(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0086470
(43) 공개일자 2018년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41M 3/14 (2006.01) *B42D 25/29* (2014.01)
B42D 25/30 (2014.01) *D21H 19/82* (2006.01)
D21H 21/42 (2006.01) *D21H 21/48* (2006.01)
G07D 7/12 (2016.01)
(52) CPC특허분류
B41M 3/144 (2013.01)
B42D 25/29 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2018-7017707
(22) 출원일자(국제) 2016년11월24일
심사청구일자 2018년06월21일
(85) 번역문제출일자 2018년06월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/078646
(87) 국제공개번호 WO 2017/089448
국제공개일자 2017년06월01일
(30) 우선권주장
15196085.3 2015년11월24일
유럽특허청(EPO)(EP)
62/261,354 2015년12월01일 미국(US)

(71) 출원인
옴야 인터내셔널 아게
스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라쎄 42
(72) 발명자
볼스트륌 로저
스위스 4800 조핑겐 아커슈트라쎄 11
훈지커 필립
미국 45140 오하이오주 러브랜드 하버 코브 1337
게인 패트릭 에이. 씨.
스위스 4852 로트리스트 스튜덴벡 8
(74) 대리인
김진희, 김태홍

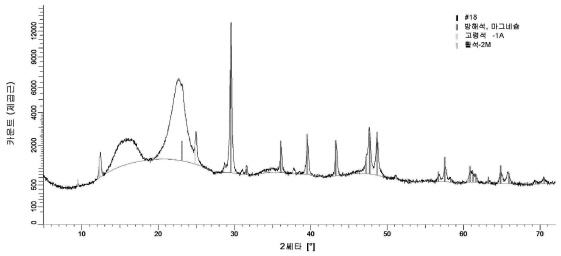
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **기판의 태깅 방법**

(57) 요 약

본 발명은 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보완 특징으로 기판을 태깅하는(tagging) 방법에 관한 것으로서, 이 때 적어도 하나의 산을 포함하는 액체 처리 조성물이 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면을 포함하는 기판 상에 침착된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
B42D 25/30 (2015.01)
D21H 19/82 (2013.01)
D21H 21/42 (2013.01)
D21H 21/48 (2013.01)
G07D 7/12 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징으로 기판을 태깅하는(tagging) 방법으로서, 하기 단계:

a) 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면을 포함하는 기판을 제공하는 단계,

b) 적어도 하나의 산을 포함하는 액체 처리 조성물을 제공하는 단계,

c) 상기 액체 처리 조성물을 적어도 하나의 외부 표면의 적어도 하나의 영역 상에 적용하여, 적어도 하나의 외부 표면 상에 또는 그 내부에 적어도 하나의 표면-개질된 영역을 형성하는 단계, 및

d) 불투명한 상부 층을 단계 c)에서 수득된 적어도 하나의 표면-개질된 영역 위에 적용하는 단계

를 포함하는 기판의 태깅 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)의 적어도 하나의 외부 표면이 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적층물 또는 코팅 층의 형태로 존재하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 기판이 종이, 판지, 용기용 판지, 플라스틱, 부직포, 셀로판, 직물, 목재, 금속, 유리, 운모판, 대리석, 방해석, 니트로셀룰로스, 자연석, 합성석, 벽돌, 콘크리트, 및 이들의 적층물 또는 합성물, 바람직하게는 종이, 판지, 용기용 판지 또는 플라스틱으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)의 적어도 하나의 외부 표면 및 기판이 동일한 물질로부터 제조되고, 바람직하게는 상기 기판이 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 충전제 물질의 형태로 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물이 알칼리성 또는 알칼리성 토류 산화물, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 수산화물, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 알콕사이드, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 메틸탄산염, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 히드록시탄산염, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 중탄산염, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염, 또는 이들의 혼합물이고, 바람직하게는 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물이 바람직하게는 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산마그네슘칼슘, 탄산칼슘 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염이고, 보다 바람직하게는 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물이 탄산칼슘이고, 가장 바람직하게는 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물이 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘 및/또는 표면-처리된 탄산칼슘인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 산이 염산, 황산, 아황산, 인산, 구연산, 옥살산, 아세트산, 포름산, 설팜산, 주석산, 피트산, 붕산, 석신산, 수베르산, 벤조산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세박산, 이소구연산, 아코니트산, 프로판-1,2,3-트리카복실산, 트리메스산, 글리콜산, 젖산, 만델산, 산성 유기황 화합물, 산성 유기인 화합물, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} 또는 Ca^{2+}으로부터 선택된 상응하는 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화되는 HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ 또는 HPO_4^{2-}, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 적어도 하나의 산이 염산, 황산, 아황산, 인산, 옥살산, 붕산, 수베르산, 석신산, 설팜산, 주석산 및 이들의 혼합물

로 구성된 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 산이 황산, 인산, 붕산, 수베르산, 설팜산, 주석산 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 적어도 하나의 산이 인산 및/또는 황산인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 처리 조성물이 형광 염료, 인광 염료, 자외선 흡수 염료, 근적외선 흡수 염료, 고온발색성(thermochromic) 염료, 할로발색성(halochromic) 염료, 금속 이온, 전이 금속 이온, 자기 입자, 양자 점 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 처리 조성물이 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 100 중량%의 양으로, 바람직하게는 1 내지 80 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 3 내지 60 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 양으로 산을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 처리 조성물을 연속적 층, 또는 바람직하게는 원, 점, 삼각형, 직사각형, 정사각형 또는 선으로 구성된 군으로부터 선택된, 반복적 요소 또는 요소의 반복적 조합(들)의 패턴의 형태로 적용하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 불투명한 상부 층이 톱코트, 안료 층, 오버프린트(overprint), 금속 코팅, 금속 호일, 섬유 층, 적층물, 중합체 호일 또는 종이인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 비밀 보안 특징이 적외선 분광법, X-선 분광법 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있고, 바람직하게는 비밀 보안 특징이 FTIR 분광법, X-선 회절측정법(XRD), 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있는 것인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한, 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징을 포함하는 태깅된 기판.

청구항 13

제12항에 따른 태깅된 기판을 포함하는 제품으로서, 유명상표 제품, 보안 문서, 비보안 문서 또는 장식 제품, 바람직하게는 향수, 약물, 담배 제품, 알코올성 약물, 병, 의복, 포장재, 용기, 운동 용품, 장난감, 게임, 이동 전화, 컴팩트 디스크(CD), 디지털 비디오 디스크(DVD), 블루레이 디스크, 기계, 공구, 자동차 부품, 스티커, 표지, 태그, 포스터, 여권, 운전 면허증, 은행 카드, 신용 카드, 채권, 티켓, 우표 또는 납세필 인지, 지폐, 증명서, 상표 인증 태그, 명함, 연하장 또는 벽지인 제품.

청구항 14

보안 분야, 공공연한 보안 요소, 비밀 보안 요소, 상표 보호, 미세문자화(microlettering), 미세 영상화, 장식 분야, 예술 분야, 비주얼 분야 또는 포장 분야에 있어서 제12항에 따른 태깅된 기판의 용도.

청구항 15

제품의 진위를 검증하는 방법으로서, 하기 단계:

I) 제12항에 따른 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징을 포함하는 태깅된 기판을 가진 제품을 제공하는 단계,

II) 분광학적 방법으로 상기 기판의 스펙트럼을 기록하는 단계, 및

III) 기록된 스펙트럼을 제12항에 따른 태깅된 기판의 스펙트럼의 라이브러리와 비교함으로써 보안 특징의 존재를 검출하는 단계

를 포함하는 검증 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 위조방지 방법, 보다 구체적으로 비밀 보안 특징으로 기판을 태깅하는(tagging) 방법, 상기 방법에 의해 수득될 수 있는 태깅된 기판 및 이의 용도의 분야에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 제품 및 상표 해적행위는 영향을 받은 회사의 상업적 손실을 초래할 수 있고 상표 가치 및 회사 명성을 감소시킬 수 있는, 널리 퍼진 세계적으로 우려되는 현상이다. 2014년 유럽 연합에 의해 발행된 지적재산권의 EU 세관 감시에 대한 보고서에 따르면, 식품, 알코올성 음료, 보석류 및 다른 장신구, 이동 전화, CD/DVD, 장난감 및 게임, 의약, 자동차 부품 및 장신구, 및 사무용품 부류들에 대한 상당한 위조 증가가 관찰되었다. 그러나, 잉크 카트리지 및 토너, 운동 물품, 담배 및 다른 담배 제품, 기계 및 공구, 라이터, 표지, 태그 및 스티커, 및 직물과 같은 제품도 종종 위조된다.

[0003] 결과적으로, 상표 보호 및 위조방지를 위한 전략적 및 기술적 조치에 대한 증가하는 요구가 존재한다.

[0004] 탁상 출판 및 칼라 복사기의 개선에도 불구하고, 문서 사기에 대한 기회는 현저히 증가하였다. 결과적으로, 문서, 예를 들면, 여권, 운전 면허증, 은행 카드, 신용 카드, 증명서 또는 지불 수단의 진위를 검증하기 위해 사용될 수 있는 보안 요소에 대한 증가하는 요구가 존재한다. 더욱이, 종이 제품들은 특히 그들의 표지 종이 및 포장 종이가 위조된 제품에서 사용된다는 문제점을 극복해야 한다. 따라서, 종이 물질을 따로 태깅하는 방법 및 위조된 제품에서 발견된 종이 물질의 출처를 검증하는 방법에 대한 증가하는 필요성이 존재한다.

[0005] 미국 특허출원 공보 제2005/0031838호(A1)는 태깅제(taggant), 예컨대, 형광 염료 또는 인광체의 도입을 포함하는, 종이 제품용 태깅제 보안 시스템을 기술한다. 그러나, 이러한 태깅제의 포함은 종이 제조, 예컨대, 리펄핑 동안 문제점을 유발할 수 있다.

[0006] 국제 특허출원 공보 제WO 2008/024542호(A1)는 금속성 입자를 포함하는 잉크를 사용하여 직접 쓰기 인쇄 과정으로 반사 특징을 형성하는 방법을 기술한다.

[0007] 미국 특허출원 공보 제2014/0151996호(A1)는 시야각이 변형될 때 보안 요소의 외관을 변경시키는 것을 가능하게 만드는 광학 구조를 가진 보안 요소에 관한 것이다. 그러나, 이 보안 요소는 특정 조건 하에서 육안에 보이므로, 잠재적 위조자에 의해 용이하게 인식될 수 있다.

[0008] 완성도를 위해, 본 출원인은 표면-개질된 물질을 제조하는 방법에 관한 것인, 그의 이름으로 출원된 미공개된 유럽 특허출원 제14 169 922.3호, 숨겨진 패턴을 생성하는 방법에 관한 것인, 그의 이름으로 출원된 미공개된 유럽 특허출원 제15 159 107.0호, 및 잉크젯 인쇄 방법에 관한 것인, 그의 이름으로 출원된 미공개된 유럽 특허출원 제15 159 109.6호를 언급하고자 한다.

발명의 내용

[0009] 상기 내용에 비추어 볼 때, 용이하게 복제될 수 없고 육안에 의해 검출될 수 없는, 신뢰할만한 보안 요소에 대한 필요성이 당분야에 남아있다.

[0010] 따라서, 위조되기 어렵고 잠재적 위조자에 의해 용이하게 인식될 수 없는, 신뢰할만한 비밀 보안 요소를 생성하는 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 상기 방법은 기존 인쇄 시설에서 실시하기에 용이하다는 것도 바람직하다. 상기 방법은 작은 생산 부피 및 큰 생산 부피 둘 다에 적합하다는 것도 바람직하다. 나아가, 상기 방법은 매우 다양한 기판들을 위해 이용될 수 있고 부정적인 방식으로 기판의 성질에 영향을 미치지 않는다는 것이 바람직하다.

[0011] 표준 측정 기계에 의해 신뢰할만하게 검출될 수 있는 비밀 보안 요소를 제공하는 것도 본 발명의 목적이다. 상기 비밀 보안 요소는 이를 기계에 의해 판독될 수 있게 만드는 추가 기능성을 갖출 수 있고 종래기술의 보안 요

소와 조합될 수 있다는 것도 바람직하다. 나아가, 비밀 보안 요소는 상이한 제품들에 배정될 수 있고/있거나 상이한 고객들에게 전달될 수 있는 매우 다양한 특정 "지문" 보안 특징을 생성할 기회를 제공한다는 것이 바람직하다.

[0012] 상기 목적들 및 다른 목적들은 본원의 독립항에서 정의된 보호대상에 의해 해결된다.

[0013] 본 발명의 한 양태에 따르면, 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징으로 기판을 태깅하는 방법으로서, 하기 단계들을 포함하는 방법이 제공된다:

[0014] a) 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면을 포함하는 기판을 제공하는 단계,

[0015] b) 적어도 하나의 산을 포함하는 액체 처리 조성물을 제공하는 단계,

[0016] c) 상기 액체 처리 조성물을 적어도 하나의 외부 표면의 적어도 하나의 영역 상에 적용하여, 적어도 하나의 외부 표면 상에 또는 그 내부에 적어도 하나의 표면-개질된 영역을 형성하는 단계, 및

[0017] d) 불투명한 상부 층을 단계 c)에서 수득된 적어도 하나의 표면-개질된 영역 상에 적용하는 단계.

[0018] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는, 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징을 포함하는 태깅된 기판이 제공된다.

[0019] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 태깅된 기판을 포함하는 제품으로서, 유명상표 제품, 보안 문서, 비보안 문서 또는 장식 제품, 바람직하게는 향수, 약물, 담배 제품, 알코올성 약물, 병, 의복, 포장재, 용기, 운동 용품, 장난감, 게임, 이동 전화, 컴팩트 디스크(CD), 디지털 비디오 디스크(DVD), 블루레이 디스크, 기계, 공구, 자동차 부품, 스티커, 표지, 태그, 포스터, 여권, 운전 면허증, 은행 카드, 신용 카드, 채권, 티켓, 우표 또는 납세필 인지, 지폐, 증명서, 상표 인증 태그, 명함, 연하장 또는 벽지인 제품이 제공된다.

[0020] 또 다른 양태에 따르면, 보안 분야, 공공연한 보안 요소, 비밀 보안 요소, 상표 보호, 미세문자화(microlettering), 미세 영상화, 장식 분애, 예술 분야, 비주얼 분야 또는 포장 분야에 있어서 본 발명에 따른 태깅된 기판의 용도가 제공된다.

[0021] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 제품의 진위를 검증하는 방법으로서, 하기 단계들을 포함하는 방법이 제공된다:

[0022] I) 본 발명에 따른 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징을 포함하는 태깅된 기판을 가진 제품을 제공하는 단계,

[0023] II) 분광학적 방법으로 상기 기판의 스펙트럼을 기록하는 단계, 및

[0024] III) 기록된 스펙트럼을 본 발명에 따른 태깅된 기판의 스펙트럼의 라이브러리와 비교함으로써 보안 특징의 존재를 검출하는 단계.

[0025] 본 발명의 유리한 실시양태는 상응하는 종속항에 정의되어 있다.

[0026] 한 실시양태에 따르면, 단계 a)의 적어도 하나의 외부 표면은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적층물(laminate) 또는 코팅 층의 형태로 존재한다. 또 다른 실시양태에 따르면, 상기 기판은 종이, 판지, 용기용 판지, 플라스틱, 부직포, 셀로판, 직물, 목재, 금속, 유리, 운모판, 대리석, 방해석, 니트로셀룰로스, 자연석, 합성석, 벽돌, 콘크리트, 및 이들의 적층물 또는 합성물(composite), 바람직하게는 종이, 판지, 용기용 판지 또는 플라스틱으로 구성된 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 a)의 적어도 하나의 외부 표면 및 기판은 동일한 물질로부터 제조되고, 바람직하게는 기판은 충전제 물질의 형태로 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함한다.

[0027] 한 실시양태에 따르면, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 알칼리성 또는 알칼리성 토류 산화물, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 수산화물, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 알콕사이드, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 메틸탄산염, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 히드록시탄산염, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 중탄산염, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염, 또는 이들의 혼합물이고, 바람직하게는 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 바람직하게는 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산마그네슘칼슘, 탄산칼슘 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염이고, 보다 바람직하게는 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 탄산칼슘이고, 가장 바람직하게는 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리

성 토류 화합물은 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘 및/또는 표면-처리된 탄산칼슘이다.

[0028] 한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 구연산, 옥살산, 아세트산, 포름산, 설팜산, 주석산, 피트산, 붕산, 석신산, 수베르산, 벤조산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세박산, 이소구연산, 아코니트산, 프로판-1,2,3-트리카복실산, 트리메스산, 글리콜산, 젖산, 만델산, 산성 유기황 화합물, 산성 유기인 화합물, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} 또는 Ca^{2+}로부터 선택된 상응하는 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화되는 HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ 또는 HPO_4^{2-}, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 적어도 하나의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 옥살산, 붕산, 수베르산, 석신산, 설팜산, 주석산 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 산은 황산, 인산, 붕산, 수베르산, 설팜산, 주석산 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 적어도 하나의 산은 인산 및/또는 황산이다.

[0029] 한 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 형광 염료, 인광 염료, 자외선 흡수 염료, 근적외선 흡수 염료, 고온발색성(thermochromic) 염료, 할로발색성(halochromic) 염료, 금속 이온, 전이 금속 이온, 자기 입자, 양자점 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함한다. 또 다른 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 100 중량%의 양으로, 바람직하게는 1 내지 80 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 3 내지 60 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 10 내지 50 중량%의 양으로 산을 포함한다. 또 다른 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 연속적 층, 또는 바람직하게는 원, 점, 삼각형, 직사각형, 정사각형 또는 선으로 구성된 군으로부터 선택된, 반복적 요소 또는 요소의 반복적 조합(들)의 패턴의 형태로 적용된다.

[0030] 한 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 톱코트, 안료 층, 오버프린트, 금속 코팅, 금속 호일, 섬유 층, 적층물, 중합체 호일 또는 종이이다. 또 다른 실시양태에 따르면, 비밀 보안 특징은 적외선 분광법, X-선 분광법 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있고, 바람직하게는 비밀 보안 특징은 FTIR 분광법, X-선 회절측정법(XRD), 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있다.

[0031] 본 발명의 목적상 하기 용어들은 하기 의미를 가진다는 것을 이해해야 한다.

[0032] 본 발명의 목적상, "산"은 브뢴스테드-로우리(Brønsted-Lowry) 산으로서 정의되고, 즉 산은 H_3O^+ 이온 제공자이다. "산성 염"은 전자양성 원소에 의해 부분적으로 중화되는 H_3O^+ 이온 제공자, 예를 들면, 수소 함유 염으로서 정의된다. "염"은 음이온 및 양이온으로부터 형성된 전자적 중성 이온성 화합물로서 정의된다. "부분적 결정성 염"은 XRD 분석 시 본질적으로 불연속적인 회절 패턴을 제공하는 염으로서 정의된다. 본 발명에 따르면, pK_a는 소정의 산에서 소정의 이온화될 수 있는 수소와 관련된 산 해리 상수를 나타내는 부호이고, 소정의 온도에서 물에서의 평형 시 이 산으로부터의 이 수소의 천연 해리 정도를 표시한다. 이러한 pK_a 값은 참고 교재, 예컨대, 문헌(Harris, D. C. "Quantitative Chemical Analysis: 3rd Edition", 1991, W.H. Freeman & Co. (USA), ISBN 0-7167-2170-8)에서 발견될 수 있다.

[0033] 본 발명에서 사용된 용어 "평량(basis weight)"은 DIN EN ISO 536:1996에 따라 측정되고, g/m^2의 중량으로서 정의된다.

[0034] 본 발명의 목적상, 용어 "코팅 층"은 대체로 기판의 한 면 상에 남아있는 코팅 제제로부터 형성되었거나, 생성되었거나 제조된 층, 덮개, 필름, 외피 등을 지칭한다. 코팅 층은 기판의 표면과 직접 접촉할 수 있거나, 기판이 하나 이상의 예비코팅 층 및/또는 차단제 층을 포함하는 경우 각각 상부 예비코팅 층 또는 차단제 층과 직접 접촉할 수 있다.

[0035] 본 발명의 목적상, "적층물"은 기판 상에 적용되거나 기판에 결합됨으로써, 적층된 기판을 형성할 수 있는 물질의 시트를 지칭한다.

[0036] 본원에서 사용된 용어 "액체 처리 조성물"은 적어도 하나의 산을 포함하고 본 발명의 기판의 외부 표면에 적용될 수 있는 액체 형태의 조성물을 지칭한다.

[0037] 본 발명의 의미에서 "중질 탄산칼슘"(GCC)은 천연 공급원, 예컨대, 석회석, 대리석 또는 백악으로부터 수득되고, 습식 및/또는 건식 처리, 예컨대, 분쇄, 스크리닝, 및/또는 예를 들면, 사이클론 또는 분류기에 의한 분획화를 통해 가공된 탄산칼슘이다.

[0038] 본 발명의 의미에서 "개질된 탄산칼슘"(MCC)은 내부 구조 변형을 가진 천연 중질 또는 경질 탄산칼슘, 또는 표면-반응 생성물, 즉 "표면-반응된 탄산칼슘"을 특징으로 할 수 있다. "표면-반응된 탄산칼슘"은 표면 상에 탄산칼슘 및 산의 음이온의 수불용성, 바람직하게는 적어도 부분적으로 결정성 칼슘 염을 포함하는 물질이다. 바람직하게는, 불용성 칼슘 염은 탄산칼슘의 적어도 일부의 표면으로부터 확장한다. 상기 음이온의 상기 적어도 부분적으로 결정성 칼슘 염을 형성하는 칼슘 이온은 주로 출발 탄산칼슘 물질로부터 유래한다. MCC는 예를 들면, 미국 특허출원 공보 제2012/0031576호(A1), 국제 특허출원 공보 제WO 2009/074492호(A1), 유럽 특허출원 공보 제2 264 109호(A1), 국제 특허출원 공보 제WO 00/39222호(A1) 또는 유럽 특허출원 공보 제2 264 108호(A1)에 기재되어 있다.

[0039] 본 발명의 의미에서 "경질 탄산칼슘"(PCC)은 수성, 반건조 또는 습한 환경에서의 이산화탄소와 석회의 반응 후 침전, 또는 물에서의 칼슘 및 탄산염 이온 공급원의 침전에 의해 수득된, 합성된 물질이다. PCC는 배터라이트, 방해석 또는 아라고나이트 결정 형태로 존재할 수 있다. PCC는 예를 들면, 유럽 특허출원 공보 제2 447 213호(A1), 유럽 특허출원 공보 제2 524 898호(A1), 유럽 특허출원 공보 제2 371 766호(A1), 유럽 특허출원 공보 제1 712 597호(A1), 유럽 특허출원 공보 제1 712 523호(A1) 또는 국제 특허출원 공보 제WO 2013/142473호(A1)에 기재되어 있다.

[0040] 본 명세서 전체에서, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 "입자 크기"는 그의 입자 크기 분포에 의해 기재된다. 값 d_x는 x 중량%의 입자가 특정 직경 d_x 미만의 직경을 가질 때 그 특정 직경을 나타낸다. 이것은 20 중량%의 모든 입자들이 특정 입자 크기보다 더 작을 때 d_{20} 값이 그 입자 크기이고, 75 중량%의 모든 입자들이 특정 입자 크기보다 더 작을 때 d_{75} 값이 그 입자 크기라는 것을 의미한다. 따라서, d_{50} 값은 중량 중간 입자 크기이다. 즉, 50 중량%의 모든 입자들은 이 입자 크기보다 더 크고 남은 50 중량%의 입자들은 이 입자 크기보다 더 작다. 본 발명의 목적상, 달리 표시되어 있지 않은 한, 입자 크기는 중량 중간 입자 크기 d_{50}으로서 특정된다. 중량 중간 입자 크기 d_{50} 값을 측정하기 위해, 세디그래프(Sedigraph)를 이용할 수 있다. 방법 및 기계는 숙련된 자에게 공지되어 있고 충전제 및 안료의 입자 크기를 측정하는 데 통상적으로 사용된다. 고속 교반기 및 초음파를 이용하여 샘플을 분산한다.

[0041] 본 발명의 의미에서 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 "비표면적(SSA)"은 그의 질량으로 나누어진 화합물의 표면적으로서 정의된다. 본원에서 사용된 바와 같이, 비표면적은 BET 등온(ISO 9277:2010)을 이용함으로써 질소 기체 흡착에 의해 측정되고 m^2/g으로서 특정된다.

[0042] 본 발명의 목적상, "유동학 변형제"는 이용된 코팅 방법에 대한 요구된 사양에 부합하도록 슬러리 또는 액체 코팅 조성물의 유동학적 거동을 변화시키는 첨가제이다.

[0043] 본 발명의 의미에서 "염화될 수 있는" 화합물은 산과 반응하여 염을 형성할 수 있는 화합물로서 정의된다. 염화될 수 있는 화합물의 예는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 산화물, 수산화물, 알콕사이드, 메틸탄산염, 히드록시탄산염, 중탄산염 또는 탄산염이다.

[0044] 본 발명의 목적상, 용어 "표면-개질된 영역"은 외부 표면의 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물이 적어도 하나의 산을 포함하는 액체 처리 조성물의 적용의 결과로서 적어도 부분적으로 산 염으로 전환되어 있는 구별되는 공간적 대역을 지칭한다. 따라서, 본 발명의 의미에서 "표면-개질된 영역"은 외부 표면의 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 적어도 하나의 산 염 및 액체 처리 조성물에 포함된 적어도 하나의 산을 포함한다. 표면-개질된 영역은 원래의 물질에 비해 상이한 화학적 조성 및 결정 구조를 가질 것이다.

[0045] 본 발명의 의미에서, "표면-처리된 탄산칼슘"은 처리 또는 코팅 층, 예를 들면, 지방산, 계면활성제, 실록산 또는 중합체의 층을 포함하는 중질, 경질 또는 개질된 탄산칼슘이다.

[0046] 본 문맥에서, 용어 "기판"은 인쇄, 코팅 또는 페인팅에 적합한 표면을 가진 임의의 물질, 예컨대, 종이, 판지, 용기용 판지, 플라스틱, 셀로판, 직물, 목재, 금속, 유리, 운모판, 니트로셀룰로스, 석조 또는 콘크리트로서 이해되어야 한다. 그러나, 언급된 예는 한정적 특징이 아니다.

[0047] 본 발명의 목적상, 층의 "두께" 및 "층 중량"은 적용된 코팅 조성물이 건조된 후 층의 두께 및 층 중량을 지칭한다.

[0048] 본 발명의 목적상, 용어 "점도" 또는 "브룩필드(Brookfield) 점도"는 브룩필드 점도를 지칭한다. 이 목적을 위해 브룩필드 점도는 브룩필드 RV-스핀들 세트의 적절한 스핀들을 이용함으로써 100 rpm에서 25℃ ± 1℃에서 브

룩필드 DV-II+ Pro 점도계에 의해 측정되고 mPa·s로 특정된다. 숙련된 자는 그의 기술적 지식을 기반으로 측정될 점도 범위에 적합한 스핀들을 브룩필드 RV-스핀들 세트로부터 선택할 것이다. 예를 들면, 점도 범위가 200 내지 800 mPa·s인 경우, 제3번 스핀들이 사용될 수 있고, 점도 범위가 400 내지 1,600 mPa·s인 경우, 제4번 스핀들이 사용될 수 있고, 점도 범위가 800 내지 3,200 mPa·s인 경우, 제5번 스핀들이 사용될 수 있고, 점도 범위가 1,000 내지 2,000,000 mPa·s인 경우, 제6번 스핀들이 사용될 수 있고, 점도 범위가 4,000 내지 8,000,000 mPa·s인 경우, 제7번 스핀들이 사용될 수 있다.

[0049] 본 발명의 의미에서 "현탁" 또는 "슬러리"는 불용성 고체 및 물, 임의적으로 추가 첨가제를 포함하고, 통상적으로 다량의 고체를 함유하므로, 그를 형성시킨 액체보다 더 높은 밀도를 가질 수 있다.

[0050] 용어 "포함하는"이 본 설명 및 청구범위에서 사용되는 경우, 이 용어는 다른 요소를 배제하지 않는다. 본 발명의 목적상, 용어 "구성된"은 용어 "포함하는"의 바람직한 실시양태인 것으로 간주된다. 이하에서 군이 적어도 특정 수의 실시양태들을 포함하는 것으로 정의되는 경우, 이것은 바람직하게는 이들 실시양태들만으로 구성된 군을 개시하는 것으로도 이해되어야 한다.

[0051] 용어 "비롯한" 또는 "가진"이 사용될 때마다, 이들 용어들은 상기 정의된 "포함하는"과 동등한 것으로 여겨진다.

[0052] 단수형 명사를 지칭할 때 부정 관사 또는 정관사, 예를 들면, "한", "하나" 또는 "그"가 사용되는 경우, 달리 구체적으로 언급되지 않은 한, 이것은 그 명사의 복수형을 포함한다.

[0053] 용어, 예컨대, "수득될 수 있는" 또는 "정의될 수 있는" 및 "수득된" 또는 "정의된"은 상호교환가능하게 사용된다. 이것은 예를 들면, 문맥이 달리 명시하지 않은 한, 용어 "수득된"이, 예를 들면, 용어 "수득된" 다음의 단계들의 순서로 실시양태를 수득해야 한다는 것을 표시하는 것을 의미하지 않는다는 것을 의미하지만, 그럼에도 불구하고 이러한 한정된 이해는 바람직한 실시양태로서 용어 "수득된" 또는 "정의된"에 의해 항상 포함된다.

[0054] 본 발명에 따르면, 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징으로 기판을 태깅하는 방법이 제공된다. 이 방법은 (a) 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면을 포함하는 기판을 제공하는 단계, (b) 적어도 하나의 산을 포함하는 액체 처리 조성물을 제공하는 단계, (c) 상기 액체 처리 조성물을 적어도 하나의 외부 표면의 적어도 하나의 영역 상에 적용하여, 적어도 하나의 외부 표면 상에서 또는 내부에서 적어도 하나의 표면-개질된 영역을 형성하는 단계, 및 (d) 불투명한 상부 층을 단계 (c)에서 수득된 적어도 하나의 표면-개질된 영역 상에 적용하는 단계를 포함한다.

[0055] 본 발명의 세부사항 및 바람직한 실시양태는 이하에 더 상세히 기재될 것이다. 이들 기술적 세부사항 및 실시양태는 본 발명의 태깅된 기판 및 이의 발명적 용도뿐만 아니라 이를 함유하는 제품에도 적용된다는 것을 이해해야 한다.

