



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107428189 B

(45)授权公告日 2019.11.12

(21)申请号 201680015072.0

(22)申请日 2016.03.09

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107428189 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(30)优先权数据

15159109.6 2015.03.13 EP

62/135,792 2015.03.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.09.11

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2016/054954 2016.03.09

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/146441 EN 2016.09.22

(73)专利权人 欧米亚国际集团

地址 瑞士奥夫特林根

(72)发明人 罗格·博尔斯特伦  
约阿希姆·舍尔科普夫  
帕特里克·A·C·加纳

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 顾晋伟

(51)Int.Cl.

B41M 5/52(2006.01)

B41M 5/00(2006.01)

审查员 程欣

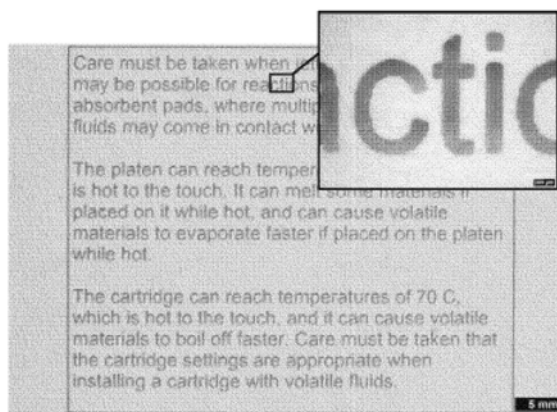
权利要求书2页 说明书27页 附图5页

(54)发明名称

喷墨印刷方法

(57)摘要

本发明涉及用于制造经喷墨印刷的基材的方法,其中通过喷墨印刷使包含至少一种酸的液体处理组合物和墨同时或相继地沉积到基材上,其中所述基材包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层。



1. 一种用于制造经喷墨印刷的基材的方法,包括以下步骤:

a) 提供基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层,

b) 提供包含酸的液体处理组合物,

c) 提供墨,

d) 通过喷墨印刷使所述液体处理组合物沉积到所述涂覆层上以形成第一图案,以及

e) 通过喷墨印刷使所述墨沉积到所述涂覆层上以形成第二图案,

其中所述液体处理组合物和所述墨同时沉积,并且所述第一图案和所述第二图案至少部分重叠,并且其中步骤b)的所述液体处理组合物和步骤c)的所述墨以喷墨制剂的形式一起提供。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一图案和所述第二图案重叠至少50%。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a)的所述基材通过以下步骤制备:

i) 提供基材,

ii) 将包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆组合物施加至所述基材的至少一侧上以形成涂覆层,以及

iii) 干燥所述涂覆层。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a)的所述基材选自:纸、容器用纸板、塑料、非织造布、织物、木材、金属、玻璃、云母板、硝化纤维素、天然石材、复合石材、砖、混凝土、及其层合物或复合材料。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤a)的所述基材选自:卡纸板、玻璃纸、大理石、方解石及其层合物或复合材料。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述可成盐的碱金属或碱土金属化合物是碱金属或碱土金属氧化物、碱金属或碱土金属氢氧化物、碱金属或碱土金属醇盐、碱金属或碱土金属甲基碳酸盐、碱金属或碱土金属碱式碳酸盐、碱金属或碱土金属碳酸氢盐、碱金属或碱土金属碳酸盐、或其混合物,所述可成盐的碱金属或碱土金属化合物是选自以下的碱金属或碱土金属碳酸盐:碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙镁、碳酸钙、或其混合物。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述可成盐的碱金属或碱土金属化合物是碳酸钙。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述可成盐的碱金属或碱土金属化合物是研磨碳酸钙、沉淀碳酸钙和/或经表面处理的碳酸钙。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述可成盐的碱金属或碱土金属化合物是重量中值粒径 $d_{50}$ 为15nm至200 $\mu\text{m}$ 的颗粒的形式。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述酸选自:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、柠檬酸、草酸、乙酸、甲酸、氨基磺酸、酒石酸、植酸、硼酸、琥珀酸、辛二酸、苯甲酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、异柠檬酸、乌头酸、丙烷-1,2,3-三羧酸、均苯三酸、乙醇酸、乳酸、扁桃酸、酸性有机硫化合物、酸性有机磷化合物、及其混合物。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中基于所述液体处理组合物的总重量,所述液体处理组合物包含0.1重量%至100重量%的量的所述酸。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使所述液体处理组合物以设计的形式沉积到所述涂覆层上。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使所述液体处理组合物以文本或标识的形式沉积到所述涂覆层上。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使所述液体处理组合物以图像的形式沉积到所述涂覆层上。

15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使所述液体处理组合物以形状的形式沉积到所述涂覆层上。

16. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使所述液体处理组合物以一维条形码、二维条形码、三维条形码、安全标记、数字、字母或字母数字符号的形式沉积到所述涂覆层上。

17. 一种经喷墨印刷的基材,其能够通过根据权利要求1至16中任一项所述的方法获得。

18. 根据权利要求17所述的经喷墨印刷的基材在以下应用中的用途:包装应用。

19. 根据权利要求17所述的经喷墨印刷的基材在以下应用中的用途:装饰应用。

20. 根据权利要求17所述的经喷墨印刷的基材在以下应用中的用途:艺术应用。

21. 根据权利要求17所述的经喷墨印刷的基材在以下应用中的用途:视觉应用。

22. 根据权利要求17所述的经喷墨印刷的基材在以下应用中的用途:壁纸、包装、广告纸、名片或手册。

23. 根据权利要求17所述的经喷墨印刷的基材在以下应用中的用途:礼品包装纸、海报、保证书或卡片。

## 喷墨印刷方法

[0001] 本发明涉及喷墨印刷领域,并且更具体地,涉及用于制造经喷墨印刷的基材的方法、可通过所述方法获得的经喷墨印刷的基材及其用途、以及具有改善的可喷墨印刷性的基材。

[0002] 碱金属或碱土金属碳酸盐,并且特别是碳酸钙,被广泛用于纸或纸状材料的颜料涂覆制剂,以及用于其他材料如金属、木材或混凝土的颜料表面涂层或涂料中。这样的涂层可以改善底层基材的表面性质,可以具有保护效果或者可以向基材增加额外的功能。例如,经颜料涂覆的纸比未经处理的纸通常在光学和机械方面更均匀、更平滑,并且更易于印刷。通过选择合适的矿物类型用于纸涂覆,可以调整纸性质,例如亮度、不透明度、光泽度、印刷光泽度、印刷对比度、孔隙率或平滑度。

[0003] 因为碳酸钙无毒且为耐候性的,表现出良好的白度和低密度、与其他涂覆组分的低相互作用,故其被广泛地用作涂覆制剂中的颜料材料。当用作金属基材的表面涂层时,其可以由于其碱性pH而提供防腐蚀作用,并且其低磨损性可以防止过度机器磨损。此外,碳酸钙可以几乎任何期望的粒径分布和细度获得,其特别可用于调节物理性质,例如可分散性、光泽度、光泽保持性和遮盖力。然而,碱金属或碱土金属碳酸盐如碳酸钙遭受包含其的表面涂层通常显示出差的润湿性的问题。

[0004] 基于碳酸钙的表面涂层例如用于胶印纸,其需要具有低吸水性相对封闭且稍微疏水的颜料结构。然而,喷墨印刷,尤其是用水基墨的喷墨印刷需要恰好相反的结构,即,可以非常快速地吸收更大量的水的涂层,以避免墨过度扩散、色彩间渗出(colour-to-colour bleed)或墨滴聚结。因此,优化用于多于一种印刷技术的纸并不简单,并且迄今为止,在胶版印刷和喷墨印刷中使用不同的纸质量。

[0005] 目前,所谓的混合印刷(其将非常适合于大批量印刷生产的传统胶版印刷或柔性版印刷技术与非常灵活的喷墨印刷技术组合)变得越来越受欢迎,因为其个体化包装印刷或定制印刷品用于目标群组提供了可能性。然而,由于不同印刷方法的全然不同的纸要求,喷墨压印通常只可能导致低质量和差的分辨率,因此可能不允许再生产一维或二维条形码或小作品。因此,对允许喷墨印刷与其他印刷技术如胶版印刷或柔性版印刷组合的纸或方法的需求不断增加。

[0006] EP 2 626 388 A1涉及包含刺猬形颗粒、至少一种粘合剂和至少一种疏水剂和/或至少一种亲水剂的组合物,其可用于控制基材组合物的润湿性。

[0007] 为完整起见,申请人想提及以其名义的未公开欧洲专利申请(申请号14 169 922.3),其涉及一种制造经表面改性的材料的方法。

[0008] 然而,在本领域中仍然需要可以使用常规胶版印刷或柔性版印刷纸并且允许以高分辨率和高生产率再生产具有良好品质的印刷品的喷墨印刷方法。

[0009] 因此,本发明的目的是提供一种喷墨印刷方法,所述方法允许在针对其他印刷技术如胶版印刷或柔性版印刷优化的印刷介质上生产高品质的印刷品。期望该方法可以容易地集成到现有技术方法和现有的生产线中。还期望所述方法适合于小生产量和大生产量两者。

[0010] 上述目的和其他目的通过如本文中独立权利要求中定义的主题来解决。

[0011] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于制造经喷墨印刷的基材的方法,包括以下步骤:

[0012] a) 提供基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层,

[0013] b) 提供包含酸的液体处理组合物,

[0014] c) 提供墨,

[0015] d) 通过喷墨印刷使所述液体处理组合物沉积到所述涂覆层上以形成第一图案,以及

[0016] e) 通过喷墨印刷使所述墨沉积到所述涂覆层上以形成第二图案,

[0017] 其中所述液体处理组合物和所述墨同时或相继地沉积,并且所述第一图案和所述第二图案至少部分重叠。

[0018] 根据本发明的另一个方面,提供了可通过根据本发明的方法获得的经喷墨印刷的基材。

[0019] 根据本发明的又一个方面,提供了用于制造具有改善的可喷墨印刷性的基材的方法,包括以下步骤:

[0020] A) 提供基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层,

[0021] B) 提供包含酸的液体处理组合物,以及

[0022] C) 通过喷墨印刷使所述液体处理组合物沉积到所述涂覆层上以形成具有改善的可喷墨印刷性的图案。

[0023] 根据本发明的又一个方面,提供了可通过根据本发明的方法获得的具有改善的可喷墨印刷性的基材。

[0024] 根据本发明的再一个方面,提供了根据本发明的具有改善的可喷墨印刷性的基材在喷墨印刷应用中的用途。

[0025] 根据本发明的再一个方面,提供了用于根据本发明的方法的包括墨和包含酸的液体处理组合物的喷墨制剂。

[0026] 根据本发明的再一个方面,提供了根据本发明的经喷墨印刷的基材在以下应用中的用途:包装应用、装饰应用、艺术应用或视觉应用,优选作为壁纸、包装、礼品包装纸、广告纸或海报、名片、手册、保证书或卡片。

[0027] 在相应的从属权利要求中限定了本发明的有利实施方案。

[0028] 根据一个实施方案,第一图案和第二图案重叠至少50%,优选至少75%,更优选至少90%,甚至更优选至少95%,并且最优选至少99%。根据另一个实施方案,步骤a)的基材通过以下步骤制备:(i) 提供基材,(ii) 将包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆组合物施加至所述基材的至少一侧上以形成涂覆层,以及(iii) 干燥所述涂覆层。

[0029] 根据一个实施方案,步骤a)的基材选自:纸、卡纸板、容器用纸板、塑料、非织造布、玻璃纸、织物、木材、金属、玻璃、云母板、大理石、方解石、硝化纤维素、天然石材、复合石材、砖、混凝土、及其层合物或复合材料,优选纸、卡纸板、容器用纸板或塑料。

[0030] 根据一个实施方案,可成盐的碱金属或碱土金属化合物是碱金属或碱土金属氧化

物、碱金属或碱土金属氢氧化物、碱金属或碱土金属醇盐、碱金属或碱土金属甲基碳酸盐、碱金属或碱土金属碱式碳酸盐、碱金属或碱土金属碳酸氢盐、碱金属或碱土金属碳酸盐、或其混合物,优选地,可成盐的碱金属或碱土金属化合物是优选选自以下的碱金属或碱土金属碳酸盐:碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙镁、碳酸钙、或其混合物,更优选地,可成盐的碱金属或碱土金属化合物是碳酸钙,并且最优选地,可成盐的碱金属或碱土金属化合物是研磨碳酸钙、沉淀碳酸钙和/或经表面处理的碳酸钙。根据另一个实施方案,可成盐的碱金属或碱土金属化合物是重量中值粒径 $d_{50}$ 为15nm至200 $\mu\text{m}$ ,优选20nm至100 $\mu\text{m}$ ,更优选50nm至50 $\mu\text{m}$ ,并且最优选100nm至2 $\mu\text{m}$ 的颗粒的形式。

[0031] 根据一个实施方案,酸选自:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、柠檬酸、草酸、乙酸、甲酸、氨基磺酸、酒石酸、植酸、硼酸、琥珀酸、辛二酸、苯甲酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、异柠檬酸、乌头酸、丙烷-1,2,3-三羧酸、均苯三酸、乙醇酸、乳酸、扁桃酸、酸性有机硫化合物、酸性有机磷化合物、及其混合物,优选地,酸选自:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、硼酸、辛二酸、琥珀酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物,更优选地,酸选自:硫酸、磷酸、硼酸、辛二酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物,并且最优选地,酸是磷酸和/或硫酸。根据另一个实施方案,基于液体处理组合物的总重量,液体处理组合物包含0.1重量%至100重量%的量,优选1重量%至80重量%的量,更优选5重量%至60重量%的量,并且最优选10重量%至50重量%的量的酸。

[0032] 根据一个实施方案,使液体处理组合物以一维条形码、二维条形码、三维条形码、安全标记、数字、字母、字母数字符号、文本、标识、图像、形状或设计的形式沉积到涂覆层上。

[0033] 应当理解,出于本发明的目的,下列术语具有以下含义。

[0034] 出于本发明的目的,“酸”被定义为布朗斯特-劳里酸 (**Brønsted-Lowry**),也就是说,其是 $\text{H}_3\text{O}^+$ 离子供体。根据本发明, $\text{pK}_a$ 是表示与给定酸中的给定可电离氢有关的酸解离常数的符号,并且表示在给定温度下在水中平衡时该氢从该酸的自然解离程度。这样的 $\text{pK}_a$ 值可见于参考教科书例如Harris,D.C.“Quantitative Chemical Analysis:第3版”,1991,W.H.Freeman&Co.(USA),ISBN 0-7167-2170-8中。

[0035] 如本发明中使用的术语“基重(basis weight)”根据DIN EN ISO 536:1996确定,并且被定义为以 $\text{g}/\text{m}^2$ 计的重量。

[0036] 出于本发明的目的,术语“涂覆层”是指由涂覆制剂形成、产生、制备等的主要保留在基材的一侧上的层、覆盖物、膜、表层(skin)等。涂覆层可以与基材的表面直接接触,或者在基材包括一个或更多个预涂覆层和/或阻挡层的情况下,可以分别与顶部预涂覆层或阻挡层直接接触。

[0037] 在整个本文件中,“液滴间隔”被定义为两个接连的液滴中心之间的距离。

[0038] 如本文中使用的术语“液体处理组合物”是指包含至少一种酸并且可以通过喷墨印刷施加到本发明的基材的外表面的液体形式的组合物。

[0039] 在本发明的含义中,“研磨碳酸钙”(GCC)是从天然来源如石灰石、大理石或白垩获得并且例如通过旋风分离器(cyclone)或分类器通过湿法/干法处理(例如研磨、筛分和/或分级)进行加工的碳酸钙。

