



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B41M 3/00 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2019111010, 12.09.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.09.2017

Дата регистрации:
04.05.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
13.09.2016 EP 16188664.3

(43) Дата публикации заявки: 15.10.2020 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 04.05.2021 Бюл. № 13

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 15.04.2019

(86) Заявка РСТ:
EP 2017/072877 (12.09.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2018/050630 (22.03.2018)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

БОЛЛСТРЕМ, Роджер (CH),
ГЕЙН, Патрик А.К. (CH)

(73) Патентообладатель(и):

ОМИА ИНТЕРНЭШНЛ АГ (CH)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 0534634 A1, 31.03.1993. EP 0534634
A1, 31.03.1993. WO 03049515 A1, 12.06.2003. RU
2424386 C2, 20.07.2011. RU 2213011 C2,
27.09.2003.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОНЕРАСТВОРИМОГО РИСУНКА

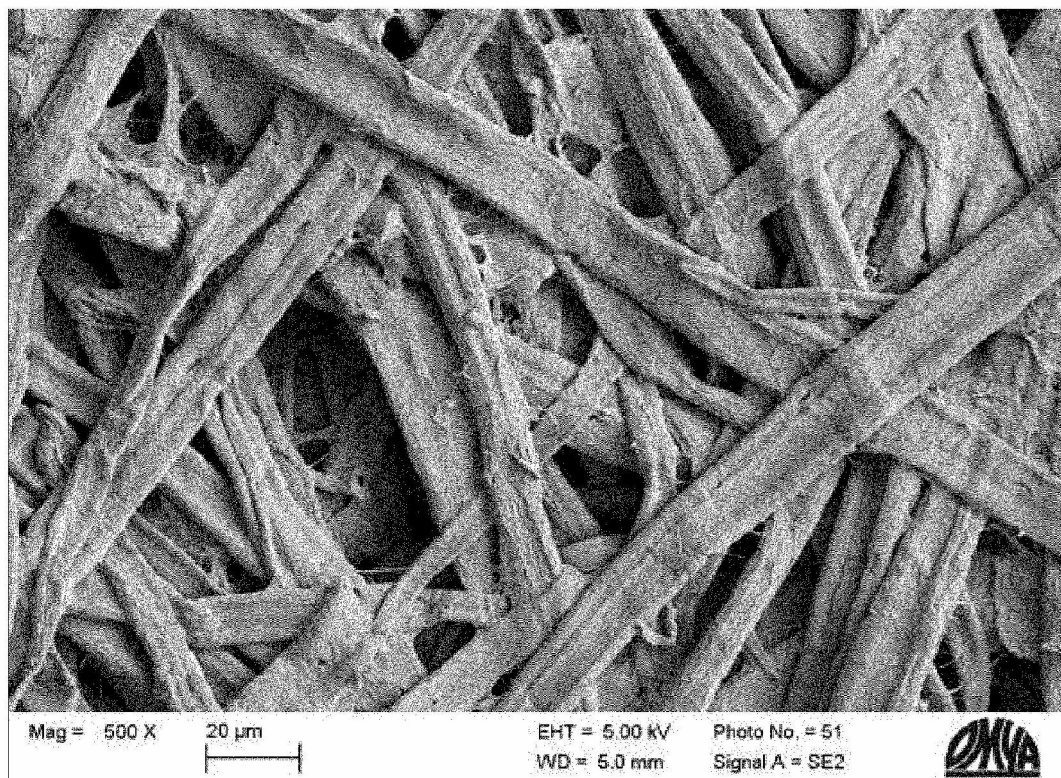
(57) Реферат:

Использование: для получения водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее. Сущность изобретения заключается в том, что получение водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее включает следующие стадии: а) изготовление подложки, б) получение обрабатывающей композиции А, включающей расплывающуюся соль, с) получение обрабатывающей композиции В, включающей кислоту или ее соль, причем расплывающаяся соль обрабатывающей композиции А и кислота или ее соль обрабатывающей композиции В

выбираются так, что катион расплывающейся соли и анион кислоты или ее соли способны образовывать водонерастворимую соль в водной среде, и d) нанесение обрабатывающей композиции А и обрабатывающей композиции В по меньшей мере на одну область поверхности подложки с образованием по меньшей мере одного водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее, причем обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В, по меньшей мере частично, контактируют и наносятся одновременно или последовательно в

любом порядке, где водонерастворимый рисунок представляет собой скрытое изображение, которое является невидимым, когда рассматривается под первым углом относительно поверхности подложки, и видимым, когда рассматривается под вторым углом относительно

поверхности подложки. Технический результат: обеспечение возможности создания рисунка, который обеспечивает возможность простого и непосредственного подтверждения подлинности. 4 н. и 17 з.п. ф-лы, 16 ил.



ФИГ. 1

RU 2747366 C2

RU 2747366 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B41M 3/00 (2021.02)(21)(22) Application: **2019111010, 12.09.2017**(24) Effective date for property rights:
12.09.2017Registration date:
04.05.2021

Priority:

(30) Convention priority:
13.09.2016 EP 16188664.3(43) Application published: **15.10.2020 Bull. № 29**(45) Date of publication: **04.05.2021 Bull. № 13**(85) Commencement of national phase: **15.04.2019**(86) PCT application:
EP 2017/072877 (12.09.2017)(87) PCT publication:
WO 2018/050630 (22.03.2018)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**BOLLSTROM, Roger (CH),
GANE, Patrick A.C. (CH)**

(73) Proprietor(s):

OMYA INTERNATIONAL AG (CH)(54) **METHOD FOR OBTAINING A WATER-INSOLUBLE PATTERN**

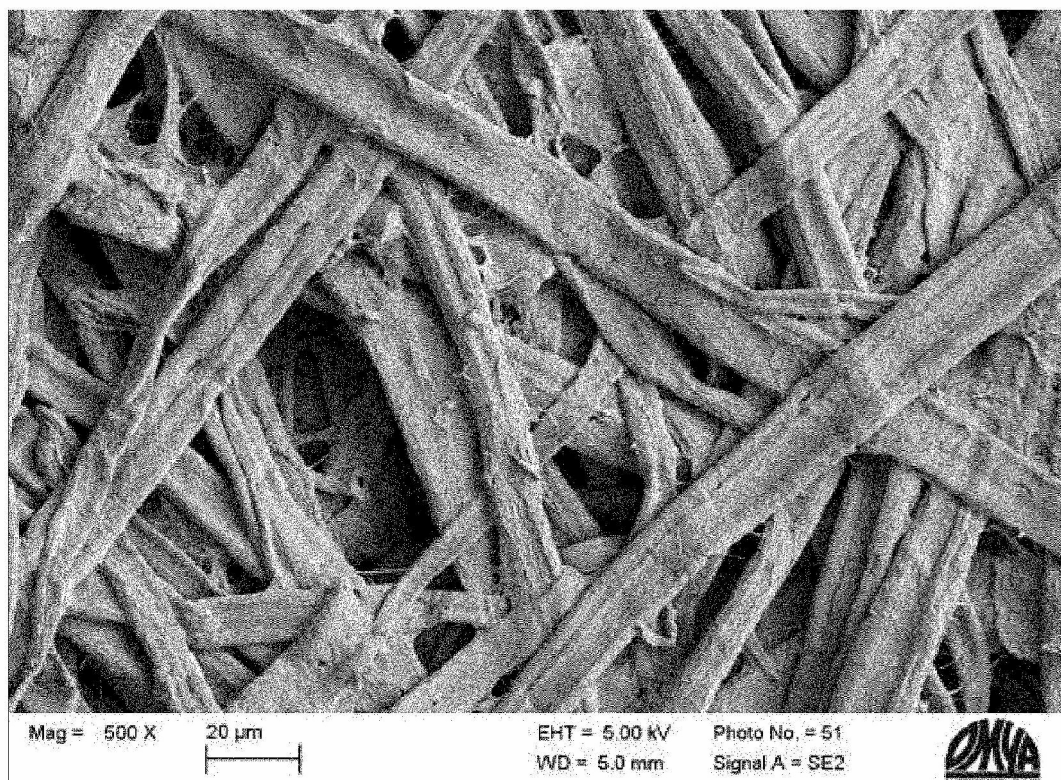
(57) Abstract:

FIELD: security features.

SUBSTANCE: application: to produce a water-insoluble pattern on the substrate and/or inside it. The essence of the invention is that the production of a water-insoluble pattern on the substrate and/or inside it includes the following steps: a) production of the substrate, b) production of processing composition A, including a spreading salt, c) production of processing composition B, including an acid or its salt, while the spreading salt of processing composition A and the acid or its salt of processing composition B are selected so that the cation of the spreading salt and the anion of the acid or its salt are able to form a water-insoluble salt in a water environment, and d) application of processing

composition A and processing composition B to at least one area of the substrate surface to form at least one water-insoluble pattern on the substrate and/or inside it, with processing composition A and processing composition B at least partially contact with each other and are applied simultaneously or sequentially in any order, while the water-insoluble pattern is a hidden image that is invisible when viewed from the first angle relative to the surface of the substrate, and visible when viewed from the second angle relative to the surface of the substrate.

EFFECT: providing the capability to create a drawing that makes it possible to easily and directly confirm authenticity.



ФИГ. 1

RU 2747366 C2

RU 2747366 C2

Настоящее изобретение относится к способу получения водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее, к подложке, получаемой указанным способом, к изделию, включающему указанную подложку, и к применению подложки для различных вариантов использования.

5 Маркировка, печати или идентификационные изображения наносятся в видимой или скрытой форме на самые многообразные изделия для этикетирования, идентификации или в целях защиты от подделывания.

Возможность создания более сложных рисунков или изображений с помощью современных технологий печати и нанесения покрытий, которые стали более доступными
10 и допустимыми по стоимости в недавние годы, привела к повышенной потребности в необычных и уникальных рисунках для коммерческих вариантов применения, рекламы и продвижения торговой марки. Однако быстрое развитие технологии печати и нанесения покрытий также открыло путь для потенциально более простой фальсификации или копирования торговых марок, изделий, банкнот, и тому подобного.

15 Кроме того, прогресс в микро- и нанотехнологии создал новые области применения для химически заданных и выполненных для определенной цели структурированных подложек, таких как микрожидкостные устройства или лаборатории на чипе. Для этой цели используются многообразные технические подходы, включающие технологии печати, такие как струйная печать, трафаретная печать или флексография, а также
20 технология создания микроформ, такая фотолитография, плазменная или лазерная обработка. Однако эти способы часто оказываются ограниченными природой подложек, которые могут быть использованы, или требуют сложной технической оснастки.

Патентный документ EP 2949813 A1 относится к способу получения поверхностно-модифицированного материала, в котором подложку, которая включает по меньшей
25 мере на одной стороне покровный слой, содержащий солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла, обрабатывают кислотой с образованием по меньшей мере одной поверхностно-модифицированной области на покровном слое.

Патентный документ EP 2626388 A1 относится к композиции, содержащей частицы в форме ежа, по меньшей мере один связующий материал и по меньшей мере один
30 гидрофобизирующий агент и/или по меньшей мере один гидрофилизирующий агент, которая может быть использована для регулирования смачиваемости композиций подложки.