[0056] 방법 단계 a)

[0057] 본 발명의 방법의 단계 a)에 따라, 기판이 제공된다.

[0058] 기판은 적어도 하나의 외부 표면을 포함하고 불투명, 반투명 또는 투명할 수 있다.

[0059] 한 실시양태에 따르면, 기판은 종이, 판지, 용기용 판지, 플라스틱, 부직포, 셀로판, 직물, 목재, 금속, 유리, 운모판, 대리석, 방해석, 니트로셀룰로스, 자연석, 합성석, 벽돌, 콘크리트, 및 이들의 적층물 또는 합성물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에 따르면, 기판은 종이, 판지, 용기용 판지 또는 플라스틱을 포함하는 군으로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에 따르면, 기판은 종이, 플라스틱 및/또는 금속의 적층물이고, 이 때 바람직하게는 플라스틱 및/또는 금속은 예를 들면, 테트라 팩(Tetra Pak)에서 사용된 얇은 호일의 형태로 존재한다. 그러나, 인쇄, 코팅 또는 페인팅에 적합한 표면을 가진 임의의 다른 물질도 기판으로서 사용될 수 있다.

[0060] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 기판은 종이, 판지 또는 용기용 판지이다. 판지는 통용 판지 또는 상자용 판지, 골판지 또는 비포장 판지, 예컨대, 크로모판지(chromoboard) 또는 제도용 판지를 포함할 수 있다. 용기용 판지는 골판원지 및/또는 골심지를 포괄할 수 있다. 골판원지 및 골심지 둘 다가 골판지를 생성하는 데 사용된다. 종이, 판지 또는 용기용 판지 기판은 10 내지 1,000 g/m^2, 20 내지 800 g/m^2, 30 내지 700 g/m^2, 또는 50 내지 600 g/m^{2}의 평량을 가질 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 기판은 바람직하게는 10 내지 400 g/m^2, 20 내지 300 g/m^2, 30 내지 200 g/m^2, 40 내지 100 g/m^2, 50 내지 90 g/m^2, 60 내지 80 g/m^2, 또는 약 70 g/m^{2}의 평량을

가진 종이이다.

[0061] 또 다른 실시양태에 따르면, 기판은 플라스틱 기판이다. 적합한 플라스틱 물질은 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 수지 또는 불소 함유 수지, 바람직하게는 폴리프로필렌이다. 적합한 폴리에스테르에 대한 예는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 나프탈레이트) 또는 폴리(에스테르 디아세테이트)이다. 불소 함유 수지에 대한 일례는 폴리(테트라플루오로 에틸렌)이다. 플라스틱 기판은 광물 충전제, 유기 안료, 무기 안료 또는 이들의 혼합물에 의해 충전될 수 있다.

[0062] 기판은 상기 언급된 물질의 한 층만으로 구성될 수 있거나 동일한 물질 또는 상이한 물질의 여러 하위층들을 가진 층 구조를 포함할 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 기판은 한 층에 의해 구조화된다. 또 다른 실시양태에 따르면, 기판은 적어도 2개의 하위층들, 바람직하게는 3개, 5개 또는 7개의 하위층들에 의해 구조화되고, 이 때 하위층은 평평한 또는 평평하지 않은 구조, 예를 들면, 주름진 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는, 기판의 하위층은 종이, 판지, 용기용 판지 및/또는 플라스틱으로부터 제조된다.

[0063] 기판은 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 대해 투과성 또는 불투과성을 나타낼 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 기판은 물, 용매 또는 이들의 혼합물에 대해 불투과성을 나타낸다. 용매에 대한 예는 지방족 알코올, 4개 내지 14개의 탄소 원자를 가진 에테르 및 디에테르, 글리콜, 알콕실화된 글리콜, 글리콜 에테르, 알콕실화된 방향족 알코올, 방향족 알코올, 이들의 혼합물, 또는 이들과 물의 혼합물이다.

[0064] 본 발명에 따르면, 단계 a)에서 제공된 기판은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면을 포함한다. 적어도 하나의 외부 표면은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적층물 또는 코팅 층일 수 있다. 적층물 또는 코팅 층은 기판의 표면과 직접 접촉할 수 있다. 기판이 이미 하나 이상의 예비코팅 층 및/또는 차단제 층(이하에 더 상세히 기재될 것임)을 포함하는 경우, 적층물 또는 코팅 층은 각각 상부 예비코팅 층 또는 차단제 층과 직접 접촉할 수 있다.

[0065] 한 실시양태에 따르면, 단계 a)의 적어도 하나의 외부 표면 및 기판은 동일한 물질로부터 제조된다. 따라서, 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 기판은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함한다. 적어도 하나의 외부 표면은 단순히 기판의 외부 표면일 수 있거나 기판과 동일한 물질로부터 제조된 적층물 또는 코팅 층일 수 있다.

[0066] 기판은 비코팅된 기판일 수도 있다. 즉, 기판은 코팅 층을 함유하지 않는다. 바람직한 실시양태에 따르면, 기판은 충전제 물질의 형태로 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함한다. 기판에서 상기 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 양은 기판의 총 중량을 기준으로 1 내지 99 중량%, 바람직하게는 2 내지 90 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 70 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 8 내지 40 중량%일 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 기판에서 상기 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 양은 기판의 총 중량을 기준으로 10 내지 30 중량%이다.

[0067] 한 실시양태에 따르면, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 알칼리성 또는 알칼리성 토류 산화물, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 수산화물, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 알콕사이드, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 메틸탄산염, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 히드록시탄산염, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 중탄산염, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염, 또는 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염이다.

[0068] 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염은 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산마그네슘, 탄산마그네슘칼슘, 탄산칼슘 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염은 탄산칼슘이고, 보다 바람직하게는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염은 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘 및/또는 표면-처리된 탄산칼슘, 가장 바람직하게는 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘 및/또는 표면-처리된 탄산칼슘이다. 바람직한 실시양태에 따르면, 탄산칼슘은 중질 탄산칼슘이다.

[0069] 중질(또는 천연) 탄산칼슘(GCC)은 퇴적암, 예컨대, 석회석 또는 백악, 또는 변성 대리암, 달걀껍질 또는 조개껍질로부터 채굴된, 천연 생성 형태의 탄산칼슘으로부터 제조된 것으로 이해된다. 탄산칼슘은 3종의 결정 다형체, 즉 방해석, 아라고나이트 및 배터라이트로서 존재하는 것으로 공지되어 있다. 가장 흔한 결정 다형체인 방해석은 가장 안정한 결정 형태의 탄산칼슘인 것으로 간주된다. 분리된 또는 밀집된 바늘 사방정계 결정 구조를 가진 아라고나이트는 덜 흔하다. 배터라이트는 가장 희귀한 탄산칼슘 다형체이고 일반적으로 불안정하다. 중질 탄산칼슘은 거의 전적으로 방해석 다형체로 존재하고, 이 방해석 다형체는 삼각-능면체인 것으로 주장되고 가장 안정한 탄산칼슘 다형체를 대표한다. 본원의 의미에서 용어 탄산칼슘의 "공급원"은 탄산칼슘이 수득된 출처인 천

연 생성 광물 물질을 지칭한다. 탄산칼슘의 공급원은 천연 생성 성분, 예컨대, 탄산마그네슘, 알루미노 규산염 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0070] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, GCC는 건식 분쇄에 의해 수득된다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, GCC는 습식 분쇄 및 임의적으로 후속 건조에 의해 수득된다.

[0071] 일반적으로, 분쇄 단계는 예를 들면, 분쇄가 주로 이차 본체와의 충돌로부터 비롯되도록 하는 조건 하에서 임의의 보편적인 분쇄 장치에 의해, 즉 볼 분쇄기, 막대 분쇄기, 진동 분쇄기, 롤 분쇄기, 원심분리 충돌 분쇄기, 수직 비드 분쇄기, 마멸 분쇄기, 핀 분쇄기, 햄머 분쇄기, 미분기, 파쇄기, 탈응집기, 나이프 절단기, 또는 숙련된 자에게 공지된 다른 이러한 장비에서 수행될 수 있다. 광물 물질을 포함하는 탄산칼슘이 광물 물질을 포함하는 습윤 중질 탄산칼슘을 포함하는 경우, 분쇄 단계는 분쇄가 자발적으로 일어나고/나거나 수평 볼 분쇄 및/또는 숙련된 자에게 공지된 다른 이러한 공정에 의해 일어나도록 하는 조건 하에서 수행될 수 있다. 이로써 수득된 광물 물질을 포함하는 습윤 가공된 중질 탄산칼슘은 건조 전에 잘 공지된 공정, 예를 들면, 응집, 원심분리, 여과 또는 강제된 증발에 의해 세척되고 탈수될 수 있다. 후속 건조 단계는 단일 단계, 예컨대, 분무 건조 또는 적어도 2개의 단계로 수행될 수 있다. 이러한 광물 물질이 불순물을 제거하기 위한 선광 단계(예컨대, 부유, 표백 또는 자기 분리 단계)를 거치는 것도 일반적이다.

[0072] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 중질 탄산칼슘은 대리석, 백악, 돌로마이트, 석회석 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0073] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 탄산칼슘은 1종의 중질 탄산칼슘을 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 탄산칼슘은 상이한 공급원으로부터 선택된 2종 이상의 중질 탄산칼슘들의 혼합물을 포함한다.

[0074] 본 발명의 의미에서 "경질 탄산칼슘"(PCC)은 일반적으로 수성 환경에서의 이산화탄소와 석회의 반응 후 침전, 물에서의 칼슘 및 탄산염 이온 공급원의 침전, 또는 용액으로부터의 칼슘 및 탄산염 이온, 예를 들면, $CaCl_2$ 및 Na_2CO_3의 침전에 의해 수득된, 합성된 물질이다. PCC를 생성하는 추가 가능한 방식은 석회 소다 공정, 또는 PCC가 암모니아 생성의 부산물인 솔베이(Solvay) 공정이다. 경질 탄산칼슘은 3종의 주요 결정성 형태, 즉 방해석, 아라고나이트 및 배터라이트로 존재하고, 이들 결정성 형태들 각각에 대한 많은 상이한 다형체들(결정상)이 존재한다. 방해석은 전형적인 결정상, 예컨대, 편삼각면체(S-PCC), 능면체(R-PCC), 육각형 각기둥, 피나코이드, 콜로이드(C-PCC), 입방체 및 각기둥(P-PCC)을 가진 삼방정계 구조를 가진다. 아라고나이트는 쌍정의 육각형 각기둥 결정의 전형적인 결정상을 가질 뿐만 아니라, 얇은 길쭉한 각기둥, 굽어진 날, 경사진 피라미드형, 끌 모양 결정, 분지 나무 및 산호 또는 벌레 유사 형태도 다양하게 갖춘 사방정계 구조이다. 배터라이트는 육각형 결정 시스템에 속한다. 수득된 PCC 슬러리는 기계적으로 탈수되고 건조될 수 있다.

[0075] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 탄산칼슘은 하나의 경질 탄산칼슘을 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 탄산칼슘은 경질 탄산칼슘의 상이한 결정성 형태 및 상이한 다형체로부터 선택된 둘 이상의 경질 탄산칼슘들의 혼합물을 포함한다. 예를 들면, 적어도 하나의 경질 탄산칼슘은 S-PCC로부터 선택된 하나의 PCC 및 R-PCC로부터 선택된 하나의 PCC를 포함할 수 있다.

[0076] 또 다른 실시양태에 따르면, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 표면-처리된 물질, 예를 들면, 표면-처리된 탄산칼슘일 수 있다.

[0077] 표면-처리된 탄산칼슘은 그의 표면 상에 처리 또는 코팅 층을 포함하는 중질 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘 또는 경질 탄산칼슘을 특징으로 할 수 있다. 예를 들면, 탄산칼슘은 소수성화제, 예컨대, 지방족 카복실산, 이의 염 또는 에스테르, 또는 실록산으로 처리될 수 있거나 코팅될 수 있다. 적합한 지방족 산은 예를 들면, C_5 내지 C_{28} 지방산, 예컨대, 스테아르산, 팔미트산, 미리스트산, 라우르산 또는 이들의 혼합물이다. 탄산칼슘은 양이온성 또는 음이온성을 띠게 되기 위해, 예를 들면, 폴리아크릴레이트 또는 폴리디알릴디메틸-암모늄 클로라이드(폴리DADMAC)로 처리될 수도 있거나 코팅될 수도 있다. 표면-처리된 탄산칼슘은 예를 들면, 유럽 특허출원 공보 제2 159 258호(A1) 또는 국제 특허출원 공보 제WO 2005/121257호(A1)에 기재되어 있다.

[0078] 한 실시양태에 따르면, 표면-처리된 탄산칼슘은 지방산, 이의 염, 이의 에스테르 또는 이들의 조합을 사용한 처리, 바람직하게는 지방족 C_5 내지 C_{28} 지방산, 이의 염, 이의 에스테르 또는 이들의 조합을 사용한 처리, 보다 바람직하게는 스테아르산암모늄, 스테아르산칼슘, 스테아르산, 팔미트산, 미리스트산, 라우르산 또는 이들의 혼합물을 사용한 처리로부터 수득된 처리 층 또는 표면 코팅물을 포함한다. 예시적인 실시양태에 따르면, 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염은 표면-처리된 탄산칼슘, 바람직하게는 지방산, 바람직하게는 스테아르산을 사용

한 처리로부터 수득된 처리 층 또는 표면 코팅물을 포함하는 중질 탄산칼슘이다.

[0079] 한 실시양태에서, 소수성화제는 C4 내지 C24의 총량의 탄소 원자를 가진 지방족 카복실산 및/또는 이의 반응 생성물이다. 따라서, 탄산칼슘 입자의 접근가능한 표면적의 적어도 일부는 C4 내지 C24의 총량의 탄소 원자를 가진 지방족 카복실산 및/또는 이의 반응 생성물을 포함하는 처리 층에 의해 덮인다. 용어 물질의 "접근가능한" 표면적은 수성 용액, 현탁액, 분산액 또는 반응성 분자, 예컨대, 소수성화제의 액체 상과 접촉하는 물질 표면의 일부를 지칭한다.

[0080] 본 발명의 의미에서 용어 지방족 카복실산의 "반응 생성물"은 적어도 하나의 탄산칼슘을 적어도 하나의 지방족 카복실산과 접촉시킴으로써 수득된 생성물을 지칭한다. 상기 반응 생성물은 적용된 적어도 하나의 지방족 카복실산의 적어도 일부와 탄산칼슘 입자의 표면에 위치하는 반응성 분자 사이에서 형성된다.

[0081] 본 발명의 의미에서 지방족 카복실산은 하나 이상의 직쇄, 분지쇄, 포화된, 불포화된 및/또는 지환족 카복실산으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 지방족 카복실산은 모노카복실산이다. 즉, 지방족 카복실산은 단일 카복실 기가 존재한다는 것을 특징으로 한다. 상기 카복실 기는 탄소 골격의 말단에 놓여 있다.

[0082] 본 발명의 한 실시양태에서, 지방족 카복실산은 포화된 비분지된 카복실산으로부터 선택된다. 즉, 지방족 카복실산은 바람직하게는 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 운데칸산, 라우르산, 트리데칸산, 미리스트산, 펜타데칸산, 팔미트산, 헵타데칸산, 스테아르산, 노나데칸산, 아라키드산, 헤네이코실산, 베헨산, 트리코실산, 리그노세르산 및 이들의 혼합물로 구성된 카복실산의 군으로부터 선택된다.

[0083] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 지방족 카복실산은 옥탄산, 데칸산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산, 아라키드산 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 지방족 카복실산은 미리스트산, 팔미트산, 스테아르산 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 예를 들면, 지방족 카복실산은 스테아르산이다.

[0084] 추가로 또는 대안적으로, 소수성화제는 치환기에서 C2 내지 C30의 총량의 탄소 원자를 가진 선형, 분지된, 지방족 및 환형 기로부터 선택된 기로 일치환된 석신산 무수물로 구성된 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물일 수 있다. 따라서, 탄산칼슘 입자의 접근가능한 표면적의 적어도 일부는 치환기에서 C2 내지 C30의 총량의 탄소 원자를 가진 선형, 분지된, 지방족 및 환형 기로부터 선택된 기로 일치환된 석신산 무수물로 구성된 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물 및/또는 이의 반응 생성물을 포함하는 처리 층에 의해 덮인다. 당업자는 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물이 분지된 및/또는 환형 기로 일치환된 석신산 무수물로 구성되는 경우, 상기 기가 치환기에서 C3 내지 C30의 총량의 탄소 원자를 가질 것임을 인식할 것이다.

[0085] 본 발명의 의미에서 용어 일치환된 석신산 무수물의 "반응 생성물"은 탄산칼슘을 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물과 접촉시킴으로써 수득된 생성물을 지칭한다. 상기 반응 생성물은 적용된 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물의 적어도 일부와 탄산칼슘 입자의 표면에 위치하는 반응성 분자 사이에서 형성된다.

[0086] 예를 들면, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 치환기에서 C2 내지 C30, 바람직하게는 C3 내지 C20, 가장 바람직하게는 C4 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 선형 알킬 기, 또는 치환기에서 C3 내지 C30, 바람직하게는 C3 내지 C20, 가장 바람직하게는 C4 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 분지된 알킬 기인 하나의 기로 일치환된 석신산 무수물로 구성된다.

[0087] 예를 들면, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 치환기에서 C2 내지 C30, 바람직하게는 C3 내지 C20, 가장 바람직하게는 C4 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 선형 알킬 기인 하나의 기로 일치환된 석신산 무수물로 구성된다. 추가로 또는 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 치환기에서 C3 내지 C30, 바람직하게는 C3 내지 C20, 가장 바람직하게는 C4 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 분지된 알킬 기인 하나의 기로 일치환된 석신산 무수물로 구성된다.

[0088] 본 발명의 의미에서 용어 "알킬"은 탄소 및 수소로 구성된 선형 또는 분지된, 포화된 유기 화합물을 지칭한다. 즉, "알킬 일치환된 석신산 무수물"은 펜던트 석신산 무수물 기를 함유하는 선형 또는 분지된, 포화된 탄화수소 쇄로 구성된다.

[0089] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 적어도 하나의 선형 또는 분지된 알킬 일치환된 석신산 무수물이다. 예를 들면, 적어도 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 에틸석신산 무수물, 프로필석신산 무수물, 부틸석신산 무수물, 트리이소부틸 석신산 무수물, 펜틸석신산 무수물, 헥실석신산 무수물, 헵틸석신산 무수물, 옥틸석신산 무수물, 노닐석신산 무수물, 데실 석신산 무수물, 도데실 석신산 무수물, 헥사데

카닐 석신산 무수물, 옥타데카닐 석신산 무수물, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0090] 예를 들면, 용어 "부틸석신산 무수물"은 선형 부틸석신산 무수물(들) 및 분지된 부틸석신산 무수물(들)을 포함한다는 것이 인식된다. 선형 부틸석신산 무수물(들)의 한 구체적인 예는 n-부틸석신산 무수물이다. 분지된 부틸석신산 무수물(들)의 구체적인 예는 이소-부틸석신산 무수물, sec-부틸석신산 무수물 및/또는 tert-부틸석신산 무수물이다.

[0091] 나아가, 예를 들면, 용어 "헥사데카닐 석신산 무수물"은 선형 헥사데카닐 석신산 무수물(들) 및 분지된 헥사데카닐 석신산 무수물(들)을 포함한다는 것이 인식된다. 선형 헥사데카닐 석신산 무수물(들)의 한 구체적인 예는 n-헥사데카닐 석신산 무수물이다. 분지된 헥사데카닐 석신산 무수물(들)의 구체적인 예는 14-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 13-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 12-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 11-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 10-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 9-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 8-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 7-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 6-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 5-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 4-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 3-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 2-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 1-메틸펜타데카닐 석신산 무수물, 13-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 12-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 11-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 10-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 9-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 8-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 7-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 6-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 5-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 4-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 3-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 2-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 1-에틸부타데카닐 석신산 무수물, 2-부틸도데카닐 석신산 무수물, 1-헥실데카닐 석신산 무수물, 1-헥실-2-데카닐 석신산 무수물, 2-헥실데카닐 석신산 무수물, 6,12-디메틸부타데카닐 석신산 무수물, 2,2-디에틸도데카닐 석신산 무수물, 4,8,12-트리메틸트리데카닐 석신산 무수물, 2,2,4,6,8-펜타메틸운데카닐 석신산 무수물, 2-에틸-4-메틸-2-(2-메틸펜틸)-헵틸 석신산 무수물 및/또는 2-에틸-4,6-디메틸-2-프로필노닐 석신산 무수물이다.

[0092] 나아가, 예를 들면, 용어 "옥타데카닐 석신산 무수물"은 선형 옥타데카닐 석신산 무수물(들) 및 분지된 옥타데카닐 석신산 무수물(들)을 포함한다는 것이 인식된다. 선형 옥타데카닐 석신산 무수물(들)의 한 구체적인 예는 n-옥타데카닐 석신산 무수물이다. 분지된 헥사데카닐 석신산 무수물(들)의 구체적인 예는 16-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 15-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 14-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 13-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 12-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 11-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 10-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 9-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 8-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 7-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 6-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 5-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 4-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 3-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 2-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 1-메틸헵타데카닐 석신산 무수물, 14-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 13-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 12-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 11-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 10-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 9-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 8-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 7-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 6-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 5-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 4-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 3-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 2-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 1-에틸헥사데카닐 석신산 무수물, 2-헥실도데카닐 석신산 무수물, 2-헵틸운데카닐 석신산 무수물, 이소-옥타데카닐 석신산 무수물 및/또는 1-옥틸-2-데카닐 석신산 무수물이다.

[0093] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 부틸석신산 무수물, 헥실석신산 무수물, 헵틸석신산 무수물, 옥틸석신산 무수물, 헥사데카닐 석신산 무수물, 옥타데카닐 석신산 무수물, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0094] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 1종의 알킬 일치환된 석신산 무수물이다. 예를 들면, 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 부틸석신산 무수물이다. 대안적으로, 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 헥실석신산 무수물이다. 대안적으로, 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 헵틸석신산 무수물 또는 옥틸석신산 무수물이다. 대안적으로, 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 헥사데카닐 석신산 무수물이다. 예를 들면, 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 선형 헥사데카닐 석신산 무수물, 예컨대, n-헥사데카닐 석신산 무수물 또는 분지된 헥사데카닐 석신산 무수물, 예컨대, 1-헥실-2-데카닐 석신산 무수물이다. 대안적으로, 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 옥타데카닐 석신산 무수물이다. 예를 들면, 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 선형 옥타데카닐 석신산 무수물, 예컨대, n-옥타데카닐 석신산 무수물 또는 분지된 옥타데카닐 석신산 무수물, 예컨대, 이소-옥타데카닐 석신산 무수물 또는 1-옥틸-2-데카닐 석신산 무수물이다.

[0095] 본 발명의 한 실시양태에서, 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 부틸석신산 무수물, 예컨대, n-부틸석신산 무수물이다.

[0096] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 2종 이상의 알킬 일치환된 석신산 무수물들의 혼합물이다. 예를 들면, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 2종 또는 3종의 알킬 일치환된 석신산 무수물들의 혼합물이다.

[0097] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 치환기에서 C2 내지 C30, 바람직하게는 C3 내지 C20, 가장 바람직하게는 C4 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 선형 알케닐 기, 또는 치환기에서 C3 내지 C30, 바람직하게는 C4 내지 C20, 가장 바람직하게는 C4 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 분지된 알케닐 기인 하나의 기로 일치환된 석신산 무수물로 구성된다.

[0098] 본 발명의 의미에서 용어 "알케닐"은 탄소 및 수소로 구성된 선형 또는 분지된, 불포화된 유기 화합물을 지칭한다. 상기 유기 화합물은 치환기에서 적어도 하나의 이중 결합, 바람직하게는 하나의 이중 결합을 추가로 함유한다. 즉, "알케닐 일치환된 석신산 무수물"은 펜던트 석신산 무수물 기를 함유하는 선형 또는 분지된, 불포화된 탄화수소 쇄로 구성된다. 본 발명의 의미에서 용어 "알케닐"은 시스 이성질체 및 트랜스 이성질체를 포함한다는 것이 인식된다.

[0099] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 적어도 하나의 선형 또는 분지된 알케닐 일치환된 석신산 무수물이다. 예를 들면, 적어도 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 에테닐석신산 무수물, 프로페닐석신산 무수물, 부테닐석신산 무수물, 트리이소부테닐 석신산 무수물, 펜테닐석신산 무수물, 헥세닐석신산 무수물, 헵테닐석신산 무수물, 옥테닐석신산 무수물, 노네닐석신산 무수물, 데세닐 석신산 무수물, 도데세닐 석신산 무수물, 헥사데세닐 석신산 무수물, 옥타데세닐 석신산 무수물, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0100] 따라서, 예를 들면, 용어 "헥사데세닐 석신산 무수물"은 선형 헥사데세닐 석신산 무수물(들) 및 분지된 헥사데세닐 석신산 무수물(들)을 포함한다는 것이 인식된다. 선형 헥사데세닐 석신산 무수물(들)의 한 구체적인 예는 n-헥사데세닐 석신산 무수물, 예컨대, 14-헥사데세닐 석신산 무수물, 13-헥사데세닐 석신산 무수물, 12-헥사데세닐 석신산 무수물, 11-헥사데세닐 석신산 무수물, 10-헥사데세닐 석신산 무수물, 9-헥사데세닐 석신산 무수물, 8-헥사데세닐 석신산 무수물, 7-헥사데세닐 석신산 무수물, 6-헥사데세닐 석신산 무수물, 5-헥사데세닐 석신산 무수물, 4-헥사데세닐 석신산 무수물, 3-헥사데세닐 석신산 무수물 및/또는 2-헥사데세닐 석신산 무수물이다. 분지된 헥사데세닐 석신산 무수물(들)의 구체적인 예는 14-메틸-9-펜타데세닐 석신산 무수물, 14-메틸-2-펜타데세닐 석신산 무수물, 1-헥실-2-데세닐 석신산 무수물 및/또는 이소-헥사데세닐 석신산 무수물이다.

[0101] 나아가, 예를 들면, 용어 "옥타데세닐 석신산 무수물"은 선형 옥타데세닐 석신산 무수물(들) 및 분지된 옥타데세닐 석신산 무수물(들)을 포함한다는 것이 인식된다. 선형 옥타데세닐 석신산 무수물(들)의 한 구체적인 예는 n-옥타데세닐 석신산 무수물, 예컨대, 16-옥타데세닐 석신산 무수물, 15-옥타데세닐 석신산 무수물, 14-옥타데세닐 석신산 무수물, 13-옥타데세닐 석신산 무수물, 12-옥타데세닐 석신산 무수물, 11-옥타데세닐 석신산 무수물, 10-옥타데세닐 석신산 무수물, 9-옥타데세닐 석신산 무수물, 8-옥타데세닐 석신산 무수물, 7-옥타데세닐 석신산 무수물, 6-옥타데세닐 석신산 무수물, 5-옥타데세닐 석신산 무수물, 4-옥타데세닐 석신산 무수물, 3-옥타데세닐 석신산 무수물 및/또는 2-옥타데세닐 석신산 무수물이다. 분지된 옥타데세닐 석신산 무수물(들)의 구체적인 예는 16-메틸-9-헵타데세닐 석신산 무수물, 16-메틸-7-헵타데세닐 석신산 무수물, 1-옥틸-2-데세닐 석신산 무수물 및/또는 이소-옥타데세닐 석신산 무수물이다.

[0102] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 헥세닐석신산 무수물, 옥테닐석신산 무수물, 헥사데세닐 석신산 무수물, 옥타데세닐 석신산 무수물, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0103] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물이다. 예를 들면, 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 헥세닐석신산 무수물이다. 대안적으로, 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 옥테닐석신산 무수물이다. 대안적으로, 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 헥사데세닐 석신산 무수물이다. 예를 들면, 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 선형 헥사데세닐 석신산 무수물, 예컨대, n-헥사데세닐 석신산 무수물 또는 분지된 헥사데세닐 석신산 무수물, 예컨대, 1-헥실-2-데세닐 석신산 무수물이다. 대안적으로, 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 옥타데세닐 석신산 무수물이다. 예를 들면, 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물은 선형 옥타데세닐 석신산 무수물, 예컨대, n-옥타데세닐 석신산 무수물 또는 분지된 옥타데세닐 석신산 무수물, 예컨대, 이소-옥타데세닐 석신산 무수물, 또는 1-옥틸-2-데세닐 석신산 무수물이다.

[0104] 본 발명의 한 실시양태에서, 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 선형 옥타데세닐 석신산 무수물, 예컨대, n-옥타데세닐 석신산 무수물이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 선형 옥테닐석신산 무수물, 예컨대, n-옥테닐석신산 무수물이다.

[0105] 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물이 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물인 경우, 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물은 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물의 총 중량을 기준으로 ≥ 95 중량%, 바람직하게는 ≥ 96.5 중량%의 양으로 존재한다는 것이 인식된다.

[0106] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 2종 이상의 알케닐 일치환된 석신산 무수물들의 혼합물이다. 예를 들면, 적어도 하나의일치환된 석신산 무수물은 2종 또는 3종의 알케닐 일치환된 석신산 무수물들의 혼합물이다.

[0107] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 선형 헥사데세닐 석신산 무수물(들) 및 선형 옥타데세닐 석신산 무수물(들)을 포함하는 2종 이상의 알케닐 일치환된 석신산 무수물들의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 분지된 헥사데세닐 석신산 무수물(들) 및 분지된 옥타데세닐 석신산 무수물(들)을 포함하는 2종 이상의 알케닐 일치환된 석신산 무수물들의 혼합물이다. 예를 들면, 하나 이상의 헥사데세닐 석신산 무수물은 선형 헥사데세닐 석신산 무수물, 예컨대, n-헥사데세닐 석신산 무수물 및/또는 분지된 헥사데세닐 석신산 무수물, 예컨대, 1-헥실-2-데세닐 석신산 무수물이다. 추가로 또는 대안적으로, 하나 이상의 옥타데세닐 석신산 무수물은 선형 옥타데세닐 석신산 무수물, 예컨대, n-옥타데세닐 석신산 무수물 및/또는 분지된 옥타데세닐 석신산 무수물, 예컨대, 이소-옥타데세닐 석신산 무수물 및/또는 1-옥틸-2-데세닐 석신산 무수물이다.

[0108] 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 적어도 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물과 적어도 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물의 혼합물일 수 있다는 것도 인식된다.