[0040] 在本发明的含义中,“经改性的碳酸钙”(MCC)的特征可为具有内部结构改性或表

面反应产物的天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙(即“经表面反应的碳酸钙”)。“经表面反应的碳酸钙”是包含碳酸钙和表面上的酸的阴离子的不溶性、优选至少部分结晶的钙盐的材料。优选地,不溶性钙盐从碳酸钙的至少部分表面延伸。形成所述阴离子的所述至少部分结晶的钙盐的钙离子主要来源于起始碳酸钙材料。例如,US 2012/0031576 A1、WO 2009/074492 A1、EP 2 264 109 A1、WO 00/39222 A1或EP 2 264 108 A1中描述了MCC。

[0041] 在本发明的含义中,“沉淀碳酸钙”(PCC)是通过二氧化碳与石灰在水性、半干或潮湿环境中反应后沉淀或者通过钙与碳酸根离子源在水中沉淀而获得的合成材料。PCC可为球霏石、方解石或文石晶形。例如,EP 2 447 213 A1、EP 2 524 898 A1、EP 2 371 766 A1、EP 1 712 597 A1、EP 1 712 523 A1或WO 2013/142473 A1中描述了PCC。

[0042] 在整个本文件中,可成盐的碱金属或碱土金属化合物的“粒径”由其粒径分布来描述。值 $d_x$ 表示这样的直径:相对于该直径, $x$ 重量%的颗粒的直径小于 $d_x$ 。这意味着, $d_{20}$ 值为20重量%的所有颗粒的粒径小于该粒径,并且 $d_{75}$ 值为75重量%的所有颗粒的粒径小于该粒径。因此, $d_{50}$ 值是重量中值粒径,即,50重量%的总重量的所有颗粒来自大于该粒径的颗粒且50重量%的总重量的所有颗粒来自小于该粒径的颗粒。出于本发明的目的,除非另有说明,否则粒径被指定为重量中值粒径 $d_{50}$ 。为了确定重量中值粒径 $d_{50}$ 值,可以使用沉降图(Sedigraph)。方法和仪器是技术人员已知的并且通常用于确定填料和颜料的颗粒尺寸。使用高速搅拌器和超声波分散样品。

[0043] 在本发明的含义中,可成盐的碱金属或碱土金属化合物的“比表面积(SSA)”被定义为所述化合物的表面积除以其质量。如本文中使用的比表面积是使用BET等温线(ISO 9277:2010)通过氮气吸附测量的,并且以 $m^2/g$ 表示。

[0044] 出于本发明的目的,“流变改性剂”是改变浆料或液体涂覆组合物的流变行为以符合所使用的涂覆方法的所需规格的添加剂。

[0045] 在本发明的含义中,“可成盐的”化合物被定义为能够与酸反应形成盐的化合物。可成盐的化合物的实例是碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物、醇盐、甲基碳酸盐、碱式碳酸盐、碳酸氢盐、或碳酸盐。

[0046] 在本发明的含义中,“经表面处理的碳酸钙”是包括处理层或涂覆层(例如脂肪酸、表面活性剂、硅氧烷或聚合物的层)的研磨、沉淀或经改性的碳酸钙。

[0047] 在本文中,术语“基材”应被理解为具有适合于印刷、涂覆或涂装的表面的任何材料,例如纸、卡纸板、容器用纸板、塑料、玻璃纸、织物、木材、金属、玻璃、云母板、硝化纤维素、石头或混凝土。然而,所提及的实例不具有限制性特性。

[0048] 出于本发明的目的,层的“厚度”和“层重量”分别是指在所施加的涂覆组合物已被干燥之后层的厚度和层重量。

[0049] 出于本发明的目的,术语“粘度”或“布氏粘度(Brookfield viscosity)”是指布氏粘度。出于此目的,布氏粘度通过布氏DV-II+Pro粘度计使用布氏RV-轴组的适当的轴于 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 下以100rpm来测量,并且表示为 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。技术人员基于其技术知识将从布氏RV-轴组中选择适合于待测量的粘度范围的轴。例如,对于 $200\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至 $800\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的粘度范围,可使用3号轴;对于 $400\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至 $1600\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的粘度范围,可使用4号轴;对于 $800\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至 $3200\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的粘度范围,可使用5号轴;对于 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至 $2000000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的粘度范围,可使用6号轴;以及对于 $4000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至 $8000000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的粘度范围,可使用7号轴。

[0050] 在本发明的含义中,“悬浮液”或“浆料”包含不溶性固体和水,并且任选地还包含添加剂,并且通常包含大量固体,因此比形成它的液体更黏稠且可以具有更高的密度。

[0051] 如本文中使用的缩写“p1”是指单位“皮升(picolitre)”,缩写“f1”是指单位“飞升(femto litre)”。如技术人员已知的,1皮升等于 $10^{-12}$ 升,1飞升等于 $10^{-15}$ 升。

[0052] 当在本说明书和权利要求书中使用术语“包括/包含”时,其不排除其他要素。出于本发明的目的,术语“由...组成”被认为是术语“包括/包含...”的一个优选实施方案。如果在下文将一个组限定为包含/包括至少一定数量的实施方案,则这也应当理解为公开了优选地仅由这些实施组成的组。

[0053] 每当使用术语“包含/包括”或“具有”,这些术语意在等同于如上限定的“包含/包括”。

[0054] 除非另有明确说明,否则没有数量词修饰的名词表示一个/种或更多个/种。

[0055] 术语如“可获得的”或“可限定的”和“获得的”或“限定的”可互换使用。例如,这意指除非上下文另外明确指出,否则术语“获得的”不意味着表示例如实施方案必须通过例如术语“获得的”之后的步骤顺序获得,尽管这样的限制性理解总是作为优选实施方案包括在术语“获得的”或“限定的”中。

[0056] 根据本发明,提供了一种用于制造经喷墨印刷的基材的方法。所述方法包括以下步骤:(a)提供基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层;(b)提供包含酸的液体处理组合物;(c)提供墨;(d)通过喷墨印刷使所述液体处理组合物沉积到所述涂覆层上以形成第一图案;以及(e)通过喷墨印刷使所述墨沉积到所述涂覆层上以形成第二图案。液体处理组合物和墨同时或相继地沉积,并且第一图案和第二图案至少部分重叠。

[0057] 在下文中将更详细地陈述本发明方法的细节和优选实施方案。应当理解,这些技术细节和实施方案还适用于本发明的经喷墨印刷的基材及其用途、以及具有改善的可喷墨印刷性的基材及其用途。

[0058] 方法步骤a)

[0059] 根据本发明的方法的步骤a),提供了基材。

[0060] 基材用作涂覆层的支撑物并且可为不透明的、半透明的或透明的。

[0061] 根据一个实施方案,基材选自:纸、卡纸板、容器用纸板、塑料、非织造布、玻璃纸、织物、木材、金属、玻璃、云母板、大理石、方解石、硝化纤维素、天然石材、复合石材、砖、混凝土、及其层合物或复合材料。根据一个优选实施方案,基材选自:纸、卡纸板、容器用纸板或塑料。根据另一个实施方案,基材是纸、塑料和/或金属的层合物,其中优选地,塑料和/或金属是例如用于四角包包装(Tetra Pak)的薄箔形式。然而,还可使用具有适合于印刷、涂覆或涂装的表面的任何其他材料作为基材。

[0062] 根据本发明的一个实施方案,基材是纸、卡纸板或容器用纸板。卡纸板可包括盒用纸板(carton board)或箱纸板、瓦楞纸板(corrugated cardboard)、或非包装纸板如彩色纸板(chromoboard)、或绘画纸板。容器用纸板可包括挂面纸板(linerboard)和/或瓦楞纸芯(corrugating medium)。挂面纸板和/或瓦楞纸芯均用于生产瓦楞纸板。纸、卡纸板或容器用纸板基材的基重可以为 $10\text{g/m}^2$ 至 $1000\text{g/m}^2$ 、 $20\text{g/m}^2$ 至 $800\text{g/m}^2$ 、 $30\text{g/m}^2$ 至 $700\text{g/m}^2$ 、或 $50\text{g/m}^2$ 至 $600\text{g/m}^2$ 。根据一个实施方案,基材是优选地基重为 $10\text{g/m}^2$ 至 $400\text{g/m}^2$ 、 $20\text{g/m}^2$ 至 $300\text{g/m}^2$ 、



30g/m<sup>2</sup>至200g/m<sup>2</sup>、40g/m<sup>2</sup>至100g/m<sup>2</sup>、50g/m<sup>2</sup>至90g/m<sup>2</sup>、60g/m<sup>2</sup>至80g/m<sup>2</sup>、或约70g/m<sup>2</sup>的纸。

[0063] 根据另一个实施方案,基材是塑料基材。合适的塑料材料是例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚碳酸酯树脂、或含氟树脂,优选聚丙烯。合适的聚酯的实例是聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(萘二甲酸乙二醇酯)或聚(酯二乙酸酯)。含氟树脂的实例是聚(四氟乙烯)。塑料基材可由矿物填料、有机颜料、无机颜料、或其混合物填充。

[0064] 基材可仅由一个上述材料的层组成,或者可包括具有相同材料或不同材料的多个子层的层结构。根据一个实施方案,基材由一个层构成。根据另一个实施方案,基材由至少两个子层,优选三个、五个或七个子层构成,其中子层可以具有平的或不平的结构,例如瓦楞结构。优选地,基材的子层由纸、卡纸板、容器用纸板 and/或塑料制成。

[0065] 基材对溶剂、水、或其混合物可为可渗透的或不可渗透的。根据一个实施方案,基材对水、溶剂、或其混合物为不可渗透的。溶剂的实例是脂族醇类、具有4至14个碳原子的醚类和二醚类、二醇类、烷氧基化二醇类、二醇醚类、烷氧基化芳族醇类、芳族醇类、其混合物、或其与水的混合物。

[0066] 根据本发明,步骤a)中提供的基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层。涂覆层可以与基材的表面直接接触。在基材已经包括一个或更多个预涂覆层和/或阻挡层(其将在下文中进一步更详细地描述)的情况下,涂覆层可分别与顶部预涂覆层或阻挡层直接接触。

[0067] 根据一个实施方案,可成盐的碱金属或碱土金属化合物是碱金属或碱土金属氧化物、碱金属或碱土金属氢氧化物、碱金属或碱土金属醇盐、碱金属或碱土金属甲基碳酸盐、碱金属或碱土金属碱式碳酸盐、碱金属或碱土金属碳酸氢盐、碱金属或碱土金属碳酸盐、或其混合物。优选地,可成盐的碱金属或碱土金属化合物是碱金属或碱土金属碳酸盐。

[0068] 碱金属或碱土金属碳酸盐可选自:碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙镁、碳酸钙、或其混合物。根据一个优选实施方案,碱金属或碱土金属碳酸盐是碳酸钙,并且更优选地,碱金属或碱土金属碳酸盐是研磨碳酸钙、沉淀碳酸钙和/或经表面处理的碳酸钙。

[0069] 研磨(或天然)碳酸钙(GCC)应当理解为天然存在的碳酸钙形式,其开采自沉积岩(例如,石灰石或白垩)或变质大理石。已知碳酸钙作为三种类型的晶体多晶型物存在:方解石、文石和球霏石。方解石(最常见的晶体多晶型物)被认为是碳酸钙的最稳定的晶形。较少见的是文石,其具有离散或聚集的针状斜方晶体结构。球霏石是最罕见的碳酸钙多晶型物并且通常不稳定。天然碳酸钙几乎完全是方解石多晶型物,其被称为是三方-菱面体(trigonal-rhombohedral)并且代表最稳定的碳酸钙多晶型物。在本发明的含义中,术语碳酸钙的“来源”是指获得碳酸钙的天然存在的矿物材料。碳酸钙的来源可包含其他天然存在的组分,例如碳酸镁、硅酸铝等。

[0070] 根据本发明的一个实施方案,GCC通过干法研磨获得。根据本发明的另一个实施方案,GCC通过湿法研磨和任选的随后干燥获得。

[0071] 通常,研磨步骤可以例如在使得粉碎主要由次生体(secondary body)的冲击造成的条件下使用任何常规研磨装置进行,即,在以下一种或更多种中进行:球磨机、棒磨机、振动碾磨机、辊式破碎机、离心冲击碾磨机、垂直珠磨机、磨碎机、针磨机、锤磨机、粉磨机、粉碎机、碎料机(de-clumper)、切割机、或技术人员已知的其他这样的设备。在包含碳酸钙的矿物材料包含含有经湿法研磨的碳酸钙的矿物材料的情况下,研磨步骤可在使得发生自体

研磨的条件下和/或通过水平球磨,和/或技术人员已知的其他这样的方法进行。由此获得的湿法加工的包含研磨碳酸钙的矿物材料可通过公知方法进行洗涤和脱水,例如在干燥之前通过絮凝、离心、过滤或强制蒸发进行。干燥的后续步骤可以以单个步骤(例如喷雾干燥)或以至少两个步骤进行。还常见的是使这样的矿物材料经历选矿步骤(例如浮选、漂白或磁性分离步骤)以除去杂质。

[0072] 根据本发明的一个实施方案,研磨碳酸钙选自大理石、白垩、白云石、石灰石及其混合物。

[0073] 根据本发明的一个实施方案,碳酸钙包含一种类型的研磨碳酸钙。根据本发明的另一个实施方案,碳酸钙包含选自不同来源的两种或更多种类型的研磨碳酸钙的混合物。

[0074] 在本发明的含义中,“沉淀碳酸钙”(PCC)是合成材料,其通常通过二氧化碳与石灰在水性环境中反应后沉淀或者通过钙与碳酸根离子源在水中沉淀或者通过钙离子和碳酸根离子(例如 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )从溶液中沉淀来获得。产生PCC的另外的可能方法是石灰苏打法,或者苏尔维法(Solvay process),其中PCC是合成氨的副产物。沉淀碳酸钙以三种主要晶形存在:方解石、文石和球霏石,并且这些晶形各自具有许多不同的多晶型物(晶体习性)。方解石具有三方结构,其典型晶体习性例如偏三角面体(S-PCC)、菱面体(R-PCC)、六方棱柱形、轴面、胶状(C-PCC)、立方体和棱柱形(P-PCC)。文石为斜方结构,其典型晶体习性为双六方棱柱形晶体,以及不同类别的薄细长棱柱形、弯曲叶片状、陡锥状、凿形晶体、分枝树状及珊瑚或蠕虫样形式。球霏石属于斜方晶系。所获得的PCC浆料可以进行机械脱水和干燥。

[0075] 根据本发明的一个实施方案,碳酸钙包含一种沉淀碳酸钙。根据本发明的另一个实施方案,碳酸钙包含选自不同晶形和不同多晶型物的沉淀碳酸钙的两种或更多种沉淀碳酸钙的混合物。例如,至少一种沉淀碳酸钙可包含选自S-PCC的一种PCC和选自R-PCC的一种PCC。

[0076] 可成盐的碱金属或碱土金属化合物可为经表面处理的材料,例如,经表面处理的碳酸钙。

[0077] 经表面处理的碳酸钙的特征可为其表面上包含处理层或涂覆层的研磨碳酸钙、经改性的碳酸钙或沉淀碳酸钙。例如,碳酸钙可用疏水剂(例如,脂族羧酸、其盐或酯、或硅氧烷)进行处理或涂覆。合适的脂族酸是例如 $\text{C}_5$ 至 $\text{C}_{28}$ 脂肪酸,如硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、或其混合物。碳酸钙也可用例如聚丙烯酸酯或聚二烯丙基二甲基氯化铵(聚DADMAC)进行处理或涂覆以变为阳离子的或阴离子的。例如,EP 2 159 258 A1或WO 2005/121257 A1中描述了经表面处理的碳酸钙。