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

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

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

45 В этом контексте заявитель также хотел бы упомянуть неопубликованную Европейскую патентную заявку с регистрационным номером 15159107.0 на его имя, которая относится к способу создания скрытого рисунка, неопубликованную Европейскую патентную заявку с регистрационным номером 15159109.6 на его имя,

которая относится к способу струйной печати, неопубликованную Европейскую патентную заявку с регистрационным номером 15196085.3 на его имя, которая относится к способу маркирования подложки, и неопубликованную Европейскую патентную заявку с регистрационным номером 15196143.0 на его имя, которая относится к печати

5 водяного знака.

Принимая во внимание вышеизложенное, все еще остается потребность в способах создания рисунков на подложке.

Соответственно этому, цель настоящего изобретения состоит в создании способа получения рисунков на подложке. Цель настоящего изобретения также заключается в

10 создании способа получения рисунка, отличающегося определенными оптическими, структурными или химическими свойствами. Цель также состоит в создании способа модифицирования поверхностных свойств подложки контролируемым и простым путем с высокой точностью. Также желательно, чтобы способ был легко исполняемым в существующих печатных устройствах. Также желательно, чтобы способ был пригоден

15 как для малого, так и для крупного объема производства. Кроме того, желательно, чтобы способ мог быть использован для самых многообразных материалов, и не оказывал негативного влияния на свойства материалов.

Целью настоящего изобретения является также создание рисунка, который обеспечивает возможность простого и непосредственного подтверждения подлинности.

20 Также желательно, чтобы рисунок с трудом выявлялся потенциальным фальсификатором, и/или на него было трудно воздействовать, и/или трудно воспроизводить его. Также желательно, чтобы рисунок был видимыми человеческим глазом, и/или мог быть достоверно детектируемым стандартными измерительными инструментами. Кроме того, также желательно, чтобы рисунок был оснащен

25 дополнительными функциональностями, делая его машиночитаемым и сочетаемым с прототипными элементами защиты.

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

Согласно одному аспекту настоящего изобретения, представлен способ получения

30 водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее, включающий следующие стадии:

а) изготовления подложки,

б) получения обрабатывающей композиции А, включающей расплывающуюся соль,

с) получения обрабатывающей композиции В, включающей кислоту или ее соль,

35 причем расплывающаяся соль обрабатывающей композиции А и кислота или ее соль обрабатывающей композиции В выбираются так, что катион расплывающейся соли и анион кислоты или ее соли способны образовывать водонерастворимую соль в водной среде, и

д) нанесения обрабатывающей композиции А и обрабатывающей композиции В по

40 меньшей мере на одну область подложки с образованием по меньшей мере одного водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее, причем обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В, по меньшей мере частично, контактируют и наносятся одновременно или последовательно в любом порядке.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения, представлена подложка,

45 включающая водонерастворимый рисунок, получаемый способом согласно настоящему изобретению.

Согласно еще одному дополнительному аспекту настоящего изобретения, представлено изделие, включающее подложку согласно настоящему изобретению,

причем изделие представляет собой устройство для биоанализа, микрофлюидное устройство, устройство типа лаборатории на чипе, аналитическое и/или диагностическое средство на бумажной основе, разделительную платформу, печатное средство, упаковочный материал, запоминающее устройство для данных, обеспечительный документ, незащищенный документ, декоративную подложку, медикамент, табачное изделие, флакон, предмет одежды, контейнер, спортивный товар, игрушку, игру, мобильный телефон, компакт-диск (CD), цифровой видеодиск (DVD), диск Blue-ray, машину, инструмент, автомобильную деталь, наклейку, этикетку, бирку, плакат, паспорт, водительское удостоверение, банковскую карту, кредитную карту, облигацию, билет, почтовую марку, отметку об уплате налога, банкноту, сертификат, ярлык подлинности бренда, визитную карточку, поздравительную открытку, документ со шрифтом Брайля, документ с тактильным восприятием, или материал обоев.

Согласно еще одному дополнительному аспекту настоящего изобретения, представлено применение подложки, включающей водонерастворимый рисунок согласно настоящему изобретению, в вариантах применения с тактильным восприятием, в вариантах со шрифтом Брайля, в вариантах применения для печати, для аналитических целей, диагностического назначения, в биопробах, в химических вариантах применения, в электрических вариантах применения, в качестве элементов защиты, в качестве явных или скрытых элементов защиты, в качестве защиты товарного знака, в микрошрифте, в микроизображениях, в декоративных, художественных или изобразительных вариантах применения, или для использования в упаковках.

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

Согласно одному варианту осуществления, обрабатываемая композиция А или обрабатываемая композиция В получают в жидкостной форме, предпочтительно обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В получают в жидкостной форме.

Согласно одному варианту исполнения, подложка является плоской подложкой, имеющей первую сторону и обратную сторону, и обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся на первую сторону подложки, или обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся на обратную сторону подложки. Согласно еще одному варианту исполнения, подложка представляет собой плоскую подложку, имеющую первую сторону и обратную сторону, и обрабатываемая композиция А наносится на первую сторону подложки, и обрабатываемая композиция В наносится на обратную сторону подложки, или же обрабатываемая композиция В наносится на первую сторону подложки, и обрабатываемая композиция А наносится на обратную сторону подложки.

Согласно одному варианту исполнения, стадия d) соответствующего изобретению способа включает стадии:

- i) нанесения обрабатываемой композиции А, и
- ii) после этого нанесения обрабатываемой композиции В, причем обрабатываемая композиция А, по меньшей мере частично, приводится в контакт с обрабатываемой композицией В.

Согласно одному варианту исполнения, стадия d) соответствующего изобретению способа включает стадии:

- i) нанесения обрабатываемой композиции В, и
- ii) после этого нанесения обрабатываемой композиции А, причем обрабатываемая композиция В, по меньшей мере частично, приводится в контакт с обрабатываемой

композицией А.

Согласно одному варианту исполнения, подложка высушивается после стадии i) и/или стадии ii).

Согласно одному варианту исполнения, расплывающаяся соль композиции А
5 выбирается из группы, состоящей из хлоратов, сульфатов, галогенидов, нитратов, карбоксилатов, и их смесей и гидратов, предпочтительно выбирается из группы, состоящей из хлоратов, сульфатов, хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов, цитратов, ацетатов, и их смесей и гидратов, и наиболее предпочтительно выбирается из группы, состоящей из иодида цинка, хлорида марганца, хлората кальция, иодида кобальта,
10 хлората меди, сульфата марганца, сульфата олова(IV), хлорида магния, хлорида кальция, хлорида железа, хлорида меди, хлорида цинка, хлорида алюминия, бромида магния, бромида кальция, бромида железа, бромида меди, бромида цинка, бромида алюминия, иодида магния, иодида кальция, нитрата магния, нитрата кальция, нитрата железа, нитрата меди, нитрата серебра, нитрата цинка, нитрата алюминия, ацетата магния,
15 ацетата кальция, ацетата железа, ацетата меди, ацетата цинка, ацетата алюминия, и их смесей и гидратов.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А включает расплывающуюся соль в количестве от 0,1 до 100 вес.%, в расчете на общий вес обрабатываемой композиции, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более
20 предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.%, и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%.

Согласно одному варианту исполнения, кислота или ее соль выбираются из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, их солей, карбонатов, и их смесей, и
25 предпочтительно кислота или ее соль выбираются из группы, состоящей из фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, и их смесей.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В включает кислоту или ее соль в количестве от 0,1 до 100 вес.%, в расчете на общий вес обрабатываемой композиции, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более
30 предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.%, и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%.

Согласно одному варианту исполнения, подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона, пластика, целлофана, текстильного материала, древесины, металла, стекла, слюдяной пластинки, целлюлозы, нитроцеллюлозы, хлопка,
35 мрамора, кальцита, природного камня, искусственного камня, кирпича, бетона, плитки, холста, натуральных материалов человеческого или животного происхождения, и многослойных материалов или их композитов, предпочтительно бумаги, картона, тарного картона или пластика.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и/или
40 обрабатываемая композиция В наносится(-ся) способами шприцевого дозирования для электронной техники, нанесения покрытия распылением, струйной печати, офсетной печати, флексографической печати, трафаретной печати, вычерчивания, контактным тиснением, способом ротационной глубокой печати, порошковым покрытием, нанесением покрытия центрифугированием, способом инверсного нанесения покрытия
45 рифленным валиком, способом нанесения покрытия через щелевую фильеру, способом нанесения поливом, нанесением покрытия со скользящей опоры, припрессовыванием пленки, дозированным припрессовыванием пленки, шаберным нанесением покрытия, нанесением покрытия щеткой и/или карандашом, предпочтительно способом струйной

печати или способом нанесения покрытия распылением.

Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок представляет собой выемку, перегородку, матрицу, одномерный штрих-код, двумерный штрих-код, трехмерный штрих-код, защитный знак, цифру, букву, алфавитно-цифровой символ, текст, логотип, изображение, фигуру, контур, маркировку шрифтом Брайля, или эскиз.

Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок представляет собой скрытое изображение, которое является невидимым, когда рассматривается под первым углом относительно поверхности подложки, и видимым, когда рассматривается под вторым углом относительно поверхности подложки.

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

В смысле настоящего изобретения «водонерастворимые» материалы определяются как материалы, которые, будучи смешанными с деминерализованной водой и отфильтрованными с использованием фильтра, имеющего размер пор 0,2 мкм, при температуре 20°C для отделения жидкостного фильтрата, дают меньшее или равное 0,1 г количество извлеченного твердого материала после выпаривания при температуре от 95 до 100°C 100 г указанного жидкостного фильтрата. «Водорастворимые» материалы определяются как материалы, приводящие к извлечению свыше 0,1 г выделенного твердого материала после выпаривания при температуре от 95 до 100°C 100 г указанного жидкостного фильтрата.

В смысле настоящего изобретения «рисунок» определяется как материал, включающий водонерастворимую соль, которая образуется в виде конкретной конфигурации, такой как выемка, перегородка, одномерный штрих-код, двумерный штрих-код, трехмерный штрих-код, защитный знак, цифра, буква, алфавитно-цифровой символ, текст, логотип, изображение, маркировка шрифтом Брайля, или эскиз. Однако упомянутые примеры не являются ограничивающими.

В данном контексте термин «подложка» должен пониматься как любой материал, имеющий поверхность, пригодную для напечатания, нанесения покрытия или окрашивания, такой как бумага, картон, тарный картон, пластик, целлофан, текстильный материал, древесина, металл, стекло, слюдяная пластинка, целлюлоза, нитроцеллюлоза, мрамор, кальцит, природный камень, искусственный камень, кирпич, бетон, или натуральные материалы человеческого или животного происхождения, предпочтительно бумага, картон, тарный картон или пластик. Однако упомянутые примеры не имеют ограничительного характера.

В смысле настоящего изобретения выражение «рисунок на подложке» подразумевает рисунок, который размещается на поверхности подложки, и выражение «внутри подложки» подразумевает рисунок, который поглощен массивом подложки или внедрен в него.

Термин «обрабатывающая композиция», как используемый здесь, подразумевает композицию в жидкостной или сухой форме, которая может быть нанесена на поверхностную область подложки согласно настоящему изобретению.

Термин «расплывающаяся соль», как применяемый здесь, относится к соли, которая имеет высокое сродство к влаге, и может захватывать молекулы газообразной воды из атмосферы с образованием смеси твердой соли и жидкой воды, или водного раствора соли, пока все вещество не растворится (сравни определение «расплывающейся» в издании IUPAC, Compendium of Chemical Terminology Goldbook, версия 2.3.3, 2014).

Неограничивающими примерами «расплывающейся соли» являются хлорид магния, хлорид кальция, хлорид железа, хлорид меди, хлорид цинка, хлорид алюминия, бромид

магния, бромид кальция, бромид железа, бромид меди, бромид цинка, бромид алюминия, иодид магния, иодид кальция, нитрат магния, нитрат кальция, нитрат железа, нитрат серебра, нитрат цинка, нитрат алюминия, ацетат магния, ацетат кальция, ацетат железа, ацетат меди, ацетат цинка, или ацетат алюминия.

Согласно одному варианту исполнения, термин «расплывающаяся соль», как применяемый здесь, подразумевает соль, которая поглощает по меньшей мере 16 г H_2O /моль соли, то есть, 1 моль H_2O /моль соли, воды из атмосферы, когда хранится в течение 24 часов при 20°C в атмосфере с содержанием воды 14 г/м^3 , с образованием смеси твердой соли и жидкой воды, или водного раствора соли.

Для цели настоящего изобретения «кислота» определяется как кислота Бренстеда-Лоури, то есть, она представляет собой источник H_3O^+ -ионов. В соответствии с настоящим изобретением, pK_a представляет собой символ, показывающий константу диссоциации кислоты, связанную с данным ионизируемым водородом в данной кислоте, и является показателем естественной степени диссоциации этого водорода из этой кислоты в равновесии с водой при данной температуре. Такие значения pK_a могут быть найдены в справочниках, таких как автора Harris, D.C. «Quantitative Chemical Analysis: 3rd Edition» («Количественный химический анализ: 3-е издание»), 1991, издательство W.H. Freeman & Co. (США), ISBN 0-7167-2170-8.

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

Как используемая здесь, аббревиатура «мкл» означает единицу «микролитр», аббревиатура «нл» означает единицу «нанолитр», аббревиатура «пл» означает единицу «пиколитр», и аббревиатура «фл» означает единицу «фемтолитр». Как известно квалифицированному специалисту, 1 микролитр равен 10^{-6} литра, 1 нанолитр равен 10^{-9} литра, 1 пиколитр равен 10^{-12} литра, и 1 фемтолитр равен 10^{-15} литра.

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

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

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

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

«определенный» в качестве предпочтительного варианта исполнения.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения, представлен способ получения водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее, включающий следующие стадии: а) изготовления подложки, б) получения обрабатывающей композиции А, включающей расплывающуюся соль, с) получения обрабатывающей композиции В, включающей кислоту или ее соль, причем расплывающаяся соль обрабатывающей композиции А и кислота или ее соль обрабатывающей композиции В выбираются так, что катион расплывающейся соли и анион кислоты или ее соли способны образовывать водонерастворимую соль в водной среде, и d) нанесения обрабатывающей композиции А и обрабатывающей композиции В по меньшей мере на одну область подложки с образованием по меньшей мере одного водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее, причем обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В, по меньшей мере частично, контактируют и наносятся одновременно или последовательно в любом порядке.

Далее подробности и предпочтительные варианты исполнения соответствующего изобретению способа будут изложены более подробно. Должно быть понятно, что эти технические подробности и варианты исполнения также применимы к соответствующей изобретению структурированной подложке и к ее применению, а также к изделию, содержащему такую подложку.

Стадия а) способа

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

Подложка служит как основа для водонерастворимого рисунка, и может быть пористой или непористой. Согласно предпочтительному варианту исполнения, подложка является пористой. В этом случае обрабатывающая композиция А и/или обрабатывающая композиция В могут, по меньшей мере частично, поглощаться подложкой, которая может увеличивать адгезию образованного водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее.

Согласно одному варианту исполнения, подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона, пластика, целлофана, текстильного материала, древесины, металла, стекла, слюдяной пластинки, целлюлозы, нитроцеллюлозы, хлопка, мрамора, кальцита, природного камня, искусственного камня, кирпича, бетона, плитки, холста, натуральных материалов человеческого или животного происхождения, и многослойных материалов или их композитов. Согласно предпочтительному варианту исполнения, подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона, или пластика, и более предпочтительно подложка представляет собой бумагу. Неограничивающими примерами бумаги являются бумага на основе эвкалиптовых волокон или бумага на основе хлопковых волокон. Согласно еще одному варианту исполнения, подложка представляет собой многослойный материал из бумаги, пластика и/или металла, причем предпочтительно пластик и/или металл находятся в форме тонких пленок, например, такой как Tetra Pak[®]. Однако в качестве подложки также может быть использован любой другой материал, имеющий поверхность, пригодную для печати, нанесения покрытия или окрашивания.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, подложка представляет собой бумагу, картон или тарный картон. Картон может включать листовой картон или коробочный картон, гофрированный картон, или неупаковочный картон, такой как хромокартон или чертежный картон. Тарный картон может включать облицовочный картон и/или бумагу для гофрирования. Как облицовочный картон, так

и бумага для гофрирования используются для изготовления гофрированного картона. Подложка из бумаги, картона или тарного картона может иметь базовый вес от 10 до 1000 г/м², от 20 до 800 г/м², от 30 до 700 г/м², или от 50 до 600 г/м². Согласно одному варианту исполнения, подложка представляет собой бумагу, предпочтительно имеющую базовый вес от 10 до 400 г/м², от 20 до 300 г/м², от 30 до 200 г/м², от 40 до 100 г/м², от 50 до 90 г/м², от 60 до 80 г/м², или около 70 г/м².

Согласно еще одному варианту исполнения, подложка представляет собой пластмассовую подложку. Пригодными пластмассовыми материалами являются, например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, сложные полиэфиры, поликарбонатные смолы, или фторсодержащие смолы, предпочтительно полипропилен. Примерами пригодных сложных полиэфиров являются полиэтилентерефталат, полиэтиленнафталат, или сложный полиэфирдиацетат. Примером фторсодержащих смол является политетрафторэтилен.

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

«Натуральный материал человеческого или животного происхождения» в смысле настоящего изобретения представляет собой любой материал, который извлечен из тела живого или мертвого человека или тела живого или мертвого животного. Указанный термин также включает производимые животными продукты, такие как скорлупа яиц или жемчужины. Термин «животное», как используемый здесь, подразумевает эукариотические организмы, такие как млекопитающие, рыбы, птицы, рептилии, земноводные, насекомые или моллюски. Натуральный материал может быть выбран из группы, состоящей из яичной скорлупы рептилий, яичной скорлупы птиц, скорлупы яиц однопроходных яйцекладущих, зуба, кости, бивня, слоновой кости, жемчуга, перламутра, раковины моллюсков, сепиона, гладиуса кальмара, кораллита, экзоскелета ракообразных, или ископаемой окаменелости. Согласно одному варианту исполнения, натуральный материал выбирается из группы, состоящей из яичной скорлупы птиц, зуба, кости, бивня, слоновой кости, жемчуга, перламутра, или ископаемой окаменелости. Согласно предпочтительному варианту исполнения, натуральный материал представляет собой яичную скорлупу птиц, предпочтительно скорлупу перепелиных яиц, скорлупу куриных яиц, скорлупу утиных яиц, скорлупу гусиных яиц, и скорлупу страусиных яиц. Яичная скорлупа может быть приготовлена отдельно или в форме яйца, содержащего яичную скорлупу.

Подложка также может быть выполнена из металла. Для цели настоящего изобретения термин «металл» подразумевает чистые металлы и сплавы. Примерами пригодных металлов являются чугун, сталь, алюминий, медь, магний, никель, титан, цинк, латунь, бронза, палладий, родий, платина, серебро или золото.

Как используемый здесь, термин «текстильный материал» подразумевает изделие, полученное такими способами, как наслаивание, гофрирование, плетение, вязка узлов, тkanie, вязание, вязание крючком, или прошивка пучками. Для цели настоящего изобретения термин «текстильная ткань» имеет отношение к текстильному изделию,

сформированному тканем, и термин «нетканый материал» подразумевает плоскую, гибкую, пористую листообразную структуру, которая сформирована взаимным сцеплением слоев или сетчатых структур из волокон, нитей или пленкообразных нитевидных элементов. Согласно одному варианту исполнения, текстильный материал

5 включает шерсть, шелк, хлопок, лен, джут, пеньку, ацетат, лиоцелл, модал, сложный полиэфир, полиамид, арамид, нейлон, спандекс, люрекс, сизаль, асбест, стеклянные волокна, углеродные волокна, или их смеси.

Подложка может быть проницаемой или непроницаемой для растворителей, воды или их смесей. Согласно одному варианту исполнения, подложка является

10 непроницаемой для воды, растворителей, или их смесей. Согласно предпочтительному варианту исполнения, подложка является проницаемой для воды, растворителей, или их смесей. Примеры растворителей включают алифатические спирты, простые эфиры и диэфиры, имеющие от 4 до 14 атомов углерода, гликоли, алкоксилированные гликоли, простые эфиры гликолей, алкоксилированные ароматические спирты, ароматические

15 спирты, их смеси, или смеси их с водой.

Согласно одному варианту исполнения, подложка представляет собой планарную подложку, и включает первую сторону и обратную сторону. Термин «планарная подложка» в смысле настоящего изобретения подразумевает плоскую подложку, имеющую двумерную характеристику, то есть, подложка имеет первую сторону и

20 обратную сторону. Примерами планарных подложек являются подложки в форме листа, мата, пленки, панели или плитки.

В случае, если подложка представляет собой бумагу, картон, тарный картон или пластик, она может включать одну или многие добавки.

Согласно одному варианту исполнения, подложка в качестве добавки включает

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

30 15 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 10 вес.%, более предпочтительно от 0,5 до 8 вес.%, еще более предпочтительно от 1 до 6 вес.%, и наиболее предпочтительно от 1,2 до 4 вес.%, в расчете на общий вес подложки. В этом контексте термин «оптический отбеливатель» относится к химическому соединению, которое поглощает свет в ультрафиолетовой или фиолетовой области, типично между 340 и 370 нм,

35 электромагнитного спектра, и переизлучает свет в синем диапазоне, обычно между 420 и 470 нм, тем самым обуславливая отбеливающее действие для подложки, в которую он введен.

Наиболее широко применяемым классом соединений в качестве оптического отбеливателя являются производные стильбенов, такие как 4,4'-диамино-2,2'-

40 стильбендисульфоновая кислота. Эти оптические отбеливатели поглощают ультрафиолетовое излучение в пределах диапазона от 350 до 360 нм, и переизлучают синий свет с длиной волны от 400 до 500 нм, с максимумом при 430 нм. Остатки сульфоновой кислоты содействуют растворимости оптического отбеливателя в воде, и тем самым можно регулировать сродство оптического отбеливателя к целлюлозе

45 изменением числа сульфокислотных групп. Дисульфированный, или бивалентный, оптический отбеливатель содержит две сульфокислотных группы и особенно пригоден для гидрофобных волокон, таких как нейлон, шелк и шерсть, при применении в среде с кислотным уровнем pH. Тетрасульфированный, или тетравалентный, оптический

отбеливатель содержит четыре сульфокислотных группы, имеет хорошую растворимость в воде и особенно пригоден для целлюлозных волокон и для применения в бумаге при нейтральном или щелочном значении pH. Гексасульфированный, или гексавалентный, оптический отбеливатель содержит шесть сульфокислотных групп и имеет превосходную растворимость для вариантов применения с нанесением на поверхность покрытий, типа фотографической бумаги. Другие классы оптических отбеливателей включают производные пиразолина, кумарина, бензоксазола, нафталимида и пирена.

Согласно одному варианту исполнения, оптический отбеливатель выбирается из группы, состоящей из производных стильбена, производных пиразолина, производных кумарина, производных бензоксазола, производных нафталимида, производных пирена, и их смесей, предпочтительно оптический отбеливатель выбирается из группы, состоящей из производных диаминостильбендисульфоновой кислоты, производных диаминостильбенкетрасульфоновой кислоты, производных диаминостильбенгексасульфоновой кислоты, 4,4'-диамино-2,2'-стильбендисульфоновой кислоты, 4,4'-бис(бензоксазол-ил)-дис-стильбена, 2,5-бис(бензоксазол-2-ил)тиофена, 5-[(4-анилино-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)амино]-2-[(E)-2-[4-[(4-анилино-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил)амино]-2-сульфонатофенил]этилен]бензолсульфоната (leucophor PC), и их смесей.

Согласно одному варианту исполнения, подложка включает такую добавку, как биоактивные молекулы, например, ферменты, цветные индикаторы, чувствительные к изменению величины pH или температуры, флуоресцентные материалы, диспергаторы, вспомогательные средства для облегчения измельчения, поверхностно-активные вещества, модификаторы реологии, смазочные средства, пеногасители, красители, консерванты, добавки для регулирования pH, или их смеси.

Согласно одному варианту исполнения, подложка включает в качестве добавки материал минерального наполнителя, такой как каолин, кремнезем, тальк, осажденный карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция, размолотый карбонат кальция, или их смеси.

«Размолотый карбонат кальция» (GCC) в смысле настоящего изобретения представляет собой карбонат кальция, полученный из природных источников, таких как известняк, мрамор или мел, и подвергнутый мокрой и/или сухой обработке, такой как размалывание, просеивание и/или фракционирование, например, с использованием циклона или сортировочного устройства. «Модифицированный карбонат кальция» (MCC) в смысле настоящего изобретения может характеризовать природный размолотый или осажденный карбонат кальция с модифицированной внутренней структурой или подвергнутый поверхностной реакционной обработке продукт, то есть, «подвергнутый поверхностной реакционной обработке карбонат кальция». «Подвергнутый поверхностной реакционной обработке карбонат кальция» представляет собой материал, включающий карбонат кальция и нерастворимые в воде, предпочтительно по меньшей мере частично кристаллические, соли кальция с анионами кислот на поверхности. Нерастворимая соль кальция предпочтительно распространяется от поверхности по меньшей мере в части карбоната кальция. Ионы кальция, образующие указанную по меньшей мере частично кристаллическую соль кальция с указанным анионом, в значительной степени происходят из исходного материала карбоната кальция.

Материалы MCC описаны, например, в патентных документах US 2012/0031576 A1, WO 2009/074492 A1, EP 2264109 A1, WO 00/39222 A1, или EP 2264108 A1. «Осажденный карбонат кальция» (PCC) в смысле настоящего изобретения представляет собой синтезированный материал, полученный осаждением после реакции диоксида углерода

и извести в водной, полусухой или влажной среде, или осаждением источника кальция и карбонат-ионов в воде. РСС может быть в кристаллической форме фатерита, кальцита или арагонита. Материалы РСС описаны, например, в патентных документах EP 2447213 A1, EP 2524898 A1, EP 2371766 A1, EP 1712597 A1, EP 1712523 A1, или WO 2013/142473 A1.

Согласно одному варианту исполнения, подложка представляет собой подложку на волокнистой основе, включающую в качестве добавки полимер, например, такой как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, желатин, простые эфиры целлюлозы, полиоксазолины, поливинилацетамида, частично гидролизированный поливинилацетат/виниловый спирт, полиакриловая кислота, полиакриламид, полиалкиленоксид, сложные полиэфиры сульфоновой или фосфорной кислот и полистиролы, казеин, зеин, альбумин, хитин, хитозан, декстран, пектин, производные коллагена, коллодий, агар-агар, маранта, гуар, каррагенан, крахмал, трагакант, ксантан, рамзановая камедь, сополимер стирола и бутадиена, полиуретановый латекс, сложнополиэфирный латекс, поли(н-бутилакрилат), поли(н-бутилметакрилат), поли(2-этилгексилакрилат), сополимеры н-бутилакрилата и этилакрилата, сополимеры винилацетата и н-бутилакрилата, и тому подобные, и их смеси, гомополимеры или сополимеры акриловой и/или метакриловой кислот, итаконовой кислоты, и сложных эфиров кислот, например, таких как этилакрилат, бутилакрилат, стирола, незамещенного или замещенного винилхлорида, винилацетата, этилена, бутадиена, акриламидов и акрилонитрилов, силиконовые смолы, разбавляемые водой алкидные смолы, комбинации акриловых и алкидных смол, натуральные масла, такие как льняное масло, и их смеси. Неограничивающими примерами подложек на волокнистой основе являются бумага, картон, тарный картон, текстильный материал, целлюлоза или нитроцеллюлоза.

Подложка может также включать покровный слой. Для цели настоящего изобретения термин «покровный слой» подразумевает слой, покрытие, пленку, оболочку и т.д., сформированные, созданные, изготовленные, и т.д., из покровной композиции, которые остаются главным образом на одной стороне подложки. Покровный слой может быть в непосредственном контакте с поверхностью подложки, или же, в случае подложки, содержащей один или многие предварительно нанесенные слои и/или барьерные слои, может быть в непосредственном контакте с самым верхним предварительно нанесенным слоем или барьерным слоем, соответственно.

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

Согласно одному варианту исполнения, подложка включает покровный слой, содержащий такую добавку, как биоактивные молекулы, например, ферменты, цветные индикаторы, чувствительные к изменению величины pH или температуры, флуоресцентные материалы, диспергаторы, вспомогательные средства для облегчения измельчения, поверхностно-активные вещества, модификаторы реологии, смазочные средства, пеногасители, красители, консерванты, добавки для регулирования pH, или их смеси.

Согласно одному варианту исполнения, подложка включает покровный слой, содержащий в качестве добавки материал минерального наполнителя, такой как каолин, кремнезем, тальк, осажденный карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция, размолотый карбонат кальция, или их смеси.

5 Согласно одному варианту исполнения, подложка включает покровный слой, содержащий в качестве добавки полимер, например, такой как поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, желатин, простые эфиры целлюлозы, полиоксазолины, поливинилацетамиды, частично гидролизированный поливинилацетат/виниловый спирт, полиакриловая кислота, полиакриламид, полиалкиленоксид, сложные полиэфиры
10 сульфоновой или фосфорной кислот и полистиролы, казеин, зеин, альбумин, хитин, хитозан, декстран, пектин, производные коллагена, коллодий, агар-агар, маранта, гуар, каррагенан, крахмал, трагакант, ксантан, рамзановая камедь, сополимер стирола и бутадиена, полиуретановый латекс, сложнополиэфирный латекс, поли(н-бутилакрилат), поли(н-бутилметакрилат), поли(2-этилгексилакрилат), сополимеры н-бутилакрилата
15 и этилакрилата, сополимеры винилацетата и н-бутилакрилата, и тому подобные, и их смеси, гомополимеры или сополимеры акриловой и/или метакриловой кислот, итаконовой кислоты, и сложных эфиров кислот, например, таких как этилакрилат, бутилакрилат, стирола, незамещенного или замещенного винилхлорида, винилацетата, этилена, бутадиена, акриламидов и акрилонитрилов, силиконовые смолы, разбавляемые
20 водой алкидные смолы, комбинации акриловых и алкидных смол, натуральные масла, такие как льняное масло, и их смеси.

Согласно одному варианту исполнения, подложка не содержит солеобразующее соединение щелочного или щелочноземельного металла. «Солеобразующее» соединение в смысле настоящего изобретения определяется как соединение, которое способно
25 реагировать с кислотой с образованием соли. Примерами солеобразующих соединений являются оксиды, гидроксиды, алкоксиды, метилкарбонаты, гидроксикарбонаты, бикарбонаты или карбонаты щелочных или щелочноземельных металлов,

Согласно одному варианту исполнения, подложка не содержит оксид щелочного или щелочноземельного металла, гидроксид щелочного или щелочноземельного
30 металла, алкоксид щелочного или щелочноземельного металла, метилкарбонат щелочного или щелочноземельного металла, гидроксикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, бикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, карбонат щелочного или щелочноземельного металла, или их смеси. Согласно еще одному варианту исполнения, подложка не включает содержащий карбонат кальция
35 материал.

Стадия b) и c) способа

Соответственно стадии b) способа согласно настоящему изобретению, представлена обрабатывающая композиция А, содержащая расплывающуюся соль. Термин
40 «расплывающаяся соль», как используемый здесь, подразумевает соль, которая имеет высокое сродство к влаге, и может захватывать молекулы газообразной воды из атмосферы с образованием смеси твердой соли и жидкой воды, или водного раствора соли, пока все вещество не растворится (сравни определение «расплывающейся» в издании IUPAC, Compendium of Chemical Terminology Goldbook, версия 2.3.3, 2014).

Согласно одному варианту исполнения, термин «расплывающаяся соль», как
45 применяемый здесь, подразумевает соль, которая поглощает по меньшей мере 16 г H_2O /моль соли, то есть, 1 моль H_2O /моль соли, воды из атмосферы, когда хранится в течение 24 часов при 20°C в атмосфере с содержанием воды 14 г/м³, с образованием смеси твердой соли и жидкой воды, или водного раствора соли.

Согласно одному варианту исполнения, расплывающаяся соль композиции А выбирается из группы, состоящей из хлоратов, сульфатов, галогенидов, нитратов, карбоксилатов, и их смесей и гидратов. Согласно предпочтительному варианту исполнения, расплывающаяся соль композиции А выбирается из группы, состоящей из хлоратов, сульфатов, хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов, цитратов, ацетатов, и их смесей и гидратов. Согласно наиболее предпочтительному варианту исполнения, расплывающаяся соль выбирается из группы, состоящей из иодида цинка, хлорида марганца, хлората кальция, иодида кобальта, хлората меди, сульфата марганца, сульфата олова(IV), хлорида магния, хлорида кальция, хлорида железа, хлорида меди, хлорида цинка, хлорида алюминия, бромидов магния, бромидов кальция, бромидов железа, бромидов меди, бромидов цинка, бромидов алюминия, иодида магния, иодида кальция, нитрата магния, нитрата кальция, нитрата железа, нитрата меди, нитрата серебра, нитрата цинка, нитрата алюминия, ацетата магния, ацетата кальция, ацетата железа, ацетата меди, ацетата цинка, ацетата алюминия, и их смесей и гидратов.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А содержит только одну расплывающуюся соль. Согласно еще одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А содержит более чем одну расплывающуюся соль. Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А содержит две или три расплывающихся соли.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А не содержит оксид щелочного или щелочноземельного металла, гидроксид щелочного или щелочноземельного металла, алкоксид щелочного или щелочноземельного металла, метилкарбонат щелочного или щелочноземельного металла, гидроксикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, бикарбонат щелочного или щелочноземельного металла, карбонат щелочного или щелочноземельного металла, или их смеси.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А получается в сухой форме. Согласно предпочтительному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А получается в жидкостной форме. Например, обрабатываемая композиция А может быть получена в форме водной суспензии или водного раствора, и предпочтительно в форме водного раствора. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, обрабатываемая композиция А получается в жидкостной форме как водный раствор, содержащий расплывающуюся соль, воду и растворитель. Подходящие растворители известны в технологии и представляют собой, например, алифатические спирты, простые эфиры и диэфиры, имеющие от 4 до 14 атомов углерода, гликоли, алкоксилированные гликоли, простые эфиры гликолей, алкоксилированные ароматические спирты, ароматические спирты, их смеси, или смеси их с водой. Согласно одному варианту исполнения, растворитель представляет собой метанол, этанол, пропанол или их смесь, и предпочтительно этанол.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А содержит расплывающуюся соль в количестве от 0,1 до 100 вес.%, в расчете на общий вес обрабатываемой композиции А, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.%, и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А получается в жидкостной форме, предпочтительно в форме водного раствора, содержащего расплывающуюся соль в количестве от 0,1 до 90 вес.%, в расчете на общий вес обрабатываемой композиции А, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более

предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.%, и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А получается в жидкостной форме в виде водного раствора, содержащего расплывающуюся соль в диапазоне от 10 до 90 вес.%, и предпочтительно в диапазоне от 30 до 60 вес.%, воду в диапазоне от 15 до 85 вес.%, и предпочтительно в диапазоне от 25 до 50 вес.%, и растворитель в диапазоне от 1 до 50 вес.%, и предпочтительно в диапазоне от 5 до 25 вес.%. Согласно одному варианту исполнения, растворитель представляет собой метанол, этанол, пропанол или их смесь, и предпочтительно этанол.

В соответствии со стадией с) согласно настоящему изобретению, представлена обрабатываемая композиция В, содержащая кислоту или ее соль.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В получается в сухой форме. Согласно предпочтительному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В получается в жидкостной форме. Например, обрабатываемая композиция В получается в форме водной суспензии или водного раствора, и предпочтительно в форме водного раствора.

Согласно одному варианту исполнения, кислота или ее соль выбираются из группы соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, их солей, бикарбонатов, карбонатов, и их смесей.

Согласно еще одному варианту исполнения, кислота или ее соль выбирается из группы соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, их солей, бикарбонатов щелочных металлов и карбонатов щелочных металлов, и их смесей.

Согласно предпочтительному варианту исполнения, кислота или ее соль выбирается из группы соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, их солей, бикарбоната лития, бикарбоната натрия, бикарбоната калия, карбоната лития, карбоната натрия, карбоната калия, и их смесей, и наиболее предпочтительно выбирается из группы, состоящей из фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты и их смесей.

Обрабатываемая композиция может содержать одну или многие кислоты или их соли. Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В содержит только одну кислоту или ее соль. Согласно еще одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В содержит больше чем одну кислоту или ее соль. Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В содержит две или три кислоты или их соли.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В содержит кислоту или ее соль в количестве от 0,1 до 100 вес.%, в расчете на общий вес обрабатываемой композиции В, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.%, и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В получается в жидкостной форме, предпочтительно в форме водного раствора, включающего кислоту или ее соль в количестве от 0,1 до 90 вес.%, в расчете на общий вес обрабатываемой композиции В, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.%, и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В содержит кислоту. Кислота может быть введена в концентрированной форме или в разбавленной

форме. Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, обрабатываемая композиция В содержит кислоту и воду. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, обрабатываемая композиция В содержит кислоту и растворитель. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, обрабатываемая композиция В содержит кислоту, воду и растворитель. Подходящие растворители известны в технологии и представляют собой, например, алифатические спирты, простые эфиры и диэфиры, имеющие от 4 до 14 атомов углерода, гликоли, алкоксилированные гликоли, простые эфиры гликолей, алкоксилированные ароматические спирты, ароматические спирты, их смеси, или смеси их с водой. Согласно одному варианту исполнения, растворитель представляет собой метанол, этанол, пропанол или их смесь, и предпочтительно этанол. Согласно одному примерному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В содержит фосфорную кислоту, воду и этанол, в весовом соотношении 1:1:1.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В содержит кислоту или ее соль в диапазоне от 20 до 80 вес.%, и предпочтительно в диапазоне от 30 до 50 вес.%, воду в диапазоне от 15 до 75 вес.%, и предпочтительно в диапазоне от 25 до 45 вес.%, и растворитель в диапазоне от 5 до 50 вес.%, и предпочтительно в диапазоне от 15 до 35 вес.%. Согласно одному варианту исполнения, кислота или ее соль представляют собой фосфорную кислоту, шавелевую кислоту, и/или винную кислоту, предпочтительно фосфорную кислоту, и/или растворитель представляет собой метанол, этанол, пропанол, или их смесь, и предпочтительно этанол.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и/или обрабатываемая композиция В дополнительно включает печатную краску, пигментированные чернила, окрашивающую добавку, флуоресцентный краситель, фосфоресцентный краситель, поглощающий ультрафиолетовое излучение краситель, поглощающий излучение в ближней инфракрасной области краситель, термохромный краситель, галохромный краситель, соли металлов, соли переходных металлов, магнитные частицы, или их смесь. Такие дополнительные соединения могут сообщать водонерастворимому рисунку дополнительные признаки, такие как заданные свойства поглощения света, свойства отражения электромагнитного излучения, флуоресцентные свойства, фосфоресцентные свойства, магнитные свойства, электрическую проводимость, белизну, яркость и/или блеск.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция В дополнительно включает соль металла или соль переходного металла, выбранные из группы хлорида алюминия, хлорида железа и карбоната цинка. Соль металла или соль переходного металла предпочтительно может присутствовать в количестве от 0,1 до 10 вес.%, более предпочтительно от 0,5 до 7 вес.%, и наиболее предпочтительно от 1 до 5 вес.%, в расчете на общий вес обрабатываемой композиции В.

Согласно дополнительному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и/или обрабатываемая композиция В дополнительно включают диспергатор, поверхностно-активное вещество, модификатор реологии, смазочное средство, пеногаситель, биоцид, консервант, реагент для регулирования величины рН, материал минерального наполнителя, такой как каолин, кремнезем, тальк, или полимерный связующий материал.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В получают в форме смеси. Например, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В могут быть образованы в форме сухой порошкообразной смеси или предварительно смешанной водной композиции.

Квалифицированному специалисту будет понятно, что в случае, если композиции получают в форме предварительно смешанной водной композиции, количество расплывающейся соли и количество кислоты или ее соли предпочтительно выбираются так, чтобы не происходило преждевременное образование водонерастворимой соли, то есть, образование водонерастворимой соли до того, как она будет осаждена на подложке и/или внутри нее. Это может быть достигнуто выбором ионной концентрации или ионной активности соответствующего катиона и аниона, которые не превышают произведение растворимости желательной водонерастворимой соли, будучи перемноженными друг с другом.

Необходимое условие настоящего изобретения состоит в том, что расплывающаяся соль обрабатываемой композиции А и кислота или ее соль обрабатываемой композиции В выбираются так, что катион расплывающейся соли и анион кислоты или ее соли способны образовывать водонерастворимую соль в водной среде.

Квалифицированный специалист выберет надлежащую расплывающуюся соль и надлежащую кислоту или ее соль, которые способны образовывать водонерастворимую соль в водной среде, будучи приведенными в контакт, сообразно его общетехническому знанию. Кроме того, водонерастворимые соли известны в технологии.

Например, квалифицированному специалисту известно, что хлорид кальция в качестве расплывающейся соли и фосфорная кислота будут образовывать водонерастворимый фосфат кальция, нитрат серебра в качестве расплывающейся соли и соляная кислота будут образовывать водонерастворимый хлорид серебра, хлорид кальция в качестве расплывающейся соли и карбонат натрия будут образовывать водонерастворимый карбонат кальция, хлорид магния в качестве расплывающейся соли и бикарбонат натрия будут образовывать водонерастворимый карбонат магния, или хлорид кальция в качестве расплывающейся соли и оксалат натрия будут образовывать водонерастворимый оксалат кальция.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А содержит хлорид кальция, и обрабатываемая композиция В содержит фосфорную кислоту.

Согласно еще одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А содержит нитрат серебра, и обрабатываемая композиция В содержит соляную кислоту. Согласно

еще одному дополнительному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А содержит хлорид кальция, и обрабатываемая композиция В содержит карбонат натрия.

Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А содержит хлорид магния, и обрабатываемая композиция В содержит

бикарбонат натрия. Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А содержит хлорид кальция, и обрабатываемая композиция В содержит оксалат натрия.

Квалифицированный специалист также выберет концентрацию катиона расплывающейся соли и аниона кислоты или ее соли так, чтобы образовывалась водонерастворимая соль, то есть, чтобы концентрация катиона расплывающейся соли и концентрация аниона кислоты или ее соли превышали произведение растворимости соответствующей водонерастворимой соли при перемножении.

Стадия d) способа

Соответственно стадии d) способа согласно настоящему изобретению, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся по меньшей мере на одну поверхностную область подложки с образованием по меньшей мере одного водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее, причем обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В, по меньшей мере

частично, приводятся в контакт и наносятся одновременно или последовательно в любом порядке.

Квалифицированному специалисту в этой области технологии понятно, что при по меньшей мере частичном контактировании обрабатываемой композиции А и обрабатываемой композиции В из катиона расплываемой соли и аниона кислоты или ее соли образуется водонерастворимая соль, что приводит к формированию водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее. Другими словами, водонерастворимый рисунок включает водонерастворимую соль, образованную из катиона расплываемой соли и аниона кислоты или ее соли. Примерами водонерастворимых солей, которые могут быть образованы соответствующим изобретению способом, являются фосфат кальция, фосфат магния, фосфат алюминия, фосфат железа, фосфат меди, карбонат кальция, карбонат железа, карбонат цинка, карбонат меди, хлорид серебра или оксалат кальция.

Водонерастворимый рисунок может быть в форме любого предварительно выбранного рисунка. Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок представляет собой выемку, перегородку, матрицу, одномерный штрих-код, двумерный штрих-код, трехмерный штрих-код, защитный знак, цифру, букву, алфавитно-цифровой символ, текст, логотип, изображение, фигуру, маркировку шрифтом Брайля, или эскиз.

Водонерастворимый рисунок согласно настоящему изобретению может быть сформирован на подложке, то есть на поверхности подложки, без проникновения в подложку. Например, это может быть в случае непористых материалов, таких как металлы. Однако также возможно, что водонерастворимый рисунок формируется внутри подложки, например, после поглощения нанесенных обрабатываемых композиций в объем проницаемой подложки, такой как бумага. Водонерастворимый рисунок также может быть сформирован внутри подложки и на поверхности подложки.

Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок формируется на подложке. Согласно еще одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок формируется внутри подложки. Согласно предпочтительному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок формируется на подложке и внутри нее.

Необходимым условием способа согласно настоящему изобретению является то, что обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся так, что обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В приводятся в контакт, по меньшей мере частично.

Для приведения по меньшей мере частично обрабатываемой композиции А и обрабатываемой композиции В в контакт, область поверхности подложки, на которую наносится обрабатываемая композиция А, может, по меньшей мере частично, перекрываться с областью поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция В. Согласно предпочтительному варианту исполнения, область поверхности подложки, на которую наносится обрабатываемая композиция В, полностью размещается внутри области поверхности подложки, на которую наносится обрабатываемая композиция А.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, область поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция А, и область поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция В, перекрываются по меньшей мере на 50%, предпочтительно по меньшей мере на 75%, более предпочтительно по меньшей мере на 90%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере на 99%.

В случае нанесения обрабатываемой композиции А и обрабатываемой композиции В совместно в форме смеси, область поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция А, и область поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция В, являются одной и той же областью, то есть, они

5 перекрываются на 100%.

В случае, если обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся последовательно, область поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция А, и область поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция В, могут различаться по форме. Например, область

10 поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция А, может представлять собой полностью залитую область, такую как квадрат или прямоугольник, и область поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция В, может представлять собой двумерный штрих-код или текст. Согласно еще одному примерному варианту исполнения, область поверхности, на которую наносится обрабатываемая

15 композиция А, имеет такую же форму, что и область поверхности, на которую наносится обрабатываемая композиция В, но превышает ее по размеру, чтобы обеспечить возможность некоторого отклонения, которое может возникать во время нанесения струйной печатью второго рисунка.

Обрабатываемая композиция А и/или обрабатываемая композиция В могут быть

20 нанесены по меньшей мере на одну область поверхности подложки. Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся на одну область поверхности подложки. Согласно еще одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся на две или более областей поверхности подложки.

Обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В могут быть

25 нанесены на одну сторону подложки или на более чем одну сторону подложки. В случае, когда подложка имеет планарную структуру, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В могут быть нанесены на первую сторону подложки и/или на обратную сторону подложки. В случае применения пористой подложки,

30 имеющей планарную структуру, которая является проницаемой для обрабатываемой композиции А и обрабатываемой композиции В, также может быть сформирован водонерастворимый рисунок нанесением обрабатываемых композиций на противоположные стороны подложки.

Согласно одному варианту исполнения, подложка представляет собой планарную

35 подложку, имеющую первую сторону и обратную сторону, и обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся на первую сторону подложки, или обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся на обратную сторону подложки.

Согласно еще одному варианту исполнения, подложка представляет собой планарную

40 подложку, имеющую первую сторону и обратную сторону, и обрабатываемая композиция А наносится на первую сторону подложки, и обрабатываемая композиция В наносится на обратную сторону подложки, или обрабатываемая композиция В наносится на первую сторону подложки, и обрабатываемая композиция А наносится на обратную сторону подложки. Как требуется способом согласно настоящему

45 изобретению, квалифицированный специалист будет наносить обрабатываемые композиции А и В так, чтобы обрабатываемые композиции А и В по меньшей мере частично контактировали.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и/или

обрабатываемая композиция В наносятся способами шприцевого дозирования для электронной техники, нанесения покрытия распылением, струйной печати, офсетной печати, флексографической печати, трафаретной печати, вычерчивания, контактным тиснением, способом ротационной глубокой печати, порошковым покрытием, нанесением покрытия центрифугированием, способом инверсного нанесения покрытия рифленым валиком, способом нанесения покрытия через щелевую фильеру, способом нанесения поливом, нанесением покрытия со скользящей опоры, припрессовыванием пленки, дозированным припрессовыванием пленки, шаберным нанесением покрытия, нанесением покрытия щеткой и/или карандашом, предпочтительно способом струйной печати или способом нанесения покрытия распылением.

Обрабатываемые композиции А и В могут наноситься одновременно или последовательно в любом порядке.

Согласно одному варианту исполнения, стадия d) согласно настоящему изобретению включает стадии:

- i) нанесения обрабатываемой композиции А, и
- ii) затем нанесения обрабатываемой композиции В, причем обрабатываемая композиция А контактирует, по меньшей мере частично, с обрабатываемой композицией В.

Согласно еще одному варианту исполнения, стадия d) согласно настоящему изобретению включает стадии:

- i) нанесения обрабатываемой композиции В, и
- ii) затем нанесения обрабатываемой композиции А, причем обрабатываемая композиция В контактирует, по меньшей мере частично, с обрабатываемой композицией А.

В случае, что обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся одновременно, возможно либо нанесение композиций по отдельности, или в форме смеси.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся одновременно по отдельности. Например, возможно нанесение обрабатываемой композиции А и обрабатываемой композиции В одновременно двумя различными устройствами для нанесения. В этом контексте «устройство для нанесения» подразумевает любые устройства, которые пригодны для шприцевого дозирования для электронной техники, нанесения покрытия распылением, струйной печати, офсетной печати, флексографической печати, трафаретной печати, вычерчивания, контактного тиснения, ротационной глубокой печати, порошкового покрытия, нанесения покрытия центрифугированием, инверсного нанесения покрытия рифленым валиком, нанесения покрытия через щелевую фильеру, нанесения поливом, нанесения покрытия со скользящей опоры, припрессовывания пленки, дозированного припрессовывания пленки, шаберного нанесения покрытия, нанесения покрытия щеткой и/или карандашом.

Согласно еще одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В наносятся одновременно в форме смеси.

Обрабатываемая композиция А и/или обрабатываемая композиция В могут быть нанесены в сухой или в жидкостной форме.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и/или обрабатываемая композиция В наносятся в сухой форме.

В случае, что обе обрабатываемые композиции наносятся в сухой форме, молекулы газообразной воды, поглощенные расплывающейся солью из окружающей атмосферы,

в которой выполняется способ, могут быть в достаточной мере способны сформировать водонерастворимую соль, и тем самым водонерастворимый рисунок. Еще одна возможность состоит в том, что остаточная влага в подложке, на которой выполняется способ, может быть поглощена расплывающейся солью, и тем самым может обеспечить возможность образования водонерастворимой соли, и тем самым водонерастворимого рисунка. Однако в некоторых случаях могут оказаться необходимым добавление воды из внешнего источника, чтобы обеспечить образование водонерастворимой соли, и тем самым водонерастворимого рисунка.

Согласно одному варианту исполнения, во время стадии d) способа наносится вода из внешнего источника. Другими словами, во время стадии d) обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В, по меньшей мере частично, контактируют в присутствии воды. Это может быть достигнуто, например, набрызгиванием воды на подложку с помощью любого известного в технологии пульверизатора, или подверганием подложки во время или после стадии d) воздействию водяного пара.

Согласно еще одному варианту исполнения, подложка во время или после стадии d) подвергается воздействию водяного пара на протяжении периода времени от 1 секунды до 24 часов, предпочтительно от 5 секунд до 1 часа, более предпочтительно от 30 секунд до 30 минут, и наиболее предпочтительно от 1 минуты до 10 минут, в атмосфере с абсолютной влажностью от 1 г/м^3 до 100 г/м^3 , предпочтительно от 3 г/м^3 до 80 г/м^3 , более предпочтительно от 5 г/м^3 до 60 г/м^3 , и наиболее предпочтительно от 10 г/м^3 до 30 г/м^3 . В этом контексте «абсолютная влажность» определяется как содержание воды в воздухе, выраженное в граммах на кубический метр. Гигрометры для измерения абсолютной влажности воздуха известны квалифицированному специалисту в этой области технологии.

Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения, во время стадии d) способа обрабатываемая композиция А подвергается воздействию остаточной влаги в подложке. Это может быть в случае, например, если подложка представляет собой пульпу из целлюлозных волокон, предварительно отжатую пульпу волокон, или другие подложки на основе волокон, такие как бумага. Также было бы возможным исполнение способа согласно настоящему изобретению в бумагоделательной машине после сеточной части, например, в отжимной части или во время прохода через сушильную секцию.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В получают в сухой форме, и подложка, полученная в стадии а), содержит воду в количестве от 1 до 90 вес.%, в расчете на общий вес подложки, предпочтительно от 10 до 60 вес.%, в расчете на общий вес подложки, и более предпочтительно от 20 до 40 вес.%, в расчете на общий вес подложки.

Согласно еще одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А или обрабатываемая композиция В получают в жидкостной форме, и предпочтительно обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В получают в жидкостной форме.

Согласно одному варианту исполнения, стадия d) согласно настоящему изобретению включает стадии:

i) нанесения обрабатываемой композиции А, и

ii) затем нанесения обрабатываемой композиции В, причем обрабатываемая композиция А получается в сухой форме, и обрабатываемая композиция В получается в жидкостной форме, и обрабатываемая композиция А контактирует, по меньшей

мере частично, с обрабатывающей композицией В.

Согласно еще одному варианту исполнения, стадия d) согласно настоящему изобретению включает стадии:

- i) нанесения обрабатывающей композиции А, и
- 5 ii) затем нанесения обрабатывающей композиции В, причем обрабатывающая композиция А получается в жидкостной форме, и обрабатывающая композиция В получается в сухой форме, и обрабатывающая композиция А контактирует, по меньшей мере частично, с обрабатывающей композицией В.

Согласно предпочтительному варианту исполнения, стадия d) согласно настоящему изобретению включает стадии:

- i) нанесения обрабатывающей композиции А, и
- 10 ii) затем нанесения обрабатывающей композиции В, причем обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В получают в жидкостной форме, и обрабатывающая композиция А контактирует, по меньшей мере частично, с обрабатывающей композицией В.

Согласно еще одному варианту исполнения, стадия d) согласно настоящему изобретению включает стадии:

- i) нанесения обрабатывающей композиции В, и
- 20 ii) затем нанесения обрабатывающей композиции А, причем обрабатывающая композиция В получается в сухой форме, и обрабатывающая композиция А получается в жидкостной форме, и обрабатывающая композиция В контактирует, по меньшей мере частично, с обрабатывающей композицией А.

Согласно еще одному варианту исполнения, стадия d) согласно настоящему изобретению включает стадии:

- 25 i) нанесения обрабатывающей композиции В, и
- ii) затем нанесения обрабатывающей композиции А, причем обрабатывающая композиция В получается в жидкостной форме, и обрабатывающая композиция А получается в сухой форме, и обрабатывающая композиция В контактирует, по меньшей мере частично, с обрабатывающей композицией А.

Согласно предпочтительному варианту исполнения, стадия d) согласно настоящему изобретению включает стадии:

- i) нанесения обрабатывающей композиции В, и
- 30 ii) затем нанесения обрабатывающей композиции А, причем обрабатывающая композиция В и обрабатывающая композиция А получают в жидкостной форме, и обрабатывающая композиция А контактирует, по меньшей мере частично, с обрабатывающей композицией В.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В наносятся одновременно по отдельности, причем обрабатывающая композиция А и/или обрабатывающая композиция В получается(-

40 ются) в жидкостной форме.

Согласно еще одному варианту исполнения, обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В наносятся одновременно в форме смеси, причем обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В получают в жидкостной форме.

45 Например, обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В наносятся одновременно в форме предварительно смешанного водного раствора.

Согласно одному варианту исполнения, обрабатывающая композиция А и/или обрабатывающая композиция В получается(-ются) в жидкостной форме, и наносятся

последовательно в любом порядке способом струйной печати с межкапельным интервалом, меньшим или равным 1000 мкм. Согласно одному варианту исполнения, межкапельный интервал составляет от 10 нм до 500 мкм, предпочтительно от 100 нм до 300 мкм, более предпочтительно от 1 мкм до 200 мкм, и наиболее предпочтительно от 5 мкм до 100 мкм. Согласно еще одному варианту исполнения, межкапельный интервал составляет менее 800 мкм, более предпочтительно менее 600 мкм, еще более предпочтительно менее 400 мкм, и наиболее предпочтительно менее 80 мкм. Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения, межкапельный интервал составляет менее 500 нм, более предпочтительно менее 300 нм, еще более предпочтительно менее 200 нм, и наиболее предпочтительно менее 80 нм. Межкапельный интервал также может быть нулевым, чем подразумевается, что капли полностью сливаются.

В случае, что обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В получают в жидкостной форме и наносятся последовательно на подложку способом струйной печати, межкапельные интервалы для обрабатываемой композиции А и обрабатываемой композиции В могут быть одинаковыми или могут быть различными. Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В получают в жидкостной форме и наносятся последовательно в форме капелек, причем межкапельные интервалы для обрабатываемой композиции А и обрабатываемой композиции В являются различными. Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и обрабатываемая композиция В получают в жидкостной форме и наносятся последовательно в форме капелек, причем межкапельные интервалы для обрабатываемой композиции А и обрабатываемой композиции В являются различными.

Квалифицированному специалисту будет понятно, что регулированием объема капелек можно контролировать диаметр капелек, и тем самым диаметр области, которая подвергается обработке обрабатываемой композицией А и/или обрабатываемой композицией В. Расстояние между двумя последовательными капельками определяется межкапельным интервалом. Поэтому вариацией объема капелек и межкапельного интервала можно корректировать степень разрешения первого рисунка и второго рисунка.

Согласно еще одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и/или обрабатываемая композиция В наносятся по меньшей мере на одну область поверхности в количестве от 1 до 250 г/м², предпочтительно от 5 до 200 г/м², более предпочтительно от 15 до 150 г/м², и наиболее предпочтительно от 35 до 65 г/м².

Согласно одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и/или обрабатываемая композиция В получается(-ются) в жидкостной форме и наносится(-ются) в форме капелек, имеющих объем, меньший или равный 10 мкл. Согласно одному варианту исполнения, капельки имеют объем от 5 нл до 10 мкл, предпочтительно от 10 нл до 5 мкл, более предпочтительно от 50 нл до 2 мкл, и наиболее предпочтительно от 200 нл до 750 нл. Согласно еще одному варианту исполнения, капельки имеют объем менее 10 мкл, предпочтительно менее 5 мкл, более предпочтительно менее 2 мкл, и наиболее предпочтительно менее 750 нл.

Согласно еще одному варианту исполнения, обрабатываемая композиция А и/или обрабатываемая композиция В получается(-ются) в жидкостной форме и наносится(-ются) в форме капелек, имеющих объем, меньший или равный 1000 пл. Согласно одному варианту исполнения, капельки имеют объем от 10 фл до 500 пл, предпочтительно от 100 фл до 200 пл, более предпочтительно от 500 фл до 100 пл, и наиболее

предпочтительно от 1 пл до 30 пл. Согласно еще одному варианту исполнения, капельки имеют объем менее 1000 пл, предпочтительно менее 600 пл, более предпочтительно менее 200 пл, еще более предпочтительно менее 100 пл, и наиболее предпочтительно менее 30 пл.

5 Дополнительные технологические стадии

Кроме того, способ согласно изобретению может включать дополнительные технологические стадии, такие как сушка, промывание или выполаскивание, и/или нанесение защитного и/или печатного слоя.

В случае, что стадия d) соответствующего изобретению способа включает
 10 определенные выше стадии i) и ii), подложка может высушиваться после стадии i) и/или ii). Согласно одному варианту исполнения, подложка высушивается после стадии i). Согласно еще одному варианту исполнения, подложка высушивается после стадии i) и стадии ii). Согласно еще одному варианту исполнения, подложка высушивается после стадии ii). Высушивание может проводиться любым известным в технологии
 15 способом, и квалифицированный специалист приспособит условия сушки, такие как температура, согласно его технологическому оборудованию. Например, подложка может быть высушена инфракрасной сушкой и/или конвективной сушкой. Стадия сушки может быть проведена при комнатной температуре, то есть, температуре $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, или при других температурах. Согласно одному варианту исполнения, сушка
 20 проводится при температуре поверхностной области подложки от 25 до 150°C , предпочтительно от 50 до 140°C , и более предпочтительно от 75 до 130°C .

Для удаления остаточных количеств обрабатывающей композиции А и/или обрабатывающей композиции В после формирования водонерастворимого рисунка по меньшей мере одна область поверхности может быть промыта или подвергнута
 25 выполаскиванию водными растворами, предпочтительно водой. Промывание или выполаскивание поверхности подложки может проводиться до или после высушивания поверхности подложки, и предпочтительно перед высушиванием. Согласно одному варианту исполнения, по меньшей мере одна область поверхности подложки подвергается промыванию или выполаскиванию после стадии d). Согласно
 30 предпочтительному варианту исполнения, по меньшей мере одна область поверхности подвергается промыванию или выполаскиванию водой после стадии d).

Способ согласно изобретению может дополнительно включать стадию е) нанесения защитного слоя и/или печатного слоя поверх водонерастворимого рисунка.

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

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

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, защитный слой

наносится поверх водонерастворимого рисунка и окружающей поверхности подложки.

Согласно одному варианту исполнения, защитный слой представляет собой удаляемый защитный слой. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, способ дополнительно включает стадию d) нанесения печатного слоя

5 поверх водонерастворимого рисунка.

Печатный слой может быть нанесен любым пригодным способом печати, известным квалифицированному специалисту. Например, печатный слой может быть создан способами струйной печати, офсетной печати, ротационной глубокой печати, флексографической печати или трафаретной печати. Согласно одному варианту

10 исполнения, печатный слой представляет собой нанесенный струйной печатью слой, нанесенный офсетной печатью слой, нанесенный ротационной глубокой печатью слой, или нанесенный флексографической печатью слой. Квалифицированному специалисту будет понятно, что количество печатной краски, нанесенной способами печати, такими как офсетная печать или ротационная глубокая печать, является гораздо меньшим, чем

15 толщина сформированного водонерастворимого рисунка. Другими словами, количество печатной краски является слишком малым, чтобы заполнить полости и вызвать исчезновение рисунка. Таким образом, водонерастворимый рисунок, который частично или полностью покрыт печатным слоем, может быть по-прежнему видимым, когда рассматривается под вторым углом относительно поверхности натурального продукта.

20 Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, стадия d) способа проводится два или более раз с использованием различных или одинаковых обрабатывающих композиций. Согласно одному варианту исполнения, подложка представляет собой планарную подложку, имеющую первую сторону и обратную сторону, и стадия d) способа проводится по меньшей мере один раз на первой стороне

25 подложки, и/или по меньшей мере один раз на обратной стороне подложки. Тем самым могут быть созданы различные рисунки с различными свойствами.

Снабженная рисунком подложка

Согласно одному аспекту настоящего изобретения, представлена подложка, включающая водонерастворимый рисунок, получаемый способом согласно настоящему

30 изобретению.

Согласно дополнительному аспекту настоящего изобретения, представлена подложка, включающая водонерастворимый рисунок, причем подложка содержит по меньшей мере один водонерастворимый рисунок, включающий водонерастворимую соль, причем водонерастворимый рисунок размещен на подложке и/или внутри нее, и

35 предпочтительно на подложке и внутри нее. Водонерастворимая соль предпочтительно представляет собой водонерастворимый галогенид, сульфат, сульфит, фосфат, карбонат, оксалат, тартрат, или их смесь, более предпочтительно фосфат, карбонат, оксалат или тартрат щелочноземельного металла, и наиболее предпочтительно фосфат кальция или карбонат кальция. Подложка предпочтительно представляет собой бумагу, картон,

40 тарный картон или пластик, и более предпочтительно подложка представляет собой бумагу. Неограничивающими примерами бумаги являются бумага на основе эвкалиптовых волокон или бумага на основе хлопковых волокон.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что применением соответствующего изобретению способа можно сформировать водонерастворимый

45 рисунок на многообразных подложках без ограничения конкретными параметрами поверхности подложки, такими как специфические компоненты или наполнители, или специальный покровный слой. Кроме того, способ согласно изобретению позволяет сформировать водонерастворимый рисунок внутри пористых подложек, и поэтому не

ограничивается поверхностью подложки так, как при традиционной технологии печати и нанесения покрытий. Таким образом, может быть создан водонерастворимый рисунок, который труднее воспроизвести потенциальному фальсификатору.

Кроме того, сформированный рисунок может отличаться от необработанной
 5 наружной поверхности по тактильному восприятию, по шероховатости поверхности, блеску, поглощению света, отражению электромагнитного излучения, флуоресценции, фосфоресценции, магнитной характеристике, электрической проводимости, белизне и/или яркости. Эти различимые свойства могут быть использованы для выявления рисунка
 10 визуально, на ощупь или в альтернативных условиях, например, при воздействии УФ-излучения или излучения в ближней инфракрасной области с использованием надлежащего детектора, и могут сделать его машиночитаемым.

С использованием способа согласно изобретению также можно создать подложку с беспрецедентными химическими и/или биологическими функциональностями в форме выполненного точно по заказу рисунка. Более того, в случае применения подложки,
 15 содержащей оптический отбеливатель, соответствующий изобретению способ позволяет изменять интенсивность флуоресценции оптического отбеливателя в области поверхности водонерастворимого рисунка. Таким образом, водонерастворимый рисунок может быть выявлен облучением подложки УФ-излучением, то есть, электромагнитным излучением, имеющим длину волны от менее 400 до 100 нм, тогда как он невидим для
 20 невооруженного или не оснащенного вспомогательными устройствами человеческого глаза при окружающем или видимом свете, то есть, при облучении электромагнитным излучением, имеющим длину волны от 400 до 700 нм. Таким образом, способ согласно настоящему изобретению создает возможность создания подложки со скрытой маркировкой, которая невидима в условиях окружающей среды, но может быть легко
 25 и немедленно распознана при УФ-облучении. Видимый при воздействии УФ-излучения рисунок, созданный способом согласно настоящему изобретению, также обеспечивает то преимущество, что его невозможно воспроизвести копированием с использованием светокопировального устройства. Способ согласно настоящему изобретению также мог бы быть рационально использован для постоянного подтверждения
 30 действительности или недействительности билетов или документов.

Согласно одному варианту исполнения, подложка представляет собой бумагу, картон, тарный картон или пластик, и предпочтительно бумагу, такую как бумага на основе эвкалиптовых волокон или бумага на основе хлопковых волокон, необязательно
 35 включающая оптический отбеливатель в качестве добавки. Если оптический отбеливатель присутствует, то предпочтительно оптический отбеливатель находится в количестве по меньшей мере 0,001 вес.%, предпочтительно по меньшей мере 0,1 вес.%, более предпочтительно по меньшей мере 0,5 вес.%, еще более предпочтительно по меньшей мере 1 вес.%, и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1,2 вес.%, в расчете на общий вес подложки. Согласно еще одному варианту исполнения, оптический
 40 отбеливатель присутствует в количестве от 0,001 до 15 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 10 вес.%, более предпочтительно от 0,5 до 8 вес.%, еще более предпочтительно от 1 до 6 вес.%, и наиболее предпочтительно от 1,2 до 4 вес.%, в расчете на общий вес подложки.

Авторы настоящего изобретения также нашли, что, если цвет подложки и цвет
 45 водонерастворимого рисунка являются одинаковыми или сходными, может быть сформирован скрытый рисунок. Без намерения вдаваться в любую теорию, авторам настоящего изобретения представляется, что вследствие различных характеристик рассеяния света водонерастворимого рисунка и окружающей наружной поверхности

подложки водонерастворимый рисунок может быть невидимым, когда рассматривается под первым углом относительно поверхности натурального материала, и видимым, когда рассматривается под вторым углом относительно поверхности натурального материала. Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок является невидимым, когда рассматривается под углом от 80° до 100°, предпочтительно около 90°, относительно поверхности подложки, и видимым, когда рассматривается под углом от 10° до 50°, предпочтительно от 20° до 30°, относительно поверхности подложки. Водонерастворимый рисунок предпочтительно является видимым в окружающем свете. Поверхность подложки, относительно которой определяется угол обзора, представляет собой поверхность, на которую нанесен водонерастворимый рисунок, то есть, по меньшей мере одну поверхность подложки. Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок является невидимым для не оснащенного вспомогательными устройствами или невооруженного человеческого глаза, когда рассматривается под первым углом относительно поверхности при окружающем свете, и видимым для не оснащенного вспомогательными устройствами или невооруженного человеческого глаза, будучи рассматриваемым под вторым углом относительно поверхности при окружающем свете.

Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок является невидимым, когда освещается под углом от 80° до 100°, предпочтительно около 90°, относительно поверхности подложки, и видимым при освещении под углом от 10° до 50°, предпочтительно от 20 до 30°, относительно поверхности подложки. Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок является невидимым для не оснащенного вспомогательными устройствами или невооруженного человеческого глаза, когда освещается под первым углом относительно поверхности подложки, и видимым для не оснащенного вспомогательными устройствами или невооруженного человеческого глаза, когда освещается под вторым углом относительно поверхности подложки.

Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок представляет собой скрытый рисунок, который невидим, будучи рассматриваемым под первым углом относительно поверхности подложки, и является видимым, когда рассматривается под вторым углом относительно поверхности подложки. Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок является невидимым, когда освещается под углом от 80° до 100°, предпочтительно около 90°, относительно поверхности подложки, и видимым, когда освещается под углом от 10° до 50°, предпочтительно от 20° до 30°, относительно поверхности подложки. Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок является невидимым для не оснащенного вспомогательными устройствами или невооруженного человеческого глаза, когда освещается под первым углом относительно поверхности подложки, и видимым для не оснащенного вспомогательными устройствами или невооруженного человеческого глаза, когда освещается под вторым углом относительно поверхности подложки.

Дополнительное преимущество настоящего изобретения состоит в том, что водонерастворимый рисунок может иметь рельефную структуру вследствие образования водонерастворимой соли на поверхности подложки. Это может создавать возможность тактильного детектирования водонерастворимого рисунка на подложке, что могло бы быть особенно благоприятным для слепых людей и слабовидящих пользователей. Таким образом, способ согласно настоящему изобретению также может быть применен для создания тактильного рисунка на подложке. Например, способ согласно настоящему изобретению может быть использован для создания тактильных графических средств,

таких как тактильные рисунки, тактильные диаграммы, тактильные карты или тактильные графики, или он может быть использован для создания маркировки шрифтом Брайля, такой как текст шрифтом Брайля.

Согласно одному варианту исполнения, представлена подложка, получаемая способом согласно настоящему изобретению, в которой водонерастворимый рисунок представляет собой тактильный рисунок, и предпочтительно маркировку шрифтом Брайля. Согласно еще одному варианту исполнения, представлен способ создания тактильного рисунка, включающий стадии от а) до d) согласно настоящему изобретению.

Более того, настоящее изобретение представляет возможность оснащения водонерастворимого рисунка дополнительными функциональностями добавлением дополнительных соединений к обрабатываемым композициям А и/или обрабатывающей композиции В.

Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок дополнительно включает флуоресцентный краситель, фосфоресцентный краситель, поглощающий ультрафиолетовое излучение краситель, поглощающий излучение в ближней инфракрасной области краситель, термохромный краситель, галохромный краситель, соли металлов, соли переходных металлов, магнитные частицы, или их смесь.

Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок дополнительно включает диспергатор, поверхностно-активное вещество, модификатор реологии, смазочный материал, пеногаситель, биоцид, консервант, регулирующий рН агент, материал минерального наполнителя, такой как каолин, кремнезем, тальк, или полимерный связующий материал.

Согласно еще одному дополнительному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок состоит только из водонерастворимой соли.

Согласно одному варианту исполнения, водонерастворимый рисунок включает защитный элемент, декоративный элемент, и/или функциональный элемент, предпочтительно выемку, перегородку, матрицу, одномерный штрих-код, двумерный штрих-код, трехмерный штрих-код, защитный знак, цифру, букву, алфавитно-цифровой символ, текст, логотип, изображение, фигуру, маркировку текстом Брайля, или эскиз. В данном контексте термин «защитный элемент» означает, что элемент используется с целью проверки подлинности. Термин «декоративный элемент» означает, что элемент не предназначается главным образом для аутентификации, но скорее в основном для графической или декоративной цели. Термин «функциональный элемент» означает, что элемент предусматривается главным образом, чтобы служить для цели химического или биологического распознавания, когда контактирует с текучими средами или твердыми материалами.

Согласно одному варианту исполнения, подложка, содержащая водонерастворимый рисунок, покрыта защитным слоем и/или печатным слоем поверх водонерастворимого рисунка. Согласно еще одному варианту исполнения, подложка, содержащая водонерастворимый рисунок, покрыта защитным слоем и/или печатным слоем поверх водонерастворимого рисунка и окружающей поверхности подложки.

Как правило, подложка, содержащая водонерастворимый рисунок согласно настоящему изобретению, может быть использована в любом изделии, которое подвергается фальсификации, имитации или копированию. Кроме того, подложка, содержащая водонерастворимый рисунок согласно настоящему изобретению, может быть применена в не подлежащих защите или декоративных изделиях. Подложка, содержащая водонерастворимый рисунок согласно настоящему изобретению, также может быть использована для аналитических или диагностических устройств.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения, представлено изделие, включающее подложку согласно настоящему изобретению, причем изделие представляет собой устройство для биоанализа, микрофлюидное устройство, устройство типа лаборатории на чипе, аналитическое и/или диагностическое средство на бумажной основе, разделительную платформу, печатное средство, упаковочный материал, запоминающее устройство для данных, обеспечительный документ, незащищенный документ, декоративную подложку, духи, медикамент, табачное изделие, медикамент на спиртовой основе, флакон, предмет одежды, контейнер, спортивный товар, игрушку, игру, мобильный телефон, компакт-диск (CD), цифровой видеодиск (DVD), диск Blu-ray, машину, инструмент, автомобильную деталь, наклейку, этикетку, бирку, плакат, паспорт, водительское удостоверение, банковскую карту, кредитную карту, облигацию, билет, отметку об уплате налога, банкноту, сертификат, ярлык подлинности бренда, визитную карточку, поздравительную открытку, документ со шрифтом Брайля, документ для тактильного распознавания, или материал обоев.

Согласно дополнительному аспекту, представлено применение включающей водонерастворимый рисунок подложки согласно настоящему изобретению в вариантах использования с тактильным распознаванием, в вариантах применения со шрифтом Брайля, в вариантах применения для печати, для аналитических целей, диагностического назначения, в биопробах, в химических вариантах применения, в электрических вариантах применения, в качестве средств защиты, в качестве явных или скрытых элементов защиты, в качестве защиты товарного знака, в микрошрифте, в микроизображениях, в декоративных, художественных или изобразительных вариантах применения, или для использования в упаковках.

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

Описание фигур

Фиг. 1 показывает полученное в сканирующем электронном микроскопе (SEM) сравнительное изображение подложки 1, обработанной только обрабатывающей композицией А. Образование водонерастворимого рисунка на подложке не выявлено.

Фиг. 2 показывает сравнительное SEM-изображение подложки 1, обработанной только обрабатывающей композицией В. Образование водонерастворимого рисунка на подложке не выявлено.

Фиг. 3 показывает SEM-изображение с увеличением высокого порядка подложки 1, обработанной сначала обрабатывающей композицией В, затем обрабатывающей композицией А. На волокнах подложки и между ними видны пигменты водонерастворимого рисунка из фосфатной соли кальция.

Фиг. 4 показывает SEM-изображение с увеличением низкого порядка подложки 1, обработанной сначала обрабатывающей композицией В, затем обрабатывающей композицией А. водонерастворимый рисунок на левой области поверхности подложки выглядит более светлым, чем необработанная правая область поверхности подложки.

Фиг. 5 показывает SEM-изображение поперечного сечения подложки 1, обработанной сначала обрабатывающей композицией В, затем обрабатывающей композицией А. Водонерастворимый рисунок на левой области поверхности подложки выглядит более светлым, чем необработанная правая область поверхности подложки.

Фиг. 6 показывает SEM-изображение подложки 1, обработанной сначала обрабатывающей композицией А, затем обрабатывающей композицией В. На волокнах

подложки видны пигменты водонерастворимого рисунка из фосфатной соли кальция.

Фиг. 7 показывает SEM-изображение подложки 2, обработанной сначала обрабатывающей композицией А, затем обрабатывающей композицией В. На подложке и внутри нее видны пигменты водонерастворимого рисунка из фосфатной соли кальция.

Фиг. 8 показывает полученное с использованием цифровой камеры изображение обработанной подложки 2, снятой в виде сверху в условиях окружающего света. Подложка была обработана сначала обрабатывающей композицией А, затем обрабатывающей композицией В. Водонерастворимый рисунок, образованный на подложке в форме логотипа (mozaïq), почти невидим.

Фиг. 9 показывает полученное с использованием цифровой камеры изображение обработанной подложки 2, снятой в виде сверху при освещении боковым светом под углом 20° относительно поверхности подложки. Подложка была обработана сначала обрабатывающей композицией А, затем обрабатывающей композицией В. Виден водонерастворимый рисунок, образованный на подложке в форме логотипа (mozaïq).

Фиг. 10 показывает полученное с использованием цифровой камеры изображение обработанной подложки 2, снятой в виде сверху в условиях окружающего света. Подложка была обработана на различных областях поверхности в форме квадратов 1-6. Области поверхности квадратов от 1 до 4 были сначала обработаны обрабатывