сложный моноэфир фосфорной кислоты одного вида. В альтернативном варианте один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты могут быть смесью сложных моноэфиров фосфорной кислоты двух или более видов. Например, один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты могут быть смесью сложных моноэфиров фосфорной кислоты двух или трех видов, такой как из сложных моноэфиров фосфорной кислоты двух видов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты составлены молекулой ортофосфорной кислоты, этерифицированной одним спиртом, выбранным из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее число атомов углерода от C6 до C30 в спиртовом заместителе. Например, один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты составлены молекулой ортофосфорной кислоты, этерифицированной одним спиртом, выбранным из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее число атомов углерода от C8 до C22, более предпочтительно от C8 до C20, и наиболее предпочтительно от C8 до C18, в спиртовом заместителе.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты выбираются из группы, включающей гексиловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, гептиловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, октиловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, 2-этилгексиловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, нониловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, дециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, ундециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, додециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, тетрадециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, гексадециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, гептилнониловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, октадециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты и их смеси.

Например, один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты выбираются из группы, включающей 2-этилгексиловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, гексадециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, гептилнониловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, октадециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты и их смеси. В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты представляют собой 2-октил-1-додециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты.

Следует отметить, что выражение "один или многие" сложные диэфиры фосфорной кислоты означает, что в покровном слое карбоната кальция и/или смеси сложных эфиров фосфорной кислоты могут присутствовать сложные диэфиры фосфорной кислоты одного или многих видов.

Соответственно этому следует отметить, что один или многие сложные диэфиры фосфорной кисло-

ты могут представлять собой сложный диэфир фосфорной кислоты одного вида. В альтернативном варианте один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты могут представлять собой смесь сложных диэфиров фосфорной кислоты двух или более видов. Например, один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты могут быть смесью сложных диэфиров фосфорной кислоты двух или трех видов, такой как из сложных диэфиров фосфорной кислоты двух видов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты составлены молекулой ортофосфорной кислоты, этерифицированной двумя спиртами, выбранными из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее число атомов углерода от C6 до C30 в спиртовом заместителе. Например, один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты составлены молекулой ортофосфорной кислоты, этерифицированной двумя алифатическими спиртами, выбранными из ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее число атомов углерода от C8 до C22, более предпочтительно от C8 до C20 и наиболее предпочтительно от C8 до C18 в спиртовом заместителе.

Следует заметить, что два спирта, используемых для этерификации фосфорной кислоты, независимо выбираются из одинаковых или различных, ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее число атомов углерода от C6 до C30 в спиртовом заместителе. Другими словами, один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты могут включать два заместителя, производные из одинаковых спиртов, или молекула сложного диэфира фосфорной кислоты может содержать два заместителя, производных из различных спиртов.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты составлены молекулой ортофосфорной кислоты, этерифицированной двумя спиртами, выбранными из одинаковых или различных, насыщенных и линейных, и алифатических спиртов, имеющих общее число 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 спиртовом заместителе. В альтернативном варианте один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты составлены молекулой ортофосфорной кислоты, этерифицированной двумя спиртами, выбранными из одинаковых или различных, насыщенных и разветвленных, и алифатических спиртов, имеющих общее число 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 спиртовом заместителе.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты выбираются из группы, включающей гексиловый сложный диэфир фосфорной кислоты, гептиловый сложный диэфир фосфорной кислоты, октиловый сложный диэфир фосфорной кислоты, 2-этилгексиловый сложный диэфир фосфорной кислоты, нониловый сложный диэфир фосфорной кислоты, дециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, ундециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, додециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, тетрадециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, гексадециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, гептилнониловый сложный диэфир фосфорной кислоты, октадециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый сложный диэфир фосфорной кислоты и их смеси.

Например, один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты выбираются из группы, включающей 2-этилгексиловый сложный диэфир фосфорной кислоты, гексадециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, гептилнониловый сложный диэфир фосфорной кислоты, октадециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый сложный диэфир фосфорной кислоты и их смеси. В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты представляют собой 2-октил-1-додециловый сложный диэфир фосфорной кислоты.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты выбираются из группы, включающей 2-этилгексиловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, гексадециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, гептилнониловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, октадециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты и их смеси, и один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты выбираются из группы, включающей 2-этилгексиловый сложный диэфир фосфорной кислоты, гексадециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, гептилнониловый сложный диэфир фосфорной кислоты, октадециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-додециловый сложный диэфир фосфорной кислоты и их смеси.

Например, по меньшей мере часть доступной площади поверхности частиц карбоната кальция включает смесь сложных эфиров фосфорной кислоты из одного сложного моноэфира фосфорной кислоты и/или продуктов его реакций, и одного сложного диэфира фосфорной кислоты и/или продуктов его реакций. В этом случае один сложный моноэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, включающей 2-этилгексиловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, гексадециловый сложный моноэфир

фосфорной кислоты, гептилнониловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, октадециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, и 2-октил-1-додециловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, один сложный диэфир фосфорной кислоты выбирается из группы, включающей 2-этилгексиловый сложный диэфир фосфорной кислоты, гексадециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, гептилнониловый сложный диэфир фосфорной кислоты, октадециловый сложный диэфир фосфорной кислоты, 2-октил-1-дециловый сложный диэфир фосфорной кислоты и 2-октил-1-додециловый сложный диэфир фосфорной кислоты.

Смесь сложных эфиров фосфорной кислоты включает один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты и/или продукты их реакций в заданном молярном отношении к одному или многим сложным диэфирам фосфорной кислоты и/или продуктам их реакций. В частности, молярное отношение одного или многих сложных моноэфиров фосфорной кислоты и/или продуктов их реакций к одному или многим сложным диэфирам фосфорной кислоты и/или продуктам их реакций в образованном обработкой слое и/или смеси сложных эфиров 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.

Выражение "молярное отношение одного или многих сложных моноэфиров фосфорной кислоты и продуктов их реакций к одному или многим сложным диэфирам фосфорной кислоты и продуктам их реакций" в смысле настоящего изобретения подразумевает отношение суммы молекулярной массы молекул сложных моноэфиров фосфорной кислоты и/или суммы молекулярной массы молекул сложных моноэфиров фосфорной кислоты в продуктах их реакций к сумме молекулярной массы молекул сложных диэфиров фосфорной кислоты и/или суммы молекулярной массы молекул сложных диэфиров фосфорной кислоты в продуктах их реакций.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения смесь сложных эфиров фосфорной кислоты, покрывающая по меньшей мере часть поверхности карбоната кальция, может дополнительно включать один или многие сложные триэфиры фосфорной кислоты и/или продукты их реакций.

Термин "сложный триэфир фосфорной кислоты" в смысле настоящего изобретения имеет отношение к молекуле ортофосфорной кислоты, трижды этерифицированной тремя молекулами спиртов, выбранными из одинаковых или различных, ненасыщенных или насыщенных, разветвленных или линейных, алифатических или ароматических спиртов, имеющих общее число 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 спиртовом заместителе.

Следует отметить, что выражение "один или многие" сложные триэфиры фосфорной кислоты означает, что сложные триэфиры фосфорной кислоты одного или многих видов могут присутствовать по меньшей мере в части доступной площади поверхности карбоната кальция.

Соответственно этому следует отметить, что один или многие сложные триэфиры фосфорной кислоты могут представлять собой сложный триэфир фосфорной кислоты одного вида. В альтернативном варианте один или многие сложные триэфиры фосфорной кислоты могут представлять собой смесь сложных триэфиров фосфорной кислоты двух или более видов. Например, один или многие сложные триэфиры фосфорной кислоты могут быть смесью сложных триэфиров фосфорной кислоты двух или трех видов, такой как из сложных триэфиров фосфорной кислоты двух видов.

Дополнительно или альтернативно, гидрофобизирующий агент может представлять собой по меньшей мере один алифатический альдегид, имеющий между 6 и 14 атомами углерода.

В этом отношении по меньшей мере один алифатический альдегид представляет собой агент для поверхностной обработки, и может быть выбран из любого линейного, разветвленного или алициклического, замещенного или незамещенного, насыщенного или ненасыщенного алифатического альдегида. Указанный альдегид предпочтительно выбирается так, что число атомов углерода превышает или равно 6, и более предпочтительно превышает или равно 8. Кроме того, указанный альдегид в основном имеет число атомов углерода, которое является меньшим или равным 14, предпочтительно меньшим или равным 12, и более предпочтительно меньшим или равным 10. В одном предпочтительном варианте исполнения число атомов углерода алифатического альдегида составляет между 6 и 14, предпочтительно между 6 и 12, и более предпочтительно между 6 и 10.

В еще одном предпочтительном варианте исполнения по меньшей мере один алифатический альдегид предпочтительно выбирается так, что число атомов углерода составляет между 6 и 12, более предпочтительно между 6 и 9, и наиболее предпочтительно 8 или 9.

Алифатический альдегид может быть выбран из группы алифатических альдегидов, состоящей из гексаналя, (E)-2-гексеналя, (Z)-2-гексеналя, (E)-3-гексеналя, (Z)-3-гексеналя, (E)-4-гексеналя, (Z)-4-гексеналя, 5-гексеналя, гептаналя, (E)-2-гептеналя, (Z)-2-гептеналя, (E)-3-гептеналя, (Z)-3-гептеналя, (E)-4-гептеналя, (Z)-4-гептеналя, (E)-5-гептеналя, (Z)-5-гептеналя, 6-гептеналя, октаналя, (E)-2-октеналя, (Z)-2-октеналя, (E)-3-октеналя, (Z)-3-октеналя, (E)-4-октеналя, (Z)-4-октеналя, (E)-5-октеналя, (Z)-5-октеналя, (E)-6-октеналя, (Z)-6-октеналя, 7-октеналя, нонаняля, (E)-2-ноненаля, (Z)-2-ноненаля, (E)-3-ноненаля, (Z)-3-ноненаля, (E)-4-ноненаля, (Z)-4-ноненаля, (E)-5-ноненаля, (Z)-5-ноненаля, (E)-6-ноненаля, (Z)-6-ноненаля, (E)-7-ноненаля, (Z)-7-ноненаля, 8-ноненаля,

деканала, (E)-2-деценала, (Z)-2-деценала, (E)-3-деценала, (Z)-3-деценала, (E)-4-деценала, (Z)-4-деценала, (E)-5-деценала, (Z)-5-деценала, (E)-6-деценала, (Z)-6-деценала, (E)-7-деценала, (Z)-7-деценала, (E)-8-деценала, (Z)-8-деценала, 9-деценала, ундеканала, (E)-2-ундеценала, (Z)-2-ундеценала, (E)-3-ундеценала, (Z)-3-ундеценала, (E)-4-ундеценала, (Z)-4-ундеценала, (E)-5-ундеценала, (Z)-5-ундеценала, (E)-6-ундеценала, (Z)-6-ундеценала, (E)-7-ундеценала, (Z)-7-ундеценала, (E)-8-ундеценала, (Z)-8-ундеценала, (E)-9-ундеценала, (Z)-9-ундеценала, 10-ундеценала, додеканала, (E)-2-додеценала, (Z)-2-додеценала, (E)-3-додеценала, (Z)-3-додеценала, (E)-4-додеценала, (Z)-4-додеценала, (E)-5-додеценала, (Z)-5-додеценала, (E)-6-додеценала, (Z)-6-додеценала, (E)-7-додеценала, (Z)-7-додеценала, (E)-8-додеценала, (Z)-8-додеценала, (E)-9-додеценала, (Z)-9-додеценала, (E)-10-додеценала, (Z)-10-додеценала, 11-додеценала, тридеканала, (E)-2-тридеценала, (Z)-2-тридеценала, (E)-3-тридеценала, (Z)-3-тридеценала, (E)-4-тридеценала, (Z)-4-тридеценала, (E)-5-тридеценала, (Z)-5-тридеценала, (E)-6-тридеценала, (Z)-6-тридеценала, (E)-7-тридеценала, (Z)-7-тридеценала, (E)-8-тридеценала, (Z)-8-тридеценала, (E)-9-тридеценала, (Z)-9-тридеценала, (E)-10-тридеценала, (Z)-10-тридеценала, (E)-11-тридеценала, (Z)-11-тридеценала, 12-тридеценала, тетрадеканала, (E)-2-тетрадеценала, (Z)-2-тетрадеценала, (E)-3-тетрадеценала, (Z)-3-тетрадеценала, (E)-4-тетрадеценала, (Z)-4-тетрадеценала, (E)-5-тетрадеценала, (Z)-5-тетрадеценала, (E)-6-тетрадеценала, (Z)-6-тетрадеценала, (E)-7-тетрадеценала, (Z)-7-тетрадеценала, (E)-8-тетрадеценала, (Z)-8-тетрадеценала, (E)-9-тетрадеценала, (Z)-9-тетрадеценала, (E)-10-тетрадеценала, (Z)-10-тетрадеценала, (E)-11-тетрадеценала, (Z)-11-тетрадеценала, (E)-12-тетрадеценала, (Z)-12-тетрадеценала, 13-тетрадеценала и их смесей. В предпочтительном варианте исполнения алифатический альдегид выбирается из группы, состоящей из гексаналя, (E)-2-гексеналя, (Z)-2-гексеналя, (E)-3-гексеналя, (Z)-3-гексеналя, (E)-4-гексеналя, (Z)-4-гексеналя, 5-гексеналя, гептаналя, (E)-2-гептеналя, (Z)-2-гептеналя, (E)-3-гептеналя, (Z)-3-гептеналя, (E)-4-гептеналя, (Z)-4-гептеналя, (E)-5-гептеналя, (Z)-5-гептеналя, 6-гептеналя, октаналя, (E)-2-октеналя, (Z)-2-октеналя, (E)-3-октеналя, (Z)-3-октеналя, (E)-4-октеналя, (Z)-4-октеналя, (E)-5-октеналя, (Z)-5-октеналя, (E)-6-октеналя, (Z)-6-октеналя, 7-октеналя, нонаняля, (E)-2-ноненаля, (Z)-2-ноненаля, (E)-3-ноненаля, (Z)-3-ноненаля, (E)-4-ноненаля, (Z)-4-ноненаля, (E)-5-ноненаля, (Z)-5-ноненаля, (E)-6-ноненаля, (Z)-6-ноненаля, (E)-7-ноненаля, (Z)-7-ноненаля, 8-ноненаля и их смесей.