[0078] 根据一个实施方案,经表面处理的碳酸钙包括由用脂肪酸、其盐、其酯、或其组合处理,优选由用脂族 $\text{C}_5$ 至 $\text{C}_{28}$ 脂肪酸、其盐、其酯、或其组合处理,并且更优选由用硬脂酸铵、硬脂酸钙、硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、或其混合物处理获得的处理层或表面涂层。根据一个示例性实施方案,碱金属或碱土金属碳酸盐是经表面处理的碳酸钙,优选包括由用脂肪酸(优选硬脂酸)处理而获得的处理层或表面涂层的研磨碳酸钙。

[0079] 在一个实施方案中,疏水剂是碳原子总量为 $\text{C}_4$ 至 $\text{C}_{24}$ 的脂族羧酸和/或其反应产物。因此,碳酸钙颗粒的至少一部分可及表面区域被包含碳原子总量为 $\text{C}_4$ 至 $\text{C}_{24}$ 的脂族羧酸和/或其反应产物的处理层覆盖。术语材料的“可及”表面区域是指与水溶液的液相、悬浮

液、分散体或反应性分子(例如疏水剂)接触的材料表面的部分。

[0080] 在本发明的含义中,术语脂族羧酸的“反应产物”是指通过使至少一种碳酸钙与至少一种脂族羧酸接触而获得的产物。所述反应产物在至少一部分所施加的至少一种脂族羧酸与位于碳酸钙颗粒表面处的反应性分子之间形成。

[0081] 在本发明的含义中,脂族羧酸可选自一种或更多种直链的、支链的、饱和的、不饱和的和/或脂环族的羧酸。优选地,脂族羧酸是一元羧酸,即,脂族羧酸的特征在于存在单个羧基。所述羧基位于碳骨架的末端。

[0082] 在本发明的一个实施方案中,脂族羧酸选自饱和的未支化羧酸,换言之,脂族羧酸优选地选自由以下组成的羧酸组:戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸、二十一烷酸、二十二烷酸、二十三烷酸、二十四烷酸、及其混合物。

[0083] 在本发明的另一个实施方案中,脂族羧酸选自:辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸及其混合物。优选地,脂族羧酸选自:肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸及其混合物。例如,脂族羧酸是硬脂酸。

[0084] 另外地或替代地,疏水剂可为至少一种经单取代的琥珀酸酐,其由经选自以下的基团单取代的琥珀酸酐组成:取代基中碳原子总量为C2至C30的线性的、支化的、脂族的和环状的基团。因此,碳酸钙颗粒的至少一部分可及表面区域被包含至少一种经单取代的琥珀酸酐和/或其反应产物的处理层覆盖,所述经单取代的琥珀酸酐由经选自以下的基团单取代的琥珀酸酐组成:取代基中碳原子总量为C2至C30的线性的、支化的、脂族的和环状的基团。技术人员将理解,在至少一种经单取代的琥珀酸酐由经支化的和/或环状的基团单取代的琥珀酸酐组成的情况下,所述基团的取代基中的碳原子总量为C3至C30。

[0085] 在本发明的含义中,术语经单取代的琥珀酸酐的“反应产物”是指通过使碳酸钙与至少一种经单取代的琥珀酸酐接触而获得的产物。所述反应产物在至少一部分所施加的至少一种经单取代的琥珀酸酐与位于碳酸钙颗粒表面处的反应性分子之间形成。

[0086] 例如,至少一种经单取代的琥珀酸酐由经一个基团单取代的琥珀酸酐组成,所述基团为取代基中碳原子总量为C2至C30,优选C3至C20,并且最优选C4至C18的线性烷基或者取代基中碳原子总量为C3至C30,优选C3至C20,并且最优选C4至C18的支化烷基。

[0087] 例如,至少一种经单取代的琥珀酸酐由经一个基团单取代的琥珀酸酐组成,所述基团为取代基中碳原子总量为C2至C30,优选C3至C20,并且最优选C4至C18的线性烷基。另外地或替代地,至少一种经单取代的琥珀酸酐由经一个基团单取代的琥珀酸酐组成,所述基团为取代基中碳原子总量为C3至C30,优选C3至C20,并且最优选C4至C18的支化烷基。

[0088] 在本发明的含义中,术语“烷基”是指由碳和氢构成的线性或支化的饱和有机化合物。换言之,“经烷基单取代的琥珀酸酐”由包含侧链琥珀酸酐基团的线性或支化的饱和烃链构成。

[0089] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经单取代的琥珀酸酐为至少一种经线性或支化的烷基单取代的琥珀酸酐。例如,至少一种经烷基单取代的琥珀酸酐选自包括以下的组:乙基琥珀酸酐、丙基琥珀酸酐、丁基琥珀酸酐、三异丁基琥珀酸酐、戊基琥珀酸酐、己基琥珀酸酐、庚基琥珀酸酐、辛基琥珀酸酐、壬基琥珀酸酐、癸基琥珀酸酐、十二烷基琥珀酸酐、十六烷基琥珀酸酐、十八烷基琥珀酸酐、及其混合物。

[0090] 应当理解,例如术语“丁基琥珀酸酐”包括线性的和支化的丁基琥珀酸酐。线性丁基琥珀酸酐的一个具体实例为正丁基琥珀酸酐。支化的丁基琥珀酸酐的具体实例为异丁基琥珀酸酐、仲丁基琥珀酸酐和/或叔丁基琥珀酸酐。

[0091] 此外,应当理解,例如术语“十六烷基琥珀酸酐”包括线性的和支化的十六烷基琥珀酸酐。线性十六烷基琥珀酸酐的一个具体实例为正十六烷基琥珀酸酐。支化的十六烷基琥珀酸酐的具体实例为14-甲基十五烷基琥珀酸酐、13-甲基十五烷基琥珀酸酐、12-甲基十五烷基琥珀酸酐、11-甲基十五烷基琥珀酸酐、10-甲基十五烷基琥珀酸酐、9-甲基十五烷基琥珀酸酐、8-甲基十五烷基琥珀酸酐、7-甲基十五烷基琥珀酸酐、6-甲基十五烷基琥珀酸酐、5-甲基十五烷基琥珀酸酐、4-甲基十五烷基琥珀酸酐、3-甲基十五烷基琥珀酸酐、2-甲基十五烷基琥珀酸酐、1-甲基十五烷基琥珀酸酐、13-乙基十四烷基琥珀酸酐、12-乙基十四烷基琥珀酸酐、11-乙基十四烷基琥珀酸酐、10-乙基十四烷基琥珀酸酐、9-乙基十四烷基琥珀酸酐、8-乙基十四烷基琥珀酸酐、7-乙基十四烷基琥珀酸酐、6-乙基十四烷基琥珀酸酐、5-乙基十四烷基琥珀酸酐、4-乙基十四烷基琥珀酸酐、3-乙基十四烷基琥珀酸酐、2-乙基十四烷基琥珀酸酐、1-乙基十四烷基琥珀酸酐、2-丁基十二烷基琥珀酸酐、1-己基癸基琥珀酸酐、1-己基-2-癸基琥珀酸酐、2-己基癸基琥珀酸酐、6,12-二甲基十四烷基琥珀酸酐、2,2-二乙基十二烷基琥珀酸酐、4,8,12-三甲基十三烷基琥珀酸酐、2,2,4,6,8-五甲基十一烷基琥珀酸酐、2-乙基-4-甲基-2-(2-甲基戊基)-庚基琥珀酸酐和/或2-乙基-4,6-二甲基-2-丙基壬基琥珀酸酐。

[0092] 此外,应当理解,例如术语“十八烷基琥珀酸酐”包括线性的和支化的十八烷基琥珀酸酐。线性十八烷基琥珀酸酐的一个具体实例为正十八烷基琥珀酸酐。支化的十六烷基琥珀酸酐的具体实例为16-甲基十七烷基琥珀酸酐、15-甲基十七烷基琥珀酸酐、14-甲基十七烷基琥珀酸酐、13-甲基十七烷基琥珀酸酐、12-甲基十七烷基琥珀酸酐、11-甲基十七烷基琥珀酸酐、10-甲基十七烷基琥珀酸酐、9-甲基十七烷基琥珀酸酐、8-甲基十七烷基琥珀酸酐、7-甲基十七烷基琥珀酸酐、6-甲基十七烷基琥珀酸酐、5-甲基十七烷基琥珀酸酐、4-甲基十七烷基琥珀酸酐、3-甲基十七烷基琥珀酸酐、2-甲基十七烷基琥珀酸酐、1-甲基十七烷基琥珀酸酐、14-乙基十六烷基琥珀酸酐、13-乙基十六烷基琥珀酸酐、12-乙基十六烷基琥珀酸酐、11-乙基十六烷基琥珀酸酐、10-乙基十六烷基琥珀酸酐、9-乙基十六烷基琥珀酸酐、8-乙基十六烷基琥珀酸酐、7-乙基十六烷基琥珀酸酐、6-乙基十六烷基琥珀酸酐、5-乙基十六烷基琥珀酸酐、4-乙基十六烷基琥珀酸酐、3-乙基十六烷基琥珀酸酐、2-乙基十六烷基琥珀酸酐、1-乙基十六烷基琥珀酸酐、2-己基十二烷基琥珀酸酐、2-庚基十一烷基琥珀酸酐、异十八烷基琥珀酸酐和/或1-辛基-2-癸基琥珀酸酐。

[0093] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经烷基单取代的琥珀酸酐选自包括以下的组:丁基琥珀酸酐、己基琥珀酸酐、庚基琥珀酸酐、辛基琥珀酸酐、十六烷基琥珀酸酐、十八烷基琥珀酸酐、及其混合物。

[0094] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经单取代的琥珀酸酐为一种经烷基单取代的琥珀酸酐。例如,一种经烷基单取代的琥珀酸酐为丁基琥珀酸酐。或者,一种经烷基单取代的琥珀酸酐为己基琥珀酸酐。或者,一种经烷基单取代的琥珀酸酐为庚基琥珀酸酐或辛基琥珀酸酐。或者,一种经烷基单取代的琥珀酸酐为十六烷基琥珀酸酐。例如,一种经烷基单取代的琥珀酸酐为线性十六烷基琥珀酸酐(例如正十六烷基琥珀酸酐)或支化的十六烷

基琥珀酸酐(例如1-己基-2-癸基琥珀酸酐)。或者,一种经烷基单取代的琥珀酸酐为十八烷基琥珀酸酐。例如,一种经烷基单取代的琥珀酸酐为线性十八烷基琥珀酸酐(例如正十八烷基琥珀酸酐)或支化的十八烷基琥珀酸酐(例如异十八烷基琥珀酸酐或1-辛基-2-癸基琥珀酸酐)。

[0095] 在本发明的一个实施方案中,一种经烷基单取代的琥珀酸酐为丁基琥珀酸酐,例如正丁基琥珀酸酐。

[0096] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经单取代的琥珀酸酐为两种或更多种经烷基单取代的琥珀酸酐的混合物。例如,至少一种经单取代的琥珀酸酐为两种或三种经烷基单取代的琥珀酸酐的混合物。

[0097] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经单取代的琥珀酸酐由经一个基团单取代的琥珀酸酐组成,所述基团为取代基中碳原子总量为C2至C30,优选C3至C20,并且最优选C4至C18的线性烯基或者取代基中碳原子总量为C3至C30,优选C4至C20,并且最优选C4至C18的支化烯基。

[0098] 在本发明的含义中,术语“烯基”是指由碳和氢构成的线性或支化的不饱和有机化合物。所述有机化合物的取代基中还包含至少一个双键,优选一个双键。换言之,“经烯基单取代的琥珀酸酐”由包含侧链琥珀酸酐基团的线性或支化的不饱和烃链构成。应当理解,在本发明的含义中,术语“烯基”包括顺式异构体和反式异构体。

[0099] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经单取代的琥珀酸酐为至少一种经线性或支化的烯基单取代的琥珀酸酐。例如,至少一种经烯基单取代的琥珀酸酐选自包括以下的组:乙烯基琥珀酸酐、丙烯基琥珀酸酐、丁烯基琥珀酸酐、三异丁烯基琥珀酸酐、戊烯基琥珀酸酐、己烯基琥珀酸酐、庚烯基琥珀酸酐、辛烯基琥珀酸酐、壬烯基琥珀酸酐、癸烯基琥珀酸酐、十二烯基琥珀酸酐、十六烯基琥珀酸酐、十八烯基琥珀酸酐、及其混合物。

[0100] 因此,应当理解,例如术语“十六烯基琥珀酸酐”包括线性的和支化的十六烯基琥珀酸酐。线性十六烯基琥珀酸酐的一个具体实例为正十六烯基琥珀酸酐,例如14-十六烯基琥珀酸酐、13-十六烯基琥珀酸酐、12-十六烯基琥珀酸酐、11-十六烯基琥珀酸酐、10-十六烯基琥珀酸酐、9-十六烯基琥珀酸酐、8-十六烯基琥珀酸酐、7-十六烯基琥珀酸酐、6-十六烯基琥珀酸酐、5-十六烯基琥珀酸酐、4-十六烯基琥珀酸酐、3-十六烯基琥珀酸酐和/或2-十六烯基琥珀酸酐。支化的十六烯基琥珀酸酐的具体实例为14-甲基-9-十五烯基琥珀酸酐、14-甲基-2-十五烯基琥珀酸酐、1-己基-2-癸烯基琥珀酸酐和/或异十六烯基琥珀酸酐。

[0101] 此外,应当理解,例如术语“十八烯基琥珀酸酐”包括线性的和支化的十八烯基琥珀酸酐。线性十八烯基琥珀酸酐的一个具体实例为正十八烯基琥珀酸酐,例如16-十八烯基琥珀酸酐、15-十八烯基琥珀酸酐、14-十八烯基琥珀酸酐、13-十八烯基琥珀酸酐、12-十八烯基琥珀酸酐、11-十八烯基琥珀酸酐、10-十八烯基琥珀酸酐、9-十八烯基琥珀酸酐、8-十八烯基琥珀酸酐、7-十八烯基琥珀酸酐、6-十八烯基琥珀酸酐、5-十八烯基琥珀酸酐、4-十八烯基琥珀酸酐、3-十八烯基琥珀酸酐和/或2-十八烯基琥珀酸酐。支化的十八烯基琥珀酸酐的具体实例为16-甲基-9-十七烯基琥珀酸酐、16-甲基-7-十七烯基琥珀酸酐、1-辛基-2-癸烯基琥珀酸酐和/或异十八烯基琥珀酸酐。

[0102] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经烯基单取代的琥珀酸酐选自包括以下的组:己烯基琥珀酸酐、辛烯基琥珀酸酐、十六烯基琥珀酸酐、十八烯基琥珀酸酐、及其混合

物。

[0103] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经单取代的琥珀酸酐为一种经烯基单取代的琥珀酸酐。例如,一种经烯基单取代的琥珀酸酐为己烯基琥珀酸酐。或者,一种经烯基单取代的琥珀酸酐为辛烯基琥珀酸酐。或者,一种经烯基单取代的琥珀酸酐为十六烯基琥珀酸酐。例如,一种经烯基单取代的琥珀酸酐为线性十六烯基琥珀酸酐(例如正十六烯基琥珀酸酐)或支化的十六烯基琥珀酸酐(例如1-己基-2-癸烯基琥珀酸酐)。或者,一种经烯基单取代的琥珀酸酐为十八烯基琥珀酸酐。例如,一种经烷基单取代的琥珀酸酐为线性十八烯基琥珀酸酐(例如正十八烯基琥珀酸酐)或支化的十八烯基琥珀酸酐(例如异十八烯基琥珀酸酐或1-辛基-2-癸烯基琥珀酸酐)。