[0109] 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물이 적어도 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물과 적어도 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물의 혼합물인 경우, 적어도 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물의 알킬 치환기 및 적어도 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물의 알케닐 치환기는 바람직하게는 동일하다는 것이 인식된다. 예를 들면, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 에틸석신산 무수물과 에테닐석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 프로필석신산 무수물과 프로페닐석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 부틸석신산 무수물과 부테닐석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 트리이소부틸 석신산 무수물과 트리이소부테닐 석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 펜틸석신산 무수물과 펜테닐석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 헥실석신산 무수물과 헥세닐석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 헵틸석신산 무수물과 헵테닐석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 옥틸석신산 무수물과 옥테닐석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 노닐석신산 무수물과 노네닐석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 데실 석신산 무수물과 데세닐 석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 도데실 석신산 무수물과 도데세닐 석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 헥사데카닐 석신산 무수물과 헥사데세닐 석신산 무수물의 혼합물이다. 예를 들면, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 선형 헥사데카닐 석신산 무수물과 선형 헥사데세닐 석신산 무수물의 혼합물, 또는 분지된 헥사데카닐 석신산 무수물과 분지된 헥사데세닐 석신산 무수물의 혼합물이다. 대안적으로, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 옥타데카닐 석신산 무수물과 옥타데세닐 석신산 무수물의 혼합물이다. 예를 들면, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 선형 옥타데카닐 석신산 무수물과 선형 옥타데세닐 석신산 무수물의 혼합물, 또는 분지된 옥타데카닐 석신산 무수물과 분지된 옥타데세닐 석신산 무수물의 혼합물이다.

[0110] 본 발명의 한 실시양태에서, 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물은 노닐석신산 무수물과 노네닐석신산 무수물의 혼합물이다.

[0111] 적어도 하나의 일치환된 석신산 무수물이 적어도 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물과 적어도 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물의 혼합물인 경우, 적어도 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물과 적어도 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물 사이의 중량 비는 90:10 내지 10:90(중량%/중량%)이다. 예를 들면, 적어도 하나의 알킬 일치환된 석신산 무수물과 적어도 하나의 알케닐 일치환된 석신산 무수물 사이의 중량 비는 70:30 내지 30:70

(중량%/중량%) 또는 60:40 내지 40:60이다.

[0112] 추가로 또는 대안적으로, 소수성화제는 인산 에스테르 블렌드일 수 있다. 따라서, 탄산칼슘 입자의 접근가능한 표면적의 적어도 일부는 하나 이상의 인산 모노-에스테르 및/또는 이의 반응 생성물과 하나 이상의 인산 디-에스테르 및/또는 이의 반응 생성물의 인산 에스테르 블렌드를 포함하는 처리 층에 의해 덮인다.

[0113] 본 발명의 의미에서 용어 인산 모노-에스테르 및 하나 이상의 인산 디-에스테르의 "반응 생성물"은 탄산칼슘을 적어도 하나의 인산 에스테르 블렌드와 접촉시킴으로써 수득된 생성물을 지칭한다. 상기 반응 생성물은 적용된 인산 에스테르 블렌드의 적어도 일부와 탄산칼슘 입자의 표면에 위치하는 반응성 분자 사이에서 형성된다.

[0114] 본 발명의 의미에서 용어 "인산 모노-에스테르"는 알코올 치환기에서 C6 내지 C30, 바람직하게는 C8 내지 C22, 보다 바람직하게는 C8 내지 C20, 가장 바람직하게는 C8 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 불포화된 또는 포화된, 분지된 또는 선형, 지방족 또는 방향족 알코올로부터 선택된 하나의 알코올 분자에 의해 모노-에스테르화된 o-인산 분자를 지칭한다.

[0115] 본 발명의 의미에서 용어 "인산 디-에스테르"는 알코올 치환기에서 C6 내지 C30, 바람직하게는 C8 내지 C22, 보다 바람직하게는 C8 내지 C20, 가장 바람직하게는 C8 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 동일한 또는 상이한, 불포화된 또는 포화된, 분지된 또는 선형, 지방족 또는 방향족 알코올로부터 선택된 2개의 알코올 분자에 의해 디-에스테르화된 o-인산 분자를 지칭한다.

[0116] 표현 "하나 이상의" 인산 모노-에스테르는 1종 이상의 인산 모노-에스테르가 인산 에스테르 블렌드에 존재할 수 있다는 것을 의미한다는 것이 인식된다.

[0117] 따라서, 하나 이상의 인산 모노-에스테르가 1종의 인산 모노-에스테르일 수 있다는 것을 인지해야 한다. 대안적으로, 하나 이상의 인산 모노-에스테르는 2종 이상의 인산 모노-에스테르의 혼합물일 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 인산 모노-에스테르는 2종 또는 3종의 인산 모노-에스테르, 예컨대, 2종의 인산 모노-에스테르의 혼합물일 수 있다.

[0118] 본 발명의 한 실시양태에서, 하나 이상의 인산 모노-에스테르는 알코올 치환기에서 C6 내지 C30의 총량의 탄소 원자를 가진 불포화된 또는 포화된, 분지된 또는 선형, 지방족 또는 방향족 알코올로부터 선택된 하나의 알코올에 의해 에스테르화된 o-인산 분자로 구성된다. 예를 들면, 하나 이상의 인산 모노-에스테르는 알코올 치환기에서 C8 내지 C22, 보다 바람직하게는 C8 내지 C20, 가장 바람직하게는 C8 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 불포화된 또는 포화된, 분지된 또는 선형, 지방족 또는 방향족 알코올로부터 선택된 하나의 알코올에 의해 에스테르화된 o-인산 분자로 구성된다.

[0119] 본 발명의 한 실시양태에서, 하나 이상의 인산 모노-에스테르는 헥실 인산 모노-에스테르, 헵틸 인산 모노-에스테르, 옥틸 인산 모노-에스테르, 2-에틸헥실 인산 모노-에스테르, 노닐 인산 모노-에스테르, 데실 인산 모노-에스테르, 운데실 인산 모노-에스테르, 도데실 인산 모노-에스테르, 테트라데실 인산 모노-에스테르, 헥사데실 인산 모노-에스테르, 헵틸노닐 인산 모노-에스테르, 옥타데실 인산 모노-에스테르, 2-옥틸-1-데실인산 모노-에스테르, 2-옥틸-1-도데실인산 모노-에스테르 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0120] 예를 들면, 하나 이상의 인산 모노-에스테르는 2-에틸헥실 인산 모노-에스테르, 헥사데실 인산 모노-에스테르, 헵틸노닐 인산 모노-에스테르, 옥타데실 인산 모노-에스테르, 2-옥틸-1-데실인산 모노-에스테르, 2-옥틸-1-도데실인산 모노-에스테르 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 본 발명의 한 실시양태에서, 하나 이상의 인산 모노-에스테르는 2-옥틸-1-도데실인산 모노-에스테르이다.

[0121] 표현 "하나 이상의" 인산 디-에스테르는 1종 이상의 인산 디-에스테르가 탄산칼슘 및/또는 인산 에스테르 블렌드의 코팅 층에 존재할 수 있다는 것을 의미한다는 것이 인식된다.

[0122] 따라서, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 1종의 인산 디-에스테르일 수 있다는 것을 인지해야 한다. 대안적으로, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 2종 이상의 인산 디-에스테르의 혼합물일 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 2종 또는 3종의 인산 디-에스테르, 예컨대, 2종의 인산 디-에스테르의 혼합물일 수 있다.

[0123] 본 발명의 한 실시양태에서, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 알코올 치환기에서 C6 내지 C30의 총량의 탄소 원자를 가진 불포화된 또는 포화된, 분지된 또는 선형, 지방족 또는 방향족 알코올로부터 선택된 2종의 알코올에 의해 에스테르화된 o-인산 분자로 구성된다. 예를 들면, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 알코올 치환기에서 C8 내지 C22, 보다 바람직하게는 C8 내지 C20, 가장 바람직하게는 C8 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 불포화

된 또는 포화된, 분지된 또는 선형, 지방족 또는 방향족 알코올로부터 선택된 2종의 지방 알코올에 의해 에스테르화된 o-인산 분자로 구성된다.

[0124] 인산을 에스테르화하는 데 사용되는 2종의 알코올은 알코올 치환기에서 C6 내지 C30의 총량의 탄소 원자를 가진 동일한 또는 상이한, 불포화된 또는 포화된, 분지된 또는 선형, 지방족 또는 방향족 알코올로부터 독립적으로 선택될 수 있다는 것이 인식된다. 즉, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 동일한 알코올로부터 유래된 2개의 치환기를 포함할 수 있거나, 인산 디-에스테르 분자는 상이한 알코올로부터 유래된 2개의 치환기를 포함할 수 있다.

[0125] 본 발명의 한 실시양태에서, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 알코올 치환기에서 C6 내지 C30, 바람직하게는 C8 내지 C22, 보다 바람직하게는 C8 내지 C20, 가장 바람직하게는 C8 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 동일한 또는 상이한, 포화된 및 선형 지방족 알코올로부터 선택된 2종의 알코올에 의해 에스테르화된 o-인산 분자로 구성된다. 대안적으로, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 알코올 치환기에서 C6 내지 C30, 바람직하게는 C8 내지 C22, 보다 바람직하게는 C8 내지 C20, 가장 바람직하게는 C8 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 동일한 또는 상이한, 포화된 및 분지된 지방족 알코올로부터 선택된 2종의 알코올에 의해 에스테르화된 o-인산 분자로 구성된다.

[0126] 본 발명의 한 실시양태에서, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 헥실 인산 디-에스테르, 헵틸 인산 디-에스테르, 옥틸 인산 디-에스테르, 2-에틸헥실 인산 디-에스테르, 노닐 인산 디-에스테르, 데실 인산 디-에스테르, 운데실 인산 디-에스테르, 도데실 인산 디-에스테르, 테트라데실 인산 디-에스테르, 헥사데실 인산 디-에스테르, 헵틸노닐 인산 디-에스테르, 옥타데실 인산 디-에스테르, 2-옥틸-1-데실인산 디-에스테르, 2-옥틸-1-도데실인산 디-에스테르 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0127] 예를 들면, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 2-에틸헥실 인산 디-에스테르, 헥사데실 인산 디-에스테르, 헵틸노닐 인산 디-에스테르, 옥타데실 인산 디-에스테르, 2-옥틸-1-데실인산 디-에스테르, 2-옥틸-1-도데실인산 디-에스테르 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 본 발명의 한 실시양태에서, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 2-옥틸-1-도데실인산 디-에스테르이다.

[0128] 본 발명의 한 실시양태에서, 하나 이상의 인산 모노-에스테르는 2-에틸헥실 인산 모노-에스테르, 헥사데실 인산 모노-에스테르, 헵틸노닐 인산 모노-에스테르, 옥타데실 인산 모노-에스테르, 2-옥틸-1-데실인산 모노-에스테르, 2-옥틸-1-도데실인산 모노-에스테르 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되고, 하나 이상의 인산 디-에스테르는 2-에틸헥실 인산 디-에스테르, 헥사데실 인산 디-에스테르, 헵틸노닐 인산 디-에스테르, 옥타데실 인산 디-에스테르, 2-옥틸-1-데실인산 디-에스테르, 2-옥틸-1-도데실인산 디-에스테르 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0129] 예를 들면, 탄산칼슘의 접근가능한 표면적의 적어도 일부는 하나의 인산 모노-에스테르 및/또는 이의 반응 생성물과 하나의 인산 디-에스테르 및/또는 이의 반응 생성물의 인산 에스테르 블렌드를 포함한다. 이 경우, 하나의 인산 모노-에스테르는 2-에틸헥실 인산 모노-에스테르, 헥사데실 인산 모노-에스테르, 헵틸노닐 인산 모노-에스테르, 옥타데실 인산 모노-에스테르, 2-옥틸-1-데실인산 모노-에스테르 및 2-옥틸-1-도데실인산 모노-에스테르를 포함하는 군으로부터 선택되고, 하나의 인산 디-에스테르는 2-에틸헥실 인산 디-에스테르, 헥사데실 인산 디-에스테르, 헵틸노닐 인산 디-에스테르, 옥타데실 인산 디-에스테르, 2-옥틸-1-데실인산 디-에스테르 및 2-옥틸-1-도데실인산 디-에스테르를 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0130] 인산 에스테르 블렌드는 하나 이상의 인산 모노-에스테르 및/또는 이의 반응 생성물과 하나 이상의 인산 디-에스테르 및/또는 이의 반응 생성물을 특정 몰 비로 포함한다. 구체적으로, 처리 층 및/또는 인산 에스테르 블렌드에서 하나 이상의 인산 모노-에스테르 및/또는 이의 반응 생성물 대 하나 이상의 인산 디-에스테르 및/또는 이의 반응 생성물의 몰 비는 1:1 내지 1:100, 바람직하게는 1:1.1 내지 1:60, 보다 바람직하게는 1:1.1 내지 1:40, 훨씬 더 바람직하게는 1:1.1 내지 1:20 , 가장 바람직하게는 1:1.1 내지 1:10이다.

[0131] 본 발명의 의미에서 표현 "하나 이상의 인산 모노-에스테르 및 이의 반응 생성물 대 하나 이상의 인산 디-에스테르 및 이의 반응 생성물의 몰 비"는 인산 모노-에스테르 분자의 분자량의 합계 및/또는 이의 반응 생성물에서의 인산 모노-에스테르 분자의 분자량의 합계 대 인산 디-에스테르 분자의 분자량의 합계 및/또는 이의 반응 생성물에서의 인산 디-에스테르 분자의 분자량의 합계를 지칭한다.

[0132] 본 발명의 한 실시양태에서, 탄산칼슘의 표면의 적어도 일부 상에 코팅된 인산 에스테르 블렌드는 하나 이상의 인산 트리-에스테르 및/또는 인산 및/또는 이의 반응 생성물을 추가로 포함할 수 있다.

[0133] 본 발명의 의미에서 용어 "인산 트리-에스테르"는 알코올 치환기에서 C6 내지 C30, 바람직하게는 C8 내지 C22,

보다 바람직하게는 C8 내지 C20, 가장 바람직하게는 C8 내지 C18의 총량의 탄소 원자를 가진 동일한 또는 상이한, 불포화된 또는 포화된, 분지된 또는 선형, 지방족 또는 방향족 알코올로부터 선택된 3개의 알코올 분자에 의해 트리-에스테르화된 o-인산 분자를 지칭한다.

[0134] 표현 "하나 이상의" 인산 트리-에스테르는 1종 이상의 인산 트리-에스테르가 탄산칼슘의 접근가능한 표면적의 적어도 일부 상에 존재할 수 있다는 것을 의미한다는 것이 인식된다.

[0135] 따라서, 하나 이상의 인산 트리-에스테르는 1종의 인산 트리-에스테르일 수 있다는 것을 인지해야 한다. 대안적으로, 하나 이상의 인산 트리-에스테르는 2종 이상의 인산 트리-에스테르의 혼합물일 수 있다. 예를 들면, 하나 이상의 인산 트리-에스테르는 2종 또는 3종의 인산 트리-에스테르, 예컨대, 2종의 인산 트리-에스테르의 혼합물일 수 있다.

[0136] 추가로 또는 대안적으로, 소수성화제는 6개 내지 14개의 탄소 원자를 가진 적어도 하나의 지방족 알데하이드일 수 있다.

[0137] 이와 관련하여, 적어도 하나의 지방족 알데하이드는 표면 처리제를 대표하고 임의의 선형, 분지된 또는 지환족, 치환된 또는 비치환된, 포화된 또는 불포화된 지방족 알데하이드로부터 선택될 수 있다. 상기 알데하이드는 바람직하게는 탄소 원자의 수가 6 이상, 보다 바람직하게는 8 이상이도록 선택된다. 나아가, 상기 알데하이드는 일반적으로 14개 이하, 바람직하게는 12개 이하, 보다 바람직하게는 10개 이하인 다수의 탄소 원자를 가진다. 한 바람직한 실시양태에서, 지방족 알데하이드의 탄소 원자의 수는 6 내지 14, 바람직하게는 6 내지 12, 보다 바람직하게는 6 내지 10이다.

[0138] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 적어도 하나의 지방족 알데하이드는 바람직하게는 탄소 원자의 수가 6 내지 12, 보다 바람직하게는 6 내지 9, 가장 바람직하게는 8 또는 9이도록 선택된다.

[0139] 지방족 알데하이드는 헥산알, (E)-2-헥센알, (Z)-2-헥센알, (E)-3-헥센알, (Z)-3-헥센알, (E)-4-헥센알, (Z)-4-헥센알, 5-헥센알, 헵탄알, (E)-2-헵텐알, (Z)-2-헵텐알, (E)-3-헵텐알, (Z)-3-헵텐알, (E)-4-헵텐알, (Z)-4-헵텐알, (E)-5-헵텐알, (Z)-5-헵텐알, 6-헵텐알, 옥탄알, (E)-2-옥텐알, (Z)-2-옥텐알, (E)-3-옥텐알, (Z)-3-옥텐알, (E)-4-옥텐알, (Z)-4-옥텐알, (E)-5-옥텐알, (Z)-5-옥텐알, (E)-6-옥텐알, (Z)-6-옥텐알, 7-옥텐알, 노난알, (E)-2-노넨알, (Z)-2-노넨알, (E)-3-노넨알, (Z)-3-노넨알, (E)-4-노넨알, (Z)-4-노넨알, (E)-5-노넨알, (Z)-5-노넨알, (E)-6-노넨알, (Z)-6-노넨알, (E)-6-노넨알, (Z)-6-노넨알, (E)-7-노넨알, (Z)-7-노넨알, 8-노넨알, 데칸알, (E)-2-데센알, (Z)-2-데센알, (E)-3-데센알, (Z)-3-데센알, (E)-4-데센알, (Z)-4-데센알, (E)-5-데센알, (Z)-5-데센알, (E)-6-데센알, (Z)-6-데센알, (E)-7-데센알, (Z)-7-데센알, (E)-8-데센알, (Z)-8-데센알, 9-데센알, 운데칸알, (E)-2-운데센알, (Z)-2-운데센알, (E)-3-운데센알, (Z)-3-운데센알, (E)-4-운데센알, (Z)-4-운데센알, (E)-5-운데센알, (Z)-5-운데센알, (E)-6-운데센알, (Z)-6-운데센알, (E)-7-운데센알, (Z)-7-운데센알, (E)-8-운데센알, (Z)-8-운데센알, (E)-9-운데센알, (Z)-9-운데센알, 10-운데센알, 도데칸알, (E)-2-도데센알, (Z)-2-도데센알, (E)-3-도데센알, (Z)-3-도데센알, (E)-4-도데센알, (Z)-4-도데센알, (E)-5-도데센알, (Z)-5-도데센알, (E)-6-도데센알, (Z)-6-도데센알, (E)-7-도데센알, (Z)-7-도데센알, (E)-8-도데센알, (Z)-8-도데센알, (E)-9-도데센알, (Z)-9-도데센알, (E)-10-도데센알, (Z)-10-도데센알, 11-도데센알, 트리데칸알, (E)-2-트리데센알, (Z)-2-트리데센알, (E)-3-트리데센알, (Z)-3-트리데센알, (E)-4-트리데센알, (Z)-4-트리데센알, (E)-5-트리데센알, (Z)-5-트리데센알, (E)-6-트리데센알, (Z)-6-트리데센알, (E)-7-트리데센알, (Z)-7-트리데센알, (E)-8-트리데센알, (Z)-8-트리데센알, (E)-9-트리데센알, (Z)-9-트리데센알, (E)-10-트리데센알, (Z)-10-트리데센알, (E)-11-트리데센알, (Z)-11-트리데센알, 12-트리데센알, 부타데칸알, (E)-2-부타데센알, (Z)-2-부타데센알, (E)-3-부타데센알, (Z)-3-부타데센알, (E)-4-부타데센알, (Z)-4-부타데센알, (E)-5-부타데센알, (Z)-5-부타데센알, (E)-6-부타데센알, (Z)-6-부타데센알, (E)-7-부타데센알, (Z)-7-부타데센알, (E)-8-부타데센알, (Z)-8-부타데센알, (E)-9-부타데센알, (Z)-9-부타데센알, (E)-10-부타데센알, (Z)-10-부타데센알, (E)-11-부타데센알, (Z)-11-부타데센알, (E)-12-부타데센알, (Z)-12-부타데센알, 13-부타데센알 및 이들의 혼합물로 구성된 지방족 알데하이드의 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 지방족 알데하이드는 헥산알, (E)-2-헥센알, (Z)-2-헥센알, (E)-3-헥센알, (Z)-3-헥센알, (E)-4-헥센알, (Z)-4-헥센알, 5-헥센알, 헵탄알, (E)-2-헵텐알, (Z)-2-헵텐알, (E)-3-헵텐알, (Z)-3-헵텐알, (E)-4-헵텐알, (Z)-4-헵텐알, (E)-5-헵텐알, (Z)-5-헵텐알, 6-헵텐알, 옥탄알, (E)-2-옥텐알, (Z)-2-옥텐알, (E)-3-옥텐알, (Z)-3-옥텐알, (E)-4-옥텐알, (Z)-4-옥텐알, (E)-5-옥텐알, (Z)-5-옥텐알, (E)-6-옥텐알, (Z)-6-옥텐알, 7-옥텐알, 노난알, (E)-2-노넨알, (Z)-2-노넨알, (E)-3-노넨알, (Z)-3-노넨알, (E)-4-노넨알, (Z)-4-노넨알, (E)-5-노넨알, (Z)-5-노넨알, (E)-6-노넨알, (Z)-6-노넨알, (E)-7-노넨알, (Z)-7-노넨알, 8-노넨알 및 이들의 혼합

물로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0140] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 적어도 하나의 지방족 알데하이드는 포화된 지방족 알데하이드이다. 이 경우, 지방족 알데하이드는 헥산알, 헵탄알, 옥탄알, 노난알, 데칸알, 운데칸알, 도데칸알, 트리데칸알, 부타데칸알 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 포화된 지방족 알데하이드 형태의 단계 (b)의 적어도 하나의 지방족 알데하이드는 헥산알, 헵탄알, 옥탄알, 노난알, 데칸알, 운데칸알, 도데칸알 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 예를 들면, 포화된 지방족 알데하이드 형태의 단계 (b)의 적어도 하나의 지방족 알데하이드는 옥탄알, 노난알 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0141] 2종의 지방족 알데하이드들, 예를 들면, 2종의 포화된 지방족 알데하이드들, 예컨대, 옥탄알과 노난알의 혼합물이 본 발명에 따라 사용되는 경우, 옥탄알과 노난알의 중량 비는 70:30 내지 30:70, 보다 바람직하게는 60:40 내지 40:60이다. 본 발명의 한 특히 바람직한 실시양태에서, 옥탄알과 노난알의 중량 비는 약 1:1이다.

[0142] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 a)에서 탄산칼슘, 바람직하게는 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘 및/또는 표면-처리된 탄산칼슘을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면을 포함하는 기판이 제공된다. 추가 바람직한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 외부 표면은 탄산칼슘, 바람직하게는 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘 및/또는 표면-처리된 탄산칼슘을 포함하는 코팅 층이다.

[0143] 한 실시양태에 따르면, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 15 nm 내지 200 ㎛, 바람직하게는 20 nm 내지 100 ㎛, 보다 바람직하게는 50 nm 내지 50 ㎛, 가장 바람직하게는 100 nm 내지 2 ㎛의 중량 중간 입자 크기 d_{50}을 가진 입자의 형태로 존재한다.

[0144] 한 실시양태에 따르면, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 ISO 9277에 따라 BET 방법에서 질소 흡착을 이용하여 측정하였을 때 4 내지 120 m^2/g, 바람직하게는 8 내지 50 m^2/g의 비표면적(BET)을 가진다.

[0145] 적어도 하나의 외부 표면에서 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 양은 적어도 하나의 외부 표면의 총 중량을 기준으로 40 내지 99 중량%, 바람직하게는 45 내지 98 중량%, 보다 바람직하게는 60 내지 97 중량%일 수 있다.

[0146] 한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 외부 표면은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량%의 양으로 결합제를 추가로 포함한다.

[0147] 임의의 적합한 중합체성 결합제는 적어도 하나의 외부 표면에 존재할 수 있다. 예를 들면, 중합체성 결합제는 친수성 중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 젤라틴, 셀룰로스 에테르, 폴리옥사졸린, 폴리비닐아세트아미드, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트/비닐 알코올, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리알킬렌 옥사이드, 설폰화된 또는 인산염화된 폴리에스테르 및 폴리스티렌, 카세인, 제인, 알부민, 키틴, 키토산, 덱스트란, 펙틴, 콜라겐 유도체, 콜로디온(collodion), 아가-아가, 애로루트(arrowroot), 구아(guar), 카라기난(carrageenan), 전분, 트라가칸쓰(tragacanth), 잔탄(xanthan) 또는 람산(rhamsan) 및 이들의 혼합물일 수 있다. 다른 결합제, 예컨대, 소수성 물질, 예를 들면, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리우레탄 라텍스, 폴리에스테르 라텍스, 폴리(n-부틸 아크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이트), 폴리(2-에틸헥실 아크릴레이트), n-부틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트의 공중합체, 비닐아세테이트와 n-부틸아크릴레이트의 공중합체 등 및 이들의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 적합한 결합제의 추가 예는 아크릴산 및/또는 메타크릴산, 이타콘산, 및 산 에스테르, 예를 들면, 에틸아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 스티렌, 비치환된 또는 치환된 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 에틸렌, 부타디엔, 아크릴아미드 및 아크릴로니트릴, 실리콘 수지, 물에 의해 희석될 수 있는 알키드 수지, 아크릴/알키드 수지 조합, 천연 오일, 예컨대, 아마씨유, 및 이들의 혼합물의 단독중합체 또는 공중합체이다.

[0148] 한 실시양태에 따르면, 결합제는 전분, 폴리비닐알코올, 스티렌-부타디엔 라텍스, 스티렌-아크릴레이트, 폴리비닐 아세테이트 라텍스, 폴리올레핀, 에틸렌 아크릴레이트, 미세섬유화된 셀룰로스, 나노섬유화된 셀룰로스, 미세결정성 셀룰로스, 나노결정성 셀룰로스, 나노셀룰로스, 셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 생물 기제의 라텍스 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0149] 또 다른 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 외부 표면은 결합제를 포함하지 않는다.

[0150] 외부 표면에 존재할 수 있는 다른 임의적 첨가제는 예를 들면, 분산제, 분쇄 보조제, 계면활성제, 유동학 변형

제, 윤활제, 소포제, 광학 증백제, 염료, 보존제 또는 pH 조절제이다. 한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 외부 표면은 유동학 변형제를 추가로 포함한다. 바람직하게는, 유동학 변형제는 충전제의 총 중량을 기준으로 1 중량% 미만의 양으로 존재한다. 적합한 물질들은 당분야에서 공지되어 있고, 숙련된 자는 이들이 비밀 보안 특징의 검출가능성에 부정적으로 영향을 미치지 않도록 상기 물질들을 선택할 것이다.

[0151] 예시적 실시양태에 따르면, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 분산제에 의해 분산된다. 분산제는 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 0.05 내지 8 중량%, 0.5 내지 5 중량%, 0.8 내지 3 중량%, 또는 1.0 내지 1.5 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%의 양, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양의 분산제에 의해 분산된다. 적합한 분산제는 바람직하게는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 또는 이타콘산 및 아크릴아미드 또는 이들의 혼합물을 기제로 한 폴리카복실산 염의 단독중합체 또는 공중합체를 포함하는 군으로부터 선택된다. 아크릴산의 단독중합체 또는 공중합체가 특히 바람직하다. 이러한 생성물의 분자량 M_w는 바람직하게는 2,000 내지 15,000 g/mol의 범위 내에 있고, 3,000 내지 7,000 g/mol의 분자량 M_w가 특히 바람직하다. 이러한 생성물의 분자량 M_w는 바람직하게는 2,000 내지 150,000 g/mol의 범위 내에 있고, 15,000 내지 50,000 g/mol, 예를 들면, 35,000 내지 45,000 g/mol의 M_w가 특히 바람직하다. 예시적 실시양태에 따르면, 분산제는 폴리아크릴레이트이다.

[0152] 적어도 하나의 외부 표면은 첨가제로서 활성 물질, 예를 들면, 생물활성 분자, 예를 들면, 효소, pH 또는 온도의 변화에 민감한 발색성 표시자, 또는 형광 물질도 포함할 수 있다.

[0153] 바람직하게는 적층물 또는 코팅 층 형태의 적어도 외부 표면은 적어도 1 ㎛, 예를 들면, 적어도 5 ㎛, 10 ㎛, 15 ㎛ 또는 20 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 바람직하게는, 외부 표면은 1 ㎛ 내지 최대 150 ㎛의 범위 내의 두께를 가진다.

[0154] 한 실시양태에 따르면, 기판은 제1면 및 반대 면을 포함하고, 기판은 제1면 및 반대 면 상에 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 외부 표면을 포함한다. 바람직한 실시양태에 따르면, 기판은 제1면 및 반대 면을 포함하고, 기판은 제1면 및 반대 면 상에 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염, 바람직하게는 탄산칼슘을 포함하는 적층물 또는 코팅 층을 포함한다. 한 실시양태에 따르면, 적층물 또는 코팅 층은 기판의 표면과 직접 접촉한다.

[0155] 추가 실시양태에 따르면, 기판은 기판과, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면 사이에 하나 이상의 추가 예비코팅 층을 포함한다. 이러한 추가 예비코팅 층은 고령토, 실리카, 활석, 플라스틱, 경질 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘, 중질 탄산칼슘 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 이 경우, 코팅 층은 예비코팅 층과 직접 접촉할 수 있거나, 하나 초과의 예비코팅 층이 존재하는 경우 코팅 층은 상부 예비코팅 층과 직접 접촉할 수 있다.

[0156] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 기판은 기판과, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면 사이에 하나 이상의 차단제 층을 포함한다. 이 경우, 적어도 하나의 외부 표면은 차단제 층과 직접 접촉할 수 있거나, 하나 초과의 차단제 층이 존재하는 경우 적어도 하나의 외부 표면은 상부 차단제 층과 직접 접촉할 수 있다. 차단제 층은 중합체, 예를 들면, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 젤라틴, 셀룰로스 에테르, 폴리옥사졸린, 폴리비닐아세트아미드, 부분적으로 가수분해된 폴리비닐 아세테이트/비닐 알코올, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리알킬렌 옥사이드, 설폰화된 또는 인산염화된 폴리에스테르 및 폴리스티렌, 카세인, 제인, 알부민, 키틴, 키토산, 덱스트란, 펙틴, 콜라겐 유도체, 콜로디온, 아가-아가, 애로루트, 구아, 카라기난, 전분, 트라가칸쓰, 잔탄, 람산, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리우레탄 라텍스, 폴리에스테르 라텍스, 폴리(n-부틸 아크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이트), 폴리(2-에틸헥실 아크릴레이트), n-부틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트의 공중합체, 비닐아세테이트와 n-부틸아크릴레이트의 공중합체 등 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 적합한 차단제 층의 추가 예는 아크릴산 및/또는 메타크릴산, 이타콘산, 및 산 에스테르, 예를 들면, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 스티렌, 비치환된 또는 치환된 비닐 클로라이드, 비닐 아세테이트, 에틸렌, 부타디엔, 아크릴아미드 및 아크릴로니트릴, 실리콘 수지, 물에 의해 희석될 수 있는 알키드 수지, 아크릴/알키드 수지 조합, 천연 오일, 예컨대, 아마씨유, 및 이들의 혼합물의 단독중합체 또는 공중합체이다. 한 실시양태에 따르면, 차단제 층은 라텍스, 폴리올레핀, 폴리비닐알코올, 고령토, 활석, 구불구불한 구조(적층된 구조)를 생성하기 위한 운모, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0157] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 기판은 기판과, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면 사이에 하나 이상의 예비코팅 및 차단제 층을 포함한다. 이 경우, 적어도 하나의 외부 표면은 각각 상부 예비코팅 층 또는 차단제 층과 직접 접촉할 수 있다.

[0158] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 a)의 기판은

[0159] i) 기판을 제공하고,

[0160] ii) 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 코팅 조성물을 기판의 적어도 한 면 상에 적용하여 코팅 층을 형성하고,

[0161] iii) 임의적으로, 코팅 층을 건조함으로써

[0162] 제조된다.

[0163] 코팅 조성물은 액체 또는 건조된 형태로 존재할 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 코팅 조성물은 건조된 코팅 조성물이다. 또 다른 실시양태에 따르면, 코팅 조성물은 액체 코팅 조성물이다. 이 경우, 코팅 층은 건조될 수 있다.

[0164] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 코팅 조성물은 수성 조성물, 즉 유일한 용매로서 물을 함유하는 조성물이다. 또 다른 실시양태에 따르면, 코팅 조성물은 비수성 조성물이다. 적합한 용매는 숙련된 자에게 공지되어 있고, 예를 들면, 지방족 알코올, 4개 내지 14개의 탄소 원자를 가진 에테르 및 디에테르, 글리콜, 알콕실화된 글리콜, 글리콜 에테르, 알콕실화된 방향족 알코올, 방향족 알코올, 이들의 혼합물, 또는 이들과 물의 혼합물이다.

[0165] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 코팅 조성물의 고체 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게는 20 내지 67 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 50 내지 62 중량%의 범위 내에 있다. 바람직한 실시양태에 따르면, 코팅 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게는 20 내지 67 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 65 중량%, 가장 바람직하게는 50 내지 62 중량%의 범위 내의 고체 함량을 가진 수성 조성물이다.

[0166] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 코팅 조성물은 20℃에서 10 내지 4,000 mPa·s, 바람직하게는 20℃에서 100 내지 3,500 mPa·s, 보다 바람직하게는 20℃에서 200 내지 3,000 mPa·s, 가장 바람직하게는 20℃에서 250 내지 2,000 mPa·s의 브룩필드 점도를 가진다.

[0167] 한 실시양태에 따르면, 방법 단계 ii) 및 iii)도 제1면 및 반대 면 상에 코팅되어 있는 기판을 제조하기 위해 기판의 반대 면 상에서 수행된다. 이들 단계들은 각각의 면에 대해 따로 수행될 수 있거나, 제1면 및 반대 면 상에서 동시에 수행될 수 있다.

[0168] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 방법 단계 ii) 및 iii)은 상이한 또는 동일한 코팅 조성물을 사용함으로써 2회 이상 수행된다.

[0169] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 하나 이상의 추가 코팅 조성물은 방법 단계 ii) 전에 기판의 적어도 한 면 상에 적용된다. 추가 코팅 조성물은 예비코팅 조성물 및/또는 차단제 층 조성물일 수 있다.

[0170] 코팅 조성물은 이 분야에서 통상적으로 이용되는 보편적인 코팅 수단에 의해 기판 상에 적용될 수 있다. 적합한 코팅 방법은 예를 들면, 공기 나이프 코팅, 정전 코팅, 정량 크기 프레스, 필름 코팅, 분무 코팅, 권선재 코팅, 슬롯 코팅, 슬라이드 호퍼 코팅, 그라비어, 커튼 코팅, 고속 코팅 등이다. 이들 방법들 중 일부는 제조 경제적 관점에서 볼 때 바람직한, 2개 이상의 층들의 동시적 코팅을 가능하게 한다. 그러나, 기판 상에서 코팅 층을 형성하는 데 적합할 임의의 다른 코팅 방법도 이용될 수 있다. 예시적 실시양태에 따르면, 코팅 조성물은 고속 코팅, 정량 크기 프레스, 커튼 코팅, 분무 코팅, 플렉소 및 그라비어, 또는 블레이드 코팅, 바람직하게는 커튼 코팅에 의해 적용된다.

[0171] 단계 iii)에 따르면, 기판 상에 형성된 코팅 층은 건조된다. 건조는 당분야에서 공지된 임의의 방법에 의해 수행될 수 있고, 숙련된 자는 그의 공정 장비에 따라 건조 조건, 예컨대, 온도를 채택할 것이다. 예를 들면, 코팅 층은 적외선 건조 및/또는 대류 건조에 의해 건조될 수 있다. 건조 단계는 실온, 즉 20℃ ± 2℃의 온도 또는 다른 온도에서 수행될 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 방법 단계 iii)은 25℃ 내지 150℃, 바람직하게는 50℃ 내지 140℃, 보다 바람직하게는 75℃ 내지 130℃의 기판 표면 온도에서 수행된다. 임의적으로, 적용된 예비코팅

층 및/또는 차단제 층은 동일한 방식으로 건조될 수 있다.

[0172] 코팅 후, 코팅된 기판은 표면 평활도를 향상시키기 위해 캘린더링(calendering) 또는 수퍼-캘린더링(super-calendering)을 거칠 수 있다. 예를 들면, 캘린더링은 예를 들면, 2개 내지 12개의 닙(nip)을 가진 캘린더를 사용함으로써 20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 60℃ 내지 100℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 닙은 경질 또는 연질 닙일 수 있고, 예를 들면, 경질 닙은 세라믹 물질로 만들어질 수 있다. 한 예시적 실시양태에 따르면, 코팅된 기판은 유광 코팅을 수득하게 위해 300 kN/m에서 캘린더링된다. 또 다른 예시적 실시양태에 따르면, 코팅된 기판은 무광 기판을 수득하기 위해 120 kN/m에서 캘린더링된다.

[0173] 한 실시양태에 따르면, 코팅 층은 0.5 내지 100 g/m^2, 바람직하게는 1 내지 75 g/m^2, 보다 바람직하게는 2 내지 50 g/m^2, 가장 바람직하게는 4 내지 25 g/m^2의 코트 중량을 가진다.

[0174] 방법 단계 b)

[0175] 본 발명의 방법의 단계 b)에 따르면, 적어도 하나의 산을 포함하는 액체 처리 조성물이 제공된다.

[0176] 액체 처리 조성물은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물과 반응할 때 CO_2를 형성하는 임의의 무기 또는 유기 산을 포함할 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 산은 유기 산, 바람직하게는 모노카복실산, 디카복실산 또는 트리카복실산이다.

[0177] 한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 산은 20℃에서 0 이하의 pK_a를 가진 강산이다. 또 다른 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 산은 20℃에서 0 내지 2.5의 pK_a 값을 가진 중간 강산이다. 20℃에서 pK_a가 0 이하인 경우, 산은 바람직하게는 황산, 염산 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 20℃에서 pK_a가 0 내지 2.5인 경우, 산은 바람직하게는 H_2SO_3, H_3PO_4, 옥살산 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 그러나, 2.5 초과의 pK_a를 가진 산, 예를 들면, 수베르산, 석신산, 아세트산, 구연산, 포름산, 설팜산, 주석산, 벤조산 또는 피트산도 사용될 수 있다.

[0178] 적어도 하나의 산은 상응하는 양이온, 예컨대, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} 또는 Ca^{2+}에 의해 적어도 부분적으로 중화되는 산성 염, 예를 들면, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ 또는 HPO_4^{2-}일 수도 있다. 적어도 하나의 산은 하나 이상의 산과 하나 이상의 산성 염의 혼합물일 수도 있다.

[0179] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 구연산, 옥살산, 아세트산, 포름산, 설팜산, 주석산, 피트산, 붕산, 석신산, 수베르산, 벤조산, 아디프산, 피멜산, 아젤라산, 세박산, 이소구연산, 아코니트산, 프로판-1,2,3-트리카복실산, 트리메스산, 글리콜산, 젖산, 만델산, 산성 유기황 화합물, 산성 유기인 화합물, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+} 또는 Ca^{2+}으로부터 선택된 상응하는 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화되는 HSO_4^-, $H_2PO_4^-$ 또는 HPO_4^{2-}, 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 산은 염산, 황산, 아황산, 인산, 옥살산, 붕산, 수베르산, 석신산, 설팜산, 주석산 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 적어도 하나의 산은 황산, 인산, 붕산, 수베르산, 설팜산, 주석산 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되고, 가장 바람직하게는 적어도 하나의 산은 인산 및/또는 황산이다.

[0180] 산성 유기황 화합물은 설폰산, 예컨대, 나피온(Nafion), p-톨루엔설폰산, 메탄설폰산, 티오카복실산, 설핀산 및/또는 설펜산으로부터 선택된다. 산성 유기인 화합물에 대한 예는 아미노메틸포스폰산, 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산(HEDP), 아미노 트리스(메틸렌포스폰산)(ATMP), 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산)(EDTMP), 테트라메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산)(TDTMP), 헥사메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산)(HDTMP), 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산)(DTPMP), 포스포노부탄-트리카복실산(PBTC), N-(포스포노메틸)이미노디아세트산(PMIDA), 2-카복시에틸 포스폰산(CEPA), 2-히드록시포스포노카복실산(HPAA), 아미노-트리스-(메틸렌-포스폰산)(AMP), 또는 디-(2-에틸헥실)인산이다.

[0181] 적어도 하나의 산은 1종의 산으로만 구성될 수 있다. 대안적으로, 적어도 하나의 산은 2종 이상의 산으로 구성될 수 있다.

[0182] 적어도 하나의 산은 농축된 형태 또는 희석된 형태로 적용될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 액체

처리 조성물은 적어도 하나의 산 및 물을 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 적어도 하나의 산 및 용매를 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 적어도 하나의 산, 물 및 용매를 포함한다. 적합한 용매는 당분야에서 공지되어 있고, 예를 들면, 지방족 알코올, 4개 내지 14개의 탄소 원자를 가진 에테르 및 디에테르, 글리콜, 알콕실화된 글리콜, 글리콜 에테르, 알콕실화된 방향족 알코올, 방향족 알코올, 이들의 혼합물, 또는 이들과 물의 혼합물이다.

[0183] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 적어도 하나의 산, 물 및 계면활성제를 포함한다. 적합한 계면활성제는 숙련된 자에게 공지되어 있고 바람직하게는 비이온성 계면활성제로부터 선택될 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 비이온성 계면활성제는 알킬페놀 히드록시폴리에틸렌, 폴리에톡실화된 소르비탄 에스테르 또는 이들의 혼합물이다. 적합한 알킬페놀 히드록시폴리에틸렌의 예는 예를 들면, 다우 케미칼 컴파니(Dow Chemical Company, 미국 소재)로부터 상업적으로 입수될 수 있는 트리톤-X 계열의 계면활성제, 예컨대, 트리톤 X-15, 트리톤 X-35, 트리톤 X-45, 트리톤 X-100, 트리톤 X-102, 트리톤 X-114, 트리톤 X-165, 트리톤 X-305, 트리톤 X-405 또는 트리톤 X-705이다. 적합한 폴리에톡실화된 소르비탄 에스테르의 예는 머크 카게아아(Merck KGaA, 독일 소재)로부터 상업적으로 입수될 수 있는 트윈 계열의 계면활성제, 예컨대, 트윈 20(폴리소르베이트 20), 트윈 40(폴리소르베이트 40), 트윈 60(폴리소르베이트 60), 트윈 65(폴리소르베이트 65) 또는 트윈 80(폴리소르베이트 80)이다. 한 실시양태에 따르면, 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 바람직하게는 트리톤 X-100 및/또는 트윈 80, 가장 바람직하게는 트리톤 X-100이다. 계면활성제는 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 최대 8 중량%의 양으로 액체 처리 조성물에 존재할 수 있다.

[0184] 한 예시적 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 인산, 에탄올 및 물을 포함하고, 바람직하게는 액체 처리 조성물은 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 50 중량%의 인산, 10 내지 30 중량%의 에탄올 및 20 내지 40 중량%의 물을 포함한다. 또 다른 예시적 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 액처 처리 조성물의 총 부피를 기준으로 20 내지 40 부피%의 인산, 20 내지 40 부피%의 에탄올 및 20 내지 40 부피%의 물을 포함한다. 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 100 중량%까지 잔여분이 물이라는 것이 인식된다. 액체 처리 조성물의 총 부피를 기준으로 100 부피%까지 잔여분이 물이라는 것도 인식된다.

[0185] 한 예시적 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 황산, 에탄올 및 물을 포함하고, 바람직하게는 액체 처리 조성물은 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%의 황산, 10 내지 30 중량%의 에탄올 및 70 내지 90 중량%의 물을 포함한다. 또 다른 예시적 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 액체 처리 조성물의 총 부피를 기준으로 10 내지 30 부피%의 황산, 10 내지 30 부피%의 에탄올 및 50 내지 80 부피%의 물을 포함한다. 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 100 중량%까지 잔여분이 물이라는 것이 인식된다. 액체 처리 조성물의 총 부피를 기준으로 100 부피%까지 잔여분이 물이라는 것도 인식된다.

[0186] 한 예시적 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 인산, 계면활성제 및 물을 포함하고, 바람직하게는 액체 처리 조성물은 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 30 내지 50 중량%의 인산, 1 내지 6 중량%의 계면활성제 및 40 내지 70 중량%의 물을 포함한다. 또 다른 예시적 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 황산, 계면활성제 및 물을 포함하고, 바람직하게는 액체 처리 조성물은 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%의 황산, 1 내지 6 중량%의 계면활성제 및 80 내지 98 중량%의 물을 포함한다. 계면활성제는 비이온성 계면활성제, 바람직하게는 트리톤 X-100 및/또는 트윈 80, 가장 바람직하게는 트리톤 X-100일 수 있다. 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 100 중량%까지 잔여분이 물이라는 것이 인식된다.

[0187] 한 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 100 중량%의 양으로, 바람직하게는 1 내지 80 중량%의 양으로, 보다 바람직하게는 2 내지 50 중량%의 양으로, 가장 바람직하게는 5 내지 30 중량%의 양으로 적어도 하나의 산을 포함한다.

[0188] 적어도 하나의 산 이외에, 액체 처리 조성물은 형광 염료, 인광 염료, 자외선 흡수 염료, 근적외선 흡수 염료, 고온발색성 염료, 할로발색성 염료, 금속 이온, 전이 금속 이온, 자기 입자, 양자 점 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 추가 화합물은 추가 특징, 예컨대, 특정 광 흡수 성질, 전자기 방사선 반사 성질, 형광 성질, 인광 성질, 자성 또는 전기 전도성을 생성된 태깅된 기판에게 제공할 수 있다.

[0189] 방법 단계 c)

[0190] 방법 단계 c)에 따르면, 액체 처리 조성물은 적어도 하나의 외부 표면의 적어도 하나의 영역 상에 적용되어, 적어도 하나의 외부 표면 상에서 또는 내부에서 적어도 하나의 표면-개질된 영역을 형성한다. 이로써, 보안 특징은 분광학적으로 검출될 수 있는 적어도 하나의 외부 표면 상에서 형성된다.

[0191] 액체 처리 조성물은 당분야에서 공지된 임의의 적합한 방법에 의해 코팅 층의 적어도 하나의 영역 상에 적용될 수 있다.

[0192] 한 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 분무 코팅, 잉크젯 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소그래픽(flexographic) 인쇄, 스크린 인쇄, 플롯팅(plotting), 접촉 스탬핑(stamping), 로토그라비어 인쇄, 스핀 코팅, 역(반대-회전) 그라비어 코팅, 슬롯 코팅, 커튼 코팅, 슬라이드 베드(slide bed) 코팅, 필름 프레스, 정량 필름 프레스, 블레이드 코팅, 브러쉬 코팅 및/또는 펜슬(pencil)에 의해 적용된다. 바람직하게는, 액체 처리 조성물은 분무 코팅에 의해 적용된다. 한 실시양태에 따르면, 분무 코팅은 패턴을 생성하기 위해 셔터(shutter)와 조합된다. 또 다른 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 연속적 잉크젯 인쇄, 간헐적 잉크젯 인쇄 및/또는 드롭-온-디맨드(drop-on-demand) 잉크젯 인쇄에 의해 적용된다.

[0193] 액체 처리 조성물은 이 처리 조성물을 적어도 하나의 외부 표면의 상부 상에 침착시킴으로써 적어도 하나의 외부 표면 상에 적용될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 기판이 액체에 대해 투과성을 나타내는 경우, 액체 처리 조성물은 이 처리 조성물을 기판의 반대 면 상에 침착시킴으로써 적어도 하나의 외부 표면에 적용될 수 있다. 액체에 대한 투과성을 나타내는 기판은 예를 들면, 다공성 기판, 에컨대, 종이 또는 직물, 직포, 부직포 또는 양털이다.

[0194] 적어도 하나의 외부 표면 상에의 액체 처리 조성물의 적용은 실온, 즉 20 ± 2℃의 온도, 또는 승온, 예를 들면, 약 70℃인 기판 표면 온도에서 수행될 수 있다. 승온에서 방법 단계 b)를 수행하는 것은 액체 처리 조성물의 건조를 향상시킬 수 있으므로, 생산 시간을 감소시킬 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 방법 단계 b)는 5℃ 초과, 바람직하게는 10℃ 초과, 보다 바람직하게는 15℃ 초과, 가장 바람직하게는 20℃ 초과의 기판 표면 온도에서 수행된다. 한 실시양태에 따르면, 방법 단계 b)는 5℃ 내지 120℃의 범위, 보다 바람직하게는 10℃ 내지 100℃의 범위, 보다 바람직하게는 15℃ 내지 90℃의 범위, 가장 바람직하게는 20℃ 내지 80℃의 범위 내에 있는 기판 표면 온도에서 수행된다.

[0195] 액체 처리 조성물은 연속적 층 또는 반복적 요소의 패턴의 형태로 적용될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 전체 적어도 하나의 외부 표면에 연속적으로 적용된다. 이로써, 연속적 표면-개질된 영역 또는 층이 적어도 하나의 외부 표면 상에서 형성될 수 있다.

[0196] 또 다른 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 바람직하게는 원, 점, 삼각형, 직사각형, 정사각형 또는 선으로 구성된 군으로부터 선택된, 반복적 요소의 패턴의 형태로 적어도 하나의 외부 표면에 적용된다.

[0197] 임의의 이론에 구속받지 않지만, 액체 처리 조성물을 외부 표면에 적용함으로써 외부 표면의 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 처리 조성물에 포함된 산과 반응한다. 이로써, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 원래의 물질에 비해 상이한 화학적 조성 및 결정 구조를 가진 산 염으로 적어도 부분적으로 전환된다. 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물이 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염인 경우, 예를 들면, 상기 화합물은 산 처리에 의해 비탄산염 알칼리성 또는 알칼리성 토류 염으로 전환될 것이다.

[0198] 방법 단계 c)에 따라 액체 처리 조성물을 적용함으로써, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 수불용성 또는 수용성 염으로 전환될 수 있다.

[0199] 한 실시양태에 따르면, 표면-개질된 영역은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 산 염을 포함한다. 또 다른 실시양태에 따르면, 표면-개질된 영역은 비탄산염 알칼리성 또는 알칼리성 토류 염, 바람직하게는 수불용성 비탄산염 알칼리성 또는 알칼리성 토류 염을 포함한다. 바람직한 실시양태에 따르면, 표면-개질된 영역은 비탄산염 칼슘 염, 바람직하게는 수불용성 비탄산염 칼슘 염을 포함한다. 본 발명의 의미에서, "수불용성" 물질은 액체 여과액을 회수하기 위해 탈이온수와 혼합되고 20℃에서 0.2 ㎛ 공극 크기를 가진 필터 상에서 여과될 때 95℃ 내지 100℃에서 100 g의 상기 액체 여과액을 증발시킨 후 0.1 g 이하의 회수된 고체 물질을 제공하는 물질로서 정의된다. "수용성" 물질은 95℃ 내지 100℃에서 100 g의 상기 액체 여과액을 증발시킨 후 0.1 g 초과의 회수된 고체 물질의 회수를 유발하는 물질로서 정의된다.

[0200] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 인산을 포함하고, 수득된 표면-개질된 영역은 적어도 하나의 알칼리성 또는 알칼리성 토류 인산염을 포함한다. 바람직한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 탄산칼슘이고, 액체 처리 조성물은 인산을 포함하고, 수득된 표면-개질된 영역은 히드록시아파타이트, 인산수소칼슘 수화물, 인산칼슘, 브러시석(brushite) 및 이들의 조합, 바람직하게는 인산칼슘 및/또는 브러시석을 포함한다.

[0201] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 액체 처리 조성물은 황산을 포함하고, 수득된 표면-개질된 영역은 적어도 하나의 알칼리성 또는 알칼리성 토류 황산염을 포함한다. 바람직한 실시양태에 따르면, 적어도 하나의 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 탄산칼슘이고, 액체 처리 조성물은 인산을 포함하고, 수득된 표면-개질된 영역은 석고를 포함한다.

[0202] 방법 단계 d)

[0203] 방법 단계 d)에 따르면, 불투명한 상부 층은 단계 c)에서 수득된 적어도 하나의 표면-개질된 영역 상에 적용된다. 이로써, 표면-개질된 영역에 의해 형성된 보안 특징은 숨겨져 있다.

[0204] 불투명한 상부 층은 육안에 보이지 않도록 적어도 하나의 표면-개질된 영역을 덮기에 적합한 임의의 물질로부터 제조될 수 있다. 본 발명의 목적상, 용어 "불투명한"은 상기 물질이 투명하지 않을 뿐만 아니라 반투명하지도 않지만, 400 내지 700 nm의 파장에서 가시 광, 즉 전자기 방사선을 거의 또는 전혀 투과시키지 않는다는 것을 의미한다. 한 실시양태에 따르면, 400 내지 700 nm의 파장을 가진 1% 미만의 입사 광이 2 mm의 층 두께에서 불투명한 상부 층을 통해 투과된다. 바람직하게는 0.5% 미만, 보다 바람직하게는 0.1% 미만, 가장 바람직하게는 0.01% 미만의 입사 광이 불투명한 상부 층을 통해 투과된다.

[0205] 한 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 톱코트, 안료 층, 오버프린트, 금속 코팅, 금속 호일, 섬유 층, 적층물, 중합체 호일 또는 종이이다. 바람직한 실시양태에 따르면, 금속 코팅 및/또는 금속 호일은 알루미늄, 은, 구리, 청동 또는 황동을 포함한다.

[0206] 한 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 안료를 포함한다. 예시적 실시양태에 따르면, 안료는 0.1 내지 200 m^2/g, 예를 들면, 0.3 내지 100 m^2/g 또는 0.5 내지 50 m^2/g의 비표면적을 가진다. 안료는 약 0.1 내지 10 ㎛, 약 0.2 내지 6.0 ㎛, 또는 약 0.25 내지 4.0 ㎛의 d_{50} 값을 특징으로 할 수 있다. 바람직하게는, 안료는 약 0.3 내지 3.0 ㎛의 d_{50} 값을 가진다.

[0207] 안료는 광물 안료 또는 합성 안료일 수 있다. 적합한 광물 안료는 전술된 바와 같은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물일 수 있다. 추가 광물 안료에 대한 예는 실리카, 알루미나, 이산화티탄, 점토, 소성된 점토, 황산바륨 또는 산화아연을 포함한다. 합성 안료에 대한 예는 플라스틱 안료, 예컨대, 스티렌 안료 및 로파크(Ropaque)를 포함한다. 한 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘, 표면-처리된 탄산칼슘, 돌로마이트, 실리카, 알루미나, 이산화티탄, 점도, 소성된 점토, 황산바륨, 산화아연, 스티렌 안료, 로파크 또는 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 안료를 포함한다.

[0208] 불투명한 상부 층 내의 안료의 양은 불투명한 상부 층의 총 중량을 기준으로 40 내지 100 중량%, 예를 들면, 45 내지 99 중량%, 바람직하게는 60 내지 98 중량%일 수 있다.

[0209] 불투명한 상부 층은 결합체를 추가로 함유할 수 있다. 임의의 적합한 중합체성 결합제는 본 발명의 흡수 층에서 사용될 수 있다. 예를 들면, 중합체성 결합제는 친수성 중합체, 예를 들면, 폴리(비닐 알코올), 폴리(비닐 피롤리돈), 젤라틴, 셀룰로스 에테르, 폴리(옥사졸린), 폴리(비닐아세트아미드), 부분적으로 가수분해된 폴리(비닐 아세테이트/비닐 알코올), 폴리(아크릴산), 폴리(아크릴아미드), 폴리(알킬렌 옥사이드), 설폰화된 또는 인산염화된 폴리에스테르 및 폴리스티렌, 카세인, 제인, 알부민, 키틴, 키토산, 덱스트란, 펙틴, 콜라겐 유도체, 콜로디온, 아가-아가, 애로루트, 구아, 카라기난, 전분, 트라가칸쓰, 잔탄 또는 람산, 및 이들의 혼합물일 수 있다. 다른 결합제, 예컨대, 소수성 물질, 예를 들면, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리우레탄 라텍스, 폴리에스테르 라텍스, 폴리(n-부틸 아크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이트), 폴리(2-에틸헥실 아크릴레이트), n-부틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트의 공중합체, 비닐아세테이트와 n-부틸아크릴레이트의 공중합체 등을 사용할 수도 있다.

[0210] 한 실시양태에 따르면, 결합제는 전분 및/또는 폴리비닐 알코올로부터 선택된 천연 결합제이다. 또 다른 실시양태에 따르면, 결합제는 스티렌-부타디엔 라텍스, 스티렌-아크릴레이트 라텍스 또는 폴리비닐 아세테이트 라텍스로부터 선택된 합성 결합제이다. 불투명한 상부 층은 친수성 결합제와 라텍스 결합제의 혼합물, 예를 들면, 폴리비닐 알코올과 스티렌-부타디엔 라텍스의 혼합물을 수득할 수도 있다.

[0211] 한 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층 내의 결합제의 양은 안료의 총 중량을 기준으로 0 내지 60 중량%, 1 내지 50 중량%, 또는 3 내지 40 중량%이다.

[0212] 불투명한 상부 층은 임의적 첨가제를 추가로 함유할 수 있다. 적합한 첨가제는 예를 들면, 분산제, 분쇄

보조제, 계면활성제, 유동학 변형제, 소포제, 광학 증백제, 염료 또는 pH 조절제를 포함할 수 있다. 한 예시적 실시양태에 따르면, 첨가제는 양이온성 첨가제, 예를 들면, 양이온성 염료 고정제, 또는 착색된 잉크용 금속 이온 응결제이다.

[0213] 예시적 실시양태에 따르면, 안료는 분산제에 의해 분산된다. 분산제는 코팅 제제의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 0.05 내지 8 중량%, 0.5 내지 5 중량%, 0.8 내지 3 중량%, 또는 1.0 내지 1.5 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 안료는 코팅 제제의 총 중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%의 양, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양의 분산제에 의해 분산된다. 적합한 분산제는 바람직하게는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산 또는 이타콘산 및 아크릴아미드 또는 이들의 혼합물을 기제로 한 폴리카복실산 염의 단독중합체 또는 공중합체를 포함하는 군으로부터 선택된다. 아크릴산의 단독중합체 또는 공중합체가 전형적으로 바람직하다. 이러한 생성물의 분자량 M_w는 바람직하게는 2,000 내지 15,000 g/mol의 범위 내에 있고, 3,000 내지 7,000 g/mol의 분자량 M_w가 특히 바람직하다. 이러한 생성물의 분자량 M_w는 바람직하게는 2,000 내지 150,000 g/mol의 범위 내에도 있고, 15,000 내지 50,000 g/mol, 예를 들면, 35,000 내지 45,000 g/mol의 M_w가 특히 바람직하다. 예시적 실시양태에 따르면, 분산제는 폴리아크릴레이트이다.

[0214] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 불투명한 상부 층의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 40 내지 100 중량%의 양으로 안료를 포함하고, 안료의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 0 내지 60 중량%의 양으로 결합제를 포함한다. 안료가 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물인 경우, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 방법 단계 c)에서 적용된 처리 조성물에 포함된 산과 반응할 수 있다. 이로써, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 원래의 물질에 비해 상이한 화학적 조성 및 결정 구조를 가진 산 염으로 적어도 부분적으로 전환될 수 있다. 즉, 적어도 하나의 추가 표면-개질된 영역이 불투명한 상부 층 내부에서 형성될 수 있다. 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물이 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염인 경우, 예를 들면, 상기 화합물은 산 처리에 의해 비탄산염 알칼리성 또는 알칼리성 토류 염으로 전환될 것이다.

[0215] 바람직한 실시양태에 따르면, 안료는 탄산칼슘, 바람직하게는 중질 탄산칼슘, 경질 탄산칼슘, 개질된 탄산칼슘 또는 이들의 혼합물이다.

[0216] 예시적 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 불투명한 상부 층의 총 중량을 기준으로 80 내지 100 중량%, 바람직하게는 100 중량%의 양으로 탄산칼슘, 바람직하게는 중질 탄산칼슘을 포함하고, 안료의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 8 중량%의 양으로 결합제를 포함한다.

[0217] 불투명한 상부 층은 적어도 0.1 ㎛, 예를 들면, 적어도 0.5 ㎛, 1 ㎛, 1.5 ㎛, 2 ㎛, 5 ㎛ 또는 10 ㎛의 두께를 가질 수 있다. 나아가, 불투명한 상부 층은 3 내지 50 g/m^2, 3 내지 40 g/m^2, 또는 6 내지 20 g/m^2의 범위 내의 코트 중량을 가질 수 있다. 불투명한 상부 층의 적합한 두께를 선택할 때, 숙련된 자는 비어-램버트(Beer-Lambert) 식, 즉 $I = I_0 e^{-\beta x}$를 고려할 것이고, 이 때 I는 검출된 광의 강도이고, I_0는 측정 장치에 의해 생성된 입사 광의 강도이고, β는 감쇠 계수이고, x는 층을 관통하는 경로 길이, 즉 불투명한 상부 층의 두께이다. 따라서, 숙련된 자는 불투명한 상부 층의 두께 x를 β의 공지된 값 및 측정 장치에 의해 생성된 광의 강도 I_0에 맞출 것이다.