В еще одном предпочтительном варианте исполнения по меньшей мере один алифатический альдегид представляет собой насыщенный алифатический альдегид. В этом случае алифатический альдегид выбирается из группы, состоящей из гексаналя, гептаналя, октаналя, нонаняля, деканала, ундеканала, додеканала, тридеканала, тетрадеканала и их смесей. По меньшей мере один алифатический альдегид стадии (b) в форме насыщенного алифатического альдегида предпочтительно выбирается из группы, состоящей из гексаналя, гептаналя, октаналя, нонаняля, деканала, ундеканала, додеканала и их смесей. Например, по меньшей мере один алифатический альдегид стадии (b) в форме насыщенного алифатического альдегида выбирается из октаналя, нонаняля и их смесей.

Если согласно настоящему изобретению используется смесь двух алифатических альдегидов, например, двух насыщенных алифатических альдегидов, таких как октаналь и нонаналь, весовое соотношение октаналя и нонаняля составляет от 70:30 до 30:70, и более предпочтительно от 60:40 до 40:60. В одном особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения весовое соотношение октаналя и нонаняля составляет около 1:1.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения в стадии а) изготавливается подложка, причем подложка включает по меньшей мере одну наружную поверхность, содержащую карбонат кальция, предпочтительно размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или поверхностно-обработанный карбонат кальция. Согласно дополнительному предпочтительному варианту исполнения по меньшей мере одна наружная поверхность представляет собой покровный слой, содержащий карбонат кальция, предпочтительно размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или поверхностно-обработанный карбонат кальция.

Согласно одному варианту исполнения, солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла находится в форме частиц, имеющих весовой медианный 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.

Согласно одному варианту исполнения, солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла имеет удельную площадь поверхности (BET) от 4 до 120 м²/г, предпочтительно от 8 до 50 м²/г, по измерению с использованием адсорбции азота в методе BET (Брунауэра-Эммета-Теллера), согласно стандарту ISO 9277.

Количество солеобразующего соединения щелочного или щелочноземельного металла по меньшей мере в одной наружной поверхности может варьировать от 40 до 99 вес.%, в расчете на общий вес по меньшей мере одной наружной поверхности, предпочтительно от 45 до 98 вес.% и более предпочтительно от 60 до 97 вес.%.

Согласно одному варианту исполнения по меньшей мере одна наружная поверхность дополнительно содержит связующий материал, предпочтительно в количестве от 1 до 50 вес.%, в расчете на общий вес солеобразующего соединения щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно от 3 до

30 вес.% и более предпочтительно от 5 до 15 вес.%.

По меньшей мере в одной наружной поверхности может присутствовать любой подходящий полимерный связующий материал. Например, полимерный связующий материал может представлять собой гидрофильный полимер, например, такой как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, желатин, простые эфиры целлюлозы, полиоксазолины, поливинилацетамиды, частично гидролизированный поливинилацетат/виниловый спирт, полиакриловая кислота, полиакриламид, полиалкиленоксид, сложные полиэфиры сульфоновой или фосфорной кислот и полистиролы, казеин, зеин, альбумин, хитин, хитозан, декстран, пектин, производные коллагена, коллодий, агар-агар, маранта, гуар, каррагенан, крахмал, трагакант, ксантан, или рамзановая камедь, и их смеси. Также возможно применение других связующих материалов, таких как гидрофобные материалы, например, сополимер стирола и бутадиена, полиуретановый латекс, сложнополиэфирный латекс, поли(н-бутилакрилат), поли(н-бутилметакрилат), поли(2-этилгексилакрилат), сополимеры н-бутилакрилата и этилакрилата, сополимеры винилацетата и н-бутилакрилата, и тому подобные, и их смеси. Дополнительными примерами пригодных связующих материалов являются гомополимеры или сополимеры акриловой и/или метакриловой кислот, итаконовой кислоты, и сложных эфиров кислот, например, таких как этилакрилат, бутилакрилат, стирола, незамещенного или замещенного винилхлорида, винилацетата, этилена, бутадиена, акриламидов и акрилонитрилов, силиконовые смолы, разбавляемые водой алкидные смолы, комбинации акриловых и алкидных смол, натуральные масла, такие как льняное масло, и их смеси.

Согласно одному варианту исполнения связующий материал выбирается из крахмала, поливинилового спирта, бутадиен-стирольного латекса, стирол-акрилатного сополимера, поливинилацетатного латекса, полиолефинов, этилен-акрилатного сополимера, микрофибриллированной целлюлозы, нанофибриллированной целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы, нанокристаллической целлюлозы, наноцеллюлозы, целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, латекса на биологической основе, или их смесей.

Согласно еще одному варианту исполнения по меньшей мере одна наружная поверхность не содержит связующий материал.

В наружной поверхности могут присутствовать другие необязательные добавки, например, диспергаторы, интенсификаторы помола, поверхностно-активные вещества, модификаторы реологии, смазочные средства, пеногасители, оптические отбеливатели, красители, консерванты, или регуляторы величины pH. Согласно одному варианту исполнения, по меньшей мере одна наружная поверхность дополнительно включает модификатор реологии. Модификатор реологии предпочтительно присутствует в количестве менее 1 вес.%, в расчете на общий вес наполнителя. Пригодные материалы известны в технологии и квалифицированный специалист выберет такие материалы, что они не оказывают негативного влияния на обнаруживаемость скрытого защитного элемента.

Согласно примерному варианту исполнения солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла диспергируется с помощью диспергатора. Диспергатор может быть использован в количестве от 0,01 до 10 вес.%, от 0,05 до 8 вес.%, от 0,5 до 5 вес.%, от 0,8 до 3 вес.%, или от 1,0 до 1,5 вес.%, в расчете на общий вес солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла. В предпочтительном варианте исполнения солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла диспергируется с количеством от 0,05 до 5 вес.% и предпочтительно с количеством от 0,5 до 5 вес.% диспергатора, в расчете на общий вес солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла. Пригодный диспергатор предпочтительно выбирается из группы, включающей гомополимеры или сополимеры солей поликарбоновых кислот, основанных, например, на акриловой кислоте, метакриловой кислоте, малеиновой кислоте, фумаровой кислоте или итаконовой кислоте, и акриламиде, или их смесях. Особенно предпочтительны гомополимеры или сополимеры акриловой кислоты. Молекулярная масса M_w таких продуктов предпочтительно варьирует в диапазоне от 2000 до 15000 г/моль, с особенно предпочтительной молекулярной массой M_w от 3000 до 7000 г/моль. Молекулярная масса M_w таких продуктов также предпочтительно находится в диапазоне от 2000 до 150000 г/моль, и особенно предпочтительно значение M_w от 15000 до 50000 г/моль, например от 35000 до 45000 г/моль. Согласно примерному варианту исполнения диспергатор представляет собой полиакрилат.

По меньшей мере одна наружная поверхность также может содержать активные агенты, например биоактивные молекулы в качестве добавок, например, ферменты, цветные индикаторы, чувствительные к изменению pH или температуры, или флуоресцентные материалы.

По меньшей мере одна наружная поверхность, предпочтительно в форме ламинирующего покрытия или покровного слоя, может иметь толщину по меньшей мере 1 мкм, например по меньшей мере 5, 10, 15 или 20 мкм. Наружная поверхность предпочтительно имеет толщину в диапазоне от 1 до 150 мкм.

Согласно одному варианту исполнения подложка включает первую сторону и обратную сторону, и подложка включает наружную поверхность, содержащую солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла, на первой стороне и на обратной стороне. Согласно предпочтительному варианту исполнения подложка включает первую сторону и обратную сторону и подложка включает ламинирующее покрытие или покровный слой, содержащие карбонат щелочного или щелочно-земельного металла, предпочтительно карбонат кальция, на первой стороне и на обратной стороне. Согласно одному варианту исполнения ламинирующее покрытие или покровный слой находятся в непо-

средственным контакте с поверхностью подложки.

Согласно дополнительному варианту исполнения, подложка включает один или многие предварительно нанесенные слои между подложкой и по меньшей мере одной наружной поверхностью, содержащей солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла. Такие предварительно нанесенные слои могут содержать каолин, кремнезем, тальк, пластик, осажденный карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция, размолотый карбонат кальция, или их смеси. В этом случае покровный слой может быть в непосредственном контакте с предварительно нанесенным слоем, или, если присутствует более чем один предварительно нанесенный слой, покровный слой может быть в непосредственном контакте с верхним предварительно нанесенным слоем.

Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения подложка включает один или многие барьерные слои между подложкой и по меньшей мере одной наружной поверхностью, содержащей солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла. В этом случае по меньшей мере одна наружная поверхность находится в непосредственном контакте с барьерным слоем, или, если присутствует более чем один барьерный слой, по меньшей мере одна наружная поверхность может быть в непосредственном контакте с верхним барьерным слоем. Барьерный слой может содержать полимер, например, поливиниловый спирт, поливинилипирролидон, желатин, простые эфиры целлюлозы, полиоксазолины, поливинилацетамиды, частично гидролизированный поливинилацетат/виниловый спирт, полиакриловую кислоту, полиакриламид, полиалкиленоксид, сложные полиэфиры сульфоновой или фосфорной кислот и полистиролы, казеин, зеин, альбумин, хитин, хитозан, декстран, пектин, производные коллагена, коллодий, агар-агар, маранта, гуар, каррагенан, крахмал, трагакант, ксантан, рамзановая камедь, сополимер стирола и бутадиена, полиуретановый латекс, сложнопolyэфирный латекс, поли(н-бутилакрилат), поли(н-бутилметакрилат), поли(2-этилгексилакрилат), сополимеры н-бутилакрилата и этилакрилата, сополимеры винилацетата и н-бутилакрилата, и тому подобные, и их смеси. Дополнительными примерами пригодных барьерных слоев являются гомополимеры или сополимеры акриловой и/или метакриловой кислот, итаконовой кислоты, и сложных эфиров кислот, например, таких как этилакрилат, бутилакрилат, стирола, незамещенного или замещенного винилхлорида, винилацетата, этилена, бутадиена, акриламидов и акрилонитрилов, силиконовые смолы, разбавляемые водой алкидные смолы, комбинации акриловых и алкидных смол, натуральные масла, такие как льняное масло, и их смеси. Согласно одному варианту исполнения барьерный слой содержит латексы, полиолефины, поливиниловые спирты, каолин, тальк, слюду для создания извилистых структур (наслоенных структур) и их смеси.

Согласно еще одному дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения, подложка включает один или многие предварительно нанесенные и барьерные слои между подложкой и по меньшей мере одной наружной поверхностью, содержащей солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла. В этом случае по меньшей мере одна наружная поверхность может быть в непосредственном контакте с верхним предварительно нанесенным слоем или барьерным слоем соответственно.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, подложка в стадии а) изготавливается

- i) формированием подложки,
- ii) нанесением покровной композиции, содержащей солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла по меньшей мере на одну сторону подложки с образованием покровного слоя и
- iii) необязательно, высушиванием покровного слоя.

Покровная композиция может быть в жидкостной или сухой форме. Согласно одному варианту исполнения покровная композиция представляет собой сухую покровную композицию. Согласно еще одному варианту исполнения покровная композиция представляет собой жидкую покровную композицию. В этом случае покровный слой может быть высушен.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения покровная композиция представляет собой водную композицию, то есть, композицию, содержащую только воду в качестве растворителя. Согласно еще одному варианту исполнения покровная композиция представляет собой неводную композицию.

Пригодные растворители известны квалифицированному специалисту и представляют собой, например, алифатические спирты, простые эфиры и диэфиры, имеющие от 4 до 14 атомов углерода, гликоли, алкоксилированные гликоли, простые эфиры гликолей, алкоксилированные ароматические спирты, ароматические спирты, их смеси или их смеси с водой.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения содержание твердых веществ в покровной композиции варьирует в диапазоне от 5 до 75 вес.%, предпочтительно от 20 до 67 вес.%, более предпочтительно от 30 до 65 вес.% и наиболее предпочтительно от 50 до 62 вес.% в расчете на общий вес композиции. Согласно предпочтительному варианту исполнения покровная композиция представляет собой водную композицию, имеющую содержание твердых веществ в диапазоне от 5 до 75 вес.%, предпочтительно от 20 до 67 вес.%, более предпочтительно от 30 до 65 вес.% и наиболее предпочтительно от 50 до 62 вес.% в расчете на общий вес композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, покровная композиция имеет вязкость по Брукфильду между 10 и 4000 мПа·с при температуре 20°C, предпочтительно между 100 и 3500 мПа·с при 20°C, более предпочтительно между 200 и 3000 мПа·с при 20°C и наиболее предпочтительно между 250 и 2000 мПа·с при 20°C.

Согласно одному варианту исполнения стадии ii) и iii) способа также проводятся на оборотной стороне подложки для изготовления подложки, покрытой на первой и оборотной стороне. Эти стадии могут быть проведены для каждой стороны по отдельности, или могут быть проведены на первой и оборотной стороне одновременно.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, стадии ii) и iii) способа проводятся два или более раз с использованием иной или одной и той же покровной композиции.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, перед стадией ii) способа по меньшей мере на одну сторону подложки наносятся одна или многие дополнительные покровные композиции. Дополнительные покровные композиции могут представлять собой композиции предварительно нанесенных слоев и/или композиции барьерных слоев.

Покровные композиции могут быть нанесены на подложку традиционными способами нанесения покрытий, обычно используемыми в этой технологии. Подходящими способами нанесения покрытий являются, например, нанесение покрытия воздушным шабером, электростатическое нанесение покрытия, в клеильном прессе с дозирующим валиком, пленочное покрытие, нанесение покрытия распылением, нанесение покрытия обмотанным проволокой стержнем, нанесение покрытия через щелевую фильеру, нанесение покрытия со скользящего дозатора, глубокая печать, нанесение покрытия поливом, высокоскоростное нанесение покрытия, и тому подобные. Некоторые из этих способов позволяют одновременно наносить два или более слоев, что является предпочтительным из соображений экономии производственных расходов. Однако также может быть использован любой другой способ нанесения покрытия, который был бы пригоден для формирования покровного слоя на подложке. Согласно примерному варианту исполнения покровная композиция наносится высокоскоростным нанесением покрытия, с использованием клеильного пресса с дозирующим валиком, нанесением покрытия поливом, нанесением покрытия распылением, способом флексографической или ротационной глубокой печати или нанесением покрытия ракелем, предпочтительно нанесением покрытия поливом.

Согласно стадии iii) сформированный на подложке покровный слой высушивается. Высушивание может быть проведено любым известным в технологии способом, и квалифицированный специалист будет приспособлять условия сушки в соответствии с температурой в его технологическом оборудовании. Например, покровный слой может быть высушен инфракрасной сушкой и/или конвективной сушкой. Стадия сушки может проводиться при комнатной температуре, то есть, при температуре 20°C±2°C, или при другой температуре. Согласно одному варианту исполнения стадия iii) способа проводится при температуре поверхности подложки от 25 до 150°C, предпочтительно от 50 до 140°C и более предпочтительно от 75 до 130°C. Необязательные предварительно нанесенные слои и/или барьерные слои могут быть высушены таким же путем.