[0104] 在本发明的一个实施方案中,一种经烯基单取代的琥珀酸酐为线性十八烯基琥珀酸酐,例如正十八烯基琥珀酸酐。在本发明的另一个实施方案中,一种经烯基单取代的琥珀酸酐为线性辛烯基琥珀酸酐,例如正辛烯基琥珀酸酐。

[0105] 如果至少一种经单取代的琥珀酸酐为一种经烯基单取代的琥珀酸酐,则应当理解,基于至少一种经单取代的琥珀酸酐的总重量,一种经烯基单取代的琥珀酸酐以 $\geq 95$ 重量%,并且优选 $\geq 96.5$ 重量%的量存在。

[0106] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经单取代的琥珀酸酐为两种或更多种经烯基单取代的琥珀酸酐的混合物。例如,至少一种经单取代的琥珀酸酐为两种或三种经烯基单取代的琥珀酸酐的混合物。

[0107] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经单取代的琥珀酸酐为包含线性十六烯基琥珀酸酐和线性十八烯基琥珀酸酐的两种或更多种经烯基单取代的琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为包含支化的十六烯基琥珀酸酐和支化的十八烯基琥珀酸酐的两种或更多种经烯基单取代的琥珀酸酐的混合物。例如,一种或更多种十六烯基琥珀酸酐为线性十六烯基琥珀酸酐(如正十六烯基琥珀酸酐)和/或支化的十六烯基琥珀酸酐(如1-己基-2-癸烯基琥珀酸酐)。另外地或替代地,一种或更多种十八烯基琥珀酸酐为线性十八烯基琥珀酸酐(如正十八烯基琥珀酸酐)和/或支化的十八烯基琥珀酸酐(如异十八烯基琥珀酸酐和/或1-辛基-2-癸烯基琥珀酸酐)。

[0108] 还应当理解,至少一种经单取代的琥珀酸酐可为至少一种经烷基单取代的琥珀酸酐和至少一种经烯基单取代的琥珀酸酐的混合物。

[0109] 如果至少一种经单取代的琥珀酸酐为至少一种经烷基单取代的琥珀酸酐和至少一种经烯基单取代的琥珀酸酐的混合物,则应当理解,至少一种经烷基单取代的琥珀酸酐的烷基取代基与至少一种经烯基单取代的琥珀酸酐的烯基取代基优选相同。例如,至少一种经单取代的琥珀酸酐为乙基琥珀酸酐和乙烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为丙基琥珀酸酐和丙烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐可为丁基琥珀酸酐和丁烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为三异丁基琥珀酸酐和三异丁烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为戊基琥珀酸酐和戊烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为己基琥珀酸酐和己烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为庚基琥珀酸酐和庚烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为辛基琥珀酸酐和辛烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为壬基琥珀酸酐和壬

烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为癸基琥珀酸酐和癸烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为十二烷基琥珀酸酐和十二烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为十六烷基琥珀酸酐和十六烯基琥珀酸酐的混合物。例如,至少一种经单取代的琥珀酸酐为线性十六烷基琥珀酸酐和线性十六烯基琥珀酸酐的混合物或者支化的十六烷基琥珀酸酐和支化的十六烯基琥珀酸酐的混合物。或者,至少一种经单取代的琥珀酸酐为十八烷基琥珀酸酐和十八烯基琥珀酸酐的混合物。例如,至少一种经单取代的琥珀酸酐为线性十八烷基琥珀酸酐和线性十八烯基琥珀酸酐的混合物或者支化的十八烷基琥珀酸酐和支化的十八烯基琥珀酸酐的混合物。

[0110] 在本发明的一个实施方案中,至少一种经单取代的琥珀酸酐为壬基琥珀酸酐和壬烯基琥珀酸酐的混合物。

[0111] 如果至少一种经单取代的琥珀酸酐为至少一种经烷基单取代的琥珀酸酐和至少一种经烯基单取代的琥珀酸酐的混合物,则至少一种经烷基单取代的琥珀酸酐与至少一种经烯基单取代的琥珀酸酐的重量比为90:10至10:90(重量%/重量%)。例如,至少一种经烷基单取代的琥珀酸酐与至少一种经烯基单取代的琥珀酸酐的重量比为70:30至30:70(重量%/重量%)或60:40至40:60。

[0112] 另外地或替代地,疏水剂可以是磷酸酯共混物。因此,碳酸钙颗粒的至少一部分可及表面区域被包含一种或更多种磷酸单酯和/或其反应产物与一种或更多种磷酸二酯和/或其反应产物的磷酸酯共混物的处理层覆盖。

[0113] 在本发明的含义中,术语磷酸单酯和一种或更多种磷酸二酯的“反应产物”是指通过使碳酸钙与至少一种磷酸酯共混物接触而获得的产物。所述反应产物在至少一部分所施加的磷酸酯共混物与位于碳酸钙颗粒表面处的反应性分子之间形成。

[0114] 在本发明的含义中,术语“磷酸单酯”是指经选自以下的一个醇分子单酯化的正磷酸分子:醇取代基中碳原子总量为C6至C30,优选C8至C22,更优选C8至C20,并且最优选C8至C18的不饱和或饱和的支化或线性脂族醇或芳族醇。

[0115] 在本发明的含义中,术语“磷酸二酯”是指经选自以下的两个醇分子二酯化的正磷酸分子:醇取代基中碳原子总量为C6至C30,优选C8至C22,更优选C8至C20,并且最优选C8至C18的相同或不同的不饱和或饱和的支化或线性脂族醇或芳族醇。

[0116] 应当理解,表述“一种或更多种”磷酸单酯意指磷酸酯共混物中可存在一种或更多种磷酸单酯。

[0117] 因此,应当注意,一种或更多种磷酸单酯可为一种磷酸单酯。或者,一种或更多种磷酸单酯可为两种或更多种磷酸单酯的混合物。例如,一种或更多种磷酸单酯可为两种或三种磷酸单酯的混合物,如两种磷酸单酯的混合物。

[0118] 在本发明的一个实施方案中,一种或更多种磷酸单酯由经选自以下的一个醇酯化的正磷酸分子组成:醇取代基中碳原子总量为C6至C30的不饱和或饱和的支化或线性脂族醇或芳族醇。例如,一种或更多种磷酸单酯由经选自以下的一个醇酯化的正磷酸分子组成:醇取代基中碳原子总量为C8至C22,更优选C8至C20,并且最优选C8至C18的不饱和或饱和的支化或线性脂族醇或芳族醇。

[0119] 在本发明的一个实施方案中,一种或更多种磷酸单酯选自包括以下的组:己基磷酸单酯、庚基磷酸单酯、辛基磷酸单酯、2-乙基己基磷酸单酯、壬基磷酸单酯、癸基磷酸单

酯、十一烷基磷酸单酯、十二烷基磷酸单酯、十四烷基磷酸单酯、十六烷基磷酸单酯、庚基壬基磷酸单酯、十八烷基磷酸单酯、2-辛基-1-癸基磷酸单酯、2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯及其混合物。

[0120] 例如,一种或更多种磷酸单酯选自包括以下的组:2-乙基己基磷酸单酯、十六烷基磷酸单酯、庚基壬基磷酸单酯、十八烷基磷酸单酯、2-辛基-1-癸基磷酸单酯、2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯及其混合物。在本发明的一个实施方案中,一种或更多种磷酸单酯是2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯。

[0121] 应当理解,表述“一种或更多种”磷酸二酯意指在碳酸钙的涂覆层和/或磷酸酯混合物中可存在一种或更多种磷酸二酯。

[0122] 因此,应当注意,一种或更多种磷酸二酯可为一种磷酸二酯。或者,一种或更多种磷酸二酯可为两种或更多种磷酸二酯的混合物。例如,一种或更多种磷酸二酯可为两种或三种磷酸二酯的混合物,如两种磷酸二酯的混合物。

[0123] 在本发明的一个实施方案中,一种或更多种磷酸二酯由经选自以下的两个醇酯化的正磷酸分子组成:醇取代基中碳原子总量为C6至C30的不饱和或饱和的支化或线性脂族醇或芳族醇。例如,一种或更多种磷酸二酯由经选自以下的两个脂肪醇酯化的正磷酸分子组成:醇取代基中碳原子总量为C8至C22,更优选C8至C20,并且最优选C8至C18的不饱和或饱和的支化或线性脂族醇或芳族醇。

[0124] 应当理解,用于使磷酸酯化的两个醇可独立地选自醇取代基中碳原子总量为C6至C30的相同或不同的不饱和或饱和的支化或线性脂族醇或芳族醇。换言之,一种或更多种磷酸二酯可包含衍生自相同醇的两个取代基,或者磷酸二酯分子可包含衍生自不同醇的两个取代基。

[0125] 在本发明的一个实施方案中,一种或更多种磷酸二酯由经选自以下的两个醇酯化的正磷酸分子组成:醇取代基中碳原子总量为C6至C30,优选C8至C22,更优选C8至C20,并且最优选C8至C18的相同或不同的饱和线性脂族醇。或者,一种或更多种磷酸二酯由经选自以下的两个醇酯化的正磷酸分子组成:醇取代基中碳原子总量为C6至C30,优选C8至C22,更优选C8至C20,并且最优选C8至C18的相同或不同的饱和支化的脂族醇。

[0126] 在本发明的一个实施方案中,一种或更多种磷酸二酯选自包括以下的组:己基磷酸二酯、庚基磷酸二酯、辛基磷酸二酯、2-乙基己基磷酸二酯、壬基磷酸二酯、癸基磷酸二酯、十一烷基磷酸二酯、十二烷基磷酸二酯、十四烷基磷酸二酯、十六烷基磷酸二酯、庚基壬基磷酸二酯、十八烷基磷酸二酯、2-辛基-1-癸基磷酸二酯、2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯及其混合物。

[0127] 例如,一种或更多种磷酸二酯选自包括以下的组:2-乙基己基磷酸二酯、十六烷基磷酸二酯、庚基壬基磷酸二酯、十八烷基磷酸二酯、2-辛基-1-癸基磷酸二酯、2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯及其混合物。在本发明的一个实施方案中,一种或更多种磷酸二酯是2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯。

[0128] 在本发明的一个实施方案中,一种或更多种磷酸单酯选自包括以下的组:2-乙基己基磷酸单酯、十六烷基磷酸单酯、庚基壬基磷酸单酯、十八烷基磷酸单酯、2-辛基-1-癸基磷酸单酯、2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯及其混合物,一种或更多种磷酸二酯选自包括以下的组:2-乙基己基磷酸二酯、十六烷基磷酸二酯、庚基壬基磷酸二酯、十八烷基磷酸二酯、2-



辛基-1-癸基磷酸二酯、2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯及其混合物。

[0129] 例如,碳酸钙的至少一部分可及表面区域包含一种磷酸单酯和/或其反应产物与一种磷酸二酯和/或其反应产物的磷酸酯共混物。在这种情况下,一种磷酸单酯选自包括以下的组:2-乙基己基磷酸单酯、十六烷基磷酸单酯、庚基壬基磷酸单酯、十八烷基磷酸单酯、2-辛基-1-癸基磷酸单酯和2-辛基-1-十二烷基磷酸单酯,一种磷酸二酯选自包括以下的组:2-乙基己基磷酸二酯、十六烷基磷酸二酯、庚基壬基磷酸二酯、十八烷基磷酸二酯、2-辛基-1-癸基磷酸二酯和2-辛基-1-十二烷基磷酸二酯。

[0130] 磷酸酯共混物包含特定摩尔比的一种或更多种磷酸单酯和/或其反应产物与一种或更多种磷酸二酯和/或其反应产物。特别地,处理层和/或磷酸酯共混物中的一种或更多种磷酸单酯和/或其反应产物与一种或更多种磷酸二酯和/或其反应产物的摩尔比为1:1至1:100,优选1:1.1至1:60,更优选1:1.1至1:40,甚至更优选1:1.1至1:20,并且最优选1:1.1至1:10。

[0131] 在本发明的含义中,用语“一种或更多种磷酸单酯及其反应产物与一种或更多种磷酸二酯及其反应产物的摩尔比”是指磷酸单酯分子的分子量总和和/或其反应产物中磷酸单酯分子的分子量总和相对于磷酸二酯分子的分子量总和和/或其反应产物中磷酸二酯分子的分子量总和。

[0132] 在本发明的一个实施方案中,涂覆在碳酸钙的至少一部分表面上的磷酸酯共混物还可包含一种或更多种磷酸三酯和/或磷酸和/或其反应产物。

[0133] 在本发明的含义中,术语“磷酸三酯”是指经选自以下的三个醇分子三酯化的正磷酸分子:醇取代基中碳原子总量为C6至C30,优选C8至C22,更优选C8至C20,并且最优选C8至C18的相同或不同的不饱和或饱和的支化或线性脂族醇或芳族醇。

[0134] 应当理解,表述“一种或更多种”磷酸三酯意指碳酸钙的至少一部分可及表面区域上可存在一种或更多种磷酸三酯。

[0135] 因此,应当注意,一种或更多种磷酸三酯可为一种磷酸三酯。或者,一种或更多种磷酸三酯可为两种或更多种磷酸三酯的混合物。例如,一种或更多种磷酸三酯可为两种或三种磷酸三酯的混合物,如两种磷酸三酯的混合物。

[0136] 根据本发明的一个优选的实施方案,在方法步骤a)中,提供了基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含碳酸钙,优选研磨碳酸钙、沉淀碳酸钙和/或经表面处理的碳酸钙的涂覆层。

[0137] 根据一个实施方案,可成盐的碱金属或碱土金属化合物是重量中值粒径 $d_{50}$ 为15nm至200 $\mu\text{m}$ ,优选20nm至100 $\mu\text{m}$ ,更优选50nm至50 $\mu\text{m}$ ,并且最优选100nm至2 $\mu\text{m}$ 的颗粒的形式。

[0138] 根据一个实施方案,如使用氮和根据ISO 9277的BET法测量,可成盐的碱金属或碱土金属化合物的比表面积(BET)为 $4\text{m}^2/\text{g}$ 至 $120\text{m}^2/\text{g}$ ,优选 $8\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0139] 基于涂覆层的总重量,涂覆层中的可成盐的碱金属或碱土金属化合物的量可以为40重量%至99重量%,优选45重量%至98重量%,并且更优选60重量%至97重量%。

[0140] 根据一个实施方案,基于可成盐的碱金属或碱土金属化合物的总重量,涂覆层还包含优选1重量%至50重量%,优选3重量%至30重量%,并且更优选5重量%至15重量%的量的粘合剂。

[0141] 在本发明的液体涂覆组合物中可使用任何合适的聚合物粘合剂。例如,聚合物粘

合剂可以是亲水性聚合物,例如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、明胶、纤维素醚、聚噁唑啉、聚乙烯基乙酰胺、部分水解的聚乙酸乙烯酯/乙醇、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚环氧烷、磺化或磷酸化的聚酯和聚苯乙烯、酪蛋白、玉米醇溶蛋白、白蛋白、甲壳质、壳聚糖、葡聚糖、果胶、胶原衍生物、火棉胶(collodion)、琼脂、竹芋、瓜尔胶、角叉菜胶、淀粉、黄耆胶、黄原胶、或鼠李糖胶(rhamsan)、及其混合物。也可以使用其他粘合剂如疏水性材料,例如聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚氨酯胶乳、聚酯胶乳、聚(丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸2-乙基己酯)、丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙酯的共聚物、乙酸乙烯酯和丙烯酸正丁酯的共聚物等、及其混合物。合适的粘合剂的另外的实例是丙烯酸和/或甲基丙烯酸、衣康酸和酸酯(例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)、苯乙烯、未经取代或经取代的氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丁二烯、丙烯酰胺和丙烯腈的均聚物或共聚物;有机硅树脂;水可稀释的醇酸树脂;丙烯酸类/醇酸树脂组合;天然油如亚麻籽油;及其混合物。