[0218] 불투명한 상부 층은 이 분야에서 통상적으로 사용되는 보편적인 코팅 수단에 의해 코팅 제제의 형태로 적어도 하나의 표면-개질된 영역 상에 적용될 수 있다. 적합한 코팅 방법은 예를 들면, 공기 나이프 코팅, 정전 코팅, 정량 크기 프레스, 필름 코팅, 분무 코팅, 권선재 코팅, 슬롯 코팅, 슬라이드 호퍼 코팅, 그라비어, 커튼 코팅, 블레이드 코팅, 고속 코팅 등이다. 이들 방법들 중 일부는 제조 경제적 관점에서 볼 때 바람직한, 2개 이상의 층들의 동시적 코팅을 가능하게 한다. 예시적 실시양태에서, 불투명한 상부 층은 고속 코팅, 정량 크기 프레스, 커튼 코팅, 분무 코팅, 블레이드 코팅 또는 정전 코팅에 의해 적용된다.

[0219] 또 다른 예시적 실시양태에 따르면, 코팅 제제는 분산된 탄산칼슘의 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 10 중량% 내지 82 중량%, 바람직하게는 50 중량% 내지 81 중량%, 보다 바람직하게는 70 중량% 내지 78 중량%의 고체 함량을 가진 분산된 안료의 수성 현탁액을 사용함으로써 제조된다. 코팅 제제는 20 내지 3,000 mPa·s, 바람직하게는 150 내지 3,000 mPa·s, 보다 바람직하게는 300 내지 2,500 mPa·s의 범위 내의 브룩필드 점도를 가질 수 있다.

[0220] 건조된 후, 불투명한 상부 층은 더 처리될 수 있다. 예를 들면, 캘린더링은 예를 들면, 2개 내지 12개의 닙을 가진 캘린더를 이용함으로써 20℃ 내지 200℃, 바람직하게는 60℃ 내지 100℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 닙은 경질 또는 연질 닙일 수 있고, 예를 들면, 경질 닙은 세라믹 물질로 만들어질 수 있다. 한 예시적 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 유광 코팅을 수득하기 위해 300 kN/m에서 캘린더링된다. 또 다른 예시적 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 무광 코팅을 수득하기 위해 120 kN/m에서 캘린더링된다.

[0221] 한 실시양태에 따르면, 공정 단계 d)는 적어도 하나의 외부 표면을 캘린더링함으로써 불투명한 상부 층을 단계 c)에서 수득된 적어도 하나의 표면-개질된 영역 상에 적용하는 것으로 구성된다. 이로써, 표면-개질된 영역은 기판 내부에서 압착될 수 있고 적어도 하나의 외부 표면은 평활화되어, 표면-개질된 영역을 덮을 수 있다.

[0222] 또 다른 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 인쇄, 예를 들면, 잉크젯 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 스크린 인쇄, 플롯팅, 접촉 스탬핑 또는 로토그라비어 인쇄에 의해 적용된다. 한 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 안료 또는 염료를 포함하는 잉크를 적어도 하나의 표면-개질된 영역 상에 인쇄함으로써 상기 표면-개질된 영역 상에 적용된다. 이로써, 기저 표면-개질된 영역을 덮는 오버프린트가 형성된다.

[0223] 또 다른 실시양태에 따르면, 불투명한 상부 층은 원자 층 침착에 의해 적용된다. 예를 들면, 불투명한 코팅 층이 금속 코팅인 경우, 금속은 원자 층 침착에 의해 적어도 하나의 표면-개질된 영역 상에 적용될 수 있다. 대안적으로, 금속 코팅은 금속화 공정, 예를 들면, 진공 금속화, 열 분무 공정 또는 저온 분무 공정에 의해 적용될 수 있다.

[0224] 추가 방법 단계

[0225] 본 발명의 추가 실시양태에 따르면, 단계 a)에서 제공된 기판은 제1면 상의 제1 외부 표면 및 반대 면 상의 제2 외부 표면을 포함하고, 이 때 제1 외부 표면 및 제2 외부 표면은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하고, 단계 c)에서 적어도 하나의 산을 포함하는 액체 처리 조성물은 제1면 및 반대 면 상의 제1 외부 표면 및 제2 외부 표면 상에 적용되어, 제1면 및 반대 면 상에서 적어도 하나의 표면-개질된 영역을 형성하고, 단계 d)에서 불투명한 상부 층은 제1면 및 반대 면 상의 적어도 하나의 표면-개질된 영역 상에 적용된다. 단계 c) 및/또는 d)는 각각의 면에 대해 따로 수행될 수 있거나 제1면 및 반대 면 상에서 동시에 수행될 수 있다.

[0226] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 방법 단계 c)는 상이한 또는 동일한 액체 처리 조성물을 사용함으로써 2회 이상 수행된다. 이로써, 상이한 조성 및 성질을 가진 상이한 표면-개질된 영역이 생성될 수 있다.

[0227] 나아가, 추가 층은 적어도 하나의 표면-개질된 영역과 불투명한 상부 층 사이에, 또는 불투명한 상부 층 상에 적용될 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법은 단계 c) 후 및 단계 d) 전에 적어도 하나의 잉크 흡수 층을 적용하는 단계를 추가로 포함한다. 또 다른 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법은 단계 d) 후에 적어도 하나의 유광 층을 적용하는 단계를 추가로 포함한다. 또 다른 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법은 원자 층 침착 및/또는 금속화 공정으로 단계 d) 후에 금속 층을 적용하는 단계를 추가로 포함한다.

[0228] 또 다른 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법은 단계 d) 후에 보호 층을 적용하는 단계를 추가로 포함한다. 보호 층은 원치 않는 환경적 영향 또는 기계적 마모로부터 기저 숨겨진 패턴을 보호하는 데 적합한 임의의 물질로부터 제조될 수 있고, 비밀 보안 특징의 분광학적 검출에 영향을 미치지 않는다. 적합한 물질에 대한 예는 수지, 니스제, 실리콘, 중합체 또는 셀룰로스 기제의 물질이다.

[0229] 태깅된 기판

[0230] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는, 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징을 포함하는 태깅된 기판이 제공된다.

[0231] 본 발명의 추가 양태에 따르면, 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징을 포함하는 태깅된 기판으로서, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물을 포함하는 적어도 하나의 외부 표면을 포함하는 기판이 제공되고, 이 때 적어도 하나의 외부 표면은 적어도 하나의 표면-개질된 영역을 포함하고, 적어도 하나의 표면-개질된 영역은 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물의 산 염을 포함한다. 바람직하게는, 염화될 수 있는 알칼리성 또는 알칼리성 토류 화합물은 알칼리성 또는 알칼리성 토류 탄산염, 바람직하게는 탄산칼슘이고, 표면-개질된 영역은 비탄산염 알칼리성 또는 알칼리성 토류 염, 바람직하게는 비탄산염 칼슘 염을 포함한다.

[0232] 본 발명의 발명자들은 형성된 표면-개질된 영역들이 그들의 상이한 화학적 조성 및/또는 결정 구조로 인해 적절

한 장비에 의해 검출될 수 있는 상이한 분광학적 성질을 나타낼 수 있다는 것을 발견하였다. 나아가, 표면-개질된 영역은 불투명한 상부 층에 의해 덮이므로, 육안 또는 도움을 받지 않은 인간 눈에 보이지 않는다. 따라서, 표면-개질된 영역은 추적될 수 있고 기판의 인증을 가능하게 하는 비밀 태깅제 또는 보안 특징을 제공할 수 있다.

[0233] 나아가, 본 발명의 발명자들은 제지업자가 특정 액체 처리 조성물을 사용함으로써 상이한 액체 처리 조성물의 사용에 의해 다른 제품과 용이하게 구별될 수 있는 개별 보안 특징을 그의 종이 제품에게 제공할 수 있다는 것을 발견하였다. 마지막으로, 표면-개질된 영역에서 형성된 전환된 광물은 환경 친화적이고 완전히 재활용가능하고, 유해한 중합체의 사용을 피할 수 있다.

[0234] 비밀 표면-개질된 영역 또는 비밀 보안 특징은 태깅된 기판의 스펙트럼을 측정하고 이를 원래의 태깅되지 않은 기판의 스펙트럼과 비교함으로써 분광학적 방법, 예컨대, 적외선 분광법 또는 X-선 분광법에 의해 검출될 수 있다.

[0235] 본 발명의 의미에서, 용어 "적외선(IR) 분광법"은 샘플의 분자와 상호작용하는 적외선 광의 분석을 지칭하고, 이 때 상기 분석은 적외선 광의 흡수, 방출 또는 반사를 측정함으로써 수행될 수 있다. 비밀 보안 특징을 검출하는 데 이용될 수 있는 IR 분광법 기법은 숙련된 자에게 공지되어 있다. 적합한 IR 분광법 기법의 예는 분산 적외선 분광법, 푸리에-변환 적외선(FTIR) 분광법, 투과 적외선 분광법, 감쇠 전반사(ATR) 적외선 분광법, 정반사 적외선 분광법, 확산 반사 분광법 또는 광음향 적외선 분광법이다.

[0236] 본원에서 사용된 용어 "X-선 분광법"은 X-선 여기를 이용하는 분광학적 방법을 지칭한다. 비밀 보안 특징을 검출하는 데 이용될 수 있는 X-선 분광법 기법은 숙련된 자에게 공지되어 있다. 적합한 X-선 분광법 기법의 예는 X-선 흡수 분광법, X-선 방출 분광법, X-선 형광 분광법(XRF), X-선 회절측정법(XRD), 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 또는 파장 분산 X-선 분광법(WDS)이다.

[0237] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 비밀 보안 특징은 적외선 분광법, X-선 분광법 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있다. 바람직한 실시양태에 따르면, 비밀 보안 특징은 FTIR 분광법, X-선 회절측정법(XRD), 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있다.

[0238] 추가로 또는 대안적으로, 비밀 보안 특징은 레이저 절제 유도 커플링된 플라스마 질량 분광측정법(LA-ICP-MS)에 의해 검출될 수 있다. 따라서, 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득될 수 있는, 비밀 보안 특징을 포함하는 태깅된 기판이 제공되고, 이 때 비밀 보안 특징은 레이저 절제 유도 커플링된 플라스마 질량 분광측정법(LA-ICP-MS)에 의해 검출될 수 있다.

[0239] 한 실시양태에 따르면, 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징으로 기판을 태깅하는 방법으로서, 방법 단계 a) 내지 d)를 포함하는 방법이 제공되고, 이 때 비밀 보안 특징은 적외선 분광법, X-선 분광법 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있다. 바람직하게는, 비밀 보안 특징은 FTIR 분광법, X-선 회절측정법(XRD), 에너지 분산 X-선 분광법(EDS) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있고, 가장 바람직하게는 비밀 보안 특징은 X-선 회절(XRD)에 의해 검출될 수 있다.

[0240] 본 발명의 비밀 보안 특징은 다른 보안 특징, 예컨대, 광학적 가변 특징, 엠보싱, 워터마크, 쓰레드(thread) 또는 홀로그램과 조합될 수도 있다.

[0241] 일반적으로, 본 발명의 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징을 포함하는 태깅된 기판은 위조될 수 있거나, 모방될 수 있거나 복제될 수 있는 임의의 제품에서 사용될 수 있다.

[0242] 본 발명의 추가 양태에 따르면, 본 발명에 따른 태깅된 기판을 포함하는 제품으로서, 유명상표 제품, 보안 문서, 비보안 문서 또는 장식 제품, 바람직하게는 향수, 약물, 담배 제품, 알코올성 약물, 병, 의복, 포장재, 용기, 운동 용품, 장난감, 게임, 이동 전화, 컴팩트 디스크(CD), 디지털 비디오 디스크(DVD), 블루 레이 디스크, 기계, 공구, 자동차 부품, 스티커, 표지, 태그, 포스터, 여권, 운전 면허증, 은행 카드, 신용 카드, 채권, 티켓, 우표 또는 납세필 인지, 지폐, 증명서, 상표 인증 태그, 명함, 연하장, 벽지 또는 외관(facade)인 제품이 제공된다.

[0243] 이미 앞에서 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 태깅된 기판은 매우 다양한 적용에 적합하다. 숙련된 자는 원하는 적용을 위해 태깅된 기판의 종류를 적절하게 선택할 것이다.

[0244] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 태깅된 기판은 보안 분야, 공공연한 보안 요소, 비밀 보안 요소, 상표 보호, 미세문자화, 미세 영상화, 장식 분야, 예술 분야, 비주얼 분야 또는 포장 분야에서 사용된다.

[0245] 본 발명의 태깅된 기판을 포함하는 제품의 진위는 분광학적 방법에 의해 검증될 수 있다. 분광학적 측정은 실험실에서 수행될 수 있거나, 예를 들면, 휴대용 분광측정기 또는 초소형 장치를 이용함으로써 현장에서 수행될 수 있다.

[0246] 본 발명의 추가 양태에 따르면, 하기 단계들을 포함하는, 제품의 진위를 검증하는 방법이 제공된다:

[0247] I) 본 발명에 따른 분광학적으로 검출될 수 있는 비밀 보안 특징을 포함하는 태깅된 기판을 가진 제품을 제공하는 단계,

[0248] II) 분광학적 방법으로 기판의 스펙트럼을 기록하는 단계, 및

[0249] III) 기록된 스펙트럼을 본 발명에 따른 태깅된 기판의 스펙트럼의 라이브러리와 비교함으로써 보안 특징의 존재를 검출하는 단계.

[0250] 본 발명의 범위 및 관심은 본 발명의 일부 실시양태를 예시하기 위한 것이고 비한정적인 하기 도면 및 실시예를 기반으로 더 잘 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0251] 도 1 내지 5는 비교용 기판의 X-선 회절도를 보여준다.

도 6 내지 13은 본 발명에 따른 태깅된 기판의 X-선 회절도를 보여준다.

도 14 및 15는 비교용 기판의 X-선 회절도를 보여준다.

도 16은 본 발명에 따른 태깅된 기판의 SEM/EDS 분석을 보여준다.

도 17은 본 발명에 따른 태깅된 기판의 SEM/EDS 분석을 보여준다.

도 18은 본 발명에 따른 태깅된 기판의 횡단면의 SEM/EDS 현미경사진을 보여준다.

도 19는 본 발명에 따른 태깅된 기판의 횡단면의 SEM/EDS 현미경사진을 보여준다.

도 20 내지 24는 비교용 기판 및 본 발명에 따른 태깅된 기판의 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 25는 비교용 기판의 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 26 내지 29는 비교용 기판 및 본 발명에 따른 태깅된 기판의 LA-ICP-MS 측정의 그래프를 보여준다.

도 30은 비교용 기판 및 본 발명에 따른 태깅된 기판의 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 31은 인산수소칼슘 및 본 발명에 따른 태깅된 기판의 FTIR 스펙트럼을 보여준다.

도 32 및 33은 본 발명에 따른 태깅된 기판의 SEM/EDS 분석을 보여준다.

도 34 및 35는 본 발명에 따른 태깅된 기판의 횡단면의 SEM/EDS 현미경사진을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0252] **실시예**

[0253] 실시예에서 실시된 측정 방법들이 이하에 기재되어 있다.

[0254] **1. 방법**

[0255] 스캐닝 전자 현미경(SEM) 현미경사진

[0256] 제조된 샘플을 시그마 VP 전계 방출 스캐닝 전자 현미경(Carl Zeiss AG, 독일 소재) 및 약 50 Pa의 챔버 압력을 가진 가변 압력 이차 전자 검출기(VPSE)로 조사하였다.

[0257] X-선 회절(XRD) 분석

[0258] 제조된 샘플을, 브래그의 법칙(Bragg's law)을 따르는 브루커 D8 어드밴스(Bruker D8 Advance) 분말 회절측정기

로 분석하였다. 이 회절측정기는 2.2 kW X-선 튜브, 샘플 홀더, θ-θ 측각기 및 VÅNTEC-1 검출기로 구성되었다. 니켈-여과된 Cu Kα 방사선을 모든 실험들에서 사용하였다. 2θ에서 분당 0.7°의 스캔 속도를 이용하여 프로파일을 자동적으로 도표 기록하였다(XRD GV_7600). ICDD PDF 2 데이터베이스의 기준 패턴을 기준으로, DIFFRAC^{suite} 소프트웨어 팩키지 EVA 및 SEARCH를 사용하여 수득된 분말 회절 패턴을 광물 함량으로 분류하였다(XRD LTM_7603).

[0259] DIFFRAC^{suite} 소프트웨어 팩키지 TOPAS(XRD LTM_7604)를 이용하여 회절 데이터의 정량적 분석, 즉 다중상 샘플에서의 상이한 상의 양의 측정을 수행하였다. 이것은 계산된 패턴(들)이 실험적 패턴을 복사하도록 전체 회절 패턴을 모델링하는 것(리트펠트(Rietveld) 접근법)을 수반하였다.

[0260] 대략적인 광물 농도를 추정하기 위한 반정량적(SQ) 계산을 DIFFRAC^{suite} 소프트웨어 팩키지 EVA로 수행하였다. 패턴 상대적 높이 및 I/I_{cor} 값(I/I_{cor}: 관심 있는 화합물에서 가장 강한 선의 강도와 강옥의 가장 강한 선의 강도 사이의 비, 상기 강도 둘 다가 중량 기준으로 50-50 혼합물로 만들어진 스캔으로부터 측정됨)을 고려하면서 반정량적 분석을 수행하였다.

[0261] 에너지 분산 X-선(EDS) 분석

[0262] 제조된 샘플을 시그마 VP 전계 방출 스캐닝 전자 현미경(Carl Zeiss AG, 독일 소재)으로 조사하였다. 샘플의 화학적 조성의 차이를 가시화하기 위해 약 50 Pa의 챔버 압력을 이용하여 COMPO-모드로 후방 산란된 전자 영상을 기록하였다. 존재하는 원소의 원자량이 무거울수록, 영상에서 보다 더 밝은 입자가 나타난다.

[0263] 에너지 분산 X-선 영상을 옥스포드(Oxford) X-Max SDD-검출기(실리콘 표류 검출기) 50 mm^2(Oxford Instruments PLC, 영국 소재) 및 약 40 내지 90 Pa(표면에 대해 40 내지 60 Pa/횡단면에 대해 대략 90 Pa)의 챔버 압력으로 기록하였다. 에너지 분산 X-선 검출기(EDS)로 도트-맵핑(Dot-mappings) 및 EDS 분석을 수행하였다. EDS 검출기는 샘플의 화학적 원소를 확인하고 샘플에서 상기 원소의 위치를 보여줄 수 있다.

[0264] 푸리에-변환 적외선(FTIR) 분석

[0265] 샘플의 FTIR 스펙트럼을 퍼킨엘머 인코포레이티드(PerkinElmer, Inc., 미국 소재)로부터 상업적으로 입수될 수 있는 스펙트럼 One™ FTIR 분광계로 기록하였다. ATR 결정은 3 바운스 다이아몬드/셀렌화아연 결정이었다. 스캔 속도는 0.2 cm/s이었고, 해상도는 4.0 cm^{-1}이었고, 범위는 4,000 내지 550 cm^{-1}이었다. 스펙트럼당 10회 스캔이 수행되었다. 기준 물질 및/또는 데이터 라이브러리와 비교함으로써 밴드의 분석을 수행하였다.

[0266] **2. 재료**

[0267] 기판

[0268] S1: 안료 탄산칼슘, 고령석 및 활석을 함유하는 코팅 층으로 예비코팅된 상업적으로 입수될 수 있는 종이. 이 종이의 X-선 회절 스펙트럼은 도 1에 표시되어 있고, 정량적 리트펠트 분석은 표 2에서 확인될 수 있다(데이터는 %로 제시되고 100% 결정성 물질로 표준화된다).

[0269] S2: 90 g/m^{2}의 평량을 갖고 (총 건조된 종이 중량을 기준으로) 충전제로서 36 중량%의 탄산칼슘 및 소량의 광학 증백제를 함유하는, 상업적으로 입수될 수 있는 유칼립투스 섬유 기제의 비코팅된 종이. 상기 종이의 FTIR 스펙트럼은 도 30에 표시되어 있다(샘플 18).

[0270] 안료

[0271] 상표명 Hydrocarb 90 하에 옴야 아게(Omya AG, 스위스 소재)로부터 상업적으로 입수될 수 있는 중질 탄산칼슘(d_{50}: 0.7 ㎛, d_{98}: 5 ㎛), 78%의 고체 함량을 가진 예비분산된 슬러리.

[0272] 결합제

[0273] 바스프(BASF, 독일 소재)로부터 상업적으로 입수될 수 있는 스티렌-아크릴레이트 라텍스(Acronal S728).

[0274] 액체 처리 조성물

[0275] L1: 33.3 부피%의 인산(85%), 33.3 부피%의 에탄올(95%, 기술적 등급) 및 33.4 부피%의 물(부피%는 액체 처리

조성물의 총 부피를 기준으로 한다).

[0276] L2: 16.7 부피%의 황산(95-98%), 16.7 부피%의 에탄올(95%, 기술적 등급), 66.6 부피%의 물(부피%는 액체 처리 조성물의 총 중량을 기준으로 한다).

[0277] **3. 실시예**

[0278] 3.1. 실시예 1

[0279] 액체 처리 조성물 L1 및 L2 중 하나를 기판 S1 상에 적용함으로써 태깅된 기판을 생성하였다. 내부 압력 라인에 부착된 공기 브러쉬를 이용하여 약 15 cm의 외부 표면으로부터의 거리 이내에서 실온에서 상기 처리 조성물을 기판 S1 상에 연속적으로 적용함으로써 이것을 수행하였다. 공기 브러쉬를 2 bar의 압력에서 작동시켰다. 적용된 액체 처리 조성물의 종류 및 양은 하기 표 1에 표시되어 있다. 액체 처리 조성물이 건조된 후, 상기 언급된 안료 및 결합제를 포함하는 불투명한 상부 층 제제를 사용하여 수득된 표면-개질된 영역을 오버-코팅하였다. 실험실 탁상용 막대 코팅기(K202 조절 코팅기, RK PrintCoat Instruments Ltd., 영국 소재)로 코팅을 수행하였다. 코팅 제제의 조성물은 100 pph 안료 및 8 pph 결합제이었고, 이 때 "pph" 값은 중량을 기준으로 한 것이다. 14 g/m^2의 코트 중량의 경우, 코팅 제제의 고체 함량은 코팅 제제의 총 중량을 기준으로 65 중량%이었고, 7 g/m^2의 코트 중량의 경우, 고체 함량은 코팅 제제의 총 중량을 기준으로 42 중량%이었다. 제조된 샘플을 코팅 후에 150℃에서 고온 공기 하에서 건조하였다.

[0280] 수득된 불투명한 상부 층은 백색 색채를 가졌고 안료의 총 중량을 기준으로 8 중량%의 최종 결합제 농도를 가졌다. 생성된 상부 층의 층 중량은 하기 표 1에 표시되어 있다.

[0281] 추가로, 표면 변형을 갖지 않고 불투명한 상부 층을 갖거나 갖지 않는 비교용 샘플을 제조하였다. 제조된 태깅된 기판 및 비교용 기판은 하기 표 1에 나열되어 있다.

표 1

제조된 태깅된 기판 및 비교용 기판

샘플	액체 처리 조성물	액체 처리 조성물의 적용된 양 [㎖/㎡]	코트 중량 상부 층 [g/㎡]
1 (비교용)	--	--	--
2 (비교용)	L1	2	--
3 (비교용)	L1	6	--
4 (비교용)	L2	2	--
5 (비교용)	L2	6	--
6	L1	2	14
7	L1	6	14
8	L2	2	14
9	L2	6	14
10	L1	2	7
11	L1	6	7
12	L2	2	7
13	L2	6	7
14 (비교용)	--	--	14
15 (비교용)	--	--	7

[0282]

[0283] 수득된 태깅된 기판 및 비교용 기판을 X-선 회절측정법, 에너지 분산 X-선 분광법, FTIR 분광법 및 레이저 절제 유도 커플링된 플라스마 질량 분광측정법(LA-ICP-MS)으로 분석하였다.

[0284] X-선 회절측정법의 결과

[0285] 도 1 내지 15는 샘플 1 내지 15의 스펙트럼의 X-선 회절 스펙트럼 및 정성적 상 분석을 보여준다. 측정된 스펙트럼과 ICDD 기준 패턴의 비교는 모든 샘플들이 방해석, 고령석 및 활석으로 구성되었다는 것을 보여주었다. 처리된 기판은 액체 처리 조성물의 적용에 의해 형성된 추가 상을 함유하였다. 결과는 하기 표 2에 요약되어 있다.

표 2

제조된 기판 샘플의 정량적 리트벨트 분석의 결과

[0286]

광물	샘플														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
방해석 $CaCO_3$	76	40	29	79	34	80	66	79	70	79	58	70	53	90	87
고령석 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	17	18	18	8	12	8	7	7	6	9	10	10	7	7	9
활석 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	7	5	3	3	5	3	4	2	5	4	5	2	7	3	4
인산수소칼슘 수화물 $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$	--	38	50	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--		
브러시석 $Ca(HPO_4){\cdot}2\,H_2O$	--	--	--	--	--	9	23	--	--	8	27	--	--		
석고 $CaSO_4$	--	--	--	10	49	--	--	12	19	--	--	18	33		

[0287] 데이터는 %로 제시되어 있고 100% 결정성 물질로 표준화되어 있다.

[0288] 에너지 분산 X-선(EDS)분광법의 결과

[0289] EDS 분석의 결과는 모든 샘플들이 방해석, 고령석 및 활석으로 구성되었다는 것을 확인시켜주었다. 처리된 기판의 경우 액체 처리 조성물의 적용에 의해 형성된 추가 상이 검출될 수 있었다. 샘플 10의 결정 인 함유 상의 맵은 도 16에 제시되어 있고, 이 때 인 함유 상은 백색으로 강조되어 있다. 도 17은 샘플 15의 결정 황 함유 상의 맵을 보여주고, 이 때 황 함유 상은 백색으로 강조되어 있다. 샘플 10 및 15의 횡단면을 보여주는 SEM 사진은 도 18 및 19에 제시되어 있다.

[0290] FTIR 분광법의 결과

[0291] 측정된 FTIR 스펙트럼의 분석은 액체 처리 조성물로 처리된 샘플이 각각 특징적인 인산염 또는 황산염 밴드를 보인다는 것을 확인시켜주었다.

[0292] 도 20에 제시된 비교용 샘플 1, 2 및 3의 FTIR 스펙트럼으로부터 추측될 수 있는 바와 같이, 인산이수소 밴드는 인산을 함유하는 액체 처리 조성물 L1로 처리된 샘플 2 및 3에서 명확히 보인다. 도 20에도 제시된, $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$의 기준 스펙트럼을 기준으로 상기 밴드를 확인하였다.

[0293] 도 21은 비교용 샘플 1, 4 및 5의 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 석고 밴드는 황산을 함유하는 액체 처리 조성물 L2로 처리된 샘플 4 및 5에서 명확히 보인다. 도 21에도 제시된, 황산칼슘 이수화물의 기준 스펙트럼을 기준으로 상기 밴드를 확인하였다.

[0294] 도 22는 비교용 샘플 1, 및 본 발명의 샘플 6 및 7의 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 본 발명의 샘플은 1,250 내지 950 cm^{-1}의 중간 내지 약한 인산염 밴드를 보여준다. 도 23은 비교용 샘플 1, 및 본 발명의 샘플 10 및 11의 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 본 발명의 샘플은 1,650 내지 950 cm^{-1}의 중간 내지 약한 인산염 밴드를 보여준다. 도 24는 비교용 샘플 1, 및 본 발명의 샘플 15 및 16의 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 본 발명의 샘플은 1,119.5 cm^{-1}에서 특징적인 석고 밴드를 보여준다(주요 석고 밴드는 전형적으로 1,100 내지 1,130 cm^{-1}에서 발생한다).

[0295] 불투명한 상부 층을 함유하되 액체 처리 조성물로 처리되지 않은 비교용 샘플 1 및 비교용 샘플 14의 FTIR 스펙

트럼의 비교는 도 25에 제시되어 있다.

[0296] IR 밴드 분석의 결과는 하기 표 3에 요약되어 있다.

표 3

FTIR 스펙트럼의 분석 결과

(+++: 강한 밴드, ++: 중간 밴드, +: 약한 밴드)

샘플	인산염 밴드	황산염 밴드	다른 밴드
1	--	--	셀룰로스 및 $CaCO_3$
2	++ (인산이수소)	--	--
3	++ (인산이수소)	--	--
4	--	+++ (석고)	--
5	--	+++ (석고)	--
6	+	--	--
7	+	--	--
10	+++	--	--
11	+++	--	--
12	--	+ (석고)	--
13	--	+ (석고)	--

[0297]

[0298] LA-ICP-MS의 결과

[0299] 레이저 절제와 조합된 유도 커플링된 플라스마 질량 분광측정법을 이용하여 샘플 2, 6, 8 및 10을 분석하였다.

[0300] 0.6 ℓ/분의 He 기체 유동을 가진 레이저 절제 유닛(ESI NWR213 레이저 절제 시스템, Electro Scientific Industries, Inc., 미국 소재)을 이용하여 40 ㎛/s의 속도에서 60 μ의 레이저 스폿 직경으로 약 8500 ㎛의 선 길이에 걸쳐 스캐닝하였다. 레이저 전력을 40%로 설정하였다. 유도 커플링된 플라스마 질량 분광측정법(ICP-MS)의 경우, 주기당 390 ms의 총 체류 시간, 6 V의 렌즈 전압 및 0.66 l/분의 분사기 기체 유동을 이용함으로써 퍼킨 엘머 엘란(Perkin Elmer Elan) DRC-e(PerkinElmer Inc., 미국 소재)를 이용하여 검출된 이온(인 및 황)을 카운팅하였다.