После нанесения покрытия покрытая подложка может быть подвергнута каландрированию или суперкаландрированию для повышения гладкости поверхности. Например, каландрирование может быть проведено при температуре от 20 до 200°C, предпочтительно от 60 до 100°C, с использованием, например, каландра, имеющего от 2 до 12 пар прижимных валиков. Указанные прижимные валики могут быть твердыми или мягкими, например, твердые валики могут быть изготовлены из керамического материала. Согласно одному примерному варианту исполнения, покрытая подложка подвергается каландрированию с удельной нагрузкой 300 кН/м для получения блестящего покрытия. Согласно еще одному примерному варианту исполнения, покрытая подложка подвергается каландрированию с удельной нагрузкой 120 кН/м для получения матового покрытия.

Согласно одному варианту исполнения, покровный слой имеет удельный вес покрытия от 0,5 до 100 г/м², предпочтительно от 1 до 75 г/м², более предпочтительно от 2 до 50 г/м² и наиболее предпочтительно от 4 до 25 г/м².

Стадия b) способа

Соответственно стадии b) способа согласно изобретению, создается жидкостная обрабатывающая композиция, содержащая по меньшей мере одну кислоту.

Жидкостная обрабатывающая композиция может содержать любую неорганическую или органическую кислоту, которая образует CO₂, когда она реагирует с солеобразующим соединением щелочного или щелочно-земельного металла. Согласно одному варианту исполнения по меньшей мере одна кислота представляет собой органическую кислоту, предпочтительно монокарбоновую, дикарбоновую или трикарбоновую кислоту.

Согласно одному варианту исполнения по меньшей мере одна кислота является сильной кислотой, имеющей рK_a 0 или менее при температуре 20°C. Согласно еще одному варианту исполнения по меньшей мере одна кислота является кислотой средней силы, имеющей значение рK_a от 0 до 2,5 при температуре 20°C. Если значение рK_a при температуре 20°C составляет 0 или менее, кислота предпочтительно

выбирается из серной кислоты, соляной кислоты или их смесей. Если значение pK_a при температуре 20°C составляет от 0 до 2,5, кислота предпочтительно выбирается из H_2SO_3 , H_3PO_4 , щавелевой кислоты, или их смесей. Однако также могут быть использованы кислоты, имеющие pK_a свыше 2,5, например субериновая кислота, янтарная кислота, уксусная кислота, лимонная кислота, муравьиная кислота, сульфаминовая кислота, винная кислота, бензойная кислота или фитиновая кислота.

По меньшей мере одна кислота также может представлять собой кислую соль, например, с анионом HSO_4^- , $H_2PO_4^{2-}$ или HPO_4^{2-} , будучи, по меньшей мере, частично нейтрализованной соответствующим катионом, таким как Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} . По меньшей мере одна кислота также может быть смесью одной или многих кислот и одной или многих кислых солей.

Согласно одному варианту 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, субериновой кислоты, бензойной кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, азелаиновой кислоты, себадиновой 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, HSO_4^- , $H_2PO_4^-$ или HPO_4^{2-} , будучи, по меньшей мере, частично нейтрализованными соответствующим катионом, выбранным из Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} и их смесей. Согласно предпочтительному варианту исполнения по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, борной кислоты, субериновой 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, субериновой кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты и 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 сульфоновых кислот, таких как NaFion, пара-толуолсульфоновая кислота, метансульфоновая кислота, тиокарбоновых кислот, сульфоновых кислот и/или сульфеновых кислот. Примерами кислотных фосфорорганических соединений являются аминотетрафосфоновая кислота, 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (HEDP), аминотрис(метиленфосфоновая) кислота (ATMP), этилендиамин-тетра(метиленфосфоновая) кислота (EDTMP), тетраметилендиамин-тетра(метиленфосфоновая) кислота (TDTMP), гексаметилендиамин-тетра(метиленфосфоновая) кислота (HDTMP), диэтилентриамин-пента(метиленфосфоновая) кислота (DTPMP), фосфобутантрикарбоновая кислота (PBTC), N-(фосфометил)иминодиуксусная кислота (PMIDA), 2-карбоксиэтилфосфоновая кислота (CEPA), 2-гидроксифосфонокислотная кислота (HPAA), аминотрис(метиленфосфоновая) кислота (AMP), или ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота.

По меньшей мере одна кислота может быть составлена кислотой только одного вида. В альтернативном варианте по меньшей мере одна кислота может быть составлена кислотами двух или более видов.

По меньшей мере одна кислота может быть нанесена в концентрированной форме или в разбавленной форме. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения жидкостная обрабатывающая композиция содержит по меньшей мере одну кислоту и воду. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, жидкостная обрабатывающая композиция содержит по меньшей мере одну кислоту и растворитель. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, жидкостная обрабатывающая композиция содержит по меньшей мере одну кислоту, воду и растворитель. Пригодные растворители известны в технологии и представляют собой, например, алифатические спирты, простые эфиры и диэфиры, имеющие от 4 до 14 атомов углерода, гликоли, алкоксилированные гликоли, простые эфиры гликолей, алкоксилированные ароматические спирты, ароматические спирты, их смеси или смеси их с водой.

Согласно еще одному дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения жидкостная обрабатывающая композиция содержит по меньшей мере одну кислоту, воду и поверхностно-активное вещество. Пригодные поверхностно-активные вещества известны квалифицированному специалисту и могут быть предпочтительно выбраны из неионных поверхностно-активных веществ. Согласно одному варианту исполнения неионное поверхностно-активное вещество представляет собой алкилфенол-гидроксиполиэтилен, полиэтоксिलированные сложные эфиры сорбита, или их смесь. Примерами пригодного алкилфенол-гидроксиполиэтилена являются поверхностно-активные вещества серии triton-X, такие как triton X-15, triton X-35, triton X-45, triton X-100, triton X-102, triton X-114, triton X-165, triton X-305, triton X-405, или triton X-705, которые, например, имеются в продаже на рынке от фирмы Dow Chemical Company, США. Примерами пригодных полиэтоксилированных сложных эфиров сорбита являются поверхностно-активные вещества серии tween, такие как tween 20 (polysorbate 20), tween 40 (polysorbate 40), tween 60 (polysorbate 60), tween 65 (polysorbate 65), или tween 80 (polysorbate 80), которые, например, имеются в продаже на рынке от фирмы Merck KGaA, Германия. Согласно одному варианту исполнения поверхностно-активное вещество представляет собой неионное поверхностно-активное вещество, предпочтительно triton X-100 и/или tween 80, и наиболее предпочтительно triton X-100. По-

верхностно-активное вещество может присутствовать в жидкостной обрабатывающей композиции в количестве до 8 вес.%, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции.

Согласно одному примерному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция включает фосфорную кислоту, этанол и воду, предпочтительно жидкостная обрабатывающая композиция содержит от 30 до 50 вес.% фосфорной кислоты, от 10 до 30 вес.% этанола и от 20 до 40 вес.% воды, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции. Согласно еще одному примерному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция содержит от 20 до 40 об.% фосфорной кислоты, от 20 до 40 об.% этанола и от 20 до 40 об.% воды, в расчете на общий объем жидкостной обрабатывающей композиции. Следует заметить, что остальное количество до 100 вес.%, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции, составляет вода. Также понятно, что остальное количество до 100 об.%, в расчете на общий объем жидкостной обрабатывающей композиции, составляет вода.

Согласно одному примерному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция включает серную кислоту, этанол и воду, предпочтительно жидкостная обрабатывающая композиция содержит от 1 до 10 вес.% серной кислоты, от 10 до 30 вес.% этанола и от 70 до 90 вес.% воды, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции. Согласно еще одному примерному варианту исполнения, жидкостная обрабатывающая композиция содержит от 10 до 30 об.% серной кислоты, от 10 до 30 об.% этанола и от 50 до 80 об.% воды, в расчете на общий объем жидкостной обрабатывающей композиции. Следует заметить, что остальное количество до 100 вес.%, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции, составляет вода. Также понятно, что остальное количество до 100 об.%, в расчете на общий объем жидкостной обрабатывающей композиции, составляет вода.

Согласно одному примерному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция включает фосфорную кислоту, поверхностно-активное вещество и воду, предпочтительно жидкостная обрабатывающая композиция содержит от 30 до 50 вес.% фосфорной кислоты, от 1 до 6 вес.% поверхностно-активного вещества, и от 40 до 70 вес.% воды, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции. Согласно еще одному примерному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция содержит от 1 до 10 вес.% серной кислоты, от 1 до 6 вес.% поверхностно-активного вещества и от 80 до 98 вес.% воды, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции. Поверхностно-активное вещество может представлять собой неионное поверхностно-активное вещество, предпочтительно triton X-100 и/или tween 80, и наиболее предпочтительно triton X-100. Понятно, что остальное количество до 100 вес.%, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции, составляет вода.

Согласно одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция содержит по меньшей мере одну кислоту в количестве от 0,1 до 100 вес.%, в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более предпочтительно в количестве от 2 до 50 вес.% и наиболее предпочтительно в количестве от 5 до 30 вес.%.

В дополнение к по меньшей мере одной кислоте жидкостная обрабатывающая композиция может дополнительно содержать флуоресцентный краситель, фосфоресцентный краситель, поглощающий ультрафиолетовое излучение краситель, поглощающий излучение в ближней инфракрасной области краситель, термохромный краситель, галохромный краситель, ионы металлов, ионы переходных металлов, магнитные частицы, квантовые точки, или их смесь. Такие дополнительные соединения могут придавать созданной маркированной подложке дополнительные характеристики, такие как свойства заданного поглощения света, свойства отражения электромагнитного излучения, флуоресцентные свойства, фосфоресцентные свойства, магнитные свойства или электрическую проводимость.

Стадия с) способа

Согласно стадии с) способа, жидкостная обрабатывающая композиция наносится по меньшей мере на одну область по меньшей мере одной наружной поверхности с образованием по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области по меньшей мере на одной наружной поверхности или внутри нее. Тем самым по меньшей мере на одной наружной поверхности формируется защитный элемент, который может быть выявлен спектроскопическим методом.

Жидкостная обрабатывающая композиция может быть нанесена по меньшей мере на одну область покровного слоя любым подходящим известным в технологии способом.

Согласно одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция наносится способом нанесения покрытия распылением, способами струйной печати, офсетной печати, флексографической печати, трафаретной печати, с помощью графопостроителя, контактным тиснением, способом ротационной глубокой печати, нанесением покрытия центрифугированием, способом инверсного (противоходного) нанесения покрытия рифленным валиком, способом нанесения покрытия через целевую фильеру, способом нанесения поливом, нанесением покрытия со скользящей опоры, припрессовыванием пленки, дозированным припрессовыванием пленки, шаберным нанесением покрытия, нанесением покрытия щеткой, штемпелеванием и/или карандашом. Согласно одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция наносится способом нанесения покрытия распылением. Нанесение покрытия распылением может сочетаться с обтюратором, чтобы создавать рисунок. Согласно еще одному варианту

исполнения жидкостная обрабатывающая композиция наносится способом непрерывной струйной печати, периодической струйной печати или капельно-импульсной струйной печати.

Жидкостная обрабатывающая композиция может быть нанесена по меньшей мере на одну наружную поверхность осаждением обрабатывающей композиции на верх по меньшей мере одной наружной поверхности. Альтернативно или дополнительно, в случае, если подложка является проницаемой для жидкостей, жидкостная обрабатывающая композиция может быть нанесена по меньшей мере на одну наружную поверхность осаждением обрабатывающей композиции на обратную сторону подложки. Подложки, которые являются проницаемыми для жидкостей, представляют собой, например, пористые подложки, такие как бумага или текстильный материал, тканые или нетканые материалы, или флис.

Нанесение жидкостной обрабатывающей композиции по меньшей мере на одну наружную поверхность может быть проведено при температуре поверхности подложки, которая является комнатной температурой, то есть при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, или при повышенной температуре, например около 70°C . Проведение стадии б) способа при повышенной температуре может стимулировать высушивание жидкостной обрабатывающей композиции, и тем самым может сокращать продолжительность изготовления. Согласно одному варианту исполнения стадии б) способа проводится при температуре поверхности подложки свыше 5°C , предпочтительно более 10°C , более предпочтительно свыше 15°C и наиболее предпочтительно свыше 20°C . Согласно одному варианту исполнения стадии б) способа проводится при температуре поверхности подложки, которая варьирует в диапазоне от 5 до 120°C , более предпочтительно в диапазоне от 10 до 100°C , более предпочтительно в диапазоне от 15 до 90°C и наиболее предпочтительно в диапазоне от 20 до 80°C .

Жидкостная обрабатывающая композиция может наноситься в форме сплошного слоя или рисунка из повторяющихся элементов. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, жидкостная обрабатывающая композиция непрерывно наносится на всю по меньшей мере одну наружную поверхность. Тем самым поверх по меньшей мере одной наружной поверхности может быть сформирован сплошной поверхностно-модифицированный участок или слой.

Согласно еще одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция наносится по меньшей мере на одну наружную поверхность в форме рисунка из повторяющихся элементов, предпочтительно выбираемых из группы, состоящей из кругов, точек, треугольников, прямоугольников, квадратов или линий.

Без намерения вдаваться в любую теорию, представляется, что при нанесении жидкостной обрабатывающей композиции на наружную поверхность солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла наружной поверхности реагирует с кислотой, содержащейся в обрабатывающей композиции. Тем самым солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла, по меньшей мере частично, преобразуется в соль кислоты, которая имеет иные химический состав и кристаллическую структуру по сравнению с исходным материалом. В случае, когда солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой, например, карбонат щелочного или щелочно-земельного металла, соединение при кислотной обработке превращалось бы в некарбонатную соль щелочного или щелочно-земельного металла.

Нанесением жидкостной обрабатывающей композиции согласно стадии с) способа солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла может быть преобразовано в нерастворимую в воде или водорастворимую соль.