[0142] 根据一个实施方案,粘合剂选自:淀粉、聚乙烯醇、苯乙烯-丁二烯胶乳、苯乙烯-丙烯酸酯、聚乙酸乙烯酯胶乳、聚烯烃、乙烯丙烯酸酯、微纤微化纤维素、微晶纤维素、纳米纤维素、纤维素、羧甲基纤维素、生物基胶乳(bio-based latex)、或其混合物。

[0143] 根据另一个实施方案,涂覆层不包含粘合剂。

[0144] 可存在于涂覆层中的其他任选的添加剂是例如分散剂、研磨助剂、表面活性剂、流变改性剂、润滑剂、消泡剂、光学增白剂、染料、防腐剂、或pH控制剂。根据一个实施方案,涂覆层还包含流变改性剂。优选地,基于填料的总重量,流变改性剂以小于1重量%的量存在。

[0145] 根据一个示例性实施方案,可成盐的碱金属或碱土金属化合物用分散剂进行分散。基于可成盐的碱金属或碱土金属化合物的总重量,分散剂可以以0.01重量%至10重量%、0.05重量%至8重量%、0.5重量%至5重量%、0.8重量%至3重量%、或1.0重量%至1.5重量%的量使用。在一个优选实施方案中,基于可成盐的碱金属或碱土金属化合物的总重量,可成盐的碱金属或碱土金属化合物用0.05重量%至5重量%的量,并且优选0.5重量%至5重量%的量的分散剂进行分散。合适的分散剂优选地选自包括以下的组:基于例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸或衣康酸和丙烯酰胺或其混合物的多羧酸盐的均聚物或共聚物。丙烯酸的均聚物或共聚物是特别优选的。这样的产物的分子量 $M_w$ 优选为2000g/mol至15000g/mol,其中3000g/mol至7000g/mol的分子量 $M_w$ 是特别优选的。这样的产物的分子量 $M_w$ 还优选为2000g/mol至150000g/mol,并且15000g/mol至50000g/mol的 $M_w$ 是特别优选的,例如,35000g/mol至45000g/mol。根据一个示例性实施方案,分散剂是聚丙烯酸酯。

[0146] 涂覆层还可包含活性剂(例如,生物活性分子)作为添加剂,例如,酶、对pH或温度变化敏感的色度指示剂、或荧光材料。

[0147] 根据一个实施方案,涂覆层的涂覆重量为0.5g/m<sup>2</sup>至100g/m<sup>2</sup>,优选1g/m<sup>2</sup>至75g/m<sup>2</sup>,更优选2g/m<sup>2</sup>至50g/m<sup>2</sup>,并且最优选4g/m<sup>2</sup>至25g/m<sup>2</sup>。

[0148] 涂覆层的厚度可为至少1μm,例如,至少5μm、10μm、15μm或20μm。优选地,涂覆层的厚度为1μm至150μm。

[0149] 根据一个实施方案,基材包括第一侧和反面侧,并且基材在第一侧和反面侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层。根据一个优选实施方案,基材包括第一侧和反面侧,并且基材在第一侧和反面侧上包括包含碱金属或碱土金属碳酸盐,优选碳酸钙的涂覆层。

[0150] 根据一个实施方案,涂覆层与基材的表面直接接触。

[0151] 根据另一个实施方案,基材包括在基材与包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层之间的一种或更多种额外的预涂覆层。这样的额外的预涂覆层可包含高岭土、二氧化硅、滑石、塑料、沉淀碳酸钙、经改性的碳酸钙、研磨碳酸钙、或其混合物。在这种情况下,涂覆层可与预涂覆层直接接触,或者如果存在多于一个预涂覆层,则涂覆层可与顶部预涂覆层直接接触。

[0152] 根据本发明的另一个实施方案,基材包括在基材与包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层之间的一个或更多个阻挡层。在这种情况下,涂覆层可与阻挡层直接接触,或者如果存在多于一个阻挡层,则涂覆层可与顶部阻挡层直接接触。阻挡层可包含聚合物,例如,聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、明胶、纤维素醚、聚吡啶、聚乙烯基乙酰胺、部分水解的聚乙酸乙烯酯/乙醇、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚环氧烷、磺化或磷酸化的聚酯和聚苯乙烯、酪蛋白、玉米醇溶蛋白、白蛋白、甲壳质、壳聚糖、葡聚糖、果胶、胶原衍生物、火棉胶、琼脂、竹芋、瓜尔胶、角叉菜胶、淀粉、黄蓍胶、黄原胶、鼠李糖胶、聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚氨酯胶乳、聚酯胶乳、聚(丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸2-乙基己酯)、丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙酯的共聚物、乙酸乙烯酯和丙烯酸正丁酯的共聚物等、及其混合物。合适的阻挡层的另外的实例是丙烯酸和/或甲基丙烯酸、衣康酸和酸酯(例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)、苯乙烯、未经取代或经取代的氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丁二烯、丙烯酰胺和丙烯腈的均聚物或共聚物;有机硅树脂;水可稀释的醇酸树脂;丙烯酸类/醇酸树脂组合;天然油如亚麻籽油;及其混合物。根据一个实施方案,阻挡层包含胶乳、聚烯烃、聚乙烯醇、高岭土、滑石、用于产生弯曲结构(堆叠结构)的云母、及其混合物。

[0153] 根据本发明的又一个实施方案,基材包括在基材与包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层之间的一个或更多个预涂覆层和阻挡层。在这种情况下,涂覆层可分别与顶部预涂覆层或阻挡层直接接触。

[0154] 根据本发明的一个实施方案,步骤a)的基材通过以下步骤制备:

[0155] i) 提供基材,

[0156] ii) 将包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆组合物施加至所述基材的至少一侧上以形成涂覆层,以及

[0157] iii) 任选地,干燥所述涂覆层。

[0158] 涂覆组合物可为液体或干燥形式。根据一个实施方案,涂覆组合物是干燥的涂覆组合物。根据另一个实施方案,涂覆组合物是液体涂覆组合物。在这种情况下,可干燥涂覆层。

[0159] 根据本发明的一个实施方案,涂覆组合物是水性组合物,即,包含水作为唯一溶剂的组合物。根据另一个实施方案,涂覆组合物是非水性组合物。合适的溶剂是技术人员已知的并且是例如脂族醇类、具有4至14个碳原子的醚类和二醚类、二醇类、烷氧基化二醇类、二醇醚类、烷氧基化芳族醇类、芳族醇类、其混合物、或其与水的混合物。

[0160] 根据本发明的一个实施方案,基于组合物的总重量,涂覆组合物的固体含量为5重量%至75重量%,优选20重量%至67重量%,更优选30重量%至65重量%,并且最优选50重量%至62重量%。根据一个优选实施方案,基于组合物的总重量,涂覆组合物是固体含量为5重量%至75重量%,优选20重量%至67重量%,更优选30重量%至65重量%,并且最优选

50重量%至62重量%的水性组合物。

[0161] 根据本发明的一个实施方案,涂覆组合物在20℃下的布氏粘度为10mPa·s至4000mPa·s,优选在20℃下100mPa·s至3500mPa·s,更优选在20℃下200mPa·s至3000mPa·s,并且最优选在20℃下250mPa·s至2000mPa·s。

[0162] 根据一个实施方案,方法步骤ii)和iii)也在基材的反面侧上进行,以制造第一侧和反面侧被涂覆的基材。这些步骤可对各侧单独地进行,或者可在第一侧和反面侧上同时进行。

[0163] 根据本发明的一个实施方案,方法步骤ii)和iii)使用不同或相同的涂覆组合物进行两次或更多次。

[0164] 根据本发明的一个实施方案,在方法步骤ii)之前将一种或更多种额外的涂覆组合物施加至基材的至少一侧上。额外的涂覆组合物可为预涂覆组合物和/或阻挡层组合物。

[0165] 可通过本领域常用的常规涂覆方法将涂覆组合物施加到基材上。合适的涂覆方法是例如气刀涂覆、静电涂覆、计量施胶压榨(metering size press)、膜涂、喷涂、绕线棒涂、狭缝涂覆、滑动漏斗涂覆、凹版印刷、幕涂、高速涂覆等。这些方法中的一些允许同时涂覆两个或更多个层,这从制造经济学角度来看是优选的。然而,也可使用适合于在基材上形成涂覆层的任何其他涂覆方法。根据一个示例性实施方案,涂覆组合物通过高速涂覆、计量施胶压榨、幕涂、喷涂、柔性版印刷和凹版印刷、或刮刀涂覆,优选幕涂施加。

[0166] 根据步骤iii),干燥在基材上形成的涂覆层。干燥可以通过本领域已知的任何方法进行,并且技术人员将根据其工艺设备调整干燥条件,例如温度。例如,可以通过红外干燥和/或对流干燥干燥涂覆层。干燥步骤可在室温(即在20℃±2℃的温度下)或其他温度下进行。根据一个实施方案,方法步骤iii)在25℃至150℃,优选50℃至140℃,并且更优选75℃至130℃的基材表面温度下进行。任选地,可以以相同方式干燥所施加的预涂覆层和/或阻挡层。

[0167] 在涂覆之后,可使经涂覆的基材经受压延或超压延以提高表面平滑度。例如,压延可使用例如具有2至12个夹(nip)的压延机在20℃至200℃,优选60℃至100℃的温度下进行。所述夹可以为硬的或软的,例如,硬夹可以由陶瓷材料制成。根据一个示例性实施方案,以300kN/m对经涂覆的基材进行压延以获得有光泽的涂层。根据另一个示例性实施方案,以120kN/m对经涂覆的基材进行压延以获得无光泽的涂层。

[0168] 方法步骤b)和c)

[0169] 根据本发明的方法的步骤b),提供了包含酸的液体处理组合物。

[0170] 液体处理组合物可包含在其与可成盐的碱金属或碱土金属化合物反应时形成CO<sub>2</sub>的任何无机酸或有机酸。根据一个实施方案,酸是有机酸,优选一元羧酸、二羧酸或三羧酸。

[0171] 根据一个实施方案,酸是在20℃下pK<sub>a</sub>为0或更小的强酸。根据另一个实施方案,酸是在20℃下pK<sub>a</sub>值为0至2.5的中强酸。如果在20℃下pK<sub>a</sub>为0或更小,则酸优选地选自硫酸、盐酸、或其混合物。如果在20℃下pK<sub>a</sub>为0至2.5,则酸优选地选自H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、草酸、或其混合物。然而,还可使用pK<sub>a</sub>大于2.5的酸,例如,辛二酸、琥珀酸、乙酸、柠檬酸、甲酸、氨基磺酸、酒石酸、苯甲酸、或植酸。

[0172] 根据本发明的一个实施方案,酸选自:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、柠檬酸、草酸、乙酸、甲酸、氨基磺酸、酒石酸、植酸、硼酸、琥珀酸、辛二酸、苯甲酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、

癸二酸、异柠檬酸、乌头酸、丙烷-1,2,3-三羧酸、均苯三酸、乙醇酸、乳酸、扁桃酸、酸性有机硫化物、酸性有机磷化合物、及其混合物。根据一个优选实施方案,酸选自:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、硼酸、辛二酸、琥珀酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物,更优选地,酸选自:硫酸、磷酸、硼酸、辛二酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物,并且最优选地,酸是磷酸和/或硫酸。

[0173] 酸性有机硫化物可选自磺酸,例如全氟磺酸(Nafion)、对甲苯磺酸、甲磺酸、硫代羧酸、亚磺酸和/或次磺酸。酸性有机磷化合物的实例是氨基甲基膦酸、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(HEDP)、氨基三(亚甲基膦酸)(ATMP)、乙二胺四(亚甲基膦酸)(EDTMP)、四亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)(TDTMP)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)(HDTMP)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)、膦酰基丁烷-三羧酸(PBTC)、N-(膦酰基甲基)亚氨基二乙酸(PMIDA)、2-羧基乙基膦酸(CEPA)、2-羟基膦酰基羧酸(HPAA)、氨基-三-(亚甲基-膦酸)(AMP)、或二(2-乙基己基)磷酸。

[0174] 酸可仅由一种类型的酸组成。或者,酸可以由两种或更多种类型的酸组成。

[0175] 酸可以以浓缩形式或稀释形式施加。根据本发明的一个实施方案,液体处理组合物包含酸和水。根据本发明的另一个实施方案,液体处理组合物包含酸和溶剂。根据本发明的另一个实施方案,液体处理组合物包含酸、水和溶剂。合适的溶剂是本领域已知的并且是例如脂族醇类、具有4至14个碳原子的醚类和二醚类、二醇类、烷氧基化二醇类、二醇醚类、烷氧基化芳族醇类、芳族醇类、其混合物、或其与水的混合物。根据一个示例性实施方案,液体涂覆组合物优选以1:1:1的重量比包含磷酸、水和乙醇。

[0176] 根据一个优选实施方案,基于液体处理组合物的总重量,液体处理组合物包含41重量%磷酸、23重量%乙醇和36重量%水。

[0177] 根据一个实施方案,基于液体处理组合物的总重量,液体处理组合物包含0.1重量%至100重量%的量,优选1重量%至80重量%的量,更优选2重量%至50重量%的量,并且最优选5重量%至30重量%的量的酸。

[0178] 根据本发明的方法的步骤c),提供了墨。

[0179] 墨可以是适用于喷墨印刷的任何墨,例如,墨是包含溶剂或载体液体、染料或颜料、润湿剂、有机溶剂、清洁剂、增稠剂、防腐剂等的液体组合物。溶剂或载体液体可以仅为水,或者可以是与其他水混溶性溶剂如多羟基醇混合的水。也可以使用基于油作为载体的喷墨用墨。也可以使用荧光或磷光墨或吸收紫外光或近红外光的墨。

[0180] 根据一个实施方案,墨包含天然颜料、合成颜料、天然有机染料、水溶性合成染料、蜡染料、溶剂可溶性染料、醇溶性染料、或其混合物。

[0181] 根据一个实施方案,基于墨的总重量,墨包含0.001重量%至15重量%,优选0.01重量%至10重量%,并且最优选0.1重量%至8重量%的量的至少一种染料和/或至少一种颜料。

[0182] 步骤b)的液体处理组合物和步骤c)的墨可以单独或组合提供。

[0183] 根据本发明的一个实施方案,步骤b)的液体处理组合物和步骤c)的墨单独提供。根据本发明的另一个实施方案,步骤b)的液体处理组合物和步骤c)的墨以喷墨制剂的形式一起提供。

[0184] 根据本发明的另一个方面,提供了用于本发明的喷墨印刷方法的喷墨制剂,其中

所述喷墨制剂包含酸和墨。此外,喷墨制剂可包含添加剂,例如润湿剂、有机溶剂、清洁剂、分散剂、增稠剂、防腐剂等。

[0185] 根据一个实施方案,喷墨制剂包含酸和天然颜料、合成颜料、天然有机染料、水溶性合成染料、蜡染料、溶剂可溶性染料、醇溶性染料、或其混合物。根据另一个实施方案,喷墨制剂包含酸和天然颜料、合成颜料、天然有机染料、水溶性合成染料、蜡染料、溶剂可溶性染料、醇溶性染料、或其混合物,所述酸选自:盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、硼酸、辛二酸、琥珀酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物,优选磷酸。

[0186] 根据一个实施方案,喷墨制剂包含基于喷墨制剂总重量的0.1重量%至100重量%的量,优选1重量%至80重量%的量,更优选2重量%至50重量%的量,并且最优选5重量%至30重量%的量的酸,以及基于喷墨制剂总重量的0.001重量%至15重量%,优选0.01重量%至10重量%,并且最优选0.1重量%至8重量%的量的墨。

[0187] 方法步骤d)和e)

[0188] 根据本发明的方法的步骤d),通过喷墨印刷使液体处理组合物沉积到涂覆层上以形成第一图案,以及根据本发明的方法的步骤e),通过喷墨印刷使墨沉积到涂覆层上以形成第二图案。本发明方法要求液体处理组合物和墨同时或相继地沉积,并且第一图案和第二图案至少部分重叠。

[0189] 可以通过本领域已知的任何合适的喷墨印刷技术使液体处理组合物和墨沉积到涂覆层上。根据一个实施方案,液体处理组合物和墨通过连续喷墨印刷、间歇喷墨印刷和/或按需滴落(drop-on-demand)的喷墨印刷沉积。

[0190] 使液体处理组合物和/或墨沉积到涂覆层上可以在基材表面温度(其处于室温,即在 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的温度下)或升高的温度(例如,在约 $60^{\circ}\text{C}$ 下)下进行。在升高的温度下进行方法步骤d)和/或方法步骤e)可增强液体处理组合物和/或墨的干燥,因此可减少生产时间。根据一个实施方案,方法步骤d)和/或方法步骤e)在大于 $5^{\circ}\text{C}$ ,优选大于 $10^{\circ}\text{C}$ ,更优选大于 $15^{\circ}\text{C}$ ,并且最优选大于 $20^{\circ}\text{C}$ 的基材表面温度下进行。根据一个实施方案,方法步骤d)和/或方法步骤e)在 $5^{\circ}\text{C}$ 至 $120^{\circ}\text{C}$ ,更优选 $10^{\circ}\text{C}$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ ,更优选 $15^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ ,并且最优选 $20^{\circ}\text{C}$ 至 $60^{\circ}\text{C}$ 的基材表面温度下进行。

[0191] 根据一个实施方案,方法步骤d)和方法步骤e)包括将来自至少一个墨储存器的液体处理组合物和墨通过印刷头沉积到涂覆层上。优选地,墨储存器和/或印刷头的温度大于 $5^{\circ}\text{C}$ ,优选 $10^{\circ}\text{C}$ 至 $100^{\circ}\text{C}$ ,更优选 $15^{\circ}\text{C}$ 至 $80^{\circ}\text{C}$ ,并且最优选 $20^{\circ}\text{C}$ 至 $60^{\circ}\text{C}$ 。

[0192] 根据本发明的一个实施方案,使液体处理组合物和墨相继沉积到涂覆层上。因此,液体处理组合物和墨被单独提供。可以以至少一个步骤使液体处理组合物和/或墨相继沉积到涂覆层上。根据一个实施方案,以一个步骤沉积液体处理组合物和/或墨。根据另一个实施方案,以两个或更多个步骤沉积液体处理组合物和/或墨。

[0193] 根据本发明的另一个实施方案,使液体处理组合物和墨同时沉积到涂覆层上。因此,液体处理组合物和墨以喷墨制剂的形式一起提供。可以以至少一个步骤将喷墨制剂沉积到涂覆层上。根据一个实施方案,以一个步骤沉积喷墨制剂。根据另一个实施方案,以两个或更多个步骤沉积喷墨制剂。

[0194] 根据一个实施方案,液体处理组合物和/或墨或喷墨制剂以体积小于或等于1000p1的液滴的形式沉积。根据一个实施方案,液滴的体积为500p1至1f1,优选100p1至

10f1,更优选50p1至100f1,并且最优选10p1至1p1。根据另一个实施方案,液滴的体积小于1000p1,优选小于600p1,更优选小于200p1,甚至更优选小于80p1,并且最优选小于20p1。根据又一个实施方案,液滴的体积小于1p1,优选小于500f1,更优选小于200f1,甚至更优选小于80f1,并且最优选小于20f1。

[0195] 在使液体处理组合物和墨相继沉积到涂覆层上的情况下,液体处理组合物和墨的液滴体积可以相同或可以不同。根据一个实施方案,液体处理组合物和墨以液滴的形式相继沉积,其中液体处理组合物和墨的液滴具有不同的体积。根据另一个实施方案,液体处理组合物和墨以液滴的形式相继沉积,其中液体处理组合物和墨的液滴具有相同的体积。

[0196] 根据一个实施方案,液体处理组合物和/或墨或喷墨制剂以小于或等于1000 $\mu$ m的液滴间隔沉积。根据一个实施方案,液滴间隔为10nm至500 $\mu$ m,优选100nm至300 $\mu$ m,更优选1 $\mu$ m至200 $\mu$ m,并且最优选5 $\mu$ m至100 $\mu$ m。根据另一个实施方案,液滴间隔小于800 $\mu$ m,更优选小于600 $\mu$ m,甚至更优选小于400 $\mu$ m,并且最优选小于80 $\mu$ m。根据又一个实施方案,液滴间隔小于500nm,更优选小于300nm,甚至更优选小于200nm,并且最优选小于80nm。液滴间隔还可以为0,这意味着液滴完全重叠。

[0197] 在使液体处理组合物和墨相继沉积到涂覆层上的情况下,液体处理组合物和墨的液滴间隔可以相同或可以不同。根据一个实施方案,液体处理组合物和墨以液滴的形式相继沉积,其中液体处理组合物和墨的液滴间隔不同。根据另一个实施方案,液体处理组合物和墨以液滴的形式相继沉积,其中液体处理组合物和墨的液滴间隔相同。

[0198] 技术人员将理解,通过控制液滴体积,可以控制液滴直径,从而控制用液体处理组合物和/或墨或喷墨制剂处理的区域的直径。两个接连的液滴之间的距离由液滴间隔确定。因此,通过改变液滴体积和液滴间隔,可以调整第一图案和第二图案的分辨率。

[0199] 根据一个实施方案,第一图案和/或第二图案以如下分辨率形成:在x和y方向上至少150dpi,优选在x和y方向上至少300dpi,更优选在x和y方向上至少600dpi,甚至更优选至少1200dpi,并且最优选在x和y方向上至少2400dpi或者在x和y方向上至少4800dpi。

[0200] 在使液体处理组合物和墨相继沉积到涂覆层上的情况下,第一图案和第二图案的分辨率可以相同或可以不同。根据一个实施方案,第一图案的分辨率与第二图案的分辨率不同。根据另一个实施方案,第一图案的分辨率与第二图案的分辨率相同。

[0201] 本发明的方法要求第一图案和第二图案至少部分重叠。根据一个优选实施方案,第二图案完全位于第一图案内。

[0202] 根据本发明的一个实施方案,第一图案和第二图案重叠至少50%,优选至少75%,更优选至少90%,甚至更优选至少95%,并且最优选至少99%。在液体处理组合物和墨相继沉积的情况下,第一图案和第二图案的形状可不同。例如,第一图案可以是诸如方形或矩形的填满区域,第二图案可以是二维条形码或文本。根据另一个示例性实施方案,第一图案具有与第二图案相同的形状,但是尺寸过大以允许在第二图案的喷墨印刷期间可能出现的一些偏差。

[0203] 在液体处理组合物和墨以喷墨制剂的形式一起沉积的情况下,第一图案和第二图案将相同,因此它们100%重叠。

[0204] 根据本发明的一个实施方案,用于制造经喷墨印刷的基材的方法包括以下步骤:

[0205] a) 提供基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化

合物的涂覆层，

[0206] b) 提供包含酸的液体处理组合物，

[0207] c) 提供墨，

[0208] d) 通过喷墨印刷使所述液体处理组合物沉积到涂覆层上以形成第一图案，以及

[0209] e) 通过喷墨印刷使所述墨沉积到涂覆层上以形成第二图案，

[0210] 其中所述液体处理组合物和所述墨相继地沉积，并且所述第一图案和所述第二图案至少部分重叠，并且优选地，所述第二图案完全位于所述第一图案内。

[0211] 根据本发明的另一个实施方案，用于制造经喷墨印刷的基材的方法包括以下步骤：

[0212] a) 提供基材，其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层，

[0213] b) 提供包括墨和包含酸的液体处理组合物的喷墨制剂，以及

[0214] c) 通过喷墨印刷使所述喷墨制剂沉积到涂覆层上以形成图案。

[0215] 根据一个实施方案，用于制造经喷墨印刷的基材的方法包括以下步骤：

[0216] a) 提供基材，其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层，所述可成盐的碱金属或碱土金属化合物选自：碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙、及其混合物，优选碳酸钙，

[0217] b) 提供包含酸的液体处理组合物，所述酸选自：盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、硼酸、辛二酸、琥珀酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物，

[0218] c) 提供墨，

[0219] d) 通过喷墨印刷使所述液体处理组合物沉积到涂覆层上以形成第一图案，以及

[0220] e) 通过喷墨印刷使所述墨沉积到涂覆层上以形成第二图案，

[0221] 其中所述液体处理组合物和所述墨同时或相继地沉积，所述第一图案和所述第二图案至少部分重叠，并且所述第二图案完全位于所述第一图案内。

[0222] 根据本发明的方法，第一图案和/或第二图案是一维条形码、二维条形码、三维条形码、安全标记、数字、字母、字母数字符号、标识、图像、形状或设计。第一图案和/或第二图案的分辨率可大于150dpi，优选大于300dpi，更优选大于600dpi，甚至更优选大于1200dpi，并且最优选大于2400dpi或大于4800dpi。

[0223] 不受任何理论的束缚，认为，通过将液体处理组合物施加到涂覆层上，涂覆层的可成盐的碱金属或碱土金属化合物与处理组合物中包含的至少一种酸反应。因此，可成盐的碱金属或碱土金属化合物至少部分地转化为酸盐，其与原始材料相比可具有不同的性质。在可成盐的碱金属或碱土金属化合物是碱金属或碱土金属碳酸盐的情况下，例如，将通过酸处理使所述化合物转化成非碳酸碱金属或碱土金属盐。

[0224] 本发明人出人意料地发现，通过将包含酸的液体处理组合物单独地或以喷墨制剂的形式沉积到涂覆层上，可以形成图案，这可允许更好地局部吸收喷墨墨。这可导致更清晰的图像并且可减少墨干燥时间，这可提供在不太适合于喷墨印刷的基材，例如用于胶版印刷或柔性版印刷的基材上产生高分辨率图案的可能性。

[0225] 此外，本发明的方法的优点在于，其可以仅通过增加另外的喷墨印刷头或包含液体处理组合物的盒或者通过用本发明的喷墨制剂代替常规墨用常规喷墨打印机进行。因



此,本发明的方法可以在现有的印刷设施中实施并且不需要对这样的印刷生产线进行成本密集且耗时的改进。此外,由于墨干燥时间减少,本发明的方法可降低能量成本并且允许更快的印刷速度。

[0226] 通过使液体处理组合物沉积到涂覆层上,可以将可成盐的碱金属或碱土金属化合物转化成水不溶性盐或水溶性盐。

[0227] 根据一个实施方案,第一图案包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的酸盐。根据另一个实施方案,第一图案包含非碳酸碱金属或碱土金属盐,优选不溶性非碳酸碱金属或碱土金属盐。根据一个优选实施方案,第一图案包含非碳酸钙盐,优选不溶性非碳酸钙盐。在本发明的含义中,“水不溶性”材料被定义为这样的材料:其在与去离子水混合并在20℃下在具有0.2μm孔径的过滤器上过滤以回收液体滤液时,在于95℃至100℃下蒸发100g所述液体滤液之后提供小于或等于0.1g的回收固体材料。“水溶性”材料被定义为在于95℃至100℃下蒸发100g所述液体滤液之后导致回收大于0.1g的回收固体材料的材料。

[0228] 根据一个实施方案,第一图案与涂覆层的剩余未经处理的区域相比具有增加的亲水性,和/或与涂覆层的剩余未经处理的区域相比具有增加的孔隙率,和/或与涂覆层的剩余未经处理的区域相比具有增加的比表面积,和/或与涂覆层的剩余未经处理的区域相比具有增加的粗糙度,和/或与涂覆层的剩余未经处理的区域相比具有减小的光泽度。

[0229] 例如,可以通过在各个区域上施加一滴水并测量固体表面与水滴的边缘表面之间的接触角 $\theta$ 来量化第一图案和涂覆层的剩余未经处理的区域的亲水性或疏水性。当 $\theta < 90^\circ$ 时,固体表面为亲水性的并且水被认为润湿表面,其中在 $\theta = 1$ 的情况下,水完全润湿表面。当 $\theta > 90^\circ$ 时,固体表面为疏水性的,并且除非施加外力,否则不发生润湿。

[0230] 根据本发明的一个实施方案,第一图案的接触角为 $0^\circ$ 至 $110^\circ$ ,优选 $5^\circ$ 至 $90^\circ$ ,并且更优选 $10^\circ$ 至 $80^\circ$ 。

#### [0231] 额外的方法步骤

[0232] 根据本发明的一个实施方案,所述方法还包括在第一图案和第二图案上施加保护层(步骤f)。

[0233] 保护层可以由适用于保护底层图案免受不希望的环境影响或机械磨损的任何材料制成。合适的材料的实例是树脂、清漆、硅、聚合物、金属箔、或基于纤维素的材料。

[0234] 可通过本领域已知的且适用于保护层的材料的任何方法将保护层施加到第一图案和第二图案上。合适的方法是例如气刀涂覆、静电涂覆、计量施胶压榨、膜涂、喷涂、挤出涂覆、绕线棒涂、狭缝涂覆、滑动漏斗涂覆、凹版印刷、幕涂、高速涂覆、层合、印刷、粘合剂粘合等。

[0235] 根据本发明的一个实施方案,将保护层施加到第一图案、第二图案和剩余涂覆层上。

[0236] 根据一个实施方案,保护层是可去除的保护层。根据本发明的另一个实施方案,步骤a)中提供的基材在第一侧和反面侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层,以及在步骤d)中,使包含酸的液体处理组合物沉积到第一侧和反面侧上的涂覆层上,以在第一侧和反面侧的涂覆层上形成第一图案。步骤d)可对各侧单独地进行,或者可在第一侧和反面侧上同时进行。此外,在步骤e)中,可使墨沉积到第一侧和反面侧上的涂覆层上,以在第一侧和反面侧的涂覆层上形成第二图案。步骤e)可对各侧单独地进行,或者可在

第一侧和反面侧上同时进行。

[0237] 根据本发明的一个实施方案,方法步骤d)使用不同或相同的液体处理组合物进行两次或更多次。根据本发明的另一个实施方案,方法步骤e)使用不同或相同的墨进行两次或更多次。

[0238] 根据一个实施方案,用于制造经喷墨印刷的基材的方法包括以下步骤:

[0239] a) 提供基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层,

[0240] b) 提供包含酸的液体处理组合物,

[0241] c) 提供至少一种墨,

[0242] d) 通过喷墨印刷使所述液体处理组合物沉积到涂覆层上以形成第一图案,以及

[0243] e) 通过喷墨印刷使所述至少一种墨沉积到涂覆层上以形成至少一种另外的图案,

[0244] 其中所述液体处理组合物和所述墨同时或相继地沉积,并且所述第一图案和所述至少一种另外的图案至少部分重叠。

[0245] 根据一个实施方案,方法步骤c)包括提供两种墨,方法步骤e)包括通过喷墨印刷使所述两种墨沉积到涂覆层上以形成第二图案和第三图案。根据另一个实施方案,方法步骤c)包括提供三种墨,方法步骤e)包括通过喷墨印刷使所述三种墨沉积到涂覆层上以形成第二图案、第三图案和第四图案。

[0246] 经喷墨印刷的基材

[0247] 根据本发明的一个方面,提供了可通过根据本发明的方法获得的经喷墨印刷的基材。

[0248] 根据一个实施方案,提供了经喷墨印刷的基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层,并且其中所述涂覆层包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的酸盐的第一图案和包含墨的第二图案,其中所述第一图案和所述第二图案至少部分重叠。优选地,可成盐的碱金属或碱土金属化合物是碱金属或碱土金属碳酸盐,优选碳酸钙,并且第一图案包含非碳酸碱金属或碱土金属盐,优选非碳酸钙盐。根据一个优选实施方案,第二图案完全位于第一图案内。

[0249] 可通过根据本发明的方法获得的经喷墨印刷的基材可用于任何应用或产品,并且特别是需要高品质喷墨印刷品的应用或产品中。根据本发明的一个实施方案,经喷墨印刷的基材用于包装应用、装饰应用、艺术应用或视觉应用中。根据一个实施方案,经喷墨印刷的基材用作壁纸、包装、礼品包装纸、广告纸或海报、名片、手册、保证书或卡片。经喷墨印刷的基材也可以用于商业广告中或作为人造木材或石板,其中通过印刷例如在建筑材料中制成图案。

[0250] 根据本发明的另一个方面,提供了用于根据本发明的方法的喷墨制剂,其包括墨和包含酸的液体处理组合物。

[0251] 根据本发明的又一个方面,提供了用于制造具有改善的可喷墨印刷性的基材的方法,包括以下步骤:

[0252] A) 提供基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层,

[0253] B) 提供包含酸的液体处理组合物,以及

[0254] C) 通过喷墨印刷使液体处理组合物沉积到涂覆层上以形成具有改善的可喷墨印刷性的图案。

[0255] 根据又一个方面,提供了可通过上述方法获得的具有改善的可喷墨印刷性的基材。根据一个实施方案,所述具有改善的可喷墨印刷性的基材用于喷墨印刷应用中。

[0256] 基于以下附图和实施例将更好地理解本发明的范围和目的,这些附图和实施例旨在说明本发明的某些实施方案并且是非限制性的。

## 附图说明

[0257] 图1示出了通过使用包含液体处理组合物和墨的喷墨制剂根据本发明的方法喷墨印刷的文本及其用光学显微镜记录的放大部分。

[0258] 图2示出了使用常规喷墨墨根据常规方法喷墨印刷的文本及其用光学显微镜记录的放大部分。

[0259] 图3示出了根据本发明的方法喷墨印刷的二维条形码(顶部)及其用光学显微镜记录的放大图(底部),其中使用包含液体处理组合物和墨的喷墨制剂。

[0260] 图4示出了使用常规喷墨墨根据常规方法喷墨印刷的二维条形码(顶部)及其用光学显微镜记录的放大图(底部)。

[0261] 图5示出了通过使用包含液体处理组合物和墨的喷墨制剂根据本发明的方法喷墨印刷的字母的光学显微镜照片。

[0262] 图6示出了网格的光学显微镜照片,其中网格的右侧部分根据本发明的方法通过相继沉积液体处理组合物和墨来喷墨印刷。

[0263] 图7示出了网格的光学显微镜照片,其中左侧部分根据本发明的方法通过相继沉积液体处理组合物和墨来喷墨印刷。

[0264] 图8示出了根据本发明的方法通过相继沉积液体处理组合物和墨喷墨印刷的网格的光学显微镜照片。

## 实施例

[0265] 1. 光学显微镜照片

[0266] 通过Leica MZ16A立体显微镜(Leica Microsystems Ltd., 瑞士)检查所制备的喷墨印刷品。

[0267] 2. 材料

[0268] 可成盐的碱土金属化合物

[0269] CC1: 研磨碳酸钙( $d_{50}$ :  $0.7\mu\text{m}$ ,  $d_{98}$ :  $5\mu\text{m}$ ), 固体含量为78%的预分散浆料, 可商购自Omya AG, 瑞士。

[0270] CC2: 研磨碳酸钙( $d_{50}$ :  $0.6\mu\text{m}$ ,  $d_{98}$ :  $4\mu\text{m}$ ), 固体含量为71.5%的预分散浆料, 可商购自Omya AG, 瑞士。

[0271] CC3: 研磨碳酸钙( $d_{50}$ :  $1.5\mu\text{m}$ ,  $d_{98}$ :  $10\mu\text{m}$ ), 固体含量为78%的预分散浆料, 可商购自Omya AG, 瑞士。

[0272] CC4: 研磨碳酸钙( $d_{50}$ :  $0.5\mu\text{m}$ ,  $d_{98}$ :  $3\mu\text{m}$ ), 固体含量为78%的预分散浆料, 可商购自Omya AG, 瑞士。

[0273] KA1:固体含量为72%的预分散高岭土浆料,细度:在45 $\mu$ m筛上的残留物(ISO 787/7),颗粒<2 $\mu$ m(Sedigraph 5120),可商购自OmyaAG,瑞士。

[0274] 粘合剂

[0275] B1:淀粉(C\*-Film 07311),可商购自Cargill,USA。

[0276] B2:苯乙烯-丁二烯胶乳(Styronal D628),可商购自BASF,德国。

[0277] 喷墨制剂和墨

[0278] F1:41重量%磷酸、23重量%乙醇、35重量%水和1重量%栀子蓝(产品号OP0154,可商购自Omya Hamburg GmbH,德国)(重量%是基于喷墨制剂的总重量)。

[0279] F2:41重量%磷酸、23重量%乙醇、35重量%水和0.1重量%苋菜红(产品编号06409,可商购自Fluka,Sigma-Aldrich Corp.,USA)(重量%是基于喷墨制剂的总重量)。

[0280] 墨1:基于黑色染料的墨(Océ KK01-E27Black,可商购自Océ Priming Systems GmbH&Co.KG,德国)。固体含量:6.3重量%,含水量:55.1重量%,溶剂含量:38.6重量%(重量%是基于墨的总量)。溶剂主要由丙二醇和丁基二甘醇组成。

[0281] 墨2:基于黑色颜料的墨(Océ KK01-E27Black,可商购自Océ Printing Systems GmbH&Co.KG,德国)。固体含量:6.5重量%,含水量:47.7重量%,溶剂含量:45.8重量%(重量%是基于墨的总量)。溶剂主要由二乙二醇和丁基二甘醇组成。

[0282] 3. 实施例

[0283] 实施例1-字母和二维条形码的喷墨印刷

[0284] 使用基重为300g/m<sup>2</sup>的双层涂覆的基板作为基材。双层涂覆的基板的预涂层具有15g/m<sup>2</sup>的涂覆重量并且由80pph CC3、20pph KA1和11pph B2构成。双层涂覆的基板的顶部涂层具有10g/m<sup>2</sup>的涂覆重量并且由80pph CC1、20pph KA1和12pph B2构成。

[0285] 使液体处理组合物和墨以喷墨制剂F1的形式同时沉积到涂覆层上。

[0286] 使用具有液滴体积为10p1的基于盒的喷墨印刷头的Dimatix Materials Printer (DMP) (Fujifilm Dimatix Inc.,USA),通过喷墨印刷在涂覆层上产生文本和二维条形码。印刷方向从左到右,一次一排(行)。将喷墨制剂F1以10p1的液滴体积和25 $\mu$ m的液体间隔施加到基材上。印刷分辨率为约1000dpi。

[0287] 作为比较例,通过使用常规喷墨墨(HP 364品红染料,Hewlett-Packard Company,USA)代替本发明的喷墨制剂,将相同的文本和二维条形码喷墨印刷到基材上。

[0288] 通过显微镜检查所述印刷品的结果。

[0289] 图1至图4示出了用本发明的喷墨制剂和现有技术喷墨墨印刷的基材的光学显微镜图像。在通过使用本发明的喷墨制剂获得具有清晰且精确的印记的高品质印刷图像(图1)时,图2所示的比较印刷品的印刷图像由于喷墨墨渗出而劣化,这导致差的印刷分辨率。对于印刷的二维条形码观察到相同的结果。图3所示的通过本发明方法印刷的条形码是清晰、精确的且具有高分辨率,而图4所示的比较印刷品劣化且具有差的分辨率。

[0290] 实施例2-胶印纸上的喷墨印刷

[0291] 使用包括由70pph的CC2、30pph KA1、5pph B2和3pph B1构成的涂覆层的低重量涂覆(LWC)的胶印纸(基重:75g/m<sup>2</sup>)作为基材。

[0292] 使液体处理组合物和墨以喷墨制剂F2的形式同时沉积到涂覆层上。

[0293] 使用具有液滴体积为10p1的基于盒的喷墨印刷头的Dimatix Materials Printer

(DMP) (Fujifilm Dimatix Inc., USA), 通过喷墨印刷在涂覆层上产生文本。印刷方向从左到右, 一次一排(行)。将喷墨制剂以10p1的液滴体积和30 $\mu$ m的液滴间隔施加到基材上。印刷分辨率为850dpi。通过显微镜检查所述印刷品的结果。从图5所示的显微镜图像可以得出, 用本发明方法获得了具有清晰且精确的印记的高品质印刷图像。

#### [0294] 实施例3-方形图案上网格的喷墨印刷

[0295] 使用基重为90g/m<sup>2</sup>的双层涂覆的纸作为基材。双层涂覆的基板的预涂层具有10g/m<sup>2</sup>的涂覆重量并且由100pph CC3和6pph B2构成。双层涂覆的基板的顶部涂层具有8.5g/m<sup>2</sup>的涂覆重量并且由100pph CC4和8pph B2构成。

[0296] 使用具有液滴体积为10p1的基于盒的喷墨印刷头的Dimatix Materials Printer (DMP) (Fujifilm Dimatix Inc., USA), 通过喷墨印刷在涂覆层上产生第一图案和第二图案。印刷方向从左到右, 一次一排(行)。

[0297] 首先, 为了形成第一图案, 使用20 $\mu$ m (样品1) 或30 $\mu$ m (样品2) 的液滴间隔使包含41重量%磷酸、23重量%乙醇和36重量%水(重量%是基于液体处理组合物的总重量)的液体处理组合物以方形形式沉积到涂覆层的一部分上。随后, 为了形成第二图案, 使用25 $\mu$ m的液滴间隔使墨1以网格形式沉积到基材上, 其中所述网格是对齐的, 使得其被印刷到方形图案内以及印刷到基材的剩余部分(在其上不存在方形图案)上。

[0298] 通过显微镜检查喷墨印刷品的结果。

[0299] 图6示出了样品1的光学显微镜照片, 其中黑色第二网格的右侧部分沉积到用液体处理组合物印刷的第一方形图案(本发明实施例)上。黑色第二网格的左侧部分直接沉积到基材的涂覆层(比较例)上。在网格的右侧部分非常清晰且精确时, 网格的左侧部分由于墨渗出而更宽且更磨散。

[0300] 图7示出了样品2的光学显微镜照片, 其中将黑色第二网格的左侧部分沉积到用液体处理组合物印刷的第一方形图案(本发明实施例)上。将黑色第二网格的右侧部分直接沉积到基材的涂覆层(比较例)上。在网格的左侧部分非常清晰且精确时, 网格的右侧部分由于墨渗出而更宽且更磨散。

[0301] 图6和图7证实, 通过应用本发明的方法, 可以形成具有清晰且精确的印记的高品质喷墨印刷品。

#### [0302] 实施例4-网格上网格的喷墨印刷

[0303] 使用基重为90g/m<sup>2</sup>的双层涂覆的纸作为基材。双层涂覆的基板的预涂层具有10g/m<sup>2</sup>的涂覆重量并且由100pph CC3和6pph B2构成。双层涂覆的基板的顶部涂层具有8.5g/m<sup>2</sup>的涂覆重量并且由100pph CC4和8pph B2构成。

[0304] 使用具有液滴体积为10p1的基于盒的喷墨印刷头的Dimatix Materials Printer (DMP) (Fujifilm Dimatix Inc., USA), 通过喷墨印刷在涂覆层上产生网格。印刷方向从左到右, 一次一排(行)。

[0305] 首先, 使用25 $\mu$ m的液滴间隔使包含41重量%磷酸、23重量%乙醇和36重量%水(重量%是基于液体处理组合物的总重量)的液体处理组合物以第一网格的形式沉积到基材的一部分上。随后, 使用25mm的液滴间隔使墨2以第二网格的形式沉积到基材上, 其中所述第二网格是对齐的, 使得其被印刷到所述第一网格内。

[0306] 通过显微镜检查喷墨印刷品的结果。从图8可以得出, 由于第一网格和第二网格的

轻微未对齐,观察到墨向下和向右扩散。由于第二网格的边缘在第一网格上形成,故未观察到向上和向左扩散。因此,图8证实,通过应用本发明的方法,可以形成具有清晰且精确的印记的高品质喷墨印刷品。