[0301] 카운팅된 이온의 양(수)을 보여주는, LA-ICP-MS 측정의 결과는 스캐닝된 선(마이크로미터 단위의 길이)의 함수로서 도 26 내지 29에 제시되어 있다. 샘플 2, 6 및 10의 경우, 인에 대한 검출을 수행하였다(도 16, 27 및 29 참조). 샘플 8의 경우, 황에 대한 검출을 수행하였다(도 28 참조). 마이크로미터당 검출된 카운트의 편차는 매우 적은 양의 적용된 액체 처리 조성물의 고르지 못한 분포에 기인한다. LA-ICP-MS 측정은 LA-ICT-MS 방법이 액체 처리 조성물의 적용에 의해 형성된 추가 상의 원소를 높은 정확도로 검출할 수 있다는 것을 확인시켜준다.

[0302] X-선 회절측정법, 에너지 분산 X-선 분광법, FTIR 분광법 및 LA-ICT-MS의 결과는 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있는 물질 변형이 본 발명의 방법에 의해 기판에서 생성될 수 있다는 것을 확인시켜준다. 나아가, 생성된 변

형은 불투명한 상부 층으로 인해 육안에 보이지 않으므로, 특수 장비 및 찾고자 하는 것에 대한 지식에 의해서만 추적될 수 있는 비밀 보안 특징으로서 사용될 수 있다.

[0303] 3.2. 실시예 2

[0304] 6 ㎖/m^2의 양으로 액체 처리 조성물 L1을 기판 S2 상에 적용함으로써 태깅된 기판을 생성하였다. 내부 압력 라인에 부착된 공기 브러쉬를 이용하여 약 15 cm의 외부 표면으로부터의 거리 이내에서 실온에서 상기 처리 조성물을 기판 S2 상에 연속적으로 적용함으로써 이것을 수행하였다. 공기 브러쉬를 2 bar의 압력에서 작동시켰다.

[0305] 액체 처리 조성물이 건조된 후, 상기 언급된 안료 및 결합제를 포함하는 불투명한 상부 층 제제를 사용하여 수득된 표면-개질된 영역을 오버-코팅하였다. 실험실 탁상용 막대 코팅기(K202 조절 코팅기, RK PrintCoat Instruments Ltd., 영국 소재)로 코팅을 수행하였다. 코팅 제제의 조성물은 100 pph 안료 및 8 pph 결합제이었고, 이 때 "pph" 값은 중량을 기준으로 한 것이다. 코팅 제제의 고체 함량은 코팅 제제의 총 중량을 기준으로 42 중량%이었고, 수득된 코트 중량은 7 g/m^2이었다. 제조된 샘플을 코팅 후에 150℃에서 고온 공기 하에서 건조하였다.

[0306] 수득된 불투명한 상부 층은 백색 색채를 가졌고 안료의 총 중량을 기준으로 8 중량%의 최종 결합제 농도를 가졌다.

[0307] 액체 처리 조성물 L1의 적용 및 불투명한 상부 층 제제를 사용한 오버-코팅을 기판 S2의 상부 면(샘플 16) 또는 기판 S2의 전선 면(샘플 17) 상에서 수행하였다.

[0308] 수득된 태깅된 기판(샘플 16 및 17) 및 비처리된 기판 S2(비교용 샘플 18)를 FTIR 분광법 및 에너지 분산 X-선 분광법으로 분석하였다.

[0309] FTIR 분광법의 결과

[0310] 측정된 FTIR 스펙트럼의 분석은 액체 처리 조성물 L1로 처리된 샘플이 특징적인 인산염 밴드를 보인다는 것을 확인시켜주었다.

[0311] 도 30에 나타낸 샘플 16 및 18의 FTIR 스펙트럼으로부터 추측될 수 있는 바와 같이, 본 발명의 샘플은 1213 cm^{-1}, 1131 cm^{-1}, 1057 cm^{-1} 및 985 cm^{-1}에서 인산염 밴드를 보인다. 도 31에 나타낸, $Ca(H_2PO_4)_2$의 기준 스펙트럼을 기준으로 밴드를 확인하였다. 뿐만 아니라, 도 31은 표면 변형이 상부 면 상에서 성공적으로 수행될 수 있었을 뿐만 아니라 비코팅된 종이 기판 S2의 전선 면 상에서도 성공적으로 수행될 수 있었고, 표면 변형이 각각의 상기 두 면들 상에서 검출하기에 용이하다는 것을 확인시켜준다.

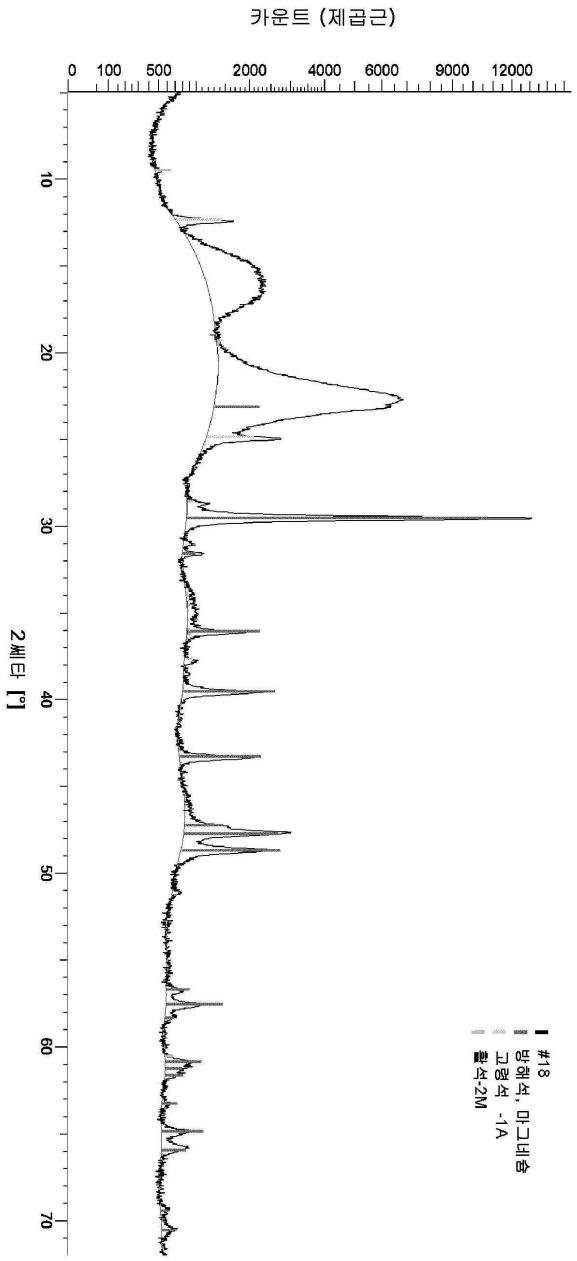
[0312] 에너지 분산 X-선(EDS) 분광법의 결과

[0313] EDS 분석의 결과는 EDS 분광법에 의해 검출될 수 있는 추가 상이 액체 처리 조성물의 적용에 의해 형성되었다는 것을 확인시켜주었다. 본 발명의 샘플 16의 결정 칼슘 상의 맵은 도 32에 제시되어 있고, 이 때 칼슘 함유 상은 백색으로 강조되어 있고, 본 발명의 샘플 16의 결정 인 함유 상의 맵은 도 33에 제시되어 있고, 이 때 인 함유 상은 백색으로 강조되어 있다. 샘플 16의 횡단면을 보여주는 SEM 사진은 도 34 및 35에 제시되어 있고, 이 때 도 34에서 칼슘 함유 상은 백색으로 강조되어 있고 도 35에서 인 함유 상은 백색으로 강조되어 있다. 칼슘 및 인을 포함하는 결정 상이 불투명한 상부 층에서도 형성된다는 것을 도 34 및 35로부터 추측할 수 있다.

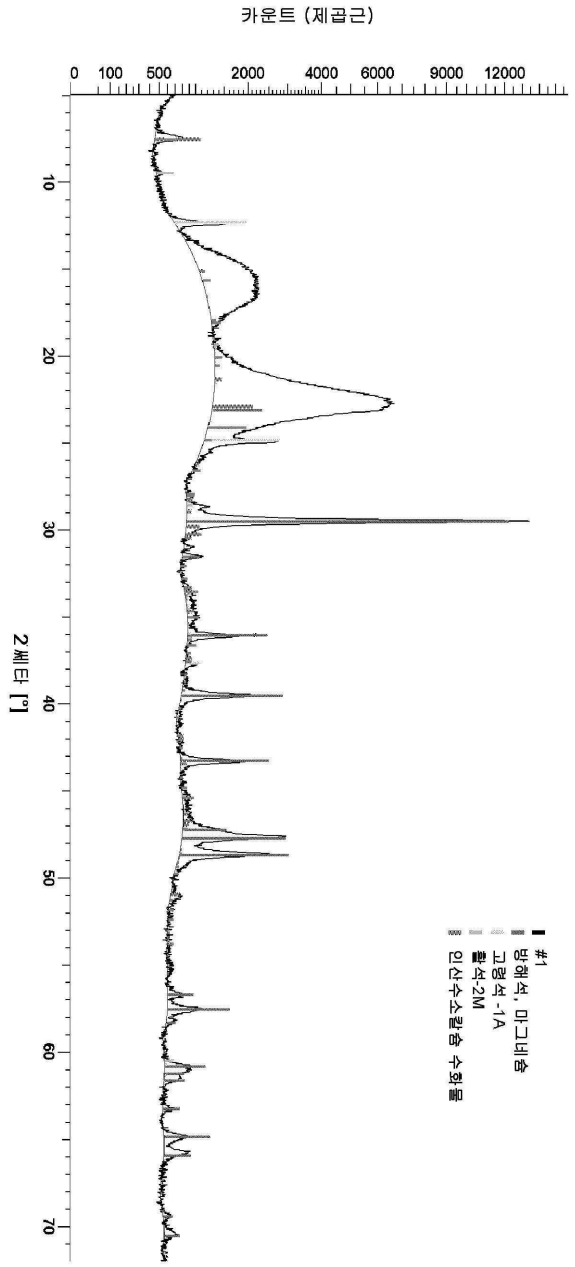
[0314] FTIR 분광법 및 에너지 분산 X-선 분광법의 결과는 분광학적 방법에 의해 검출될 수 있는 물질 변형이 비코팅된 기판에서 본 발명의 방법에 의해 생성될 수 있다는 것을 확인시켜준다. 나아가, 생성된 변형은 불투명한 상부 층으로 인해 육안에 보이지 않으므로, 특수 장비 및 찾고자 하는 것에 대한 지식에 의해서만 추적될 수 있는 비밀 보안 특징으로서 사용될 수 있다.

도면

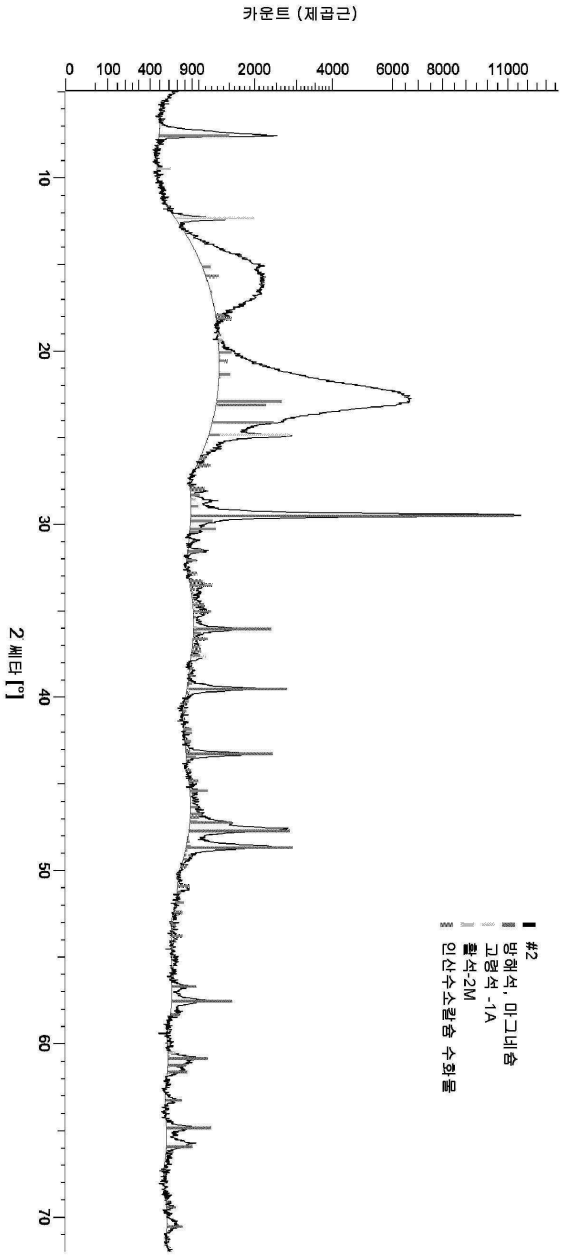
도면1


카운트 (제곱근)
0
100
500
2000
4000
6000
9000
12000
10
20
30
40
50
60
70
2세타 [°]
#18
방해석, 마그네슘
고령석 -1A
활석-2M

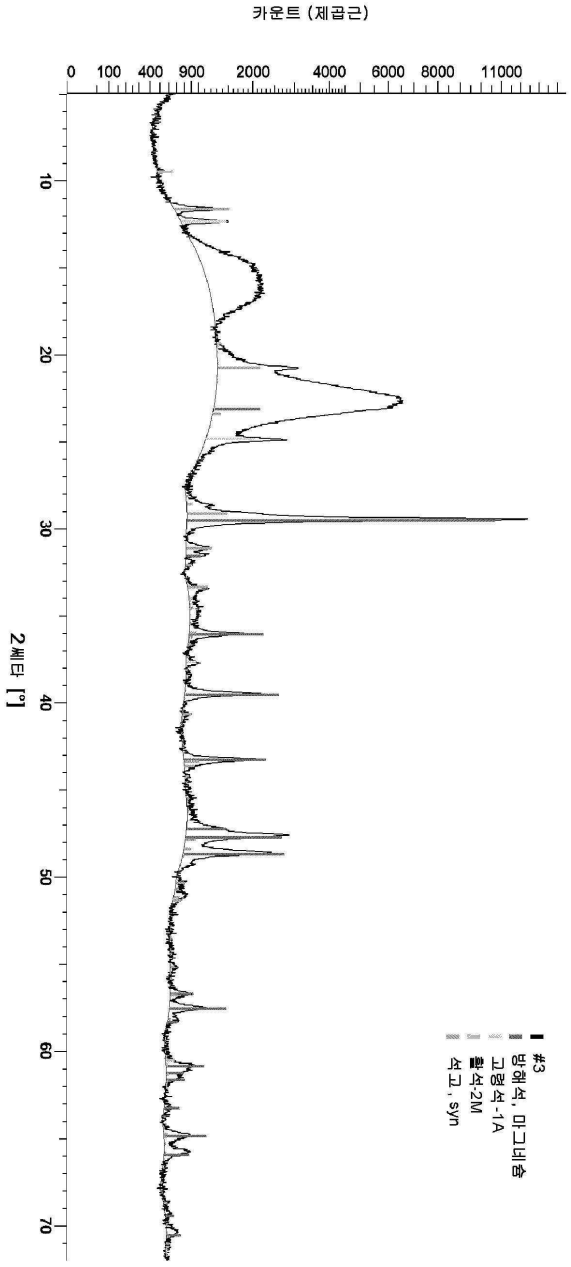
도면2


카운트 (제곱근)
0
100
500
2000
4000
6000
9000
12000
10
20
30
40
50
60
70
2세타 [°]
#1
방해석, 마그네슘
고령석 -1A
활석-2M
인산수소칼슘 수화물

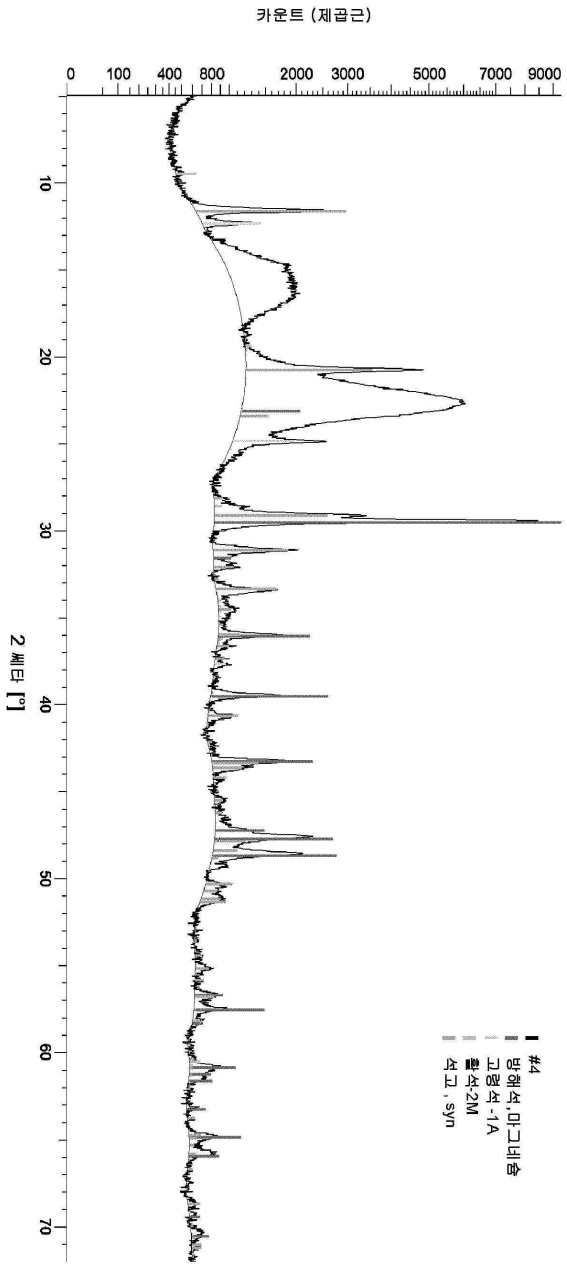
도면3


카운트 (제곱근)
0
100
400
900
2000
4000
6000
8000
11000
10
20
30
40
50
60
70
2 세타 [°]
#2
방해석: 마그네슘
고령석 -1A
활석-2M
인산수소칼슘 수화물

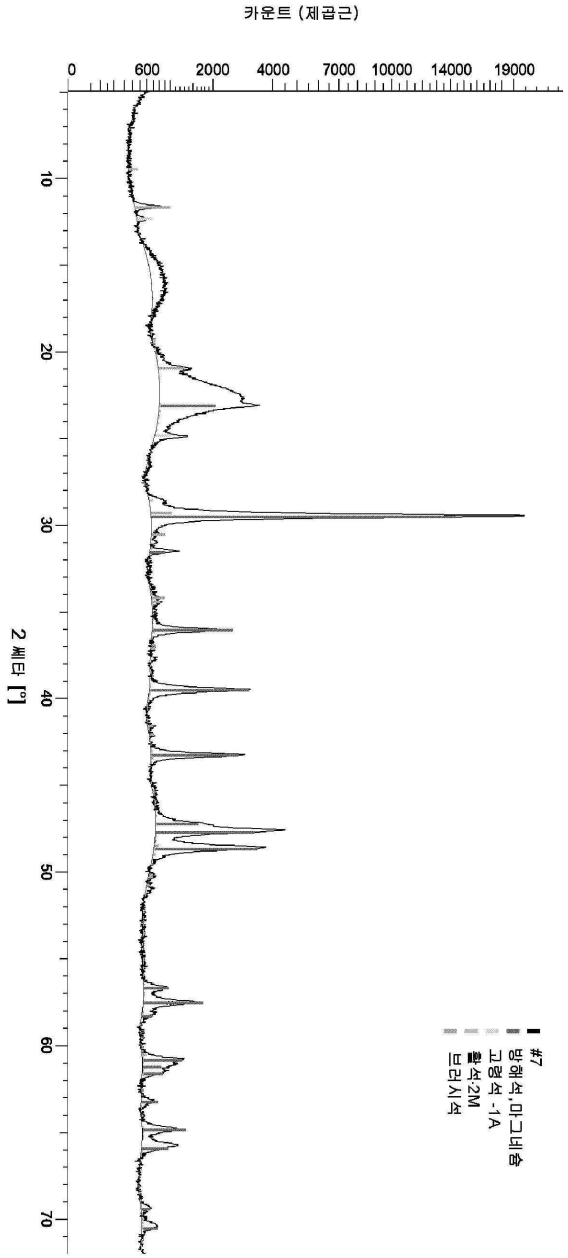
도면4


카운트 (제곱근)
0 100 400 900 2000 4000 6000 8000 11000
10 20 30 40 50 60 70
2세타 [°]
#3
방해석, 마그네슘
고령 석-1A
활석-2M
석고, syn

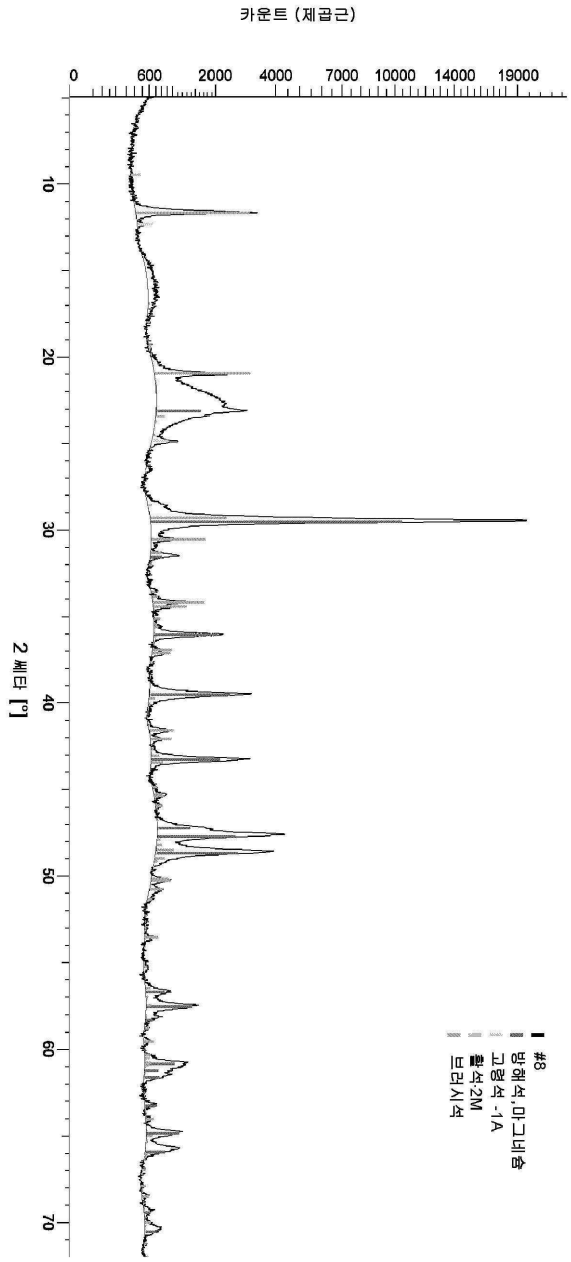
도면5


카운트 (제곱근)
0
100
400
800
2000
3000
5000
7000
9000
10
20
30
40
50
60
70
2 세타 [°]
#4
망해석;마그네슘
고령석-1A
활석;2M
석고 , syn

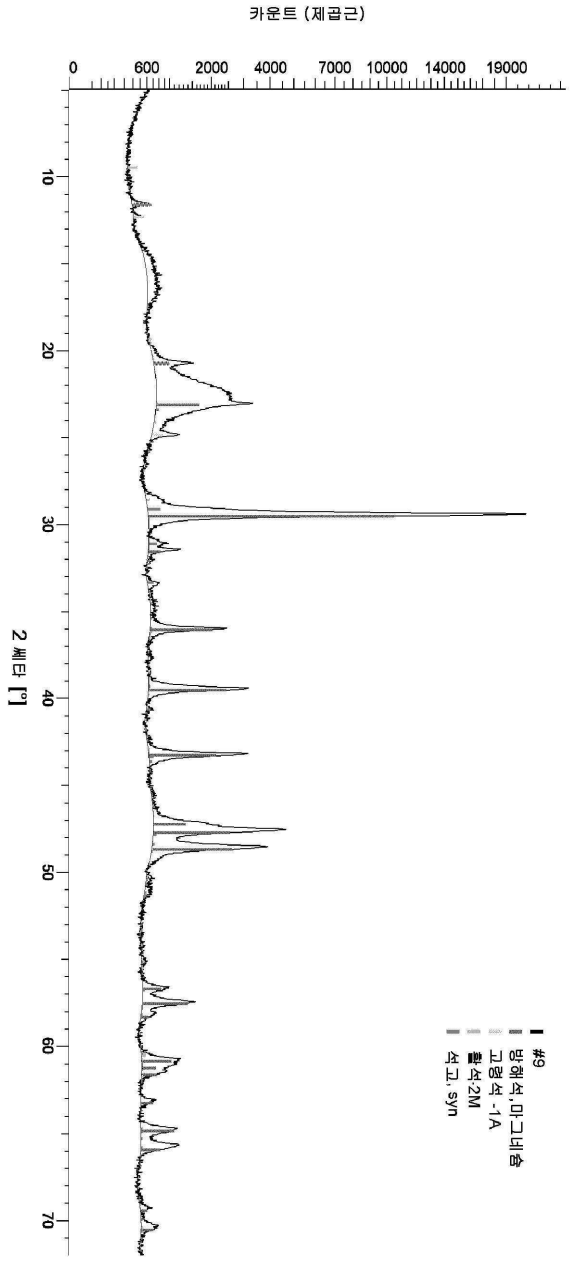
도면6


카운트 (제곱근)
0
600
2000
4000
7000
10000
14000
19000
10
20
30
40
50
60
70
2 세타 [°]
#7
방해석,마그네슘
고령석 -1A
흑석2M
드러사석

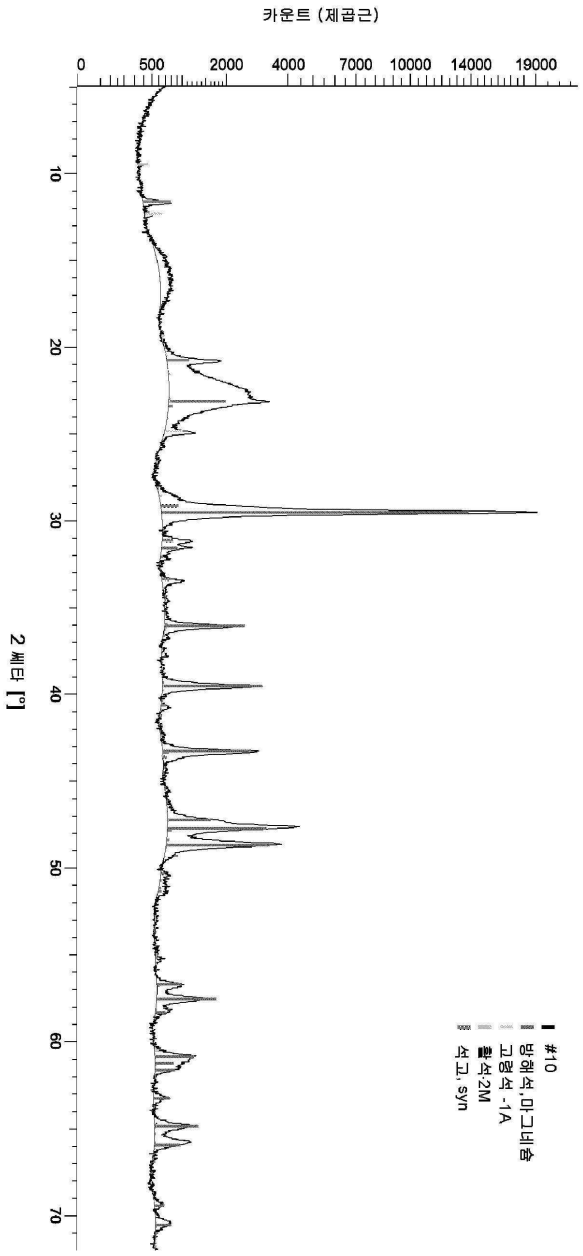
도면7


카운트 (제곱근)
0
600
2000
4000
7000
10000
14000
19000
10
20
30
40
50
60
70
2 세타 [°]
#8
방해석,마그네슘
고령토 -1A
활석2M
드라사석

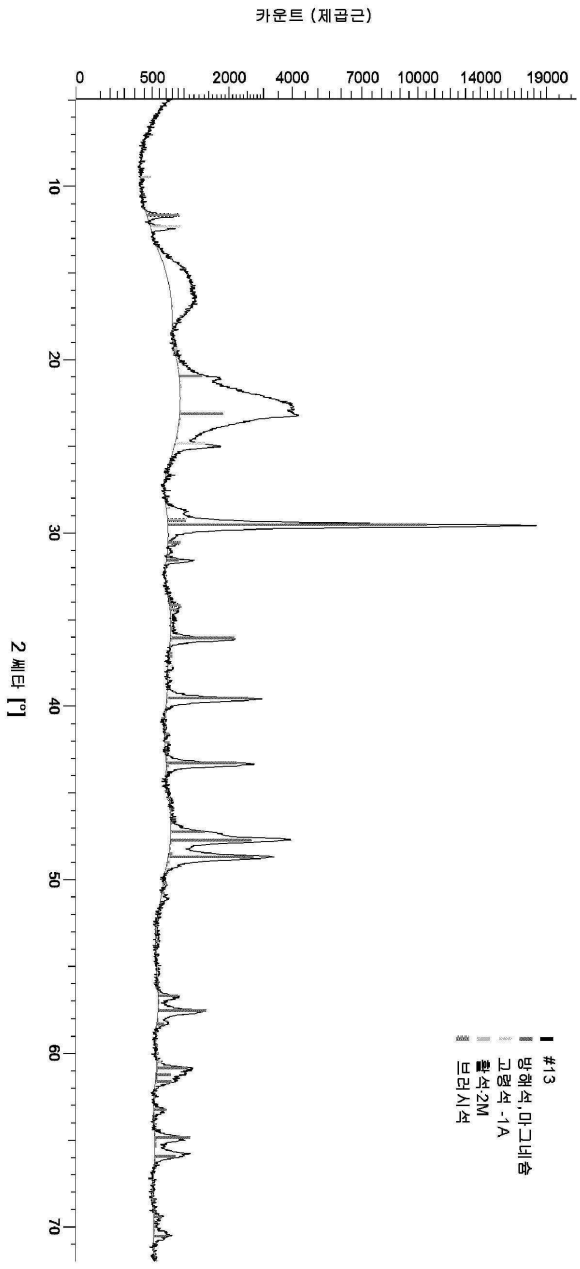
도면8


카운트 (제곱근)
0
600
2000
4000
7000
10000
14000
19000
10
20
30
40
50
60
70
2 세타 [°]
#9
방해석,마그네슘
고령석 -1A
활석-2M
석고, syn