Согласно одному варианту исполнения, поверхностно-модифицированная область включает соль кислоты и солеобразующего соединения щелочного или щелочноземельного металла. Согласно еще одному варианту исполнения, поверхностно-модифицированная область включает некарбонатную соль щелочного или щелочно-земельного металла, предпочтительно нерастворимую в воде некарбонатную соль щелочного или щелочно-земельного металла. Согласно предпочтительному варианту исполнения поверхностно-модифицированная область включает некарбонатную соль кальция, предпочтительно нерастворимую в воде некарбонатную соль кальция. В смысле настоящего изобретения "нерастворимые в воде" материалы определяются как материалы, которые, будучи смешанными с деминерализованной водой и отфильтрованными с использованием фильтра, имеющего размер пор 0,2 мкм, при температуре 20°C для отделения жидкостного фильтрата, дают меньшее или равное 0,1 г количество извлеченного твердого материала после выпаривания при температуре от 95 до 100°C 100 г указанного жидкостного фильтрата. "Водорастворимые" материалы определяются как материалы, приводящие к извлечению свыше 0,1 г выделенного твердого материала после выпаривания при температуре от 95 до 100°C 100 г указанного жидкостного фильтрата.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения жидкостная обрабатывающая композиция содержит фосфорную кислоту и полученные поверхностно-модифицированные области включают по меньшей мере один фосфат щелочного или щелочно-земельного металла. Согласно предпочтительному варианту исполнения по меньшей мере одно соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой карбонат кальция, жидкостная обрабатывающая композиция содержит фосфорную кислоту и полученные поверхностно-модифицированные области включают гид-

роксиапатит, гидрат гидрофосфата кальция, фосфат кальция, брусит и их комбинации, предпочтительно фосфат кальция и/или брусит.

Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения жидкостная обрабатывающая композиция содержит серную кислоту и полученные поверхностно-модифицированные области включают по меньшей мере один сульфат щелочного или щелочно-земельного металла. Согласно предпочтительному варианту исполнения по меньшей мере одно соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой карбонат кальция, жидкостная обрабатывающая композиция содержит фосфорную кислоту, и полученные поверхностно-модифицированные области включают гипс.

Стадия d) способа

Согласно стадии d) способа поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области, полученной в стадии c), наносится непрозрачный верхний слой. Тем самым сформированный поверхностно-модифицированной областью защитный элемент является скрытым.

Непрозрачный верхний слой может быть выполнен из любого материала, который пригоден для покрытия по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области так, что он является невидимым для невооруженного глаза. Для цели настоящего изобретения термин "непрозрачный" означает, что материал не является ни прозрачным, ни просвечивающим, но пропускает очень мало видимого света, то есть электромагнитного излучения с длиной волны от 400 до 700 нм. Согласно одному варианту исполнения, через непрозрачный верхний слой при толщине слоя 2 мм проходит менее 1% поступающего света, имеющего длину волны от 400 до 700 нм. Предпочтительно через непрозрачный верхний слой пропускается менее 0,5%, более предпочтительно менее 0,1% и наиболее предпочтительно менее 0,01% поступающего света.

Согласно одному варианту исполнения непрозрачный верхний слой представляет собой верхнее покрытие, пигментный слой, надпечатку, металлическое покрытие, металлическую фольгу, волокнистый слой, ламинирующее покрытие, полимерную пленку или бумагу. Согласно предпочтительному варианту исполнения металлическое покрытие и/или металлическая фольга содержит алюминий, серебро, медь, бронзу или латунь.

Согласно одному варианту исполнения непрозрачный верхний слой включает пигмент. Согласно примерному варианту исполнения пигмент имеет удельную площадь поверхности от 0,1 до 200 м²/г, например от 0,3 до 100 м²/г или от 0,5 до 50 м²/г. Пигмент может характеризоваться значением d_{50} от около 0,1 до 10 мкм, от около 0,2 до 6,0 мкм или от 0,25 до 4,0 мкм. Пигмент предпочтительно имеет значение d_{50} от около 0,3 до 3,0 мкм.

Пигмент может представлять собой минеральный пигмент или синтетический пигмент. Пригодным минеральным пигментом может быть солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла, как описанное выше. Примеры других минеральных пигментов включают кремнезем, оксид алюминия, диоксид титана, глину, кальцинированные глины, сульфат бария или оксид цинка. Примеры синтетических реагентов включают пластиковые пигменты, такие как пигменты на основе стирола и Ropaque. Согласно одному варианту исполнения непрозрачный верхний слой включает пигмент, выбранный из группы, состоящей из размоленного карбоната кальция, осажденного карбоната кальция, модифицированного карбоната кальция, поверхностно-обработанного карбоната кальция, доломита, кремнезема, оксида алюминия, диоксида титана, глины, кальцинированных глин, сульфата бария, оксида цинка, пигменты на основе стирола, Ropaque, или их смеси.

Количество пигмента в непрозрачном верхнем слое может составлять от 40 до 100 вес.%, например от 45 до 99 вес.%, предпочтительно между 60 и 98 вес.%, в расчете на общий вес непрозрачного верхнего слоя.

Непрозрачный верхний слой может дополнительно содержать связующий материал. В абсорбционном слое согласно изобретению может быть использован любой пригодный полимерный связующий материал. Например, полимерный связующий материал может представлять собой гидрофильный полимер, например, такой как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, желатин, простые эфиры целлюлозы, полиоксазолины, поливинилацетамиды, частично гидролизированный поливинилацетат/виниловый спирт, полиакриловая кислота, полиакриламид, полиалкиленоксид, сложные полиэфиры сульфоновой или фосфорной кислот и полистиролы, казеин, зеин, альбумин, хитин, хитозан, декстран, пектин, производные коллагена, коллодий, агар-агар, маранта, гуар, каррагенан, крахмал, трагакант, ксантан, или рамзановая камедь, и их смеси. Также возможно применение других связующих материалов, таких как гидрофобные материалы, например, сополимер стирола и бутадиена, полиуретановый латекс, сложнопolyэфирный латекс, поли(н-бутилакрилат), поли(н-бутилметакрилат), поли(2-этилгексилакрилат), сополимеры н-бутилакрилата и этилакрилата, сополимеры винилацетата и н-бутилакрилата и тому подобные.

Согласно одному варианту исполнения связующий материал представляет собой натуральный связующий материал, выбранный из крахмала и/или поливинилового спирта. Согласно еще одному варианту исполнения связующий материал представляет собой синтетический связующий материал, выбранный из бутадиен-стирольного латекса, стирол-акрилатного латекса или поливинилацетатного латекса. Непрозрачный верхний слой также может быть получен из смесей гидрофильных и латексных связующих материалов, например смеси поливинилового спирта и бутадиен-стирольного латекса.

Согласно одному варианту исполнения количество связующего материала в непрозрачном верхнем слое составляет между 0 и 60 вес.%, между 1 и 50 вес.% или между 3 и 40 вес.%, в расчете на общий вес пигмента.

Непрозрачный верхний слой может дополнительно содержать необязательные добавки. Пригодные добавки могут включать, например, диспергаторы, интенсификаторы помола, поверхностно-активные вещества, модификаторы реологии, пеногасители, оптические отбеливатели, красители, или регуляторы величины pH. Согласно одному примерному варианту исполнения, добавка представляет собой катионную добавку, например, фиксирующий катионный краситель агент, или флокулянт металлических ионов для пигментированных чернил.

Согласно примерному варианту исполнения пигмент диспергируется с помощью диспергатора. Диспергатор может быть использован в количестве от 0,01 до 10 вес.%, от 0,05 до 8 вес.%, от 0,5 до 5 вес.%, от 0,8 до 3 вес.% или от 1,0 до 1,5 вес.%, в расчете на общий вес покровной композиции. В предпочтительном варианте исполнения пигмент диспергируется с количеством от 0,05 до 5 вес.% и предпочтительно с количеством от 0,5 до 5 вес.% диспергатора, в расчете на общий вес покровной композиции. Пригодный диспергатор предпочтительно выбирается из группы, включающей гомополимеры или сополимеры солей поликарбоновых кислот, основанных, например, на акриловой кислоте, метакриловой кислоте, малеиновой кислоте, фумаровой кислоте или итаконовой кислоте и акриламида или их смесях. Особенно предпочтительны гомополимеры или сополимеры акриловой кислоты. Молекулярная масса M_w таких продуктов предпочтительно варьирует в диапазоне 2000-15000 г/моль, с особенно предпочтительной молекулярной массой M_w 3000-7000 г/моль. Молекулярная масса M_w таких продуктов также предпочтительно находится в диапазоне от 2000 до 150000 г/моль и особенно предпочтительно значение M_w от 15000 до 50000 г/моль, например от 35000 до 45000 г/моль. Согласно примерному варианту исполнения диспергатор представляет собой полиакрилат.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, непрозрачный верхний слой включает пигмент, предпочтительно в количестве от 40 до 100 вес.%, в расчете на общий вес непрозрачного верхнего слоя, и связующий материал, предпочтительно в количестве от 0 до 60 вес.%, в расчете на общий вес пигмента. В случае, если пигмент представляет собой солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла, то солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла может реагировать с кислотой, входящей в состав обрабатываемой композиции, нанесенной в стадии с) способа. Тем самым солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла может быть, по меньшей мере, частично преобразовано в соль кислоты, которая имеет иные химический состав и кристаллическую структуру, по сравнению с исходным материалом. Другими словами, внутри непрозрачного верхнего слоя может быть сформирована по меньшей мере одна поверхностно-модифицированная область. В случае, если солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой, например, карбонат щелочного или щелочно-земельного металла, то соединение при кислотной обработке превращалось бы в некарбонатную соль щелочного или щелочноземельного металла.

Согласно предпочтительному варианту исполнения пигмент представляет собой карбонат кальция, предпочтительно размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция или их смеси.

Согласно примерному варианту исполнения непрозрачный верхний слой включает карбонат кальция, предпочтительно размолотый карбонат кальция, в количестве от 80 до 100 вес.%, предпочтительно 100 вес.%, в расчете на общий вес непрозрачного верхнего слоя, и связующий материал, предпочтительно в количестве от 1 до 15 вес.%, предпочтительно 8 вес.%, в расчете на общий вес пигмента.

Непрозрачный верхний слой может иметь толщину по меньшей мере 0,1 мкм, например по меньшей мере 0,5, 1, 1,5, 2, 5 или 10 мкм. Кроме того, непрозрачный верхний слой может иметь удельный вес покрытия в диапазоне от 3 до 50 г/м², от 3 до 40 г/м² или от 6 до 20 г/м². При выборе надлежащей толщины непрозрачного верхнего слоя квалифицированный специалист будет учитывать выражение Бера-Ламберта, то есть $I = I_0 e^{-\beta x}$, где I представляет интенсивность детектируемого света, I_0 представляет интенсивность падающего света, создаваемого измерительным устройством, β представляет коэффициент затухания и x представляет длину пути через слой, то есть, толщину непрозрачного верхнего слоя. Таким образом, квалифицированный специалист будет согласовывать толщину x непрозрачного верхнего слоя с известным значением β и интенсивностью I_0 света, создаваемого измерительным устройством.

Непрозрачный верхний слой может быть нанесен по меньшей мере на одну поверхностно-модифицированную область в форме покровной композиции традиционным способом нанесения покрытий, обычно используемым в этой технологии. Подходящими способами нанесения покрытий являются, например, нанесение покрытия воздушным шабером, электростатическое нанесение покрытия, в клеильном прессе с дозирующим валиком, пленочное покрытие, нанесение покрытия распылением, нанесение покрытия обмотанным проволокой стержнем, нанесение покрытия через щелевую фильеру, нанесение покрытия со скользящего дозатора, ротационная глубокая печать, нанесение покрытия поливом, нанесение покрытия шабером, высокоскоростное нанесение покрытия и тому подобные. Некоторые из этих

способов позволяют одновременно наносить два или более слоев, что является предпочтительным из соображений экономии производственных расходов. В примерном варианте исполнения непрозрачный верхний слой наносится способом высокоскоростного нанесения покрытия, клеильным прессом с дозирующим валиком, нанесением покрытия поливом, нанесением покрытия распылением, нанесением покрытия шаблоном, или электростатическим нанесением покрытия.

Согласно еще одному примерному варианту исполнения, покровная композиция приготавливается с использованием водной суспензии диспергированного пигмента, имеющей содержание твердого вещества между 10 и 82 вес.%, предпочтительно между 50 и 81 вес.% и более предпочтительно между 70 и 78 вес.%, в расчете на общий вес водной суспензии диспергированного карбоната кальция. Покровная композиция может иметь вязкость по Брукфилду в диапазоне от 20 до 3000 мПа·с, предпочтительно от 150 до 3000 мПа·с и более предпочтительно от 300 до 2500 мПа·с.

После высушивания непрозрачный верхний слой может быть подвергнут дополнительной обработке. Например, может быть проведено каландрирование при температуре от 20 до 200°C, предпочтительно от 60 до 100°C, с использованием, например, каландра, имеющего от 2 до 12 пар прижимных валиков. Указанные прижимные валики могут быть твердыми или мягкими, например, твердые валики могут быть изготовлены из керамического материала. Согласно одному примерному варианту исполнения непрозрачный верхний слой подвергается каландрированию с удельной нагрузкой 300 кН/м для получения блестящего покрытия. Согласно еще одному примерному варианту исполнения непрозрачный верхний слой подвергается каландрированию с удельной нагрузкой 120 кН/м для получения матового покрытия.

Согласно одному варианту исполнения стадия d) способа состоит в нанесении непрозрачного верхнего слоя поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области, полученной в стадии c), каландрированием по меньшей мере одной наружной поверхности. Тем самым поверхностно-модифицированные области могут быть впрессованы внутрь подложки и по меньшей мере одна наружная поверхность может быть выглажена, обеспечивая покрытие поверхностно-модифицированных областей.

Согласно еще одному варианту исполнения непрозрачный верхний слой наносится напечатанием, например способами струйной печати, офсетной печати, флексографической печати, трафаретной печати, с помощью графопостроителя, контактным тиснением или способом ротационной глубокой печати. Согласно одному варианту исполнения непрозрачный верхний слой наносится поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области напечатанием чернилами, содержащими в них пигмент или краситель. Тем самым формируется надпечатка, покрывающая нижележащую поверхностно-модифицированную область.

Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения непрозрачный верхний слой наносится атомно-слоевым осаждением. Например, в случае, когда непрозрачный верхний слой представляет собой металлическое покрытие, металл может быть нанесен по меньшей мере на одну поверхностно-модифицированную область способом металлизации, например вакуумной металлизации, способом термического распыления или способом холодного напыления.

Дополнительные стадии способа

Согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения приготовленная в стадии a) подложка включает на первой стороне первую наружную поверхность и на оборотной стороне вторую наружную поверхность, причем первая и вторая наружные поверхности включают солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла, и в стадии c) жидкостная обрабатывающая композиция, содержащая по меньшей мере одну кислоту, наносится на первую и вторую наружную поверхность на первой и оборотной стороне, с образованием по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области на первой и оборотной стороне, и в стадии d) непрозрачный верхний слой наносится поверх по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области на первой и оборотной стороне. Стадии c) и/или d) могут быть проведены для каждой стороны по отдельности, или могут быть проведены на первой и оборотной стороне одновременно.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения стадия c) способа проводится два или более раз с использованием иной или той же самой обрабатывающей композиции. Тем самым могут быть созданы различные поверхностно-модифицированные области с различными составами и свойствами.

Кроме того, между по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной областью и непрозрачным верхним слоем или поверх непрозрачного верхнего слоя могут быть нанесены дополнительные слои. Согласно одному варианту исполнения способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает стадию нанесения по меньшей мере одного абсорбирующего чернила слоя после стадии c) и перед стадией d). Согласно еще одному варианту исполнения способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает стадию нанесения по меньшей мере одного блестящего слоя после стадии d). Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает стадию нанесения металлического слоя после стадии d) атомно-слоевым осаждением и/или способом металлизации.

Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения способ согласно настоящему изобретению дополнительно включает стадию нанесения защитного слоя после стадии d). Защитный слой может быть выполнен из любого материала, который пригоден для защиты нижележащего скрытого рисунка от нежелательных воздействий среды или механического износа, и не влияет на спектроскопическое детектирование скрытого защитного элемента. Примерами пригодных материалов являются смолы, лаки, силиконы, полимеры, металлические пленки или материалы на основе целлюлозы.

Маркированная подложка

Согласно одному аспекту настоящего изобретения представлена маркированная подложка, включающая скрытый, детектируемый методами спектроскопии, защитный элемент, получаемый способом согласно настоящему изобретению.

Согласно дополнительному аспекту настоящего изобретения, представлена маркированная подложка, включающая скрытый, детектируемый методами спектроскопии, защитный элемент, причем подложка включает по меньшей мере одну наружную поверхность, содержащую солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла, и причем по меньшей мере одна наружная поверхность включает по меньшей мере одну поверхностно-модифицированную область, содержащую соль кислоты и солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла. Солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла предпочтительно представляет собой карбонат щелочного или щелочно-земельного металла, предпочтительно карбонат кальция, и поверхностно-модифицированная область содержит некарбонатную соль щелочного или щелочно-земельного металла, предпочтительно некарбонатную соль кальция.

Авторы настоящего изобретения нашли, что вследствие отличающихся химических свойства и/или кристаллической структуры образованные поверхностно-модифицированные области могут проявлять иные спектроскопические характеристики, которые могут быть детектированы с помощью надлежащего оборудования. Кроме того, поверхностно-модифицированные области покрыты непрозрачным верхним слоем и поэтому невидимы для невооруженного или без вспомогательных устройств человеческого глаза. Тем самым поверхностно-модифицированные области могут создавать скрытый маркирующий или защитный элемент, который может быть отслежен и позволяет проверить подлинность подложки.

Кроме того, авторы настоящего изобретения нашли, что с использованием специальной жидкостной обрабатывающей композиции изготовитель бумаги может снабдить свои бумажные изделия индивидуальным защитным элементом, который можно легко отличить от маркировок других изготовителей с использованием иной жидкостной обрабатывающей композиции. Наконец, преобразованные минералы, сформированные в поверхностно-модифицированных областях, не опасны для окружающей среды и полностью пригодны к переработке, и может быть исключено применение вредных полимеров.

Скрытая поверхностно-модифицированная область или скрытый защитный элемент могут быть выявлены спектроскопическим методом, таким как инфракрасная спектроскопия или рентгеновская спектроскопия, регистрацией спектра маркированной подложки и сравнением его со спектром оригинальной, немаркированной подложки.

В смысле настоящего изобретения термин "инфракрасная (IR, ИК) спектроскопия" имеет отношение к анализу инфракрасного излучения, взаимодействующего с молекулами образца, причем анализ может быть проведен измерением абсорбции, эмиссии или отражения инфракрасного излучения. Методы ИК-спектроскопии, которые могут быть использованы для детектирования скрытого защитного элемента, известны квалифицированному специалисту. Примерами подходящих методов ИК-спектроскопии являются дисперсионная инфракрасная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR), трансмиссионная инфракрасная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (ATR), инфракрасная спектроскопия зеркального отражения, спектроскопия диффузного отражения или фотоакустическая инфракрасная спектроскопия.

Термин "рентгеновская спектроскопия", как здесь применяемый, имеет отношение к спектроскопическим методам с использованием возбуждения рентгеновским излучением. Методы рентгеновской спектроскопии, которые могут быть использованы для детектирования скрытого защитного элемента, известны квалифицированному специалисту. Примерами пригодных методов рентгеновской спектроскопии являются рентгеновская абсорбционная спектроскопия, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, рентгеновская флуоресцентная спектроскопия (XRF), рентгеновская дифрактометрия (XRD), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS) или дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волны (WDS).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения скрытый защитный элемент может быть выявлен спектроскопическим методом, выбранным из группы, состоящей из инфракрасной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии и их комбинаций. Согласно предпочтительному варианту исполнения скрытый защитный элемент может быть детектирован спектроскопическим методом, выбранным из группы, состоящей из FTIR-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии (XRD), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) и их комбинаций.

Дополнительно или альтернативно скрытый защитный элемент может быть детектирован лазерной абляцией и масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS). Таким образом, соглас-

но еще одному варианту осуществления настоящего изобретения представлена маркированная подложка, включающая скрытый защитный элемент, получаемая способом согласно настоящему изобретению, причем скрытый защитный элемент может быть детектирован методом лазерной абляции и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS).

Согласно одному варианту исполнения представлен способ маркирования подложки скрытым, детектируемым методами спектроскопии, защитным элементом, причем способ включает стадии а)-d) способа, причем скрытый защитный элемент может быть выявлен спектроскопическим методом, выбранным из группы, состоящей из инфракрасной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии и их комбинаций. Скрытый защитный элемент предпочтительно может быть детектирован спектроскопическим методом, выбранным из группы, состоящей из FTIR-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии (XRD), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) и их комбинаций, и наиболее предпочтительно скрытый защитный элемент может быть детектирован методом рентгеновской дифрактометрии (XRD).

Скрытый защитный элемент согласно настоящему изобретению также может сочетаться с другими защитными элементами, такими как оптически переменные элементы, тиснение, водяные знаки, нити или голограммы.

Как правило, маркированная подложка, включающая скрытый, детектируемый методами спектроскопии защитный элемент согласно настоящему изобретению, может быть использована в любом изделии, которое подделывается, имитируется или копируется.

Согласно дополнительному аспекту настоящего изобретения представлено изделие, включающее маркированную подложку согласно настоящему изобретению, причем изделие представляет собой марочный товар, обеспечительный документ, незащищенный документ или декоративное изделие, предпочтительно изделие представляет собой духи, медикамент, табачное изделие, лекарственный препарат на спиртовой основе, флакон, предмет одежды, упаковку, контейнер, спортивный товар, игрушку, игру, мобильный телефон, компакт-диск (CD), цифровой видеодиск (DVD), диск Blue-ray, машину, инструмент, автомобильную деталь, наклейку, этикетку, бирку, плакат, паспорт, водительское удостоверение, банковскую карту, кредитную карту, облигацию, билет, почтовую марку или отметку об уплате налога, банкноту, сертификат, ярлык подлинности бренда, визитную карточку, поздравительную открытку, материал обоев или облицовку.

Как уже упоминалось выше, маркированная подложка согласно настоящему изобретению пригодна для широкого круга вариантов применения. Квалифицированный специалист надлежащим образом выберет тип маркированной подложки для желательного использования.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения маркированная подложка согласно настоящему изобретению используется в вариантах применения для защиты, в нескрытых элементах защиты, в скрытых элементах защиты, для защиты торговой марки, в микрошрифте, в микроизображениях, в декоративных вариантах применения, в художественных вариантах применения, в изобразительных вариантах применения или для использования в упаковках.

Подлинность изделия, включающего маркированную подложку согласно настоящему изобретению, может быть подтверждена спектроскопическим методом. Спектроскопическое измерение может быть проведено в лаборатории или может быть выполнено на месте, например, с использованием портативных спектрометров или переносных устройств.

Согласно дополнительному аспекту настоящего изобретения представлен метод подтверждения подлинности изделия, включающий следующие стадии:

- I) представление изделия с маркированной подложкой, включающей скрытый, детектируемый методами спектроскопии защитный элемент согласно настоящему изобретению,
- II) регистрация спектра подложки методом спектроскопии и
- III) детектирование присутствия защитного элемента сравнением зарегистрированного спектра с библиотекой спектров маркированных подложек согласно настоящему изобретению.

Область и полезность настоящего изобретения будут лучше понятными на основе нижеследующих фигур и примеров, которые предназначены для иллюстрирования некоторых вариантов осуществления настоящего изобретения и не являются ограничивающими.

Описание фигур

Фиг. 1-5 показывают рентгеновские дифрактограммы сравнительных подложек.

Фиг. 6-13 показывают рентгеновские дифрактограммы маркированных подложек согласно настоящему изобретению.

Фиг. 14 и 15 показывают рентгеновские дифрактограммы сравнительных подложек.

Фиг. 16 показывает результат SEM/EDS-анализа маркированной подложки согласно настоящему изобретению.

Фиг. 17 показывает результат SEM/EDS-анализа маркированной подложки согласно настоящему изобретению.

Фиг. 18 показывает SEM/EDS-микрофотографию поперечного сечения маркированной подложки согласно настоящему изобретению.

Фиг. 19 показывает SEM/EDS-микрофотографию поперечного сечения маркированной подложки согласно настоящему изобретению.

Фиг. 20-24 показывают FTIR-спектры сравнительных подложек и маркированных подложек согласно настоящему изобретению.

Фиг. 25 показывает FTIR-спектры сравнительных подложек.

Фиг. 26-29 показывают графики LA-ICP-MS-измерений сравнительных подложек и маркированных подложек согласно настоящему изобретению.

Фиг. 30 показывает FTIR-спектры сравнительной подложки и маркированной подложки согласно настоящему изобретению.

Фиг. 31 показывает FTIR-спектры гидрофосфата кальция и маркированных подложек согласно настоящему изобретению.

Фиг. 32 и 33 показывают результат SEM/EDS-анализа маркированной подложки согласно настоящему изобретению.

Фиг. 34 и 35 показывают SEM/EDS-микрофотографии поперечного сечения маркированной подложки согласно настоящему изобретению.

Примеры

Далее описываются методы измерения, использованные в примерах.

1. Методы

Микрофотографии, полученные в сканирующем электронном микроскопе (SEM)

Приготовленные образцы были исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией Sigma VP (фирмы Carl Zeiss AG, Германия) и с детектором вторичных электронов (VPSE) при переменном давлении, с давлением в камере около 50 Па.

Рентгенодифракционный анализ (XRD)

Приготовленные образцы были проанализированы на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance согласно закону Брэгга. Этот дифрактометр состоял из рентгеновской трубки мощностью 2,2 кВт, держателя образца, θ - θ -гониометра, и детектора VANTEC-1. Во всех экспериментах использовалось фильтрованное никелем Cu-K α -излучение. Кривые графиков регистрировались автоматически с использованием скорости сканирования 0,7° в минуту при 2 θ (XRD GV_7 60 0). Полученные дифракционные картины порошков классифицировались по минеральному содержанию с использованием платформы DIFFRAC^{suite} с пакетами программ EVA и SEARCH, на основе контрольных картин из базы данных ICDD PDF 2 (XRD LTM_7 603).

Количественный анализ дифракционных данных, то есть, определение количеств различных фаз в многофазном образце, выполняли с использованием пакета программ DIFFRAC^{suite} TOPAS (XRD LTM 7604). Сюда входило моделирование полной дифракционной картины (метод Ритвелда) так, чтобы рассчитанная(-ные) картина(-ны) были идентичны полученной(-ным) экспериментально.

Полуколичественные (SQ) расчеты для оценки приблизительных концентраций минеральных компонентов были проведены с использованием пакета программ DIFFRAC^{suite} EVA.

Полуколичественный анализ проводили с учетом конфигураций относительных высот и значений I/I_{cor} (I/I_{cor} : соотношение между интенсивностями самой сильной линии в рассматриваемом соединении и самой сильной линии корунда, причем при измерении обоих сканированием смеси в весовом соотношении 50-50).

Энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDS)

Приготовленные образцы были исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией Sigma VP (фирмы Carl Zeiss AG, Германия). Картины отраженных электронов регистрировались в режиме COMPO с давлением в камере около 50 Па, чтобы визуализировать различия в химическом составе образца. Чем выше атомная масса присутствующего элемента, тем ярче частица проявляется в изображении.

Изображения энергодисперсионных рентгеновских спектров регистрировались с использованием детектора Oxford X-Max SDD (кремний-дрейфового детектора), 50 мм² (фирмы Oxford Instruments PLC, Великобритания) и при давлении в камере около 40-90 Па (40-60 Па для поверхностей/приблизительно 90 Па для поперечных сечений). Точечные картирования и EDS-анализ проводились с использованием энергодисперсионного рентгеновского детектора (EDS). EDS-детектор определяет химические элементы в образце и может показывать положение элементов в образце.

Анализ инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье (FTIR)

FTIR-спектры образцов регистрировались на спектрометре Spectrum OneTM FTIR, имеющемся в продаже на рынке от фирмы PerkinElmer, Inc., США. ATR-кристалл представлял собой кристалл алмаза с 3°-ным отражением/селенида цинка. Скорость сканирования составляла 0,2 см/с, разрешение составляло 4,0 см⁻¹, диапазон составлял от 4000 до 550 см⁻¹. На каждый спектр проводили по 10 сканирований. Анализ полос проводился сравнением контрольного материала и/или библиотеки данных.

2. Материалы

Подложка

S1: имеющаяся в продаже на рынке бумага, предварительно покрытая покровным слоем, содержащим пигменты из карбоната кальция, каолинита и талька. Спектр рентгеновской дифракции этой бумаги показан в фиг. 1, и количественный анализ методом Ритвелда может быть найден в табл. 2 (данные представлены в % и нормализованы до 100% кристаллического материала)

S2: имеющаяся в продаже на рынке непокрытая бумага на основе эвкалиптовых волокон, имеющая базовый вес 90 г/м² и содержащая 36 вес.% карбоната кальция в качестве наполнителя (в расчете на общий вес сухой бумаги) и небольшое количество оптического отбеливателя. FTIR-спектр указанной бумаги показан в фиг. 30 (образец 18).

Пигмент

Размолотый карбонат кальция (d_{50} : 0,7 мкм, d_{98} : 5 мкм), предварительно диспергированный с содержанием твердых веществ 78%, имеющийся в продаже на рынке от фирмы Omya AG, Швейцария, под торговой маркой Hydrocarb 90.

Связующий материал

Стирол-акрилатный латекс (Acronal S728), имеющийся в продаже на рынке от фирмы BASF, Германия.

Жидкостные обрабатывающие композиции

L1: 33,3 об.% фосфорной кислоты (85%), 33,3 об.% этанола (95%, технического сорта) и 33,4 об.% воды (об.% приведены в расчете на общий объем жидкостной обрабатывающей композиции).

L2: 16,7 об.% серной кислоты (95-98%), 16,7 об.% этанола (95%, технического сорта), 66,6 об.% воды (об.% приведены в расчете на общий объем жидкостной обрабатывающей композиции).

3. Примеры

3.1. Пример 1

Маркированные подложки были изготовлены нанесением одной из жидкостных обрабатывающих композиций L1 и L2 на подложку S1. Это было выполнено нанесением обрабатывающей композиции непрерывно на подложку S1 при комнатной температуре в пределах расстояния от наружной поверхности около 15 см, с использованием воздушного шабера, присоединенного к местной нагнетательной линии. Воздушный шабер действовал при давлении 2 бар (0,2 МПа). Тип и количество нанесенной жидкостной обрабатывающей композиции показаны ниже в табл. 1. После того, как жидкостная обрабатывающая композиция была высушена, полученная поверхностно-модифицированная область была покрыта композицией непрозрачного верхнего слоя, содержащей упомянутые выше пигмент и связующий материал. Нанесение покрытия проводили с использованием лабораторного настольного меловального устройства с распределяющим стержнем (K202 Control Coater, фирмы RK PrintCoat Instruments Ltd., Великобритания). Покровная композиция состояла из 100 ppH (частей на сто, т.е. %) пигмента и 8 ppH связующего материала, причем значения "ppH" приведены в весовых единицах. Для удельного веса покрытия 14 г/м² содержание твердых веществ в покровной композиции составляло 65 вес.%, в расчете на общий вес покровной композиции и для удельного веса покрытия 7 г/м² содержание твердых веществ в покровной композиции составляло 42 вес.%, в расчете на общий вес покровной композиции. Полученные образцы после нанесения покрытия были высушены горячим воздухом при температуре 150°C.

Полученный непрозрачный верхний слой имел белый цвет и конечную концентрацию связующего материала 8 вес.%, в расчете на общий вес пигмента. Удельные веса полученных верхних слоев показаны ниже в табл. 1.

В дополнение, были приготовлены сравнительные образцы без поверхностного модифицирования и с непрозрачным верхним слоем и без него. Полученные маркированные подложки и сравнительные подложки перечислены ниже в табл. 1.

Таблица 1. Полученные маркированные подложки и сравнительные подложки

Образец	Жидкостная обрабатывающая композиция	Нанесенное количество жидкостной обрабатывающей композиции [мл/м ²]	Удельный вес верхнего слоя [г/м ²]
1 (сравнительный)	--	--	--
2 (сравнительный)	L1	2	--
3 (сравнительный)	L1	6	--
4 (сравнительный)	L2	2	--
5 (сравнительный)	L2	6	--
6	L1	2	14
7	L1	6	14
8	L2	2	14
9	L2	6	14
10	L1	2	7
11	L1	6	7
12	L2	2	7
13	L2	6	7
14 (сравнительный)	--	--	14
15 (сравнительный)	--	--	7

Полученные маркированные подложки и сравнительные подложки были проанализированы методами рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, FTIR-спектроскопии и лазерной абляции и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (LA-ICP-MS).

Результаты рентгеновской дифрактометрии

Фиг. 1-15 показывают спектры рентгеновской дифрактометрии и результаты качественного фазового анализа спектров образцов 1-15. Сравнением измеренных спектров с контрольными картинками из ICDD было обнаружено, что все образцы состояли из кальцита, каолинита и талька. Обработанные подложки содержали дополнительные фазы, которые сформировались при нанесении жидкостной обрабатывающей композиции. Результаты обобщены ниже в табл. 2.

Таблица 2. Результаты количественного анализа по методу Ритвельда образцов полученных подложек. Данные представлены в % и нормализованы до 100% кристаллического материала

Минерал	Образец														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Кальцит CaCO_3	76	40	29	79	34	80	66	79	70	79	58	70	53	90	87
Каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	17	18	18	8	12	8	7	7	6	9	10	10	7	7	9
Тальк $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	7	5	3	3	5	3	4	2	5	4	5	2	7	3	4
Гидрат гидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	--	38	50	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Врушит $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	--	--	--	--	--	9	23	--	--	8	27	--	--	--	--
Гипс CaSO_4	--	--	--	10	49	--	--	12	19	--	--	18	33	--	--

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS)

Результаты EDS-анализа подтвердили, что все образцы состояли из кальцита, каолинита и талька. Дополнительные фазы, которые образовались нанесением жидкостных обрабатывающих композиций, удалось обнаружить для обработанных подложек. Схема кристаллических фосфорсодержащих фаз образца 10 показана в фиг. 16, в которой фосфорсодержащие фазы выделены белым цветом. Фиг. 17 показывает схему кристаллических серосодержащих фаз образца 15, в которой серосодержащие фазы выделены белым цветом. SEM-изображения, показывающие поперечные сечения образцов 10 и 15, показаны в фиг. 18 и 19.

Результаты FTIR-спектроскопии

Анализ измеренных FTIR-спектров показал, что образцы, которые были обработаны жидкостными обрабатывающими композициями, проявляют характеристические полосы фосфатных или сульфатных групп соответственно.

Как можно заключить из FTIR-спектров сравнительных образцов 1, 2 и 3, показанных в фиг. 20, по-

лосы дигидрофосфата четко видны в образцах 2 и 3, которые были обработаны жидкостной обрабатывающей композицией L1, содержащей фосфорную кислоту. Полосы были идентифицированы на основе контрольного спектра $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который также показан в фиг. 20.

Фиг. 21 показывает FTIR-спектры сравнительных образцов 1, 4 и 5. Полосы гипса четко видны в образцах 4 и 5, которые были обработаны жидкостной обрабатывающей композицией L2, содержащей серную кислоту. Полосы были идентифицированы на основе контрольного спектра дигидрата сульфата кальция, который также показан в фиг. 21.

Фиг. 22 показывает FTIR-спектры сравнительного образца 1 и соответствующих изобретению образцов 6 и 7. Соответствующие изобретению образцы проявляют полосы фосфатной группы от средних до слабых между 1250 и 950 см^{-1} .

Фиг. 23 показывает FTIR-спектры сравнительного образца 1 и соответствующих изобретению образцов 10 и 11. Соответствующие изобретению образцы проявляют полосы фосфатной группы от средних до слабых между 1650 и 950 см^{-1} .

Фиг. 24 показывает FTIR-спектры сравнительного образца 1 и соответствующих изобретению образцов 15 и 16. Соответствующие изобретению образцы проявляют характеристические полосы гипса при $1119,5 \text{ см}^{-1}$ (основные полосы типично проявляются между 1100 и 1130 см^{-1}).

Сравнение FTIR-спектров сравнительного образца 1 и сравнительного образца 14, которые содержат непрозрачный верхний слой, но не были обработаны жидкостной обрабатывающей композицией, показано в фиг. 25.

Результаты анализа полос ИК-спектров обобщены ниже в табл. 3.

Таблица 3. Результаты анализа FTIR-спектров
(+++ : сильная полоса, ++ : средняя полоса, + : слабая полоса)

Образец	Полоса фосфатной группы	Полоса сульфатной группы	Другие полосы
1	--	--	Целлюлоза и CaCO_3
2	++ (дигидрофосфат)	--	--
3	++ (дигидрофосфат)	--	--
4	--	+++ (гипс)	--
5	--	+++ (гипс)	--
6	+	--	--
7	+	--	--
10	+++	--	--
11	+++	--	--
12	--	+ (гипс)	--
13	--	+ (гипс)	--

Результаты LA-ICP-MS

Для анализа образцов 2, 6, 8 и 10 была использована масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой в сочетании с лазерной абляцией.

Приставка для лазерной абляции (системы лазерной абляции ESI NWR213, фирмы Electro Scientific Industries, Inc., США) с расходом потока газообразного He $0,6 \text{ л/мин}$ была использована для сканирования по линии длиной около 8500 мкм лазерным пятном с диаметром 60 мкм при скорости 40 мкм/с . Мощность лазера была отрегулирована на 40% . Для масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), прибор Perkin Elmer Elan DRC-e (фирмы PerkinElmer Inc., США) был применен для отсчета детектированных ионов (фосфора и серы), с использованием общего времени задержки 390 мс на цикл, напряжением на линзах 6 В и расходом потока распыляющего газа $0,66 \text{ л/мин}$.

Результаты измерений LA-ICP-MS представлены в фиг. 26-29, которые показывают количество (число) отсчетов ионов как функцию сканированной линии (длины в микрометрах). Для образцов 2, 6 и 10 детектирование проводилось для фосфора (см. фиг. 16, 27 и 29). Для образца 8 детектирование проводилось для серы (см. фиг. 28). Вариация детектированных отсчетов на микрометр обуславливается неравномерным распределением очень малого количества нанесенной жидкостной обрабатывающей композиции. Измерения LA-ICP-MS подтверждают, что метод LA-ICP-MS способен детектировать элементы дополнительных фаз, которые образовались при нанесении жидкостной обрабатывающей композиции, с высокой точностью.

Результаты рентгеновской дифрактометрии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, FTIR-спектроскопии и LA-ICP-MS подтверждают, что соответствующим изобретению способом может быть создана модификация материала в подложке, которая может быть выявлена спектроскопическими методами. Кроме того, благодаря непрозрачному верхнему слою созданные модификации невидимы невооруженным глазом и поэтому могут быть использованы как скрытый защитный элемент, который мо-

жет быть отслежен только специальным оборудованием и знанием, как его искать.

3.2. Пример 2.

Маркированные подложки были изготовлены нанесением жидкостной обрабатывающей композиции L1 в количестве 6 мл/м² на подложку S2. Это было выполнено нанесением обрабатывающей композиции непрерывно на подложку S2 при комнатной температуре в пределах расстояния от наружной поверхности около 15 см, с использованием воздушного шабера, присоединенного к местной нагнетательной линии. Воздушный шабер действовал при давлении 2 бар (0,2 МПа).

После того, как жидкостная обрабатывающая композиция была высушена, полученная поверхностно-модифицированная область была покрыта композицией непрозрачного верхнего слоя, содержащей упомянутые выше пигмент и связующий материал. Нанесение покрытия проводили с использованием лабораторного настольного меловального устройства с распределяющим стержнем (K202 Control Coater, фирмы RK PrintCoat Instruments Ltd., Великобритания). Покровная композиция состояла из 100 ppH пигмента и 8 ppH связующего материала, причем значения "ppH" приведены в весовых единицах. Содержание твердых веществ в покровной композиции составляло 42 вес.%, в расчете на общий вес покровной композиции и удельный вес полученного покрытия составлял 7 г/м². Полученные образцы после нанесения покрытия были высушены горячим воздухом при температуре 150°C.

Полученный непрозрачный верхний слой имел белый цвет и конечную концентрацию связующего материала 8 вес.%, в расчете на общий вес пигмента.

Нанесение жидкостной обрабатывающей композиции L1 и покрытие ее композицией непрозрачного верхнего слоя проводились либо на верхнюю сторону подложки S2 (образец 16), либо на оборотную (сеточную) сторону подложки S2 (образец 17).

Полученные маркированные подложки (образцы 16 и 17) и необработанная подложка (сравнительный образец 18) были проанализированы методами FTIR-спектроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Результаты FTIR-спектроскопии

Анализ измеренных FTIR-спектров показал, что образцы, которые были обработаны жидкостной обрабатывающей композицией L1, проявляют характеристические полосы фосфатных групп.

Как можно заключить из FTIR-спектров образцов 16 и 18, показанных в фиг. 30, соответствующие изобретению образцы проявляют полосы фосфатных групп при 1213 см⁻¹, 1131 см⁻¹, 1057 см⁻¹ и 985 см⁻¹. Полосы были идентифицированы на основе 8 контрольного спектра Ca(H₂PO₄)₂, который также показан в фиг. 31. Кроме того, фиг. 31 подтверждает, что поверхностные модификации могли бы быть успешно проведены на верхней стороне, а также на сеточной стороне непокрытой бумажной подложки S2, и что поверхностная модификация легко детектируется на каждой из двух сторон.

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS)

Результаты EDS-анализа подтвердили, что дополнительные фазы образовались нанесением жидкостных обрабатывающих композиций, которые могут быть детектированы EDS-спектроскопией. Схема кристаллической кальциевой фазы соответствующего изобретению образца 16 показана в фиг. 32, в которой содержащиеся кальций фазы выделены белым цветом, и схема кристаллических фосфорсодержащих фаз соответствующего изобретению образца 16 показана в фиг. 33, в которой фосфорсодержащие фазы выделены белым цветом. SEM-изображения, показывающие поперечные сечения образца 16, показаны в фиг. 34 и 35, причем в фиг. 34 содержащиеся кальций фазы выделены белым цветом. Как можно заключить из фиг. 34 и 35, кристаллические фазы, содержащие кальций и фосфор, также образуются в непрозрачном верхнем слое.

Результаты FTIR-спектроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтверждают, что соответствующим изобретению способом может быть создана модификация материала в непокрытой подложке, которая может быть выявлена спектроскопическими методами. Кроме того, благодаря непрозрачному верхнему слою созданные модификации невидимы невооруженным глазом и поэтому могут быть использованы как скрытый защитный элемент, который может быть отслежен только специальным оборудованием и знанием, как его искать.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ маркирования подложки скрытым, детектируемым методами спектроскопии, защитным элементом, причем способ включает следующие стадии:

- a) изготовление подложки, причем подложка включает по меньшей мере одну наружную поверхность, содержащую солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла,
- b) приготовление жидкостной обрабатывающей композиции, включающей по меньшей мере одну кислоту,
- c) нанесение жидкостной обрабатывающей композиции по меньшей мере на одну область по меньшей мере одной наружной поверхности с образованием по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области по меньшей мере на одной наружной поверхности и
- d) нанесение непрозрачного верхнего слоя поверх по меньшей мере одной поверхностно-

модифицированной области, полученной в стадии с);

где подложка включает солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла в форме материала наполнителя;

где скрытый защитный элемент может быть детектирован спектроскопическим методом, выбранным из группы, состоящей из инфракрасной спектроскопии, рентгеновской спектроскопии и их комбинаций.

2. Способ по п.1, в котором по меньшей мере одна наружная поверхность в стадии а) находится в форме ламинирующего покрытия или слоя покрытия, содержащего солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона, пластика, нетканых материалов, целлофана, текстильного материала, древесины, металла, стекла, слюдяной пластинки, мрамора, кальцита, нитроцеллюлозы, природного камня, композитного камня, кирпича, бетона, и многослойных материалов и композитов на их основе, предпочтительно бумаги, картона, тарного картона или пластика.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой оксид щелочного или щелочно-земельного металла, гидроксид щелочного или щелочно-земельного металла, алкоксид щелочного или щелочно-земельного элемента, метилкарбонат щелочного или щелочно-земельного металла, гидроксикарбонат щелочного или щелочно-земельного металла, бикарбонат щелочного или щелочно-земельного металла, карбонат щелочного или щелочно-земельного металла, или их смеси, предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой карбонат щелочного или щелочно-земельного металла, предпочтительно выбираемый из карбоната лития, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната магния, карбоната кальция-магния, карбоната кальция или их смесей, более предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой карбонат кальция и наиболее предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или поверхностно-обработанный карбонат кальция.

5. 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, субериновой кислоты, бензойной кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, азелаиновой кислоты, себаценовой 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, HSO_4^- , H_2PO_4^- или HPO_4^{2-} , будучи, по меньшей мере, частично нейтрализованными соответствующим катионом, выбранным из Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} 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, субериновой 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, субериновой кислоты, сульфаминовой кислоты, винной кислоты и их смесей, и наиболее предпочтительно по меньшей мере одна кислота представляет собой фосфорную кислоту и/или серную кислоту.

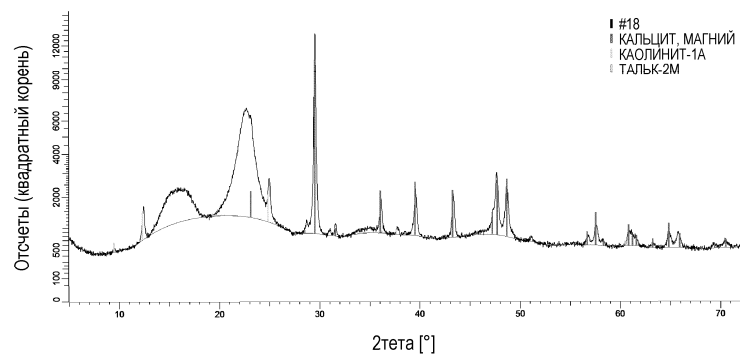
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкостная обрабатываемая композиция дополнительно содержит флуоресцентный краситель, фосфоресцентный краситель, поглощающий ультрафиолетовое излучение краситель, поглощающий излучение в ближней инфракрасной области краситель, термохромный краситель, галохромный краситель, ионы металлов, ионы переходных металлов, магнитные частицы, квантовые точки или их смесь.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкостная обрабатываемая композиция содержит кислоту в количестве от 0,1 до 100 вес.%, в расчете на общий вес жидкостной обрабатываемой композиции, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.% и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%.

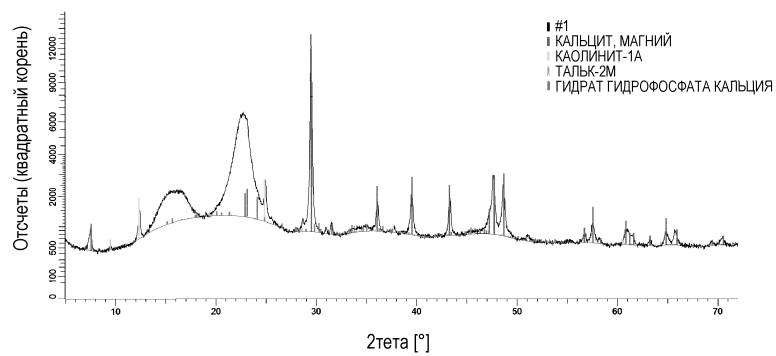
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкостная обрабатываемая композиция наносится в форме сплошного слоя или рисунка с повторяющимися элементами, и/или с повторяющейся(имися) комбинацией(ями) элементов, предпочтительно выбираемыми из группы, состоящей из кругов, точек, треугольников, прямоугольников, квадратов или линий.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором непрозрачный верхний слой представляет собой верхнее покрытие, пигментный слой, надпечатку, металлическое покрытие, металлическую фольгу, волокнистый слой, ламинирующее покрытие, полимерную пленку, или бумагу.

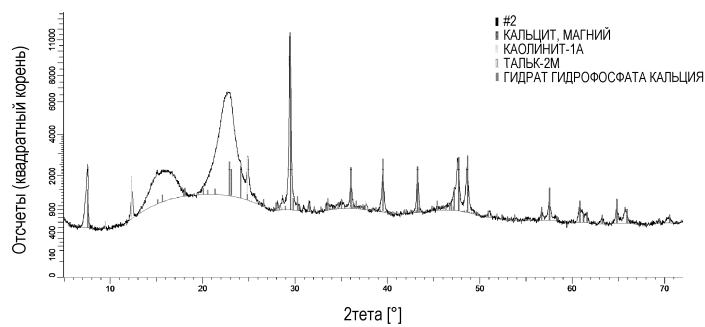
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором скрытый защитный элемент может быть детектирован спектроскопическим методом, выбранным из группы, состоящей из FTIR-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии (XRD), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) и их комбинаций.



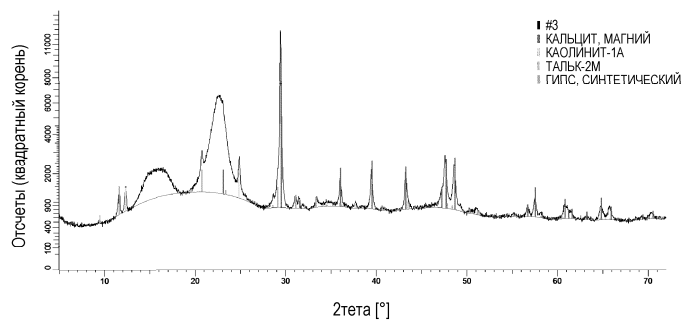
Фиг. 1



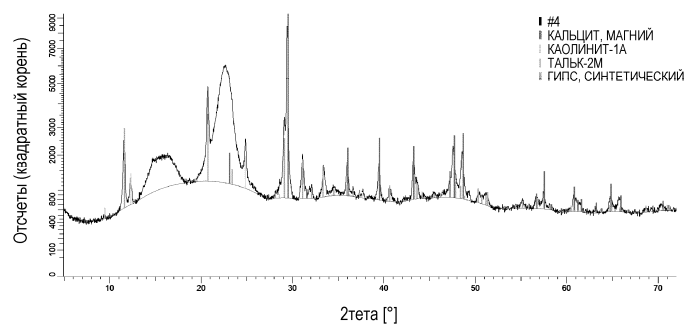
Фиг. 2



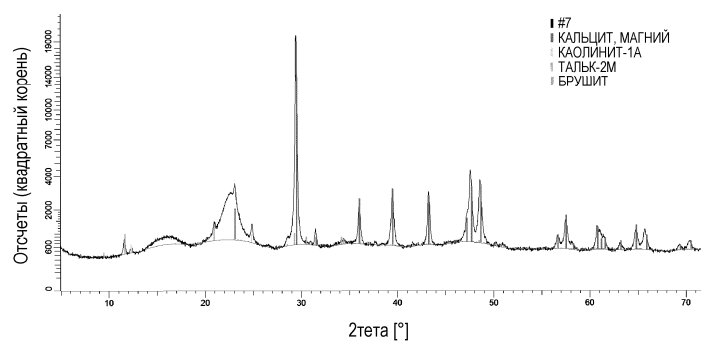
Фиг. 3



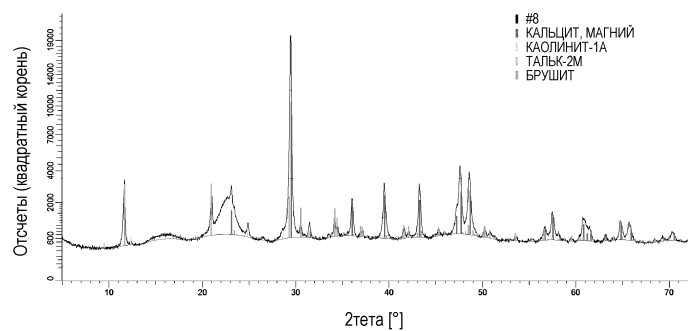
Фиг. 4



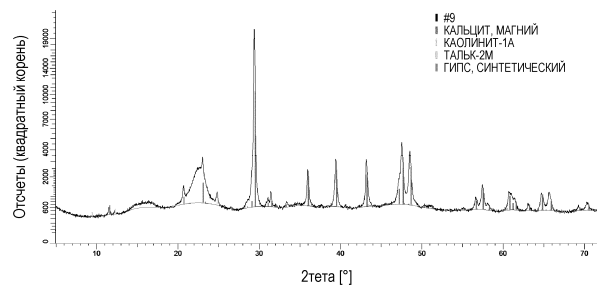
Фиг. 5



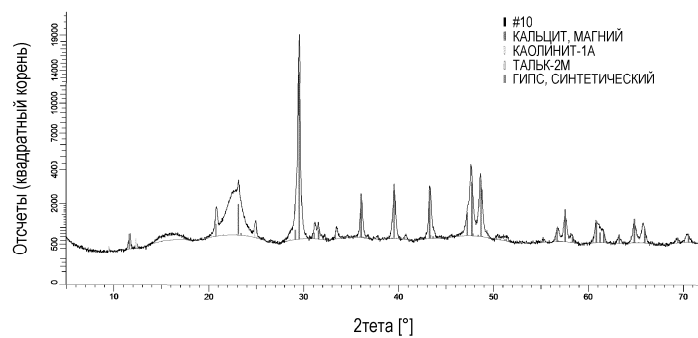
Фиг. 6



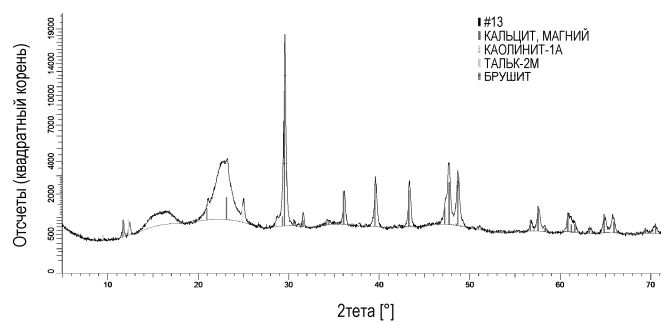
Фиг. 7



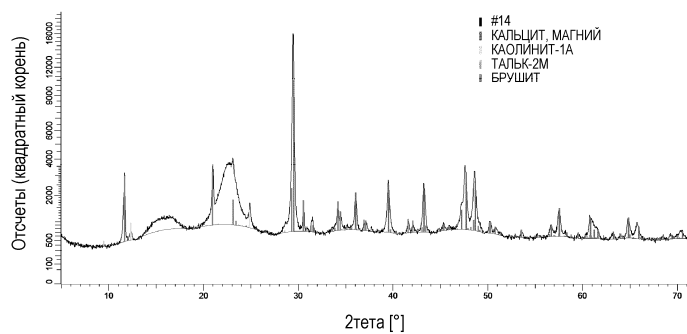
Фиг. 8



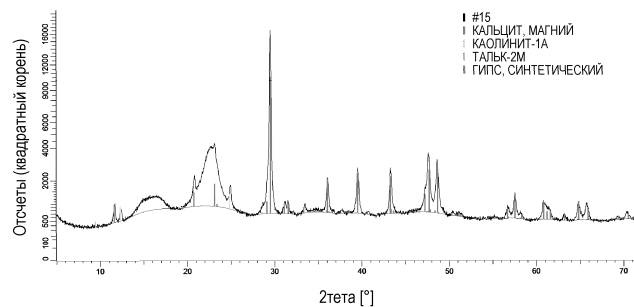
Фиг. 9



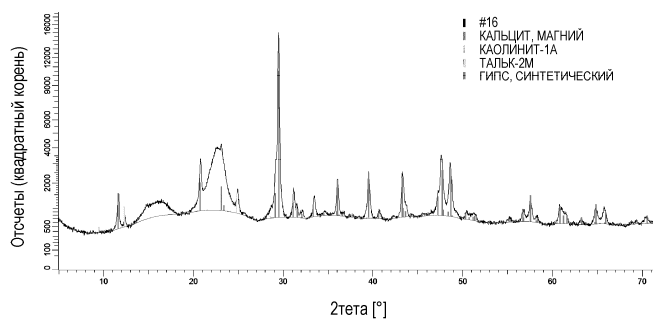
Фиг. 10



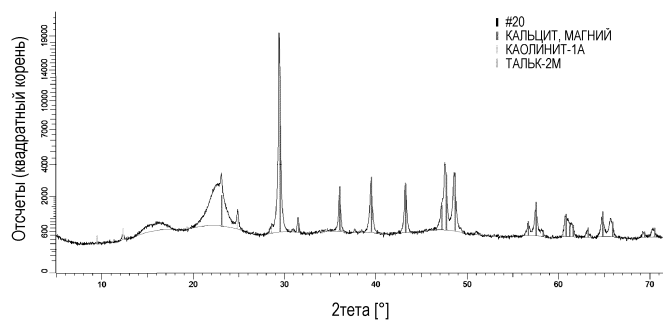
Фиг. 11



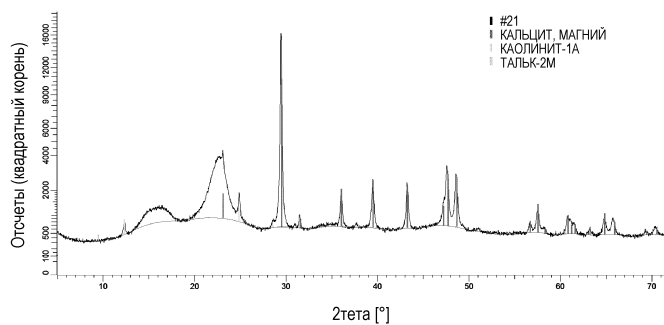
Фиг. 12



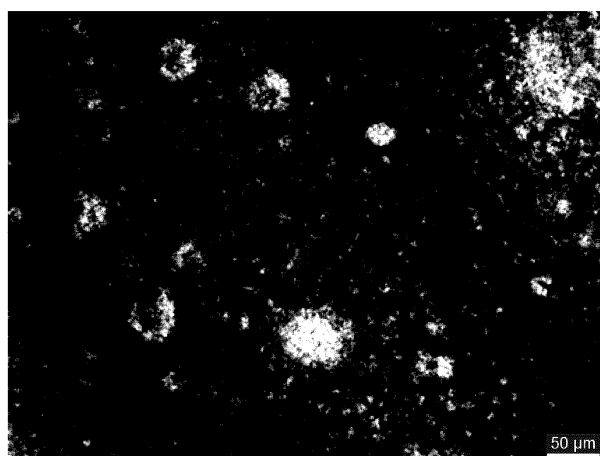
Фиг. 13



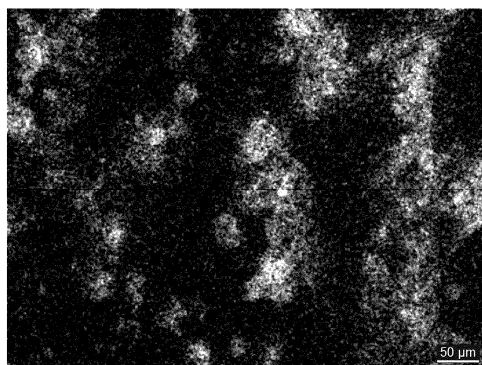
Фиг. 14



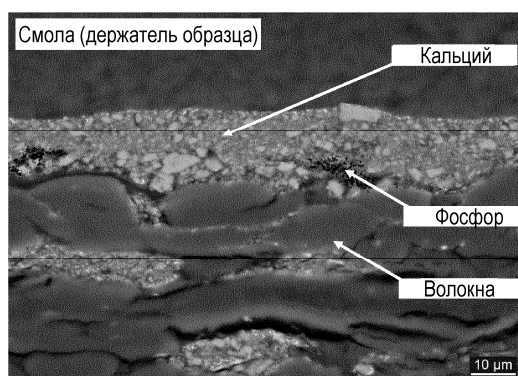
Фиг. 15



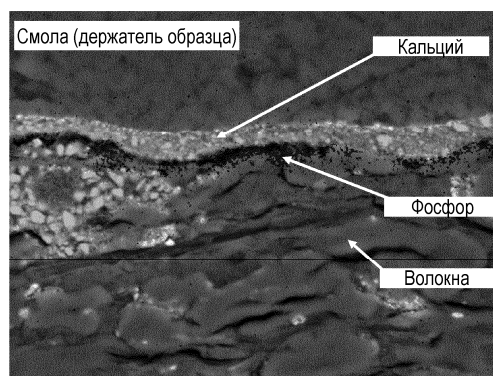
Фиг. 16



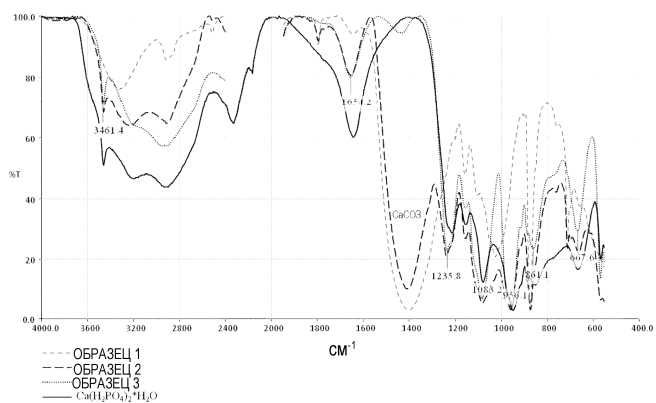
Фиг. 17



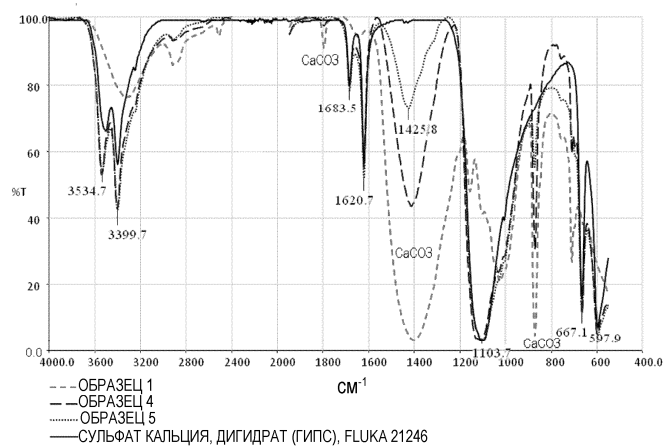
Фиг. 18



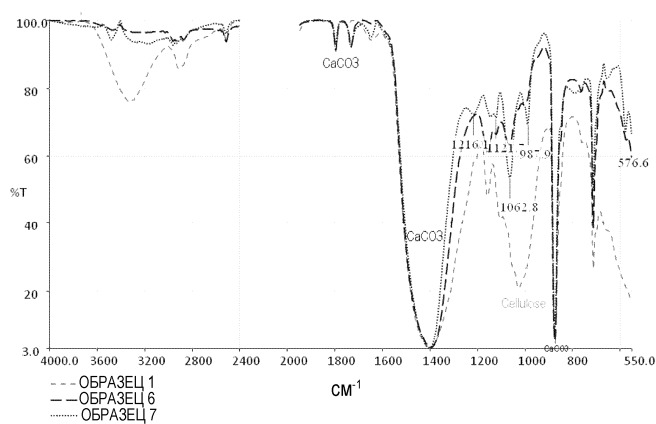
Фиг. 19



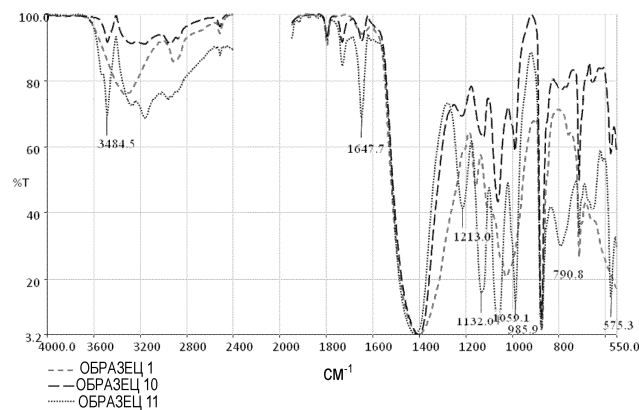
Фиг. 20



Фиг. 21

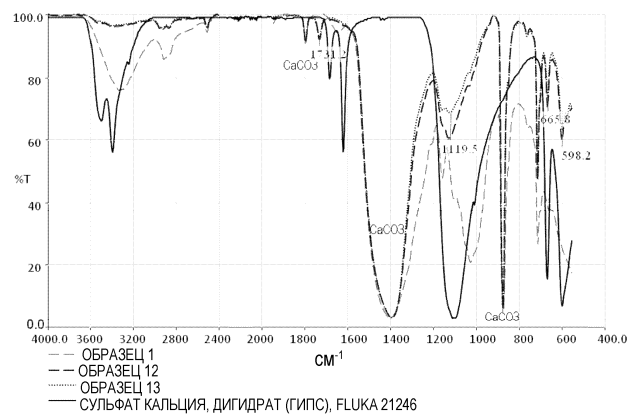


Фиг. 22

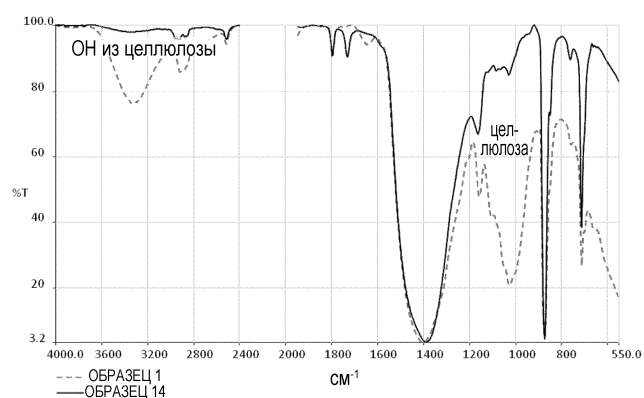


Фиг. 23

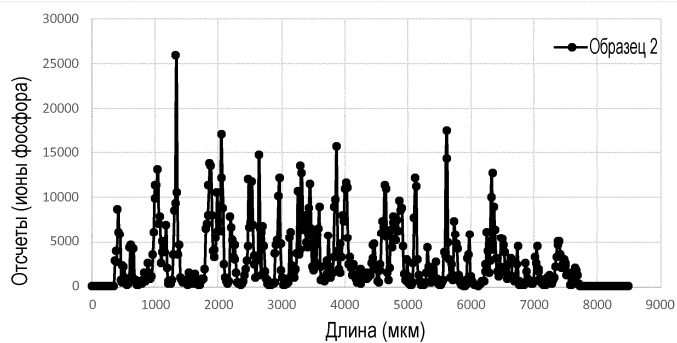
036189



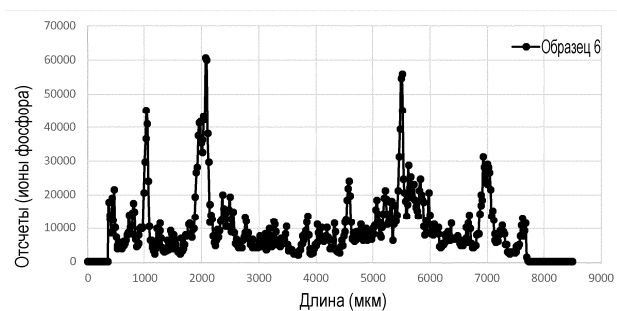
Фиг. 24



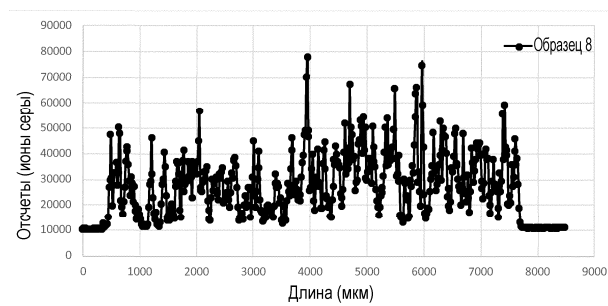
Фиг. 25



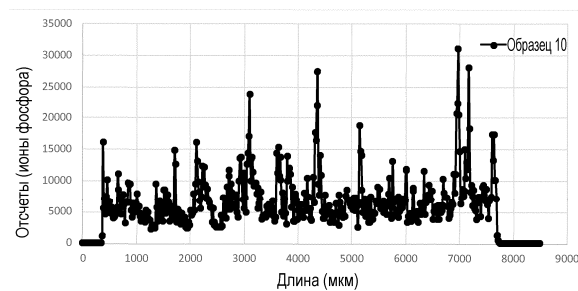
Фиг. 26



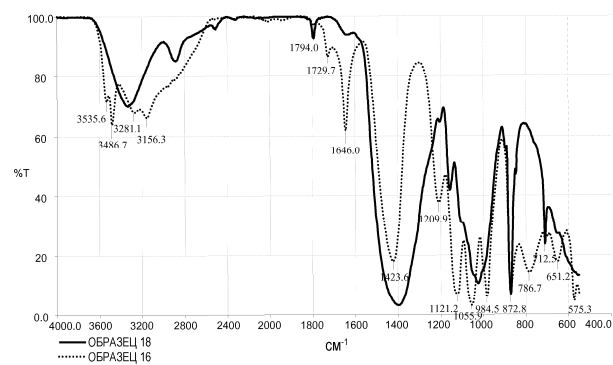
Фиг. 27



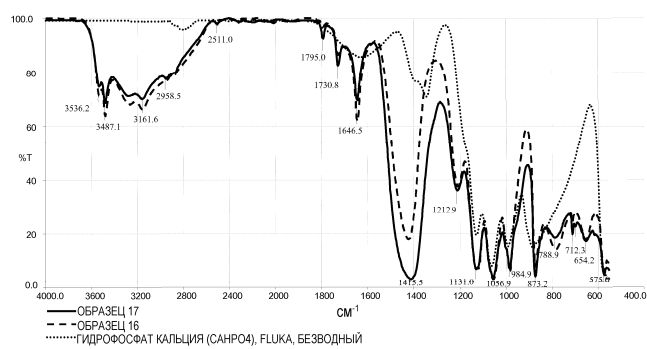
Фиг. 28



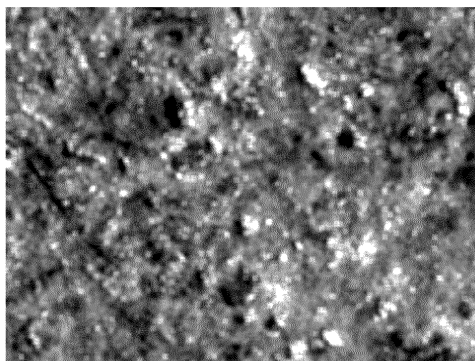
Фиг. 29



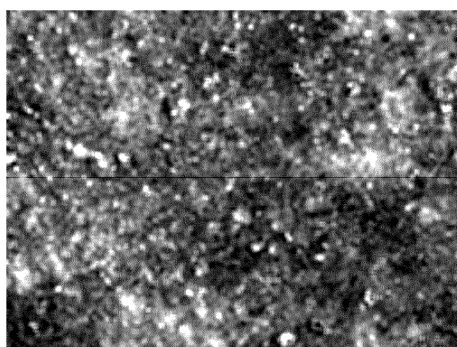
Фиг. 30



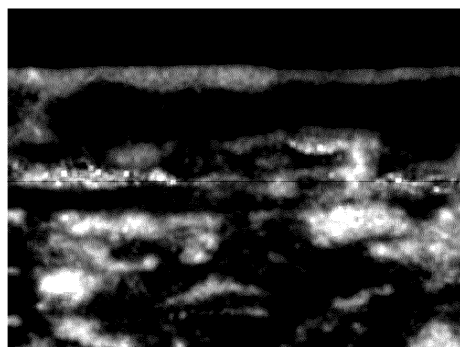
Фиг. 31



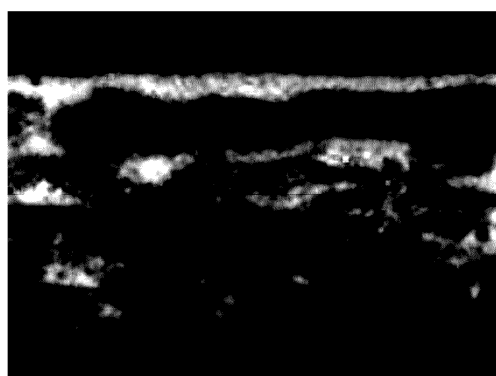
Фиг. 32



Фиг. 33



Фиг. 34



Фиг. 35