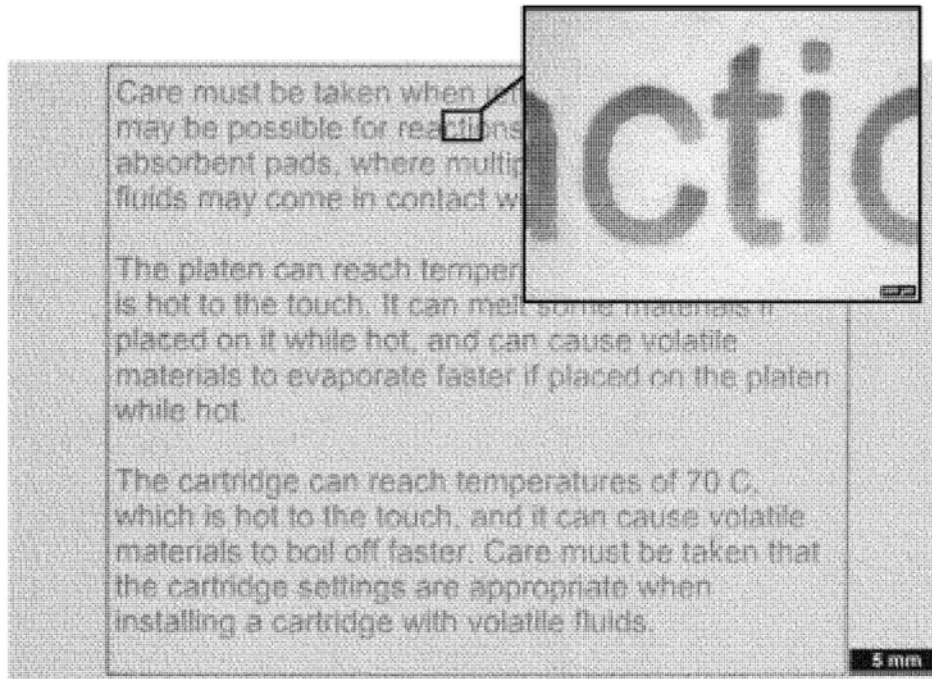


图1

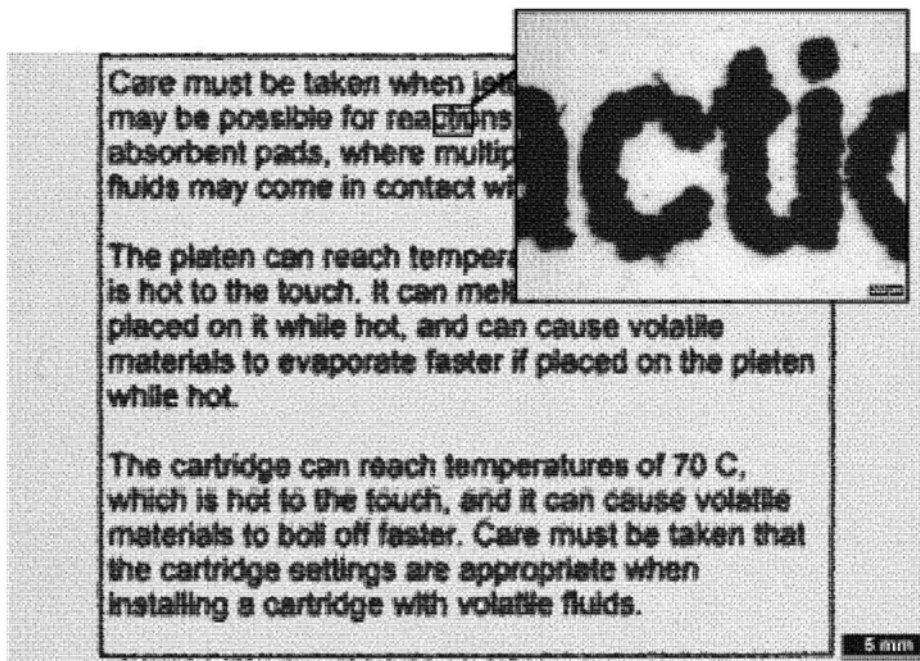


图2

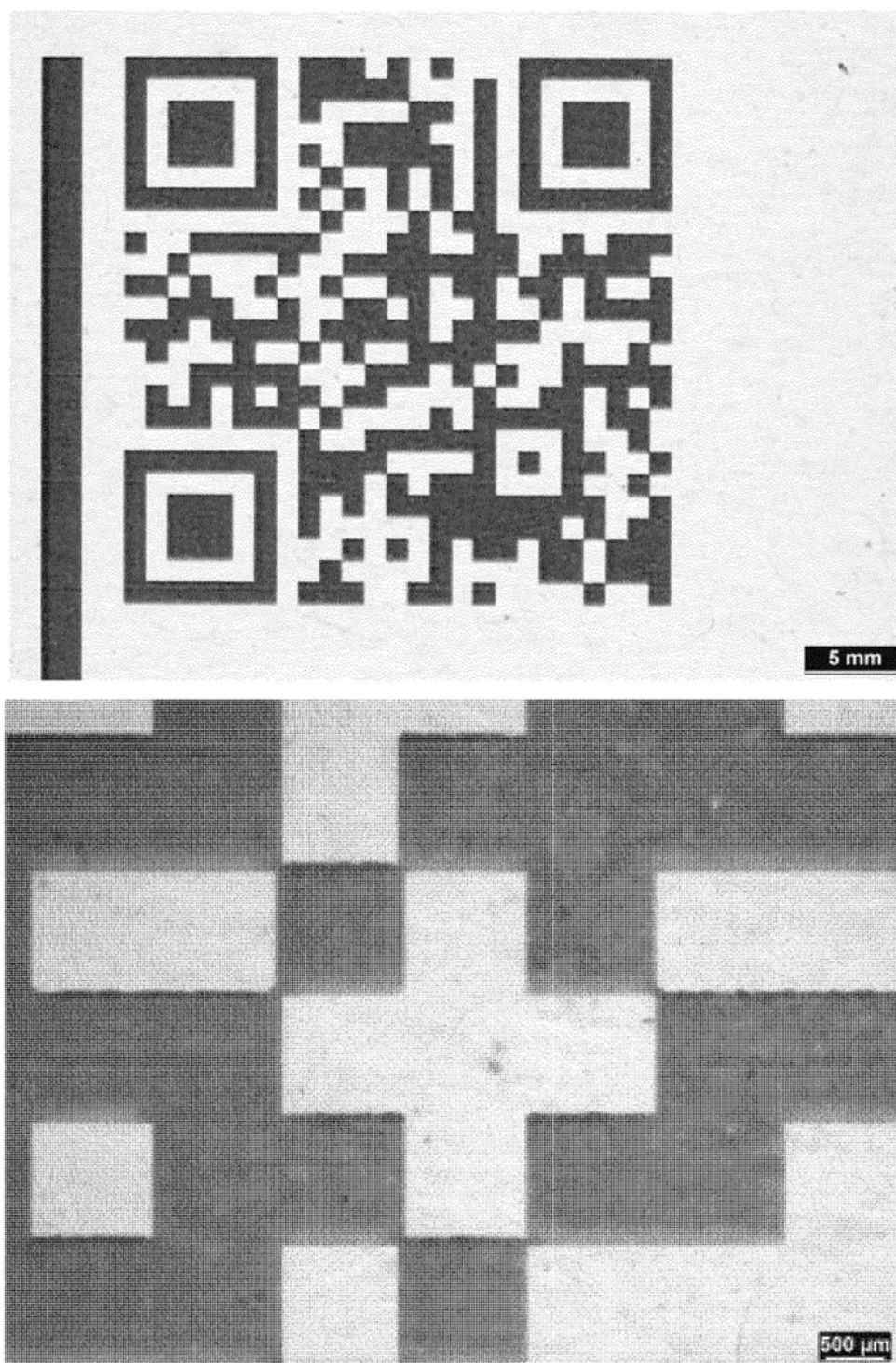


图3



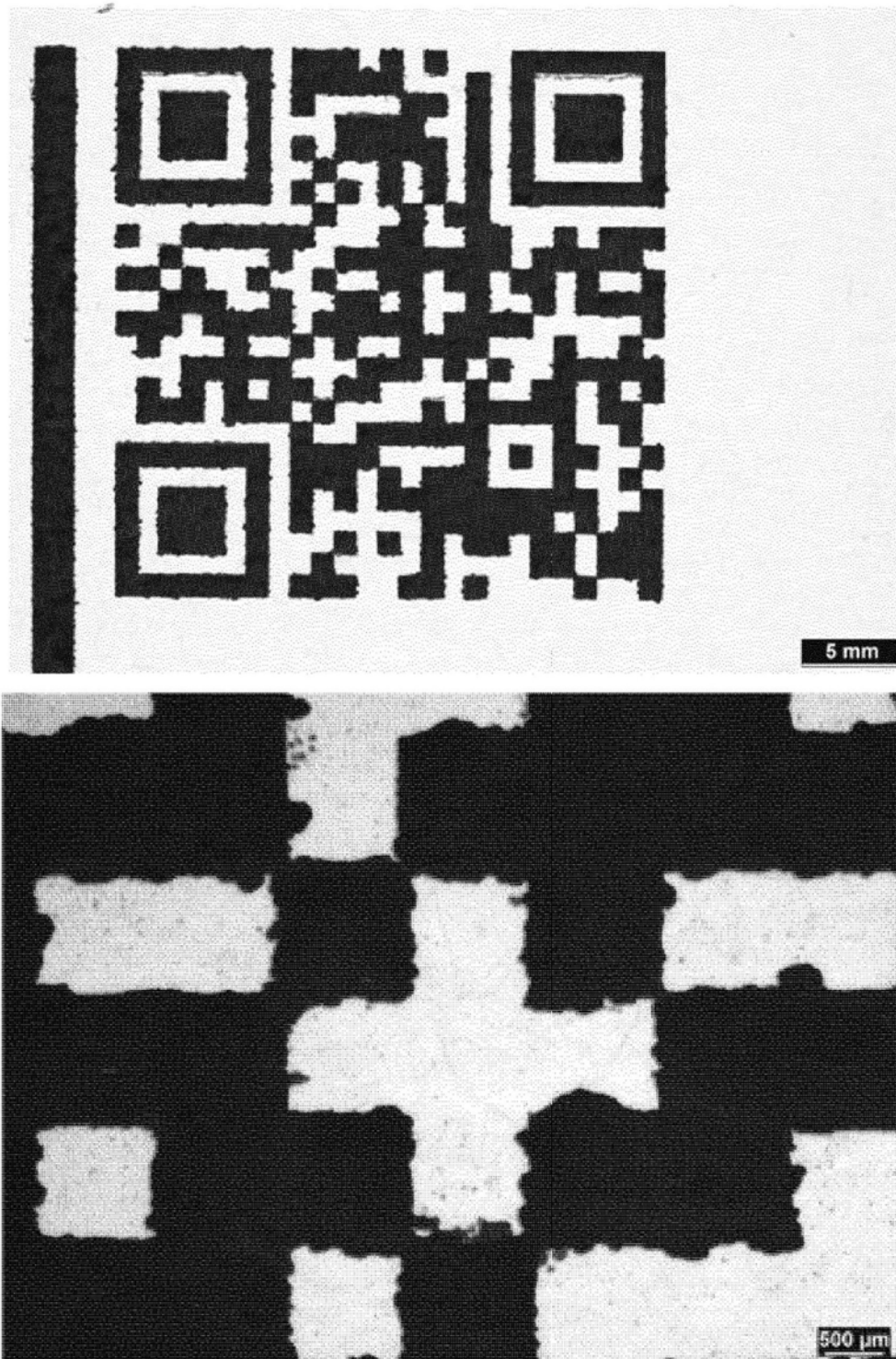


图4

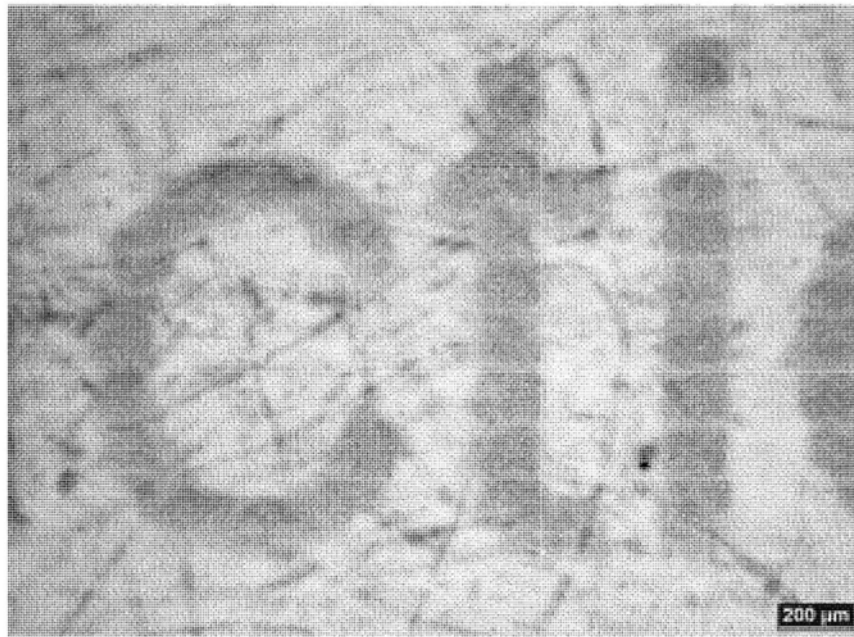


图5

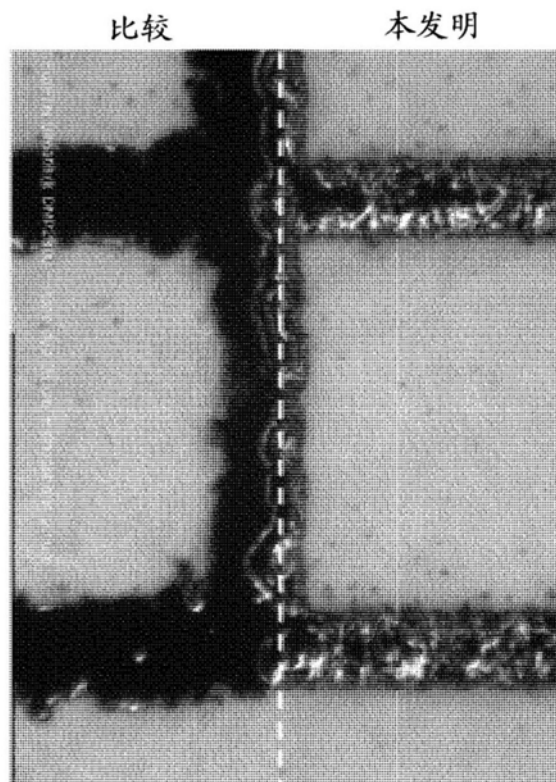


图6

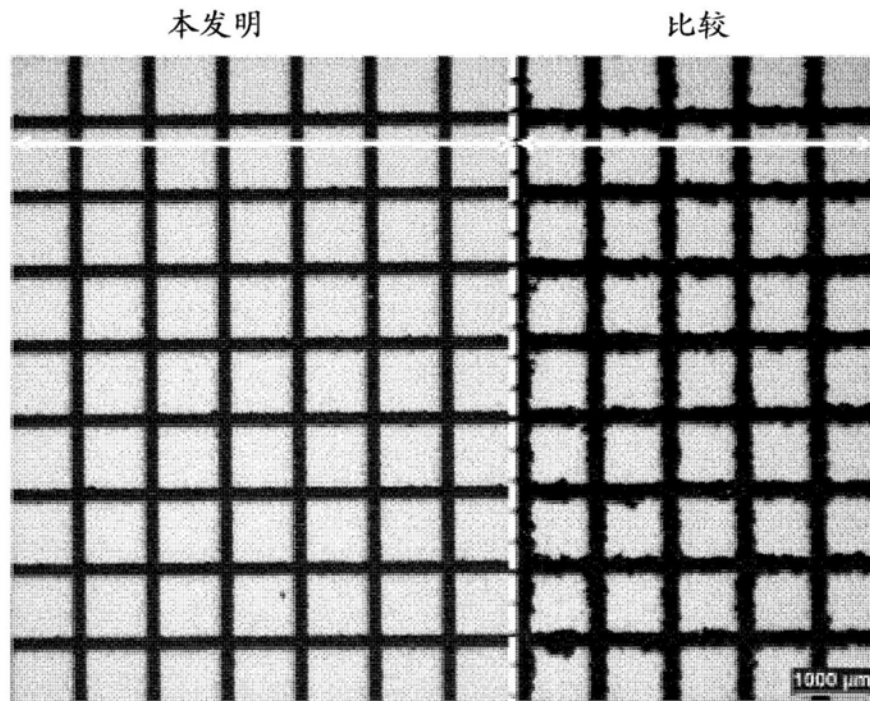


图7

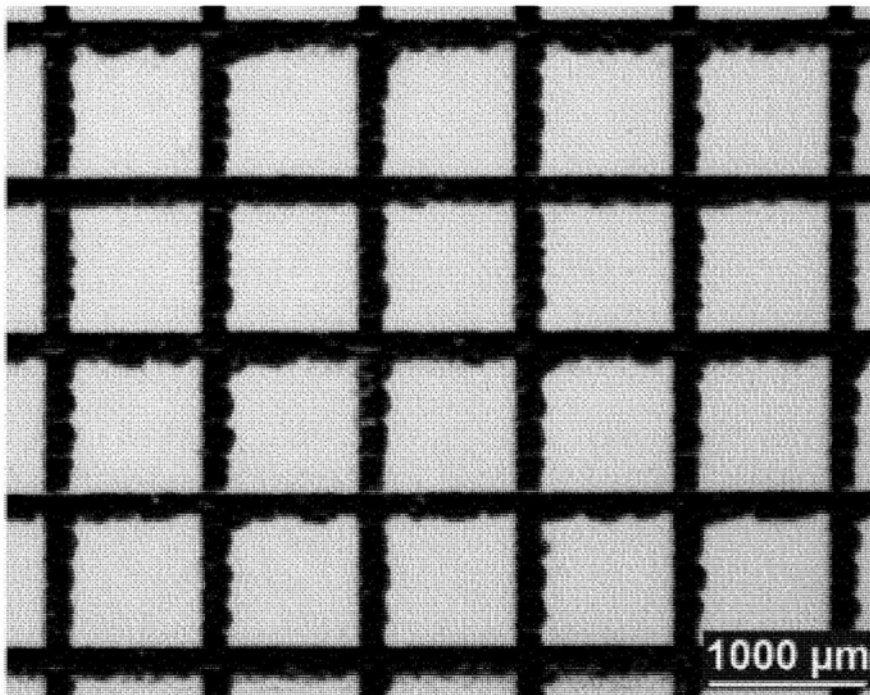


图8