

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037399**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.24

(21) Номер заявки
201891230

(22) Дата подачи заявки
2016.11.11

(51) Int. Cl. **B41M 3/14** (2006.01)
D21H 21/30 (2006.01)
D21H 21/48 (2006.01)
B41M 7/00 (2006.01)

(54) ПЕЧАТНЫЙ ВОДЯНОЙ ЗНАК

(31) 15196143.0; 62/261,352

(32) 2015.11.24; 2015.12.01

(33) EP; US

(43) 2018.11.30

(86) PCT/EP2016/077407

(87) WO 2017/089148 2017.06.01

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

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

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

(56) US-A1-2013027723
DATABASE WPI, Week 199037, 1 August
1990 (1990-08-01), Thomson Scientific, London, GB;
AN 1990-278524, XP002755518, & JP H02 194989 A
(AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY), 1
August 1990 (1990-08-01), abstract
EP-A2-1967377
US-A1-2007264476

(57) Заявлены способ изготовления подложки с внедренным видимым при УФ-облучении рисунком, подложка, полученная данным способом, и применение такой подложки в качестве защитного элемента; способ включает стадии: а) изготовление непокрытой подложки, включающей по меньшей мере один оптический отбеливатель, присутствующий в количестве по меньшей мере 0,001 вес.%, в расчете на общий вес подложки, б) создание жидкостной обрабатывающей композиции, включающей по меньшей мере одну кислоту, и с) нанесение жидкостной обрабатывающей композиции по меньшей мере на одну область подложки в форме предварительно выбранного рисунка с образованием внедренного, видимого при УФ-облучении рисунка, причём подложка представляет собой бумагу, картон или тарный картон, и жидкостная обрабатывающая композиция содержит кислоту в количестве от 10 до 50 вес.%, в расчёте на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции; и где оптический отбеливатель выбирается из производных стильбена, производных пиразолина, производных кумарина, производных бензоксазола, производных нафталимида, производных пирена и их смесей.

B1

037399

037399

B1

Настоящее изобретение относится к способу изготовления подложки с внедренным рисунком, который может быть различимым в УФ-свете, к получаемой указанным способом подложке и к ее применению.

Бумажные и бумагоподобные изделия могут быть маркированы идентификационным изображением или рисунком путем введения водяных знаков, или с использованием таких способов, как штемпелевание, перфорирование или тиснение. Такие маркировки могут быть полезными в разнообразных вариантах применения, таких как проверка билетов, борьба с подделками, индивидуализация, или для декоративных целей.

По мере усовершенствования настольных редакционно-издательских средств и цветного фотокопирования резко возросли благоприятные возможности подделки документов. Таким образом, также существует возросшая потребность в маркировках или ярлыках, которые могут быть использованы для подтверждения подлинности документа, например паспорта, водительского удостоверения, банковской карты, кредитной карты, ваучеров, акцизных марок, печатей, сертификатов, 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 отдельной маркировки бумажных материалов и способах проверки происхождения бумажных материалов, обнаруженных в фальсифицированных изделиях.

Патентный документ US 2005/0031838 A1 описывает систему маркировки 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.

US 2013/027723 A1 описывает систему для печати и излучающее изображение на подложке, которая включает красные, зеленые и синие аддитивные цветные эмиссионные чернила, предназначенную для печати на подложке с использованием струйного принтера, предназначенного для использования субтрактивных чернил.

JPH 02194989 A описывает способ, включающий (i) использование двух чернил, которые представляют собой (a) флуоресцирующие в УФ-чернила, и (b) контрольную краску для флуоресцентных чернил, (ii) нанесение одного из чернил, и нанесение других чернил вокруг области нанесения предшествующих чернил.

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 151591070 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 маркировках бумаги, которые не могут быть легко воспроизведены, и не могут быть обнаружены в окружающих условиях.

Соответственно этому, цель настоящего изобретения состоит в создании способа изготовления подложки, которая не может быть легко распознана 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 подложки с идентификационным изображением или рисунком, который может быть легко детектирован стандартными измерительными инструментами. Кроме того, также желательно, чтобы идентификационному изображению или рисунку могли быть приданы дополнительные функциональности, делающие его машиночитаемым, и он был сочетаемым с прототипными защитными элементами.

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

Согласно одному аспекту настоящего изобретения, представлен способ изготовления подложки с внедренным видимым при УФ-облучении рисунком, причем способ включает следующие стадии:

a) изготовление непокрытой подложки, включающей по меньшей мере один оптический отбеливатель, присутствующий в количестве по меньшей мере 0,001 вес.%, в расчете на общий вес подложки,

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

с) нанесение жидкостной обрабатывающей композиции по меньшей мере на одну область подложки в форме предварительно выбранного рисунка с образованием внедренного видимого при УФ-облучении рисунка.

Согласно дополнительному аспекту настоящего изобретения представлена подложка, включающая внедренный видимый при УФ-облучении рисунок, получаемая способом согласно настоящему изобретению.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения представлено применение 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, для использования в упаковках, или для отслеживания в логистике.

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

Согласно одному варианту исполнения, наполнитель включает солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла в количестве по меньшей мере 1 вес.%, предпочтительно в количестве по меньшей мере 5 вес.%, более предпочтительно в количестве по меньшей мере 10 вес.%, и наиболее предпочтительно в количестве по меньшей мере 20 вес.%, в расчете на общий вес подложки. Согласно еще одному варианту исполнения, оптический отбеливатель присутствует в количестве по меньшей мере 0,001 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 0,1 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 0,5 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 1 вес.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1,2 вес.%, в расчете на общий вес подложки.

Согласно одному варианту исполнения, оптический отбеливатель выбирается из группы, состоящей из производных стильбена, производных пиразолина, производных кумарина, производных бензоксазола, производных нафталимида, производных пирена, и их смесей, предпочтительно оптический отбеливатель выбирается из группы, состоящей из производных диаминостильбендисульфоновой кислоты, производных диаминостильбентетрасульфоновой кислоты, производных диаминостильбенгексасульфоновой кислоты, 4,4'-диамино-2,2'-стильбендисульфоновой кислоты, 4,4'-бис(бензоксазол-2-ил)стильбена, 2,5-бис(бензоксазол-2-ил)тиофена, 5-[(4-анилино-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)амино]-2-[(Е)-2-[4-[(4-анилино-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)амино]-2-сульфонатофенил]этилен]бензолсульфоната (лейкофор РС) и их смесей. Согласно еще одному варианту исполнения подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона или пластика, предпочтительно подложка представляет собой бумагу, картон или тарный картон и наиболее предпочтительно подложка представляет собой бумагу.

Согласно одному варианту исполнения солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой оксид щелочного или щелочноземельного металла, гидроксид щелочного или щелочноземельного металла, алкоксид щелочного или щелочноземельного элемента, метилкарбонат щелочного или щелочноземельного металла, гидроксикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, бикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, карбонат щелочного или щелочноземельного металла, или их смеси, предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой карбонат щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно выбираемый из карбоната лития, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната магния, карбоната кальция-магния, карбоната кальция, или их смеси, более предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой карбонат кальция, еще более предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или поверхностно-обработанный карбонат кальция, и наиболее предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла представляет собой осажденный 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 10 мкм. 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, сулбериновой 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, сулбериновой кислоты, янтарной кислоты, сульфаминовой ки-

слоты, 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, лантаниды, актиниды, 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 варианту исполнения предварительно выбранный рисунок представляет собой сплошной слой, рисунок, рисунок с повторяющимися элементами и/или с повторяющейся(имися) комбинацией(ями) элементов, предпочтительно предварительно выбранный рисунок представляет собой одномерный штрих-код, двумерный штрих-код, трехмерный штрих-код, QR-код, точечный матричный код, защитный знак, цифру, букву, алфавитно-цифровой символ, логотип, изображение, фигуру, подпись, эскиз, или их комбинацию. Согласно еще одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция наносится способом нанесения покрытия распылением, способом струйной печати, офсетной печати, флексографической печати, трафаретной печати, с использованием графопостроителя, контактным тиснением, способом глубокой печати, нанесением покрытия центрифугированием, способом инверсного (противоходного) нанесения покрытия рифленным валиком, способом нанесения покрытия через щелевую фильеру, способом нанесения поливом, нанесением покрытия со скользящей опоры, припрессовыванием пленки, дозированным припрессовыванием пленки, шаберным нанесением покрытия, нанесением покрытия щеткой, штемпелеванием и/или карандашом, предпочтительно способом струйной печати или способом нанесения покрытия распылением, и наиболее предпочтительно способом струйной печати. Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения способ дополнительно включает стадию d) нанесения защитного слоя поверх внедренного видимого при УФ-облучении рисунка, причем защитный слой предпочтительно представляет собой надпечатку и наносится напечатанием, или же защитный слой представляет собой ламинирующее покрытие и наносится ламинированием.

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, содержащую 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 анализу методом рентгеновской дифракции (XRD), 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 вес (грамм) в г/м^2 .

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 подслоем 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 одну область подложки согласно настоящему изобретению.

Для цели настоящего изобретения термин "видимый" означает, что объект удовлетворяет критерию Релея, имея разрешение $\geq \lambda/2$, и тем самым может быть различимым при длине волны λ с использованием подходящего средства обнаружения, такого как человеческий глаз, оптический микроскоп, сканирующий

электронный микроскоп, или детекторы УФ-, ИК-, рентгеновского или микроволнового излучения. Термин "невидимый" означает, что объект не может быть обнаружен в определенных выше условиях. Согласно одному варианту исполнения термин "видимый" означает, что объект может быть распознан без вспомогательных средств, или невооруженным человеческим глазом, предпочтительно при окружающем свете, и термин "невидимый" означает, что объект не может быть распознан без вспомогательных средств, или невооруженным человеческим глазом, предпочтительно при окружающем свете.

Для цели настоящего изобретения термин "оптический отбеливатель" подразумевает химическое соединение, которое поглощает свет в ультрафиолетовой и фиолетовой области, обычно между 340 и 370 нм, электромагнитного спектра, и переизлучает свет в синей области, типично между 420 и 470 нм, тем самым обуславливая эффект отбеливания подложки, в которую оно введено.

"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 цикла 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 кислоты 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 щелочноземельного 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 щелочноземельного 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 ВЕТ-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 щелочноземельных 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, который пригоден для печати, нанесения покрытия или окрашивания, такой как бумага, картон, тарный картон или пластик. 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 Брукфильду" имеет отношение к вязкости по Брукфильду. Вязкость по Брукфильду 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 использован 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 "составленный 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 изготовления подложки с внедренным видимым при УФ-облучении рисунком. Способ включает стадии а) изготовления непокрытой подложки, включающей по меньшей мере один оптический отбеливатель и, необязательно, наполнитель, причем наполнитель содержит от 0 до 60 вес.% солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла, в расчете на общий вес подложки, б) создания жидкостной обрабатывающей композиции, включающей по меньшей мере одну кислоту, и с) нанесения жидкостной обрабатывающей композиции по меньшей мере на одну область подложки в форме предварительно выбранного рисунка с образованием внедренного видимого при УФ-облучении рисунка.

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

Стадия а) способа:

Соответственно стадии а) способа согласно изобретению, изготавливается непокрытая подложка.

Подложка является непокрытой, то есть она не содержит покровный слой и может быть непрозрачной, полупрозрачной или прозрачной.

Согласно одному варианту исполнения подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, кар-

тона, тарного картона или их композитов. Согласно предпочтительному варианту исполнения подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона или тарного картона, и наиболее предпочтительно подложка представляет собой бумагу.

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 полиэферы, поликарбонатные смолы или фторсодержащие смолы, предпочтительно полипропилен. Примерами пригодных сложных полиэфиров являются полиэтилентерефталат, полиэтиленнафталат, или сложный полиэфирдиацетат. Примером фторсодержащих смол является политетрафторэтилен. В пластмассовые 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. "Подслои" в смысле настоящего изобретения не являются покрывными слоями.

Согласно настоящему изобретению непокрытая подложка включает оптический отбеливатель.

Согласно одному варианту исполнения оптический отбеливатель присутствует в количестве по меньшей мере 0,001 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 0,1 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 0,5 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 1 вес.% и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1,2 вес.%, в расчете на общий вес подложки. Согласно еще одному варианту исполнения оптический отбеливатель присутствует в количестве от 0,001 до 15 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 10 вес.%, более предпочтительно от 0,5 до 8 вес.%, еще более предпочтительно от 1 до 6 вес.% и наиболее предпочтительно от 1,2 до 4 вес.%, в расчете на общий вес подложки.

Для цели настоящего изобретения термин "оптический отбеливатель" имеет отношение к химическому соединению, которое поглощает свет в ультрафиолетовой и фиолетовой области, обычно между 340 и 370 нм, электромагнитного спектра и переизлучает свет в синей области, типично между 420 и 470 нм, тем самым обуславливая эффект отбеливания подложки, в которую оно введено.

Наиболее широко применяемым классом соединений в качестве оптических отбеливателей являются производные стильбенов, такие как 4,4'-диамино-2,2'-стильбендисульфоновая кислота. Эти оптические отбеливатели поглощают ультрафиолетовое излучение в пределах диапазона от 350 до 360 нм и переизлучают синий свет в диапазоне от 400 до 500 нм, с максимальной длиной волны 430 нм. Сульфоновые кислотные группы содействуют растворимости оптического отбеливателя в воде, и тем самым средство оптического отбеливателя к целлюлозе можно регулировать изменением числа сульфокислотных групп. Дисульфоновый, или бивалентный, оптический отбеливатель составлен двумя сульфокислотными группами и является особенно пригодным для гидрофобных волокон, таких как нейлон, шелк и шерсть, в вариантах применения с кислотным значением pH. Тетрасульфоновый, или тетравалентный, оптический отбеливатель составлен четырьмя сульфокислотными группами, имеет хорошую растворимость в воде и в особенности пригоден для целлюлозных волокон и нанесения на бумагу при нейтральном или щелочном значении pH. Гексасульфоновый, или гексавалентный, оптический отбеливатель составлен шестью сульфокислотными группами и имеет превосходную растворимость для вариантов применения с нанесением на поверхность типа фотографической бумаги. Другие классы оптических отбеливателей включают производные пиразолина, кумарина, бензоксазола, нафталимида и пирена.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения оптический отбеливатель выбирается из группы, состоящей из производных стильбена, производных пиразолина, производных кумарина, производных бензоксазола, производных нафталимида, производных пирена, и их смесей, предпочтительно оптический отбеливатель выбирается из группы, состоящей из производных диаминостильбендисульфоновой кислоты, производных диаминостильбенкетрасульфоновой кислоты, производных диаминостильбенгексасульфоновой кислоты, 4,4'-диамино-2,2'-стильбендисульфоновой кислоты, 4,4'-бис(бензоксазол-ил)-дигис-стильбена, 2,5-бис(бензоксазол-2-ил)тиофена, 5-[(4-анилино-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)амино]-2-[(E)-2-[4-[(4-анилино-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)амино]-2-сульфонатофе-

нил]этинил]бензолсульфоната (лейкофор РС), и их смесей.

Согласно настоящему изобретению подложка необязательно может содержать наполнитель, причем наполнитель включает от 0 до 60 вес.% солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла, в расчете на общий вес подложки. Согласно одному варианту исполнения подложка включает наполнитель, причем наполнитель содержит от 0,001 до 60 вес.% солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла, в расчете на общий вес подложки.

Подложка может содержать наполнитель в количестве от 1 до 99 вес.%, в расчете на общий вес подложки, предпочтительно от 1 до 90 вес.%, более предпочтительно от 5 до 70 вес.%, еще более предпочтительно от 10 до 50 вес.% и наиболее предпочтительно от 15 до 40 вес.%. Согласно одному варианту исполнения количество наполнителя в подложке варьирует от 20 до 30 вес.%, в расчете на общий вес подложки.

Согласно одному варианту исполнения, наполнитель содержит солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла в количестве по меньшей мере 1 вес.%, предпочтительно в количестве по меньшей мере 5 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 10 вес.% и наиболее предпочтительно в количестве по меньшей мере 20 вес.%, в расчете на общий вес подложки. Согласно еще одному варианту исполнения наполнитель содержит солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла в количестве от 1 до 60 вес.%, предпочтительно в количестве от 5 до 50 вес.%, более предпочтительно в количестве от 10 до 40 вес.% и наиболее предпочтительно в количестве от 15 до 35 вес.%, в расчете на общий вес подложки. Согласно одному варианту исполнения, наполнитель содержит солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла в количестве от 20 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 смесь. 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-ромбодрическим 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, крутопадающих пирамидальных, долотообразных кристаллов, в виде ветвящегося дерева, и в форме коралла или змеевика. Фатерит относится к гексагональной кристаллической системе. Полученная суспензия PCC 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 PCC, выбранный из S-PCC, и один PCC, выбранный из R-PCC.

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 C_5 - C_{28} -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 C_5 - C_{28} -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, маргариновой кислоты, стеариновой кислоты, нонадекановой кислоты, арахидиновой кислоты, гентийской кислоты, бегеновой кислоты, трикозановой кислоты, лигноцереновой 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 моноза-

мещенный 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, 13-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 12-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 11-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 10-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 9-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 8-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 7-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 6-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 5-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 4-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 3-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 2-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 1-этилтетрадецилянтарный ангидрид, 2-бутилдодецилянтарный ангидрид, 1-гексилдецилянтарный ангидрид, 1-гексил-2-децилянтарный ангидрид, 2-гексилдецилянтарный ангидрид, 6,12-диметилтетрадецилянтарный ангидрид, 2,2-диэтилдодецилянтарный ангидрид, 4,8,12-триметилтридецилянтарный ангидрид, 2,2,4,6,8-пентаметилундецилянтарный ангидрид, 2-этил-4-метил-2-(2-метилпентил)гептилянтарный ангидрид, и/или 2-этил-4,6-диметил-2-пропилнонилянтарный ангидрид.

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

Конкретными примерами разветвленного(ных) октадецилянтарного(ных) ангидрида(дов) являются 16-метилгептадецилянтарный ангидрид, 15-метилгептадецилянтарный ангидрид, 14-метилгептадецилянтарный ангидрид, 13-метилгептадецилянтарный ангидрид, 12-метилгептадецилянтарный ангидрид, 11-метилгептадецилянтарный ангидрид, 10-метилгептадецилянтарный ангидрид, 9-метилгептадецилянтарный ангидрид, 8-метилгептадецилянтарный ангидрид, 7-метилгептадецилянтарный ангидрид, 6-метилгептадецилянтарный ангидрид, 5-метилгептадецилянтарный ангидрид, 4-метилгептадецилянтарный ангидрид, 3-метилгептадецилянтарный ангидрид, 2-метилгептадецилянтарный ангидрид, 1-метилгептадецилянтарный ангидрид, 14-этилгексадецилянтарный ангидрид, 13-этилгексадецилянтарный ангидрид, 12-этилгексадецилянтарный ангидрид, 11-этилгексадецилянтарный ангидрид, 10-этилгексадецилянтарный ангидрид, 9-этилгексадецилянтарный ангидрид, 8-этилгексадецилянтарный ангидрид, 7-этилгексадецилянтарный ангидрид, 6-этилгексадецилянтарный ангидрид, 5-этилгексадецилянтарный ангидрид, 4-этилгексадецилянтарный ангидрид, 3-этилгексадецилянтарный ангидрид, 2-этилгексадецилянтарный ангидрид, 1-этилгексадецилянтарный ангидрид, 2-гексилдодецилянтарный ангидрид, 2-гептилундецилянтарный ангидрид, изооктадецилянтарный ангидрид, и/или 1-октил-2-децилянтарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид выбирается из группы, включающей бутилянтарный ангидрид, гексилантарный ангидрид, гептилянтарный ангидрид, октилянтарный ангидрид, гексадецилянтарный ангидрид, октадецилянтарный 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 бутилянтарный ангидрид. В альтернативном варианте один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой гексилянтарный ангидрид. В альтернативном варианте один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой гептилянтарный ангидрид или октилянтарный ангидрид. В альтернативном варианте один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой гексадецилянтарный ангидрид.

Например, один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой линейный гексадецилянтарный ангидрид, такой как *n*-гексадецилянтарный ангидрид, или разветвленный гексадецилянтарный ангидрид, такой как 1-гексил-2-децилянтарный ангидрид. В альтернативном варианте один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой октадецилянтарный ангидрид. Например, один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой линейный октадецилянтарный ангидрид, такой как *n*-октадецилянтарный ангидрид, или разветвленный октадецилянтарный ангидрид, такой как изооктадецилянтарный ангидрид или 1-октил-2-децилянтарный ангидрид.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один моноалкилзамещенный янтарный ангидрид представляет собой бутилянтарный ангидрид, такой как *n*-бутилянтарный 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 *n*-гексадеценилянтарный ангидрид, такой как 14-гексадеценилянтарный ангидрид, 13-гексадеценилянтарный ангидрид, 12-гексадеценилянтарный ангидрид, 11-гексадеценилянтарный ангидрид, 10-гексадеценилянтарный ангидрид, 9-гексадеценилянтарный ангидрид, 8-гексадеценилянтарный ангидрид, 7-гексадеценилянтарный ангидрид, 6-гексадеценилянтарный ангидрид, 5-гексадеценилянтарный ангидрид, 4-гексадеценилянтарный ангидрид, 3-гексадеценилянтарный ангидрид и/или 2-гексадеценилянтарный ангидрид. Конкретными примерами разветвленного(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 *n*-октадеценилянтарный ангидрид, такой как 16-октадеценилянтарный ангидрид, 15-октадеценилянтарный ангидрид, 14-октадеценилянтарный ангидрид, 13-октадеценилянтарный ангидрид, 12-октадеценилянтарный ангидрид, 11-октадеценилянтарный ангидрид, 10-октадеценилянтарный ангидрид, 9-октадеценилянтарный ангидрид, 8-октадеценилянтарный ангидрид, 7-октадеценилянтарный ангидрид, 6-октадеценилянтарный ангидрид, 5-октадеценилянтарный ангидрид, 4-октадеценилянтарный ангидрид, 3-октадеценилянтарный ангидрид и/или 2-октадеценилянтарный ангидрид. Конкретными примерами разветвленного(ных) окта-

один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь гексиянтарного ангидрида и гексенилянтарного ангидрида. В альтернативном варианте, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь гептилянтарного ангидрида и гептенилянтарного ангидрида. В альтернативном варианте, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь октилянтарного ангидрида и октенилянтарного ангидрида. В альтернативном варианте, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь нонилантарного ангидрида и ноненилянтарного ангидрида. В альтернативном варианте, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь децилянтарного ангидрида и деценилянтарного ангидрида. В альтернативном варианте, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь додецилянтарного ангидрида и додеценилянтарного ангидрида. В альтернативном варианте, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь гексадецилянтарного ангидрида и гексадеценилянтарного ангидрида. Например, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь линейного гексадецилянтарного ангидрида и линейного гексадеценилянтарного ангидрида, или смесь разветвленного гексадецилянтарного ангидрида и разветвленного гексадеценилянтарного ангидрида. В альтернативном варианте, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь октадецилянтарного ангидрида и октадеценилянтарного ангидрида. Например, по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь линейного октадецилянтарного ангидрида и линейного октадеценилянтарного ангидрида, или смесь разветвленного октадецилянтарного ангидрида и разветвленного октадеценилянтарного ангидрида.

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

Если по меньшей мере один монозамещенный янтарный ангидрид представляет собой смесь по меньшей мере одного из моноалкилзамещенных янтарных ангидридов и по меньшей мере одного из моноалкенилзамещенных янтарных ангидридов, то весовое соотношение между по меньшей мере одним моноалкилзамещенным янтарным ангидридом и по меньшей мере одним моноалкенилзамещенным янтарным ангидридом составляет между 90:10 и 10:90 (вес.%/вес.%). Например, весовое соотношение между по меньшей мере одним моноалкилзамещенным янтарным ангидридом и по меньшей мере одним моноалкенилзамещенным янтарным ангидридом составляет между 70:30 и 30:70 (вес.%/вес.%), или между 60:40 и 40:60.

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 С6 до С30 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 С8 до С22, более предпочтительно от С8 до С20, и наиболее предпочтительно от С8 до С18, в спиртовом заместителе.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные моноэфиры фосфорной кислоты выбираются из группы, включающей гексилловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, гептиловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, октиловый сложный моноэфир фосфорной кислоты, 2-этилгексилловый 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-этилгексилловый 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 кислоты 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 С6 до С30 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 С8 до С22, более предпочтительно от С8 до С20 и наиболее предпочтительно от С8 до С18, 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 С6 до С30 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 С6 до С30, предпочтительно от С8 до С22, более предпочтительно от С8 до С20, и наиболее предпочтительно от С8 до С18, 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 С6 до С30, предпочтительно от С8 до С22, более предпочтительно от С8 до С20, и наиболее предпочтительно от С8 до С18, в спиртовом заместителе.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения один или многие сложные диэфиры фосфорной кислоты выбираются из группы, включающей гексилловый сложный диэфир фосфорной ки-

слоты, 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, 2-октил-1-додециловый 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, 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 озна-

чает, 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, нонаналя, (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)-6-ноненаля, (Z)-6-ноненаля, (E)-7-ноненаля, (Z)-7-ноненаля, 8-ноненаля, деканала, (E)-2-деценаля, (Z)-2-деценаля, (E)-3-деценаля, (Z)-3-деценаля, (E)-4-деценаля, (Z)-4-деценаля, (E)-5-деценаля, (Z)-5-деценаля, (E)-6-деценаля, (Z)-6-деценаля, (E)-7-деценаля, (Z)-7-деценаля, (E)-8-деценаля, (Z)-8-деценаля, 9-деценаля, ундеканаля, (E)-2-ундеценаля, (Z)-2-ундеценаля, (E)-3-ундеценаля, (Z)-3-ундеценаля, (E)-4-ундеценаля, (Z)-4-ундеценаля, (E)-5-ундеценаля, (Z)-5-ундеценаля, (E)-6-ундеценаля, (Z)-6-ундеценаля, (E)-7-ундеценаля, (Z)-7-ундеценаля, (E)-8-ундеценаля, (Z)-8-ундеценаля, (E)-9-ундеценаля, (Z)-9-ундеценаля, 10-ундеценаля, додеканаля, (E)-2-додэценаля, (Z)-2-додэценаля, (E)-3-додэценаля, (Z)-3-додэценаля, (E)-4-додэценаля, (Z)-4-додэценаля, (E)-5-додэценаля, (Z)-5-додэценаля, (E)-6-додэценаля, (Z)-6-додэценаля, (E)-7-додэценаля, (Z)-7-додэценаля, (E)-8-додэценаля, (Z)-8-додэценаля, (E)-9-додэценаля, (Z)-9-додэценаля, (E)-10-додэценаля, (Z)-10-додэценаля, 11-додэценаля, тридеканаля, (E)-2-тридеценаля, (Z)-2-тридеценаля, (E)-3-тридеценаля, (Z)-3-тридеценаля, (E)-4-тридеценаля, (Z)-4-тридеценаля, (E)-5-тридеценаля, (Z)-5-тридеценаля, (E)-6-тридеценаля, (Z)-6-тридеценаля, (E)-7-тридеценаля, (Z)-7-тридеценаля, (E)-8-тридеценаля, (Z)-8-тридеценаля, (E)-9-тридеценаля, (Z)-9-тридеценаля, (E)-10-тридеценаля, (Z)-10-тридеценаля, (E)-11-тридеценаля, (Z)-11-тридеценаля, 12-тридеценаля, тетрадеканаля, (E)-2-тетрадеценаля, (Z)-2-тетрадеценаля, (E)-3-тетрадеценаля, (Z)-3-тетрадеценаля, (E)-4-тетрадеценаля, (Z)-4-тетрадеценаля, (E)-5-тетрадеценаля, (Z)-5-тетрадеценаля, (E)-6-тетрадеценаля, (Z)-6-тетрадеценаля, (E)-7-тетрадеценаля, (Z)-7-тетрадеценаля, (E)-8-тетрадеценаля, (Z)-8-тетрадеценаля, (E)-9-тетрадеценаля, (Z)-9-тетрадеценаля, (E)-10-тетрадеценаля, (Z)-10-тетрадеценаля, (E)-11-тетрадеценаля, (Z)-11-тетрадеценаля, (E)-12-тетрадеценаля, (Z)-12-тетрадеценаля, 13-тетрадеценаля, 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, нонаналя, (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, нонаналя, деканала, ундеканаля, додеканаля, тридеканаля, тетрадеканаля, и их смесей. По меньшей мере один алифатический альдегид стадии (b) в форме насыщенного алифатического альдегида предпочтительно выбирается из группы, со-

стоящей из гексаналя, гептаналя, октаналя, нонаняля, деканяля, ундеканяля, додеканяля 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 одному варианту исполнения, наполнитель 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 еще одному варианту исполнения солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного 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, наполнитель 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. Согласно еще одному варианту исполнения, солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного 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, согласно стандарту ISO 9277.

Наполнитель может состоять из солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла, или же он может содержать дополнительные наполнители.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения наполнитель состоит из солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения в стадии а) изготавливается непокрытая подложка, включающая по меньшей мере один оптический отбеливатель и наполнитель, причем наполнитель состоит из карбоната кальция в количестве от 0 до 60 вес.%, в расчете на общий вес подложки, карбонат кальция предпочтительно представляет собой размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или поверхностно-обработанный карбонат кальция.

Согласно одному варианту исполнения наполнитель дополнительно содержит по меньшей мере один дополнительный наполнитель, причем по меньшей мере один дополнительный наполнитель предпочтительно выбирается из группы, состоящей из глины, талька, силиката, диоксида титана, слюды, модифицированного карбоната кальция, каолина, прокаленного каолина, талька, диоксида титана, гипса, мела, белого пигмента, сульфата бария, алюмосиликата натрия, гидроксида алюминия, пигментов для пластиков, латекса, и их смесей.

Подложка также может дополнительно содержать необязательные добавки. Например, подложка может дополнительно содержать диспергатор, интенсификатор помола, поверхностно-активное вещество, модификатор реологии, смазочный материал, пеногаситель, краситель, консервант, антикоагулянт, крахмал, карбоксиметилцеллюлозу, модификатор заряда, пигмент, связующий материал, гидрофобизирующий агент, добавку для повышения удерживаемости наполнителя, или их смесь. Подложка также может включать активные агенты, например, биоактивные молекулы в качестве добавок, например, ферменты, цветные индикаторы, чувствительные к изменению pH или температуры, или флуоресцентные материалы.

Согласно одному варианту исполнения подложка содержит связующий материал, предпочтительно в количестве от 1 до 50 вес.%, в расчете на общий вес солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла, предпочтительно от 3 до 30 вес.% и более предпочтительно от 5 до 15 вес.%.

В подложке могут присутствовать любые пригодные полимерные связующие материалы. Например, полимерный связующий материал может представлять собой гидрофильный полимер, например, такой как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, желатин, простые эфиры целлюлозы, полиоксазолины, поливинилацетамиды, частично гидролизованнный 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 кислоты, итаконовой кислоты и сложных эфиров кислот, например, таких как этилакрилат, бутилакрилат, стирол, незамещенный или замещенный винилхлорид, винилацетат, этилен, бутадиен, акриламиды и акрилонитрилы, силиконовые смолы, разбавляемые водой ал-

кидные 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 одному варианту исполнения подложка 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 материалы так, чтобы они не оказывали негативного влияния на обнаруживаемость 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 смесей. 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.

Подложка в стадии а) может быть изготовлена любым подходящим способом, известным квалифицированному специалисту. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один оптический отбеливатель и необязательно наполнитель, включающий от 0 до 60 вес.% солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла, в расчете на общий вес подложки, наносится на непокрытую подложку путем поверхностного проклеивания. Например, подложка в стадии а) может быть изготовлена

- i) созданием непокрытой подложки и
- ii) нанесением композиции для поверхностного проклеивания, включающей по меньшей мере один оптический отбеливатель и необязательно наполнитель, причем наполнитель содержит от 0 до 60 вес.% солеобразующего соединения щелочного или щелочноземельного металла, в расчете на общий вес подложки, по меньшей мере на одну сторону подложки с образованием поверхностного клеевого слоя.

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 CO_2 , 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 pK_a 0 или менее при температуре 20°C. Согласно еще одному варианту исполнения по меньшей мере одна кислота является кислотой средней силы, имеющей значение pK_a от 0 до 2,5 при температуре 20°C. Если значение pK_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 сульбериновая 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^- 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, сульфамино-

вой 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. Согласно предпочтительному варианту исполнения по меньшей мере одна кислота выбирается из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, шавелевой 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 NaFon , 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-гидроксифосфокарбоновая 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, полиэтокселированные 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 полиэтокселированных 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. Поверхностно-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 включает серную кислоту, поверхностно-активное вещество и воду, предпочтительно 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 смеси. Такие дополнительные соединения могут придавать 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 подложки в форме предварительно выбранного рисунка, с образованием внедренного, видимого при УФ-облучении рисунка. "Видимый при УФ-облучении" в контексте настоящей заявки означает, что внедренный рисунок может быть обнаружен, если облучается УФ-светом, то есть, электромагнитным излучением, имеющим длину волны менее чем от 400 до 100 нм.

Жидкостная обрабатывающая композиция может быть нанесена по меньшей мере на одну область подложки 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 глубокой печати, нанесением покрытия центрифугированием, способом инверсного (противоходного) нанесения покрытия рифленным валиком, способом нанесения покрытия через шелевую 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. Жидкостная обрабатывающая композиция предпочтительно наносится способом струйной печати, например, непрерывной струйной печати, периодической струйной печати, или капельно-импульсной струйной печати.

Технология струйной печати может обеспечить возможность нанесения очень маленьких капелек на подложку, которая позволяет формировать рисунки с высоким разрешением внутри подложки. Согласно одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция наносится на подложку в форме капелек. В зависимости от струйного принтера капельки могут иметь объем в диапазоне от 10 мкл до 0,5 пл, причем "пл" означает "пиколитр". Согласно одному варианту исполнения, капельки имеют объем, меньший или равный 10 мкл, предпочтительно меньший или равный 100 нл, более предпочтительно меньший или равный 1 нл, еще более предпочтительно меньший или равный 10 пл и наиболее предпочтительно меньший или равный 0,5 пл. Например, капельки могут иметь объем от 10 до 1 мкл, от 1 мкл до 100 нл, от 100 до 10 нл, от 10 до 1 нл, от 1 нл до 100 пл, от 100 до 10 пл, от 10 до 1 пл или около 0,5 пл.

Согласно еще одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция наносится на подложку в форме капелек с образованием поверхностно-модифицированных пикселей на покровном слое и/или внутри него. Пиксели могут иметь диаметр менее 5 мкм, предпочтительно менее 1000 мкм, более предпочтительно менее 200 мкм и наиболее предпочтительно менее 100 мкм или даже менее 10 мкм.

Жидкостная обрабатывающая композиция наносится на подложку осаждением обрабатывающей композиции на первую сторону подложки. Альтернативно или дополнительно, жидкостная обрабатывающая композиция может быть нанесена на обратную сторону подложки.

Нанесение жидкостной обрабатывающей композиции на подложку может проводиться 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 b) способа при повышенной температуре может стимулировать высушивание жидкостной обрабатывающей композиции и тем самым может сокращать продолжительность изготовления. Согласно одному варианту исполнения стадии b) способа проводится при температуре поверхности подложки выше 5°C , предпочтительно выше 10°C , более предпочтительно выше 15°C и наиболее предпочтительно более 20°C . Согласно одному варианту исполнения стадии b) 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 .

Соответственно способу согласно настоящему изобретению жидкостная обрабатывающая композиция наносится по меньшей мере на одну область подложки в форме предварительно выбранного рисунка. Предварительно выбранный рисунок может представлять собой сплошной слой, рисунок, рисунок с повторяющимися элементами и/или повторяющуюся(щиеся) комбинацию(ции) элементов.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения жидкостная обрабатывающая композиция непрерывно наносится на всю подложку. Тем самым может быть сформирована сплошная внедренная видимая при УФ-облучении область.

Согласно еще одному варианту исполнения жидкостная обрабатывающая композиция наносится на подложку в форме рисунка из повторяющихся элементов или повторяющейся(щихся) комбинации(ций) элементов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из кругов, точек, треугольников, прямоугольников, квадратов или линий.

Согласно одному варианту исполнения предварительно выбранный рисунок представляет собой одномерный штрих-код, двумерный штрих-код, трехмерный штрих-код, QR-код, точечный матричный код, защитный знак, цифру, букву, алфавитно-цифровой символ, логотип, изображение, фигуру, подпись, эскиз, или их комбинацию. Рисунок может иметь разрешение более 10 dpi, предпочтительно более 50 dpi, более предпочтительно свыше более 100 dpi, и наиболее предпочтительно свыше 1000 dpi, причем dpi означает число точек на дюйм.

Без намерения вдаваться в любую теорию, представляется, что при нанесении жидкостной обрабатывающей композиции по меньшей мере на одну область подложки оптический отбеливатель и, если присутствует, солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла наружной поверхности реагирует с кислотой, содержащейся в обрабатывающей композиции. Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что в областях подложки, которые были обработаны жидкостной обрабатывающей композицией, снижалась интенсивность флуоресценции оптического отбеливателя. Кроме того, было найдено, что солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла, по меньшей мере частично, преобразуется в соответствующую 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 и используемой кислоты. Авторы настоящего изобретения неожиданно нашли, что в областях подложки, которые содержали оптический отбеливатель и солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла, и были обработаны жидкостной обрабатывающей композицией, интенсивность флуоресценции оптического отбеливателя может возрасти. Без намерения вдаваться в любую теорию, представляется, что солеобразующие соединения щелочного или щелочно-земельного металла могут гасить флуоресценцию оптического отбеливателя, и благодаря этому превращению в соответствующие соли кислот указанный эффект гашения мог бы быть, по меньшей мере частично, устранен.

Нанесением жидкостной обрабатывающей композиции согласно стадии c) способа солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла может быть преобразовано в нерастворимую в воде или водорастворимую соль.

Согласно одному варианту исполнения внедренный видимый при УФ-облучении рисунок включает соль кислоты и солеобразующего соединения щелочного или щелочно-земельного металла. Согласно еще одному варианту исполнения внедренный видимый при УФ-облучении рисунок включает некарбонатную соль щелочного или щелочно-земельного металла, предпочтительно нерастворимую в воде не-

карбонатную соль щелочного или щелочно-земельного металла.

Согласно предпочтительному варианту исполнения внедренный видимый при УФ-облучении рисунок 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 фильтра, дают меньшее или равное 0,1 г количество извлеченного твердого материала после выпаривания при температуре от 95 до 100°C 100 г указанного жидкостного фильтра. "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 фильтра.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения непокрытая подложка включает солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла в количестве по меньшей мере 1 вес.%, в расчете на общий вес подложки, жидкостная обрабатываемая композиция содержит фосфорную кислоту и полученный внедренный видимый при УФ-облучении рисунок включает по меньшей мере один фосфат щелочного или щелочно-земельного металла. Согласно предпочтительному варианту исполнения непокрытая подложка включает карбонат кальция в количестве по меньшей мере 1 вес.%, в расчете на общий вес подложки, жидкостная обрабатываемая композиция содержит фосфорную кислоту и полученный внедренный видимый при УФ-облучении рисунок включает гидроксипатит, гидрат гидрофосфата кальция, фосфат кальция, брушит, и их комбинации, предпочтительно фосфат кальция и/или брушит.

Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения непокрытая подложка включает солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла в количестве по меньшей мере 1 вес.%, в расчете на общий вес подложки, жидкостная обрабатываемая композиция содержит серную кислоту и полученный внедренный видимый при УФ-облучении рисунок включает по меньшей мере один сульфат щелочного или щелочно-земельного металла. Согласно предпочтительному варианту исполнения непокрытая подложка включает карбонат кальция в количестве по меньшей мере 1 вес.%, в расчете на общий вес подложки, жидкостная обрабатываемая композиция содержит фосфорную кислоту и полученные поверхностно-модифицированные области включают гипс.

Дополнительные технологические стадии

Согласно одному варианту осуществления изобретения способ дополнительно включает стадию d) нанесения защитного слоя поверх внедренного видимого при УФ-облучении рисунка.

Защитный слой может быть выполнен из любого материала, который пригоден для защиты нижележащего рисунка от нежелательных воздействий среды или механического износа. Примерами пригодных материалов являются смолы, лаки, силиконы, полимеры, металлические пленки или материалы на основе целлюлозы.

Защитный слой может быть нанесен поверх внедренного видимого при УФ-облучении рисунка любым способом, известным в технологии и пригодным для материала защитного слоя. Подходящими способами являются, например, нанесение покрытия воздушным шабером, электростатическое нанесение покрытия, клеевый пресс с дозирующим валиком, пленочное покрытие, нанесение покрытия напылением, экструзионное нанесение покрытия, нанесение покрытия с использованием обмотанного проволокой стержня, нанесение покрытия через щелевую фильеру, нанесение покрытия со скользящего дозатора, глубокая печать, нанесение покрытия поливом, высокоскоростное нанесение покрытия, ламинирование, напечатание, клеевое соединение, и тому подобные.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения защитный слой наносится поверх внедренного видимого при УФ-облучении рисунка и окружающей поверхности подложки.

Согласно одному варианту исполнения защитный слой представляет собой удаляемый защитный слой.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения способ дополнительно включает стадию d) нанесения защитного слоя поверх внедренного видимого при УФ-облучении рисунка, причем защитный слой представляет собой надпечатку и наносится напечатанием, или защитный слой представляет собой ламинирующее покрытие и наносится ламинированием. Таким образом, защитный слой может быть надпечаткой или ламинирующим покрытием.

Согласно дополнительному варианту осуществления настоящего изобретения образованная в стадии a) подложка имеет первую сторону и обратную сторону, и в стадии c) жидкостная обрабатываемая композиция, содержащая по меньшей мере одну кислоту, наносится на первую сторону и обратную сторону с образованием внедренного видимого при УФ-облучении рисунка. Стадия c) может быть проведена для каждой стороны по отдельности, или может быть проведена на первой и обратной стороне одновременно.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения стадия c) способа проводится два или более раз с использованием иной или одной и той же жидкостной обрабатываемой композиции. Тем самым могут быть созданы различные внедренные видимые при УФ-облучении рисунки с различными свойствами.

Подложка с внедренным видимым при УФ-облучении рисунком

Согласно одному аспекту настоящего изобретения представлена подложка, включающая внедренный видимый при УФ-облучении рисунок, может быть получена способом согласно настоящему изобретению.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения представлена подложка, включающая видимый при УФ-облучении рисунок, причем видимый при УФ-облучении рисунок включает 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 изменения интенсивности флуоресценции оптического отбеливателя сформированный внедренный рисунок может быть детектирован при облучении подложки УФ-светом, то есть электромагнитным излучением, имеющим длину волны от менее 400 до 100 нм, в то же время будучи невидимым для невооруженного человеческого глаза или без вспомогательных устройств при окружающем или видимом свете, то есть, при воздействии электромагнитного излучения, имеющего длину волны от 400 до 700 нм. Таким образом, способ согласно настоящему изобретению обеспечивает возможность создания подложки со скрытой маркировкой, которая невидима в условиях окружающей среды, но может быть легко и непосредственно выявлена при УФ-облучении. Внедренный видимый при УФ-облучении рисунок, созданный способом согласно настоящему изобретению, имеет также то преимущество, что его невозможно воспроизвести копированием с использованием фотокопировальной техники. Способ согласно настоящему изобретению также мог бы быть использован для постоянного подтверждения или признания недействительными билетов или документов, не привлекающая внимания.

Кроме того, настоящее изобретение создает возможность снабдить указанный рисунок дополнительными функциональностями введением добавочных соединений в жидкостную обрабатываемую композицию. Например, рисунок может детектироваться в УФ-свете в результате добавления УФ-поглощающего красителя, или может быть сделан машиночитаемым добавлением магнитных частиц или электропроводных частиц.

Согласно настоящему изобретению внедренный видимый при УФ-облучении рисунок может быть детектирован в УФ-свете. Квалифицированному специалисту известны способы, пригодные для детектирования в УФ-свете. Например, могут быть использованы простая (портативная) УФ-лампа или UV-vis-спектрометр (в ультрафиолетовой и видимой области).

Внедренный видимый при УФ-облучении рисунок согласно настоящему изобретению также может сочетаться с защитными элементами, такими как оптически переменные элементы, тиснение, водяные знаки, нити или голограммы.

Как правило, подложка с внедренным видимым при УФ-облучении рисунком согласно настоящему изобретению может быть использована в изделии любого типа, который должен быть маркирован, например, в изделиях, которые подделываются, имитируются или копируются, в незащищенных изделиях или в декоративных изделиях.

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

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, 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.

Область и выгода 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 показывает изображение подложки, включающей внедренный видимый при УФ-облучении рисунок в форме логотипа и числовой ряд в окружающем свете.

Фиг. 2 показывает изображение подложки, включающей внедренный видимый при УФ-облучении рисунок в форме логотипа и числовой ряд в окружающем свете и с добавлением УФ-света, имеющего длину волны 366 нм.

Фиг. 3 показывает спектр флуоресценции сравнительной подложки без любого оптического отбеливателя или наполнителя, и сравнительной подложки, включающей карбонат кальция, но без оптического отбеливателя.

Фиг. 4 показывает спектр флуоресценции сравнительной подложки и подложки согласно настоящему изобретению, включающей оптический отбеливатель.

Фиг. 5 показывает спектр флуоресценции сравнительной подложки и подложки согласно настоящему изобретению, включающей оптический отбеливатель и карбонат кальция.

Примеры

Далее описываются использованные в примерах методы измерения.

1. Методы

Фотографии

Изображения приготовленных образцов были зарегистрированы с помощью цифровой фотокамеры EOS 600D, оснащенной макрообъективом Canon Macro, EF-S 60 мм, 1:2,8 USM (фирмы Canon, Япония). УФ-излучение с длиной волны 366 нм создавалось переносной УФ-лампой NU-4, серийный № 1031002 H466.1, с длиной волны 366 нм, мощностью 4 Вт (фирмы Herolab GmbH Laborgeräte, Германия).

Флуоресцентная спектроскопия

Приготовленные образцы исследовали с использованием флуоресцентного спектрометра LS 45 (фирмы PerkinElmer Inc., США).

Цветовые координаты CIE lab, белизна и глянец

Координаты CIE lab приготовленных образцов регистрировали лямбда-денситометром Techkon SP810 (фирмы Techkon GmbH, Германия).

Белизну приготовленных образцов измеряли спектроденситометром Techkon SpectroDens Premium (фирмы Techkon GmbH, Германия).

Глянец приготовленных образцов измеряли под углом падения 85° (матовость) с использованием нефелометра ВУК-Gardner (фирмы ВУК-Gardner GmbH, Германия).

2. Материалы

Оптический отбеливатель

Тетрасульфированный оптический отбеливатель (Leucophor UHF), имеющийся в продаже на рынке от фирмы Archroma Rareg, Швейцария.

Наполнитель

Осажденный карбонат кальция ($d_{50}=1,8$ мкм, $d_{98}=8$ мкм), имеющийся в продаже на рынке от фирмы Omya AG, Швейцария. Осажденный карбонат кальция был поставлен в форме недиспергированной водной суспензии, имеющей содержание твердых веществ 17 вес.%.

Жидкостная обрабатывающая композиция

41 вес.% фосфорной кислоты, 23 вес.% этанола и 36 вес.% воды (вес.% в расчете на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции).

3. Примеры

Пример 1. Получение бумажных подложек

60 г (сухого веса) целлюлозы (100% эвкалиптовой, степень размола 30° Шоппер-Риглера (SR)) разбавили в 10 дм³ водопроводной воды. Затем добавили наполнитель, если присутствует, в таком количестве, чтобы получить общее содержание наполнителя 20 вес.%, в расчете на вес готовой бумаги, и оптический отбеливатель, если присутствует, добавили в таком количестве, чтобы получить общее содержание 12 кг/т, в расчете на конечный вес бумаги. Суспензию перемешивали в течение 30 мин. Затем добавили 0,06% (в расчете на сухой вес) производного полиакриламида (Percol® 1540, имеющегося в продаже на рынке от фирмы BASF, Германия), в качестве удерживающей добавки, и сформировали листы с удельным весом 80 г/м² с использованием листоотливного устройства Rapid-Kothen. Каждый лист высушили с использованием сушилки Rapid-Kothen. Состав полученных бумажных подложек приведен ниже в табл. 1.

Таблица 1. Составы полученных бумажных подложек (*в расчете на вес готовой бумаги)

Подложка	Количество наполнителя [вес. %*]	Оптический отбеливатель [кг/т*]
1 (сравнительный)	-	-
2	-	12
3 (сравнительный)	20	-
4	20	12

Пример 2. Получение внедренного видимого при УФ-облучении рисунка

Предварительно выбранный рисунок в форме логотипа и числового ряда создали на полученных в примере 1 подложках 1-4 нанесением жидкостной обрабатывающей композиции. Жидкостную обрабатывающую композицию осаждали на подложку способом струйной печати с использованием принтера Dimatix Materials Printer (DMP) фирмы Fujifilm Dimatix Inc., США, со струйной печатающей головкой на основе картриджа, имеющей объем капелек 10 пл. Направление печати было слева направо, в одну строку (линию) за один раз. Жидкостные обрабатывающие композиции наносили на подложки капельками с объемом 10 пл и с использованием различных интервалов между капельками. Оптические характеристики полученных подложек тестировали определением цветовых координат CIE lab, белизны и глянца под

углом 85°. Результаты обобщены ниже в табл. 2.

Таблица 2. Оптические характеристики подложек с внедренным видимым при УФ-облучении рисунком и сравнительных подложек

Количество жидкостной обрабатываемой композиции	--	4 мл/м ²	6,3 мл/м ²	11 мл/м ²
Межкапельный интервал	--	50 мкм	40 мкм	30 мкм
Подложка 4				
L	94,04	94,07	94,06	93,64
a	1,32	1,33	1,09	1,04
b	-3,53	-3,55	-3,22	-3,13
Белизна (CIE)	104,2	103,8	101,4	100,8
Глянец (85°)	2,0	2,1	2,3	2,6
Подложка 3 (сравнительная)				
L	93,67	93,66	93,32	93,39
a	-0,14	-0,13	-0,15	-0,15
b	1,12	1,12	1,02	0,96
Белизна (CIE)	83,6	83,8	83,6	83,7
Глянец (85°)	2,3	2,4	2,3	2,3
Подложка 2				
L	90,69	90,31	90,33	90,62
a	1,64	1,23	1,21	1,14
b	-4,63	-3,77	-3,61	-3,32
Белизна (CIE)	102,7	97,5	97	94,9
Глянец (85°)	2,7	2,7	2,9	3,0
Подложка 1 (сравнительная)				
L	90,61	90,42	90,39	90,15
a	-0,17	-0,18	-0,19	-0,18
b	1,22	1,25	1,23	1,23
Белизна (CIE)	77,6	76,2	75,6	76,5
Глянец (85°)	3,0	2,8	2,9	2,9

Как можно заключить из табл. 2, есть заметное изменение белизны в единицах CIE для соответствующих изобретению подложек 2 и 4, которое обуславливается тем обстоятельством, что свет возбуждения использованных денситометров содержит некоторую долю УФ-излучения (стандартный источник света D65). Фиг. 1 и 2 показывают изображения подложки 4, которая была пропечатана жидкостной обрабатываемой композицией в количестве 11 мл/м² и с межкапельным интервалом 30 мкм. В то время как в фиг. 1, которая была зарегистрирована при освещении окружающим светом, напечатанные логотип и числовой ряд не видны, то же самое четко различимо в фиг. 2, которая была зарегистрирована в присутствии УФ-излучения, имеющего длину волны 366 нм (более темный внешний вид изображения сравнительно с фиг. 1 является результатом преобразования в полутоновое изображение исходного синего внешнего вида поверхности, обусловленного УФ-излучением).

Фиг. 3-5 показывают спектры флуоресценции пропечатанных подложек 1-4. Как можно заключить из фиг. 4, основной пик флуоресценции снижается, когда соответствующая изобретению подложка 2, содержащая оптический отбеливатель, пропечатана жидкостной обрабатываемой композицией. Фиг. 5 показывает, что основной пик флуоресценции возрастает, когда соответствующая изобретению 4, содержащая оптический отбеливатель и наполнитель, пропечатана жидкостной обрабатываемой композицией. Изменение флуоресценции не наблюдалось для сравнительных подложек 1 и 3 (см. фиг. 3).

Таким образом, результаты подтверждают, что применением способа согласно настоящему изобретению могут быть получены подложки с внедренным рисунком, тогда как рисунок неразличим при окружающем свете, но может быть выявлен УФ-излучением.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления подложки с внедренным видимым при УФ-облучении рисунком, причем способ включает следующие стадии:

а) изготовление непокрытой подложки, включающей по меньшей мере один оптический отбеливатель, присутствующий в количестве по меньшей мере 0,001 вес.%, в расчете на общий вес подложки,

б) создание жидкостной обрабатывающей композиции, включающей по меньшей мере одну кислоту, и

с) нанесение жидкостной обрабатывающей композиции по меньшей мере на одну область подложки в форме предварительно выбранного рисунка с образованием внедренного, видимого при УФ-облучении рисунка, причём подложка представляет собой бумагу, картон или тарный картон, и где жидкостная обрабатывающая композиция содержит кислоту в количестве от 10 до 50 вес.%, в расчёте на общий вес жидкостной обрабатывающей композиции;

и где оптический отбеливатель выбирается из производных стильбена, производных пиразолина, производных кумарина, производных бензоксазола, производных нафталимида, производных пирена и их смесей.

2. Способ по п.1, в котором непокрытая подложка дополнительно содержит наполнитель.

3. Способ по п.2, в котором наполнитель содержит от 1 до 60 вес.% солеобразующего карбоната щелочного или щелочно-земельного металла, в расчете на общий вес подложки.

4. Способ по п.3, в котором наполнитель содержит солеобразующий карбонат щелочного или щелочно-земельного металла в количестве по меньшей мере 1 вес.%, предпочтительно в количестве по меньшей мере 5 вес.%, предпочтительно в количестве по меньшей мере 10 вес.% и предпочтительно в количестве по меньшей мере 20 вес.%, в расчете на общий вес подложки.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором оптический отбеливатель присутствует в количестве предпочтительно по меньшей мере 0,1 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 0,5 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 1 вес.% и предпочтительно по меньшей мере 1,2 вес.%, в расчете на общий вес подложки.

6. Способ по п.1, в котором оптический отбеливатель выбирается из группы, состоящей из производных диаминостильбендисульфоновой кислоты, производных диаминостильбентетрасульфоновой кислоты, производных диаминостильбенгексасульфоновой кислоты, 4,4'-диамино-2,2'-стильбендисульфоновой кислоты, 4,4'-бис(бензоксазол-ил)-цис-стильбена, 2,5-бис(бензоксазол-2-ил)тиофена, 5-[(4-анилино-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)амино]-2-[(E)-2-[4-[(4-анилино-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)амино]-2-сульфонатофенил]этилен]бензолсульфоната (лейкофор РС) и их смесей.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором подложка представляет собой бумагу.

8. Способ по любому из пп.3-7, в котором солеобразующий карбонат щелочного или щелочно-земельного металла выбирают из карбоната лития, карбоната натрия, карбоната калия, карбоната магния, карбоната кальция-магния, карбоната кальция или их смесей, предпочтительно солеобразующий карбонат щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой карбонат кальция, предпочтительно солеобразующий карбонат щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой размолотый карбонат кальция, осажденный карбонат кальция и/или поверхностно-обработанный карбонат кальция и предпочтительно солеобразующее соединение щелочного или щелочно-земельного металла представляет собой осажденный карбонат кальция.

9. Способ по любому из пп.3-8, в котором солеобразующий карбонат щелочного или щелочно-земельного 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, предпочтительно от 50 нм до 50 мкм и предпочтительно от 100 нм до 10 мкм.

10. 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, себациновой кислоты, изолимонной кислоты, аконитовой кислоты, пропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты, тримезиновой кислоты, гликолевой кислоты, молочной кислоты, миндальной кислоты, кислотных сероорганических соединений, кислотных фосфорорганических соединений, 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 пред-

ставляет собой фосфорную кислоту и/или серную кислоту.

11. 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, лантаниды, актиниды, магнитные частицы, квантовые точки, или их смесь.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором предварительно выбранный рисунок представляет собой сплошной слой, рисунок с повторяющимися элементами, и/или с повторяющейся(имися) комбинацией(ями) элементов, предпочтительно предварительно выбранный рисунок представляет собой одномерный штрих-код, двумерный штрих-код, трехмерный штрих-код, QR-код, точечный матричный код, защитный знак, цифру, букву, алфавитно-цифровой символ, логотип, изображение, фигуру, подпись, эскиз или их комбинацию.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором жидкостная обрабатываемая композиция наносится способом нанесения покрытия распылением, способом струйной печати, офсетной печати, флексографической печати, трафаретной печати, с использованием графопостроителя, контактным тиснением, способом глубокой печати, нанесением покрытия центрифугированием, способом инверсного (противоходного) нанесения покрытия рифленным валиком, способом нанесения покрытия через щелевую фильеру, способом нанесения поливом, нанесением покрытия со скользящей опоры, припрессовыванием пленки, дозированным припрессовыванием пленки, шаберным нанесением покрытия, нанесением покрытия щеткой, штемпелеванием и/или карандашом, предпочтительно способом струйной печати или способом нанесения покрытия распылением и предпочтительно способом струйной печати.

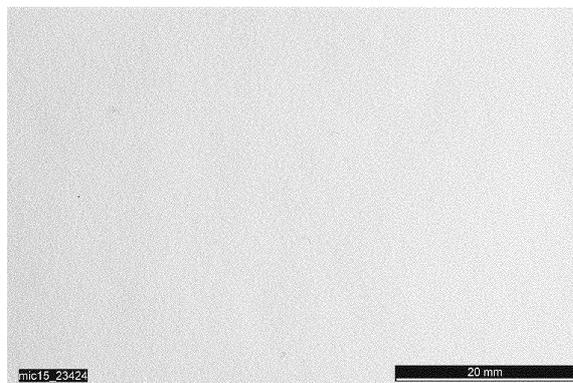
14. Способ по любому из предшествующих пунктов, причем способ дополнительно включает стадию d) нанесения защитного слоя поверх внедренного видимого при УФ-облучении рисунка, причем защитный слой предпочтительно представляет собой надпечатку и наносится напечатанием, или же защитный слой представляет собой ламинирующее покрытие и наносится ламинированием.

15. Подложка, включающая внедренный видимый при УФ-облучении рисунок, получаемая способом по любому из пп.1-14.

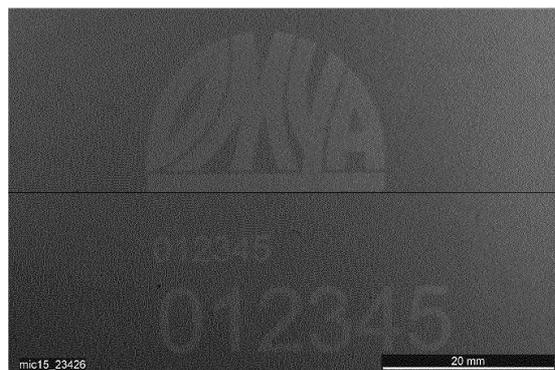
16. Применение подложки по п.15 в качестве защитного элемента, выбранного из защитного слоя, нескрытого элемента защиты, скрытого элемента защиты, элемента для защиты торговой марки.

17. Применение подложки по п.15 в качестве элемента микрошрифта, элемента микроизображения, декоративного элемента, художественного элемента, изобразительного элемента или элемента упаковки.

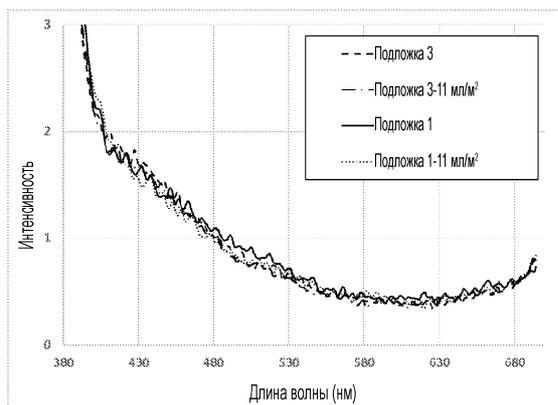
18. Применение подложки по п.15 в качестве элемента для отслеживания в логистике.



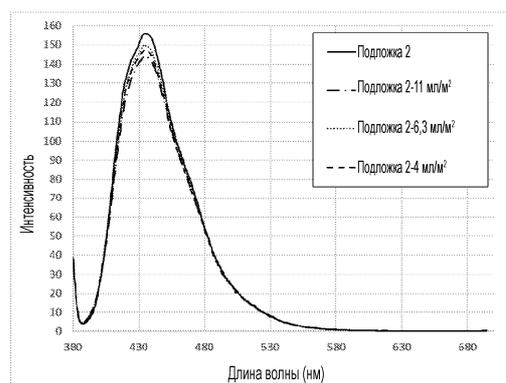
Фиг. 1



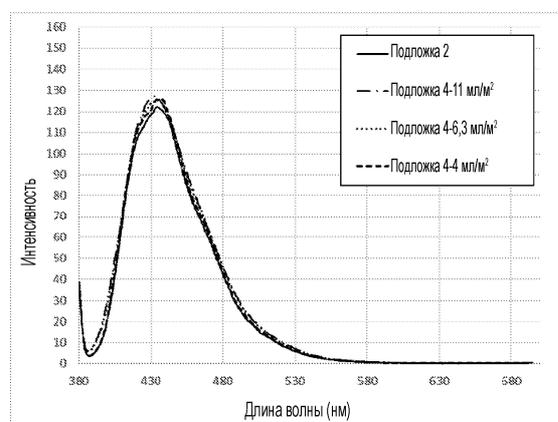
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