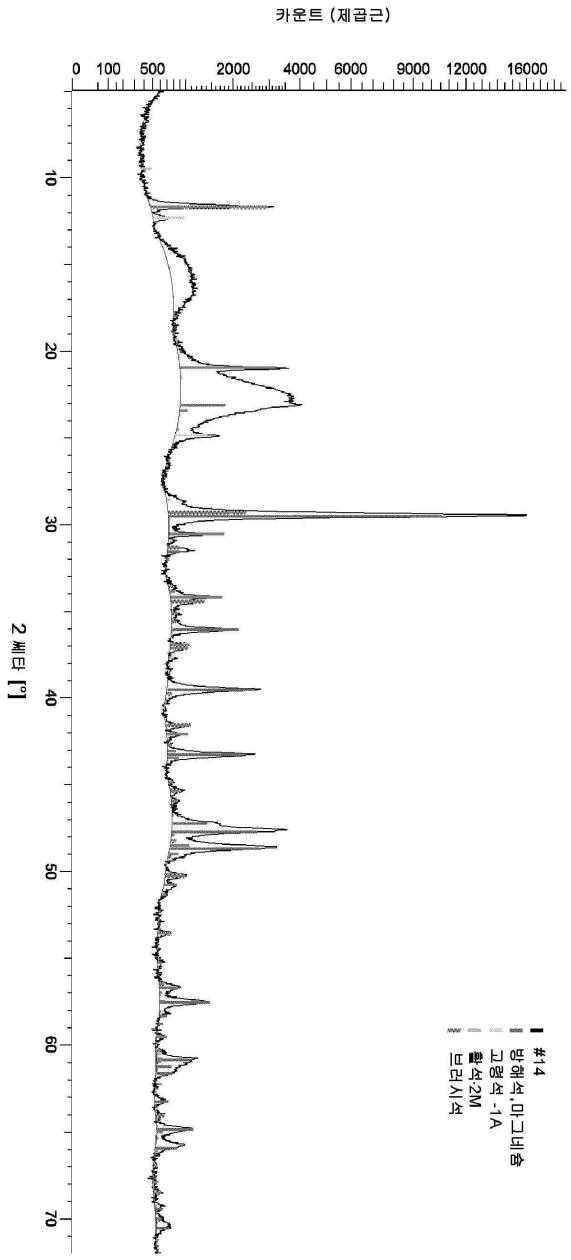
도면9


카운트 (제곱근)
0
500
2000
4000
7000
10000
14000
19000
10
20
30
40
50
60
70
2 세타 [°]
#10
방해석,마그네슘
고령석 -1A
휘석2M
석고, syn

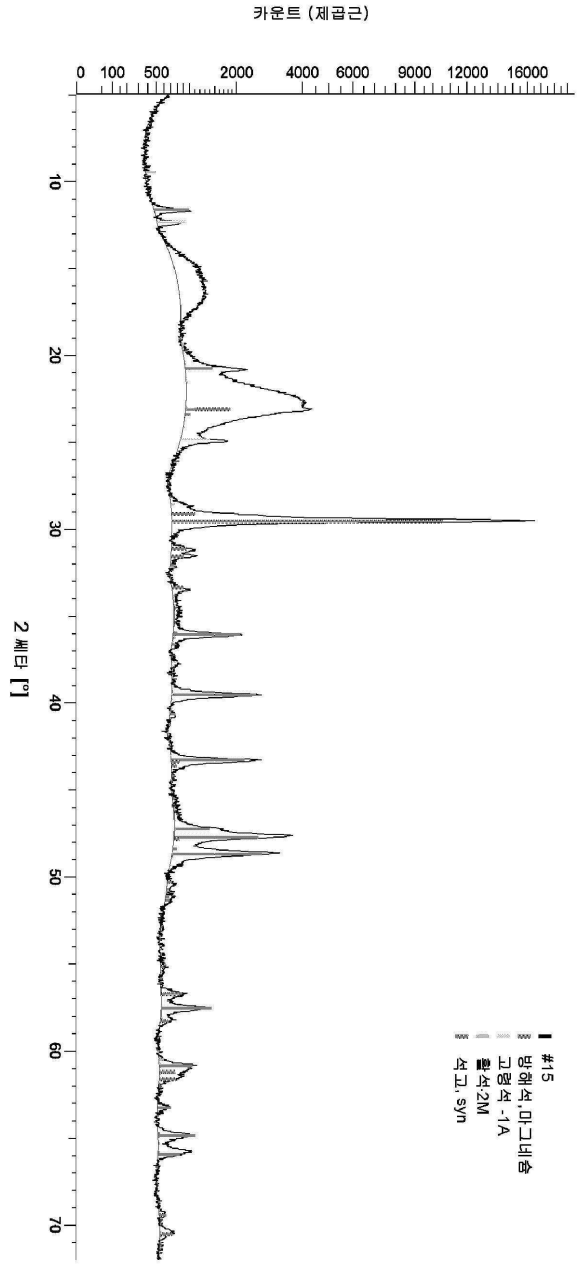
도면10


카운트 (제곱근)
0
500
2000
4000
7000
10000
14000
19000
10
20
30
40
50
60
70
2 세타 [°]
#13
방해석,마그네슘
고령석 -1A
활석2M
브러시석

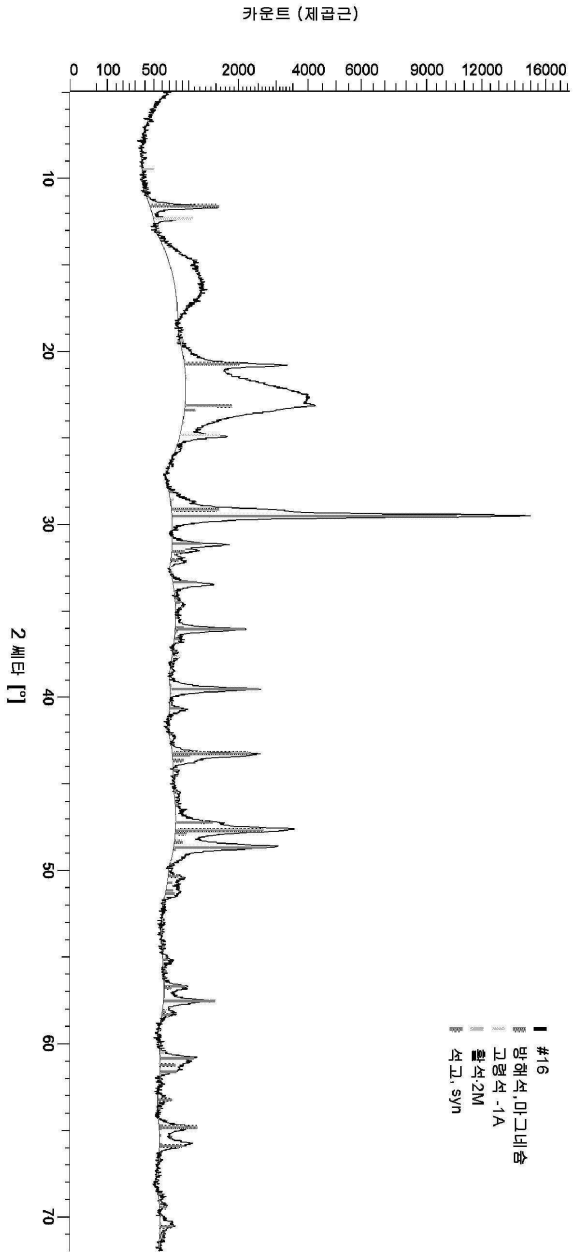
도면11


카운트 (제곱근)
0 100 500 2000 4000 6000 9000 12000 16000
10 20 30 40 50 60 70
2 세타 [°]
#14
방해석,마그네슘
고령석 - 1A
활석-2M
브러시석

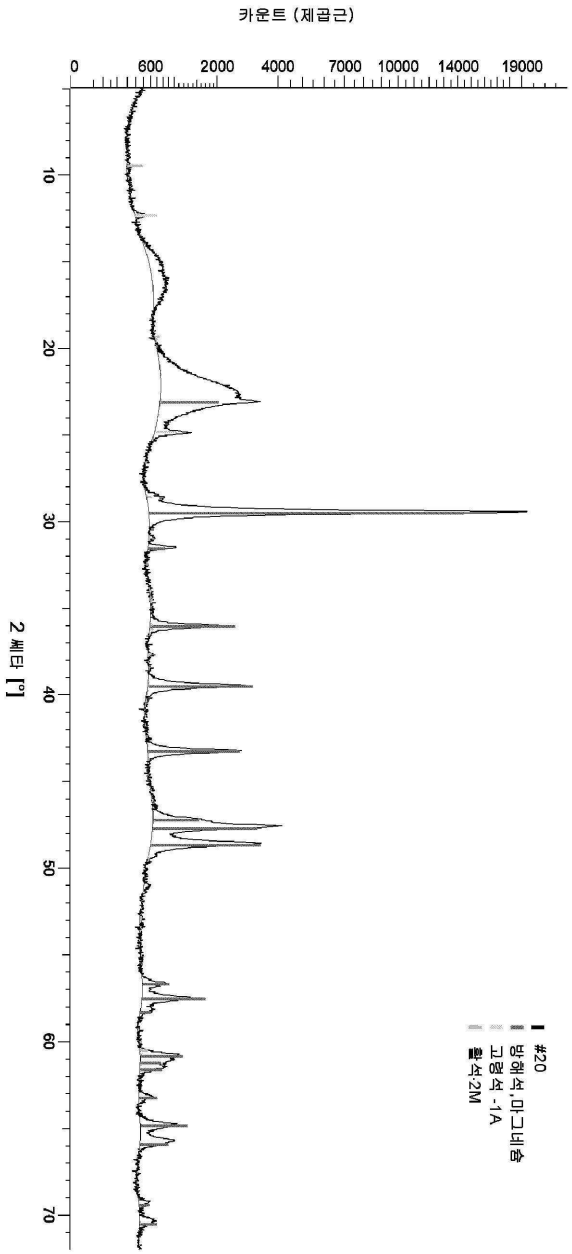
도면12


카운트 (제곱근)
0 100 500 2000 4000 6000 9000 12000 16000
10 20 30 40 50 60 70
2 세타 [°]
#15
방해석;마그네슘
고령석 -1A
흡석;2M
석고, syn

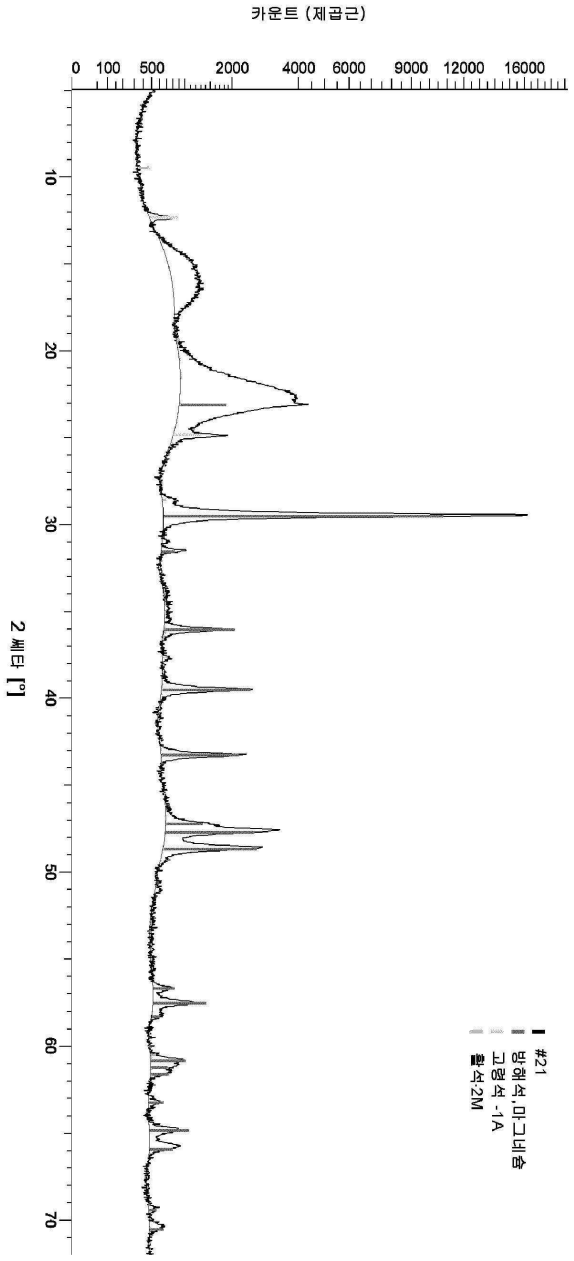
도면13


카운트 (제곱근)
0 100 500 2000 4000 6000 9000 12000 16000
10 20 30 40 50 60 70
2 쎄타 [°]
#16
방해석,마그네슘
고령석 -1A
홍석2M
석고, syn

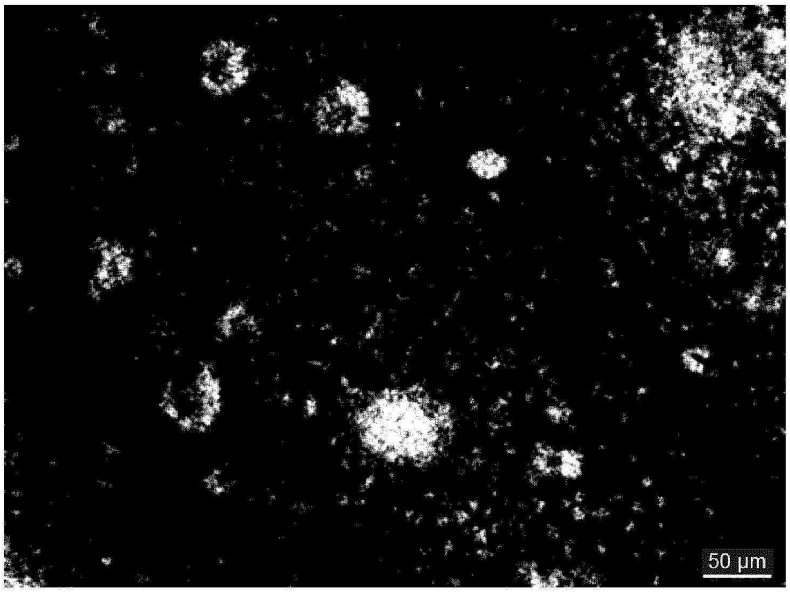
도면14


카운트 (제곱근)
0
600
2000
4000
7000
10000
14000
19000
10
20
30
40
50
60
70
2 쎄타 [°]
#20
방해석,마그네슘
고령석 -1A
활석2M

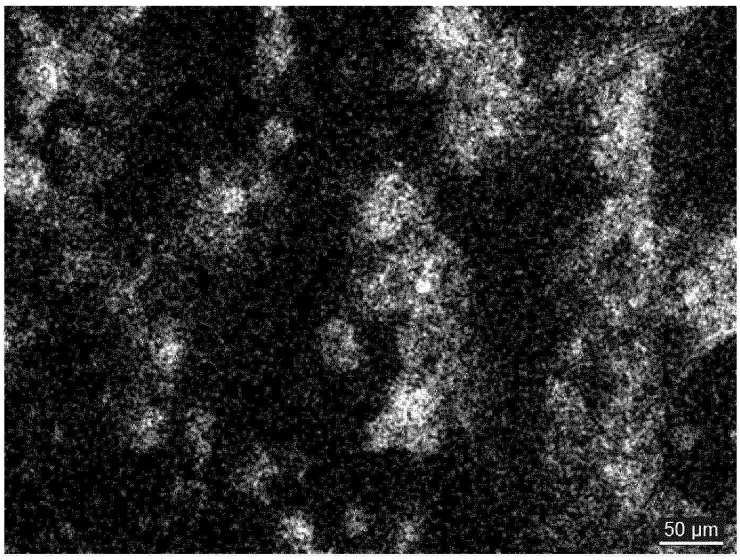
도면15


카운트 (제곱근)
0 100 500 2000 4000 6000 9000 12000 16000
10 20 30 40 50 60 70
2 세타 [°]
#21
방해석;마그네슘
고령석 -1A
활석;2M

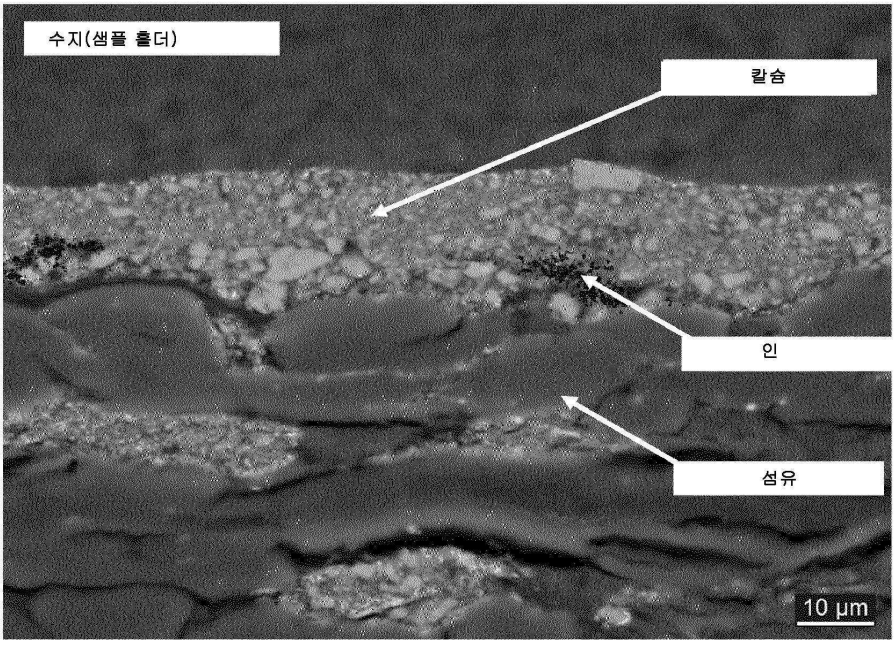
도면16



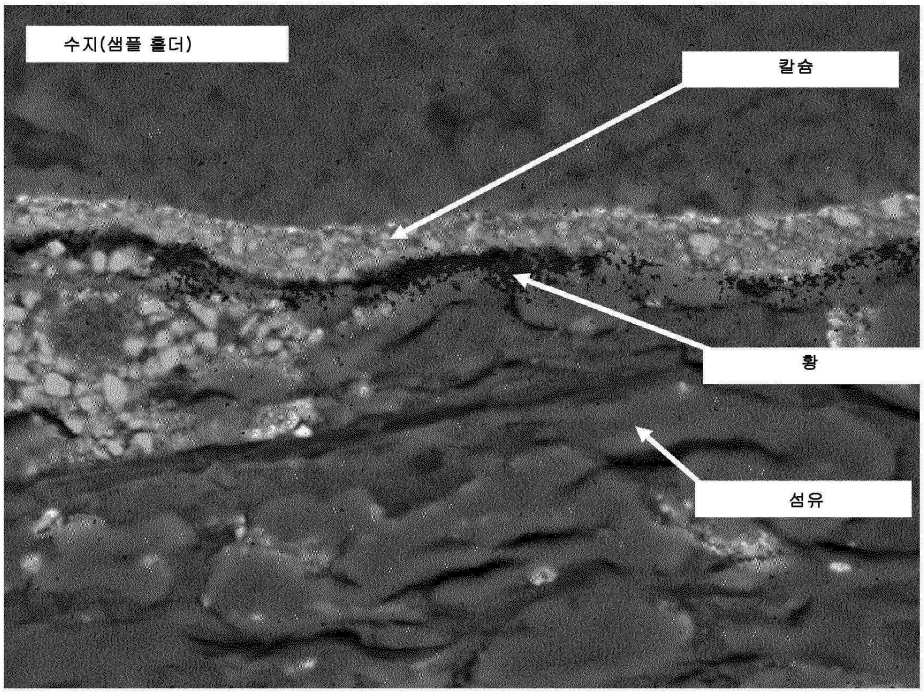
도면17



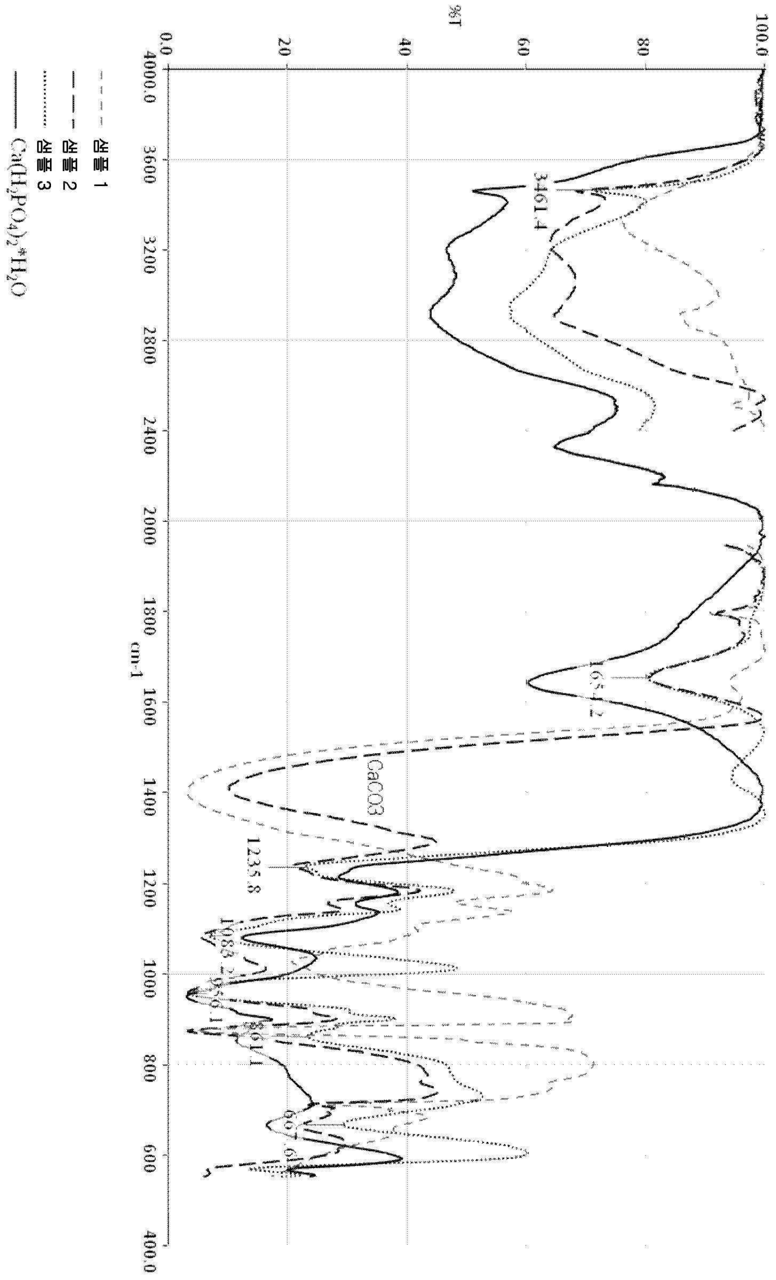
도면18



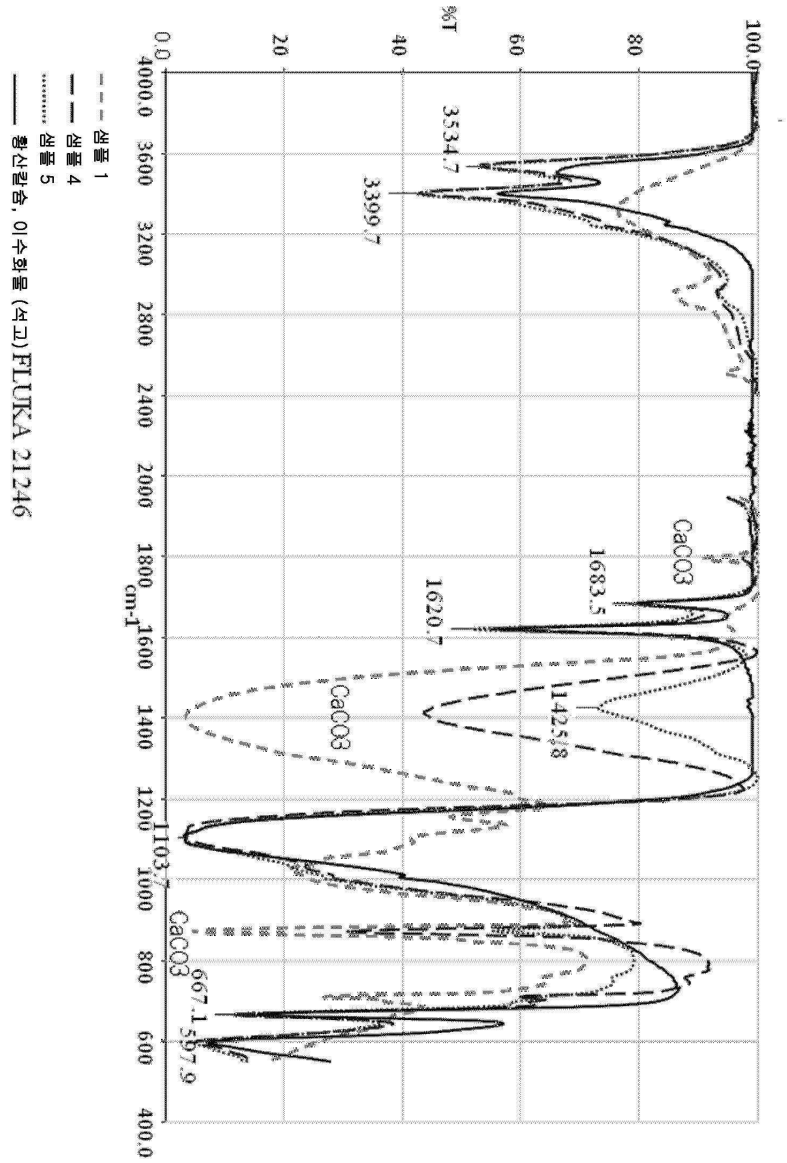
도면19



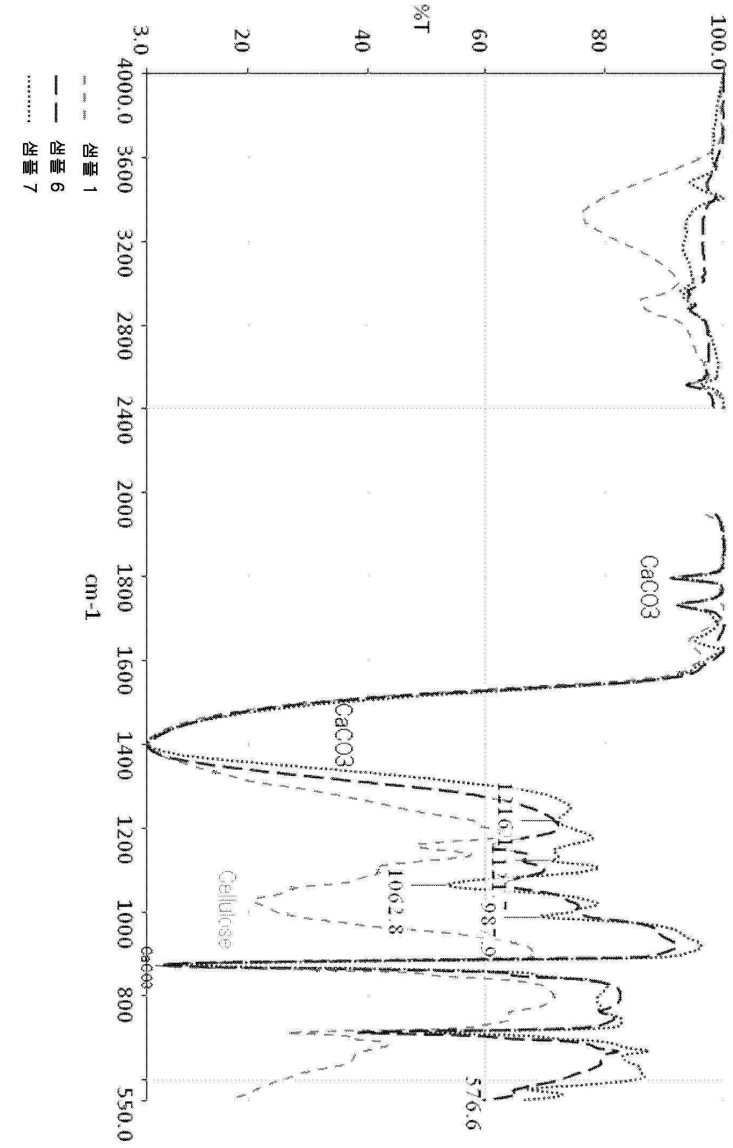
도면20



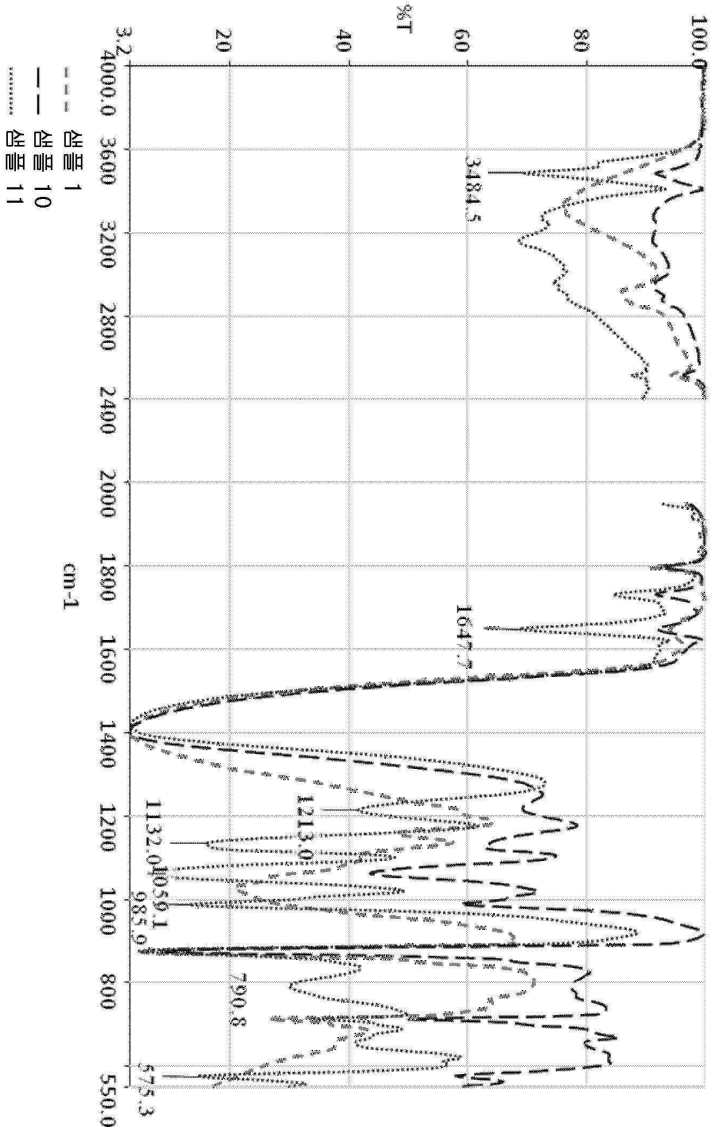
도면21


100.0
80
60
40
20
0.0
%T
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400.0
cm-1
3534.7
3399.7
1683.5
1620.7
1425.8
1103.7
667.1
597.9
CaCO3
CaCO3
CaCO3
샘플 1
샘플 4
샘플 5
황산칼슘, 이수화물 (석고) FLUKA 21246

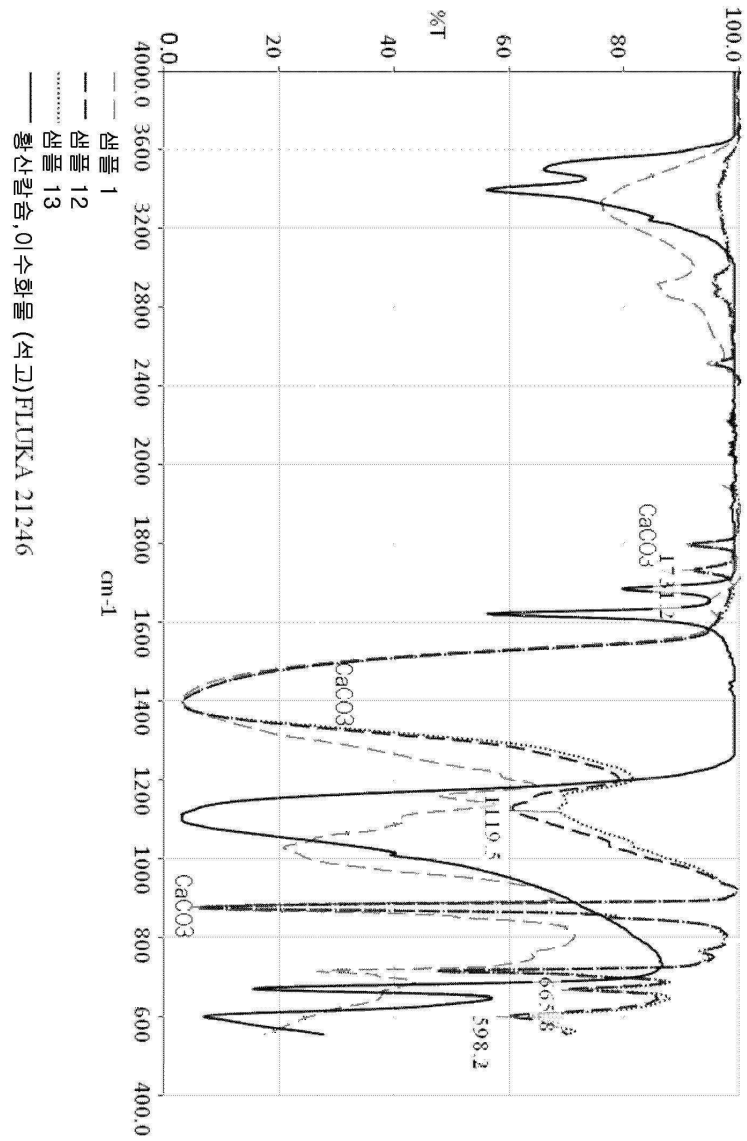
도면22


100.0
80
60
40
20
3.0
%T
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
550.0
cm-1
CaCO3
CaCO3
Cellulose
1062.8
876.6
실물 1
실물 6
실물 7

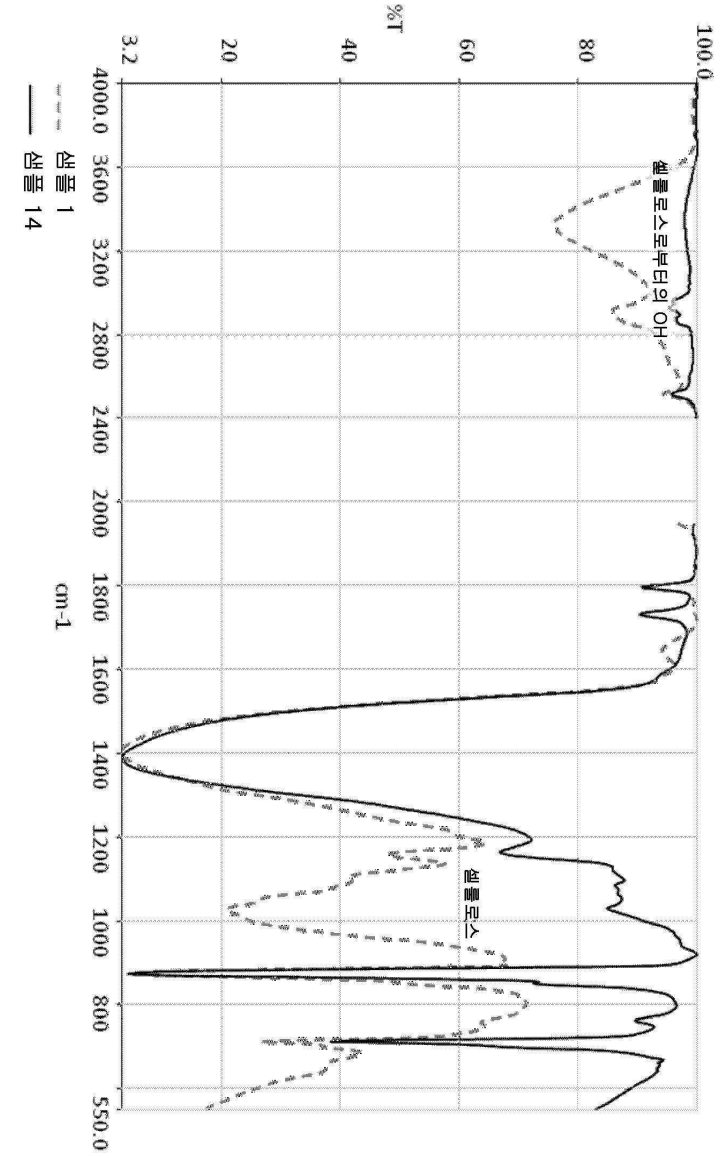
도면23


샘플 1
샘플 10
샘플 11
%T
cm-1
100.0
80
60
40
20
3.2
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
550.0
3484.5
1647.7
1213.0
1132.0
1059.1
985.9
790.8
575.3

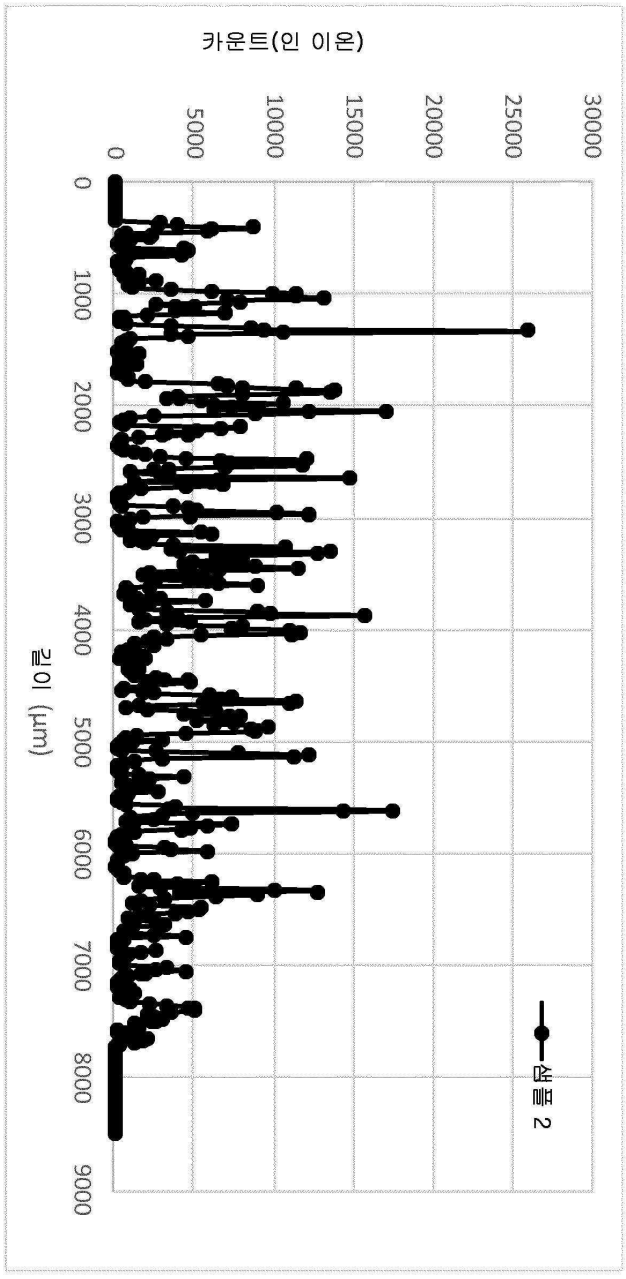
도면24


100.0
80
60
40
20
0.0
%T
4000.0 3600 3200 2800 2400 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400.0
cm-1
CaCO3
1431.2
CaCO3
1119.5
CaCO3
712.8
598.2
샘플 1
샘플 12
샘플 13
황산칼슘,이수화물 (석고)FLUKA 21246

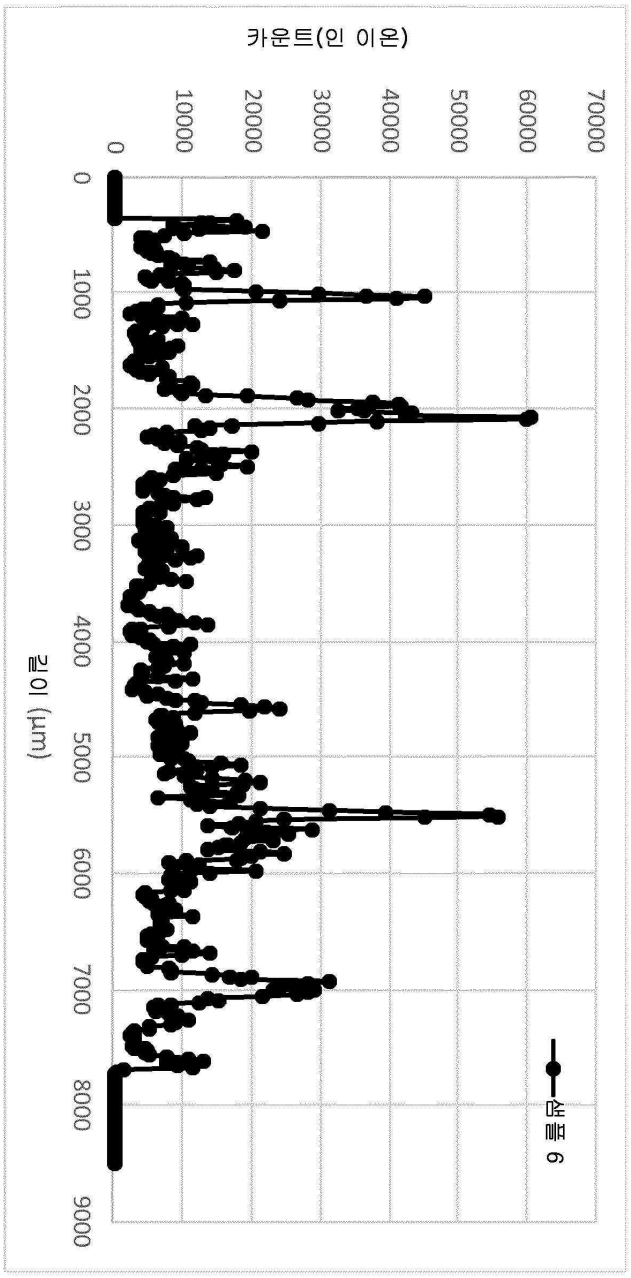
도면25


100.0
80
60
40
20
3.2
%T
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
550.0
cm-1
셀룰로스로부터의 OH
셀룰로스
샘플 1
샘플 14

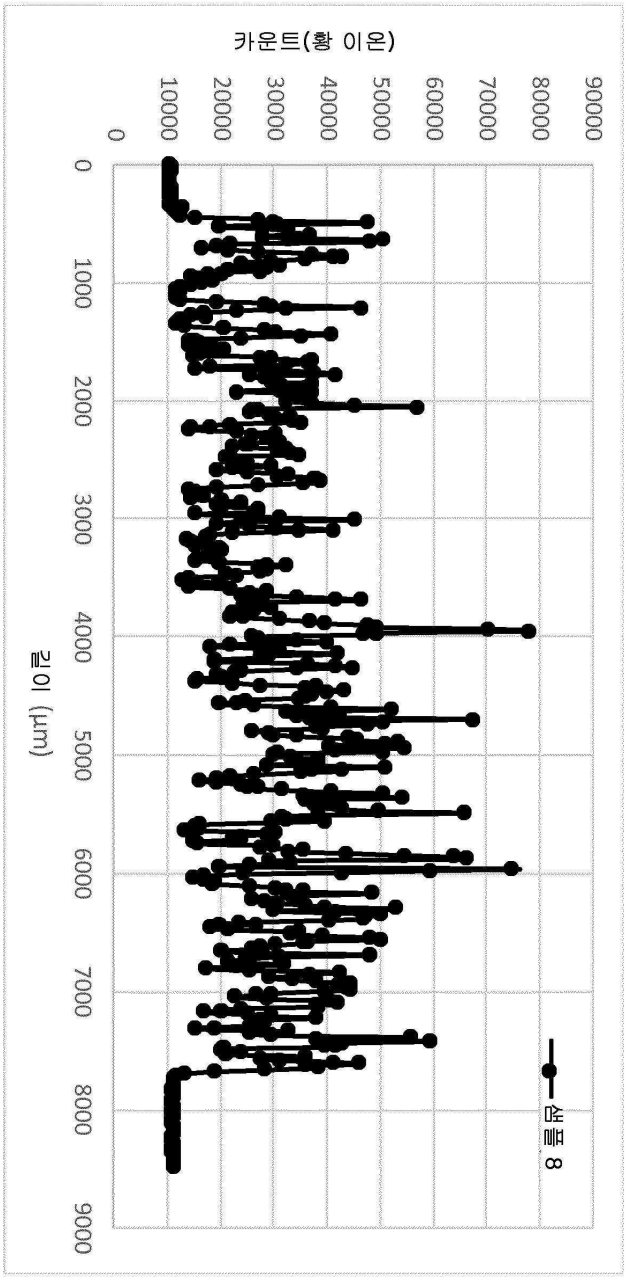
도면26


카운트(인 이온)
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
길이 (μm)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
샘플 2

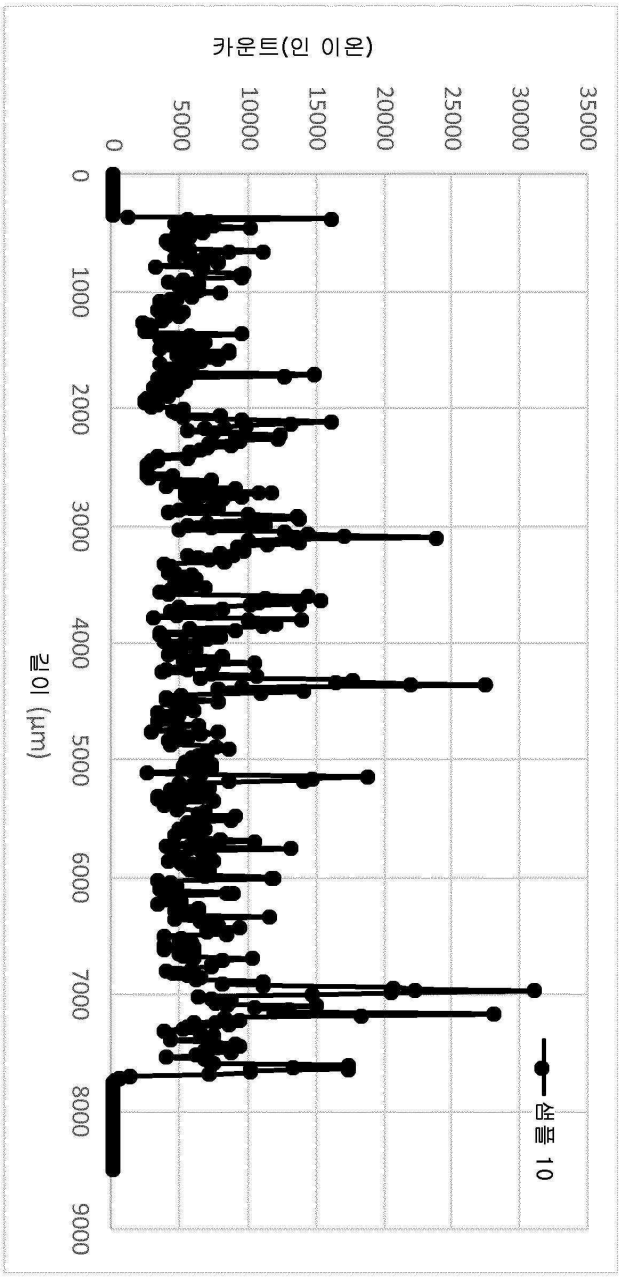
도면27


카운트(인 이온)
0
10000
20000
30000
40000
50000
60000
70000
깊이 (μm)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
샘플 6

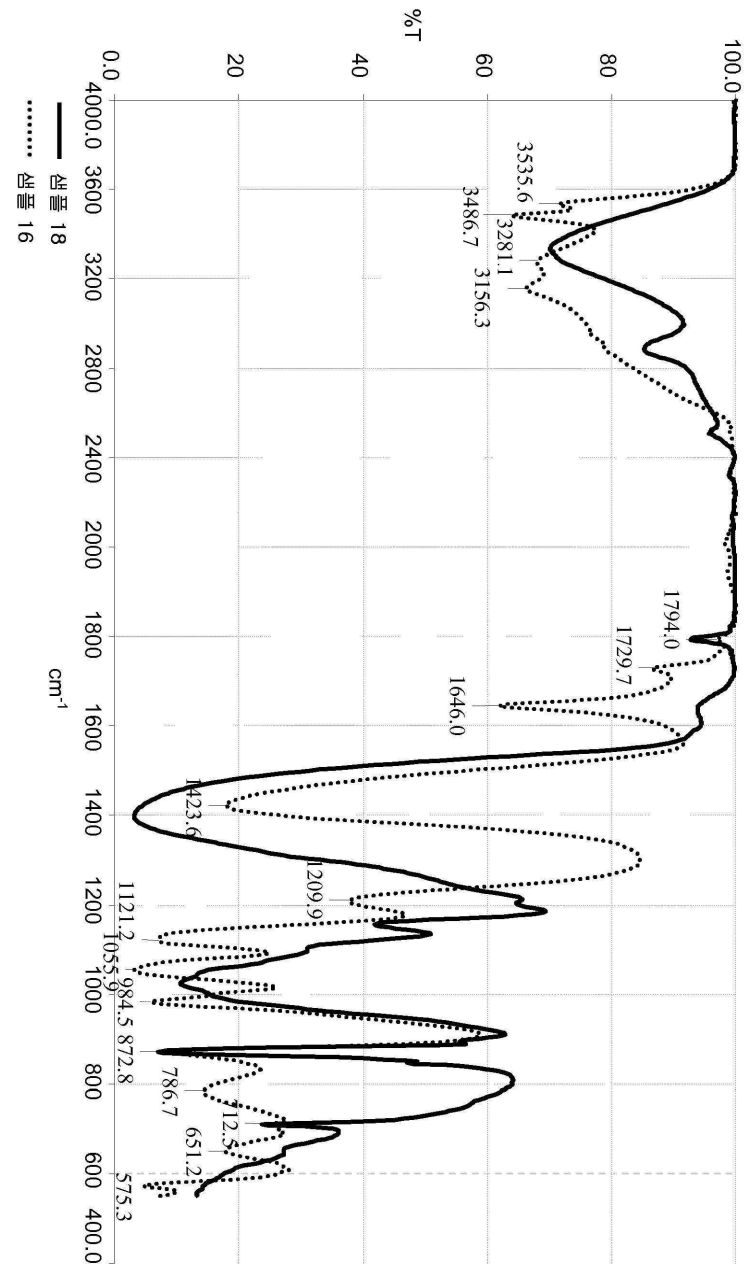
도면28


카운트(황 이온)
0
10000
20000
30000
40000
50000
60000
70000
80000
90000
길이 (μm)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
샘플 8

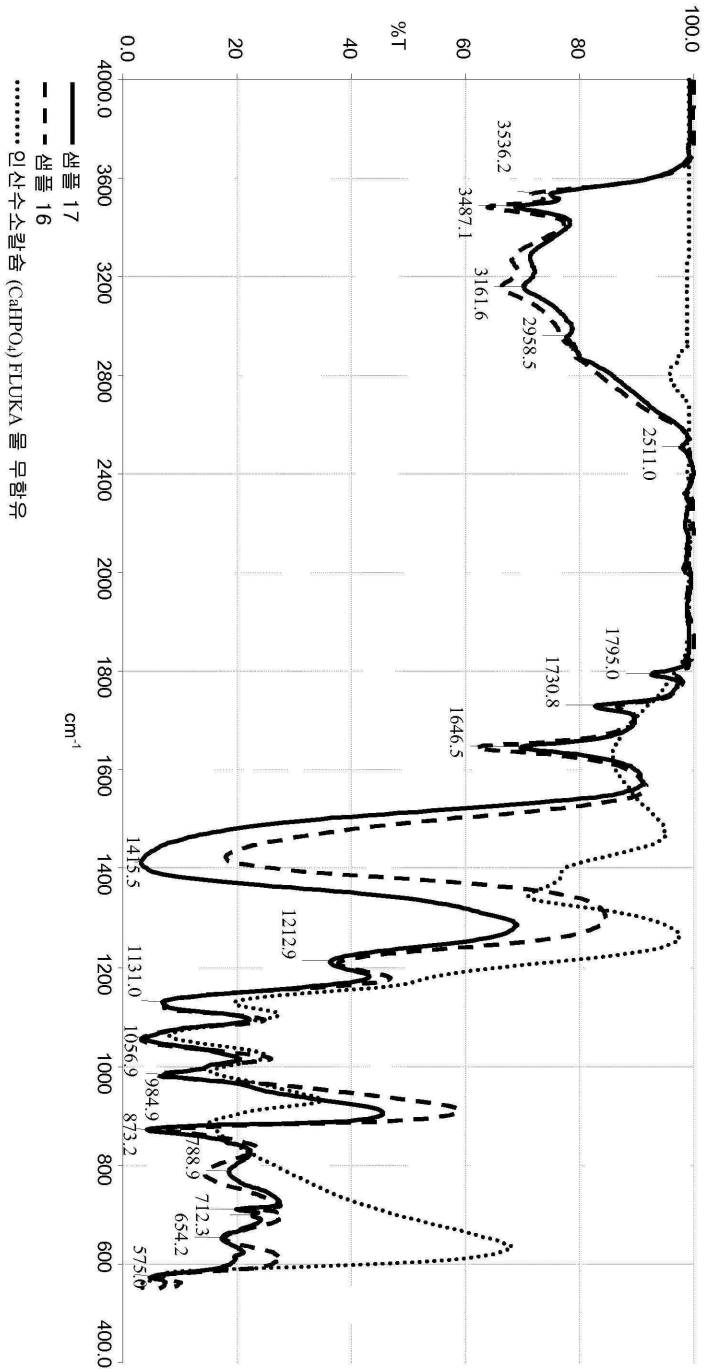
도면29


카운트(인 이온)
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
35000
깊이 (μm)
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
샘플 10

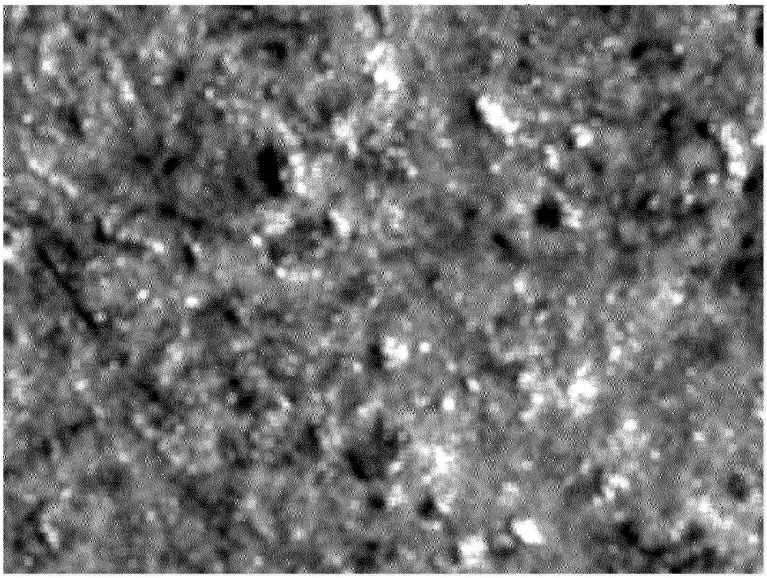
도면30


100.0
80
60
40
20
0.0
%T
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400.0
cm-1
샘플 18
샘플 16
3535.6
3486.7
3281.1
3156.3
1794.0
1729.7
1646.0
1423.6
1209.9
1121.2
1055.9
984.5
872.8
786.7
712.5
651.2
575.3

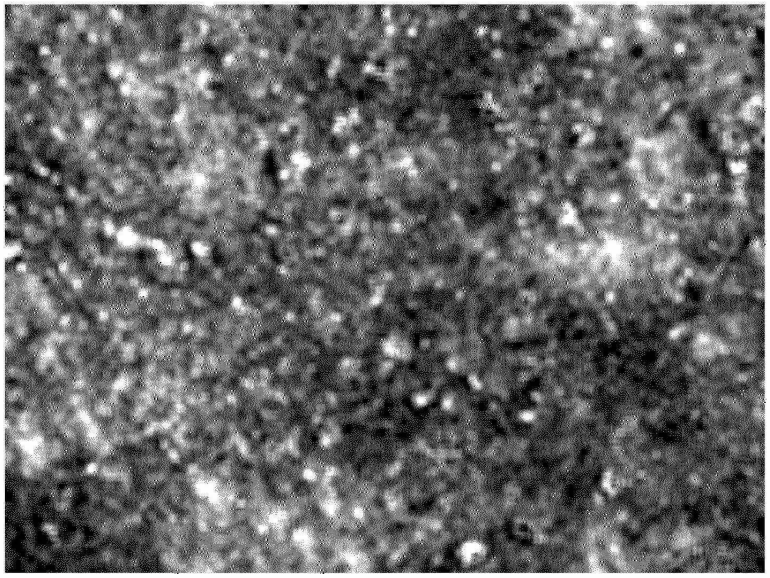
도면31


100.0
80
60
40
20
0.0
%T
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400.0
cm-1
3536.2
3487.1
3161.6
2958.5
2511.0
1795.0
1730.8
1646.5
1415.5
1212.9
1131.0
1056.9
984.9
873.2
788.9
712.3
654.2
575.0
샘플 17
샘플 16
인산수소칼슘 (CaHPO4) FLUKA 물 무함유

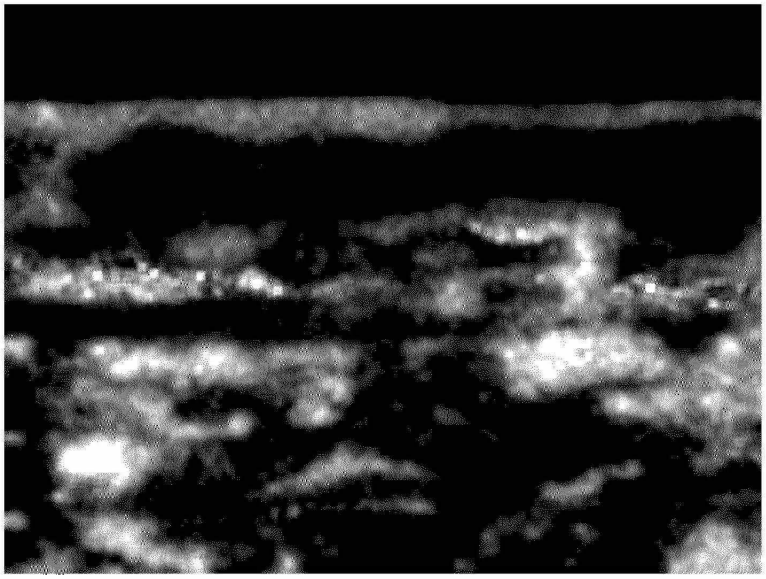
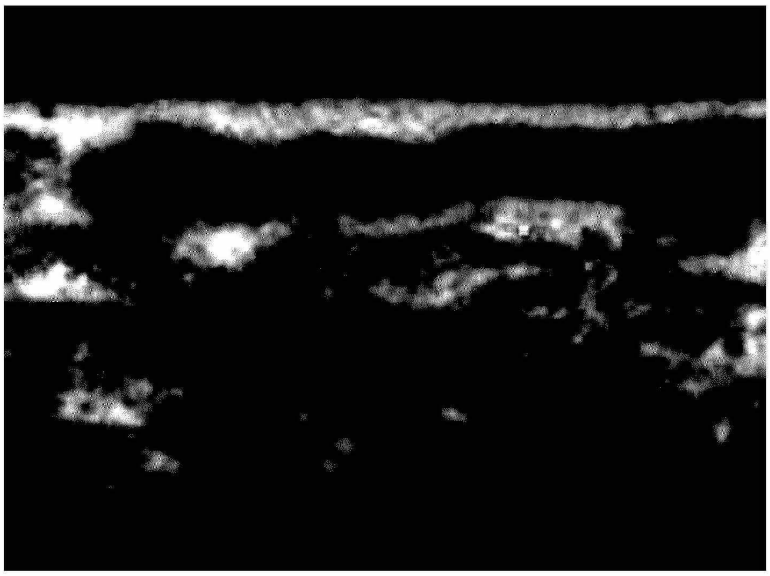
도면32



도면33



도면34



도면35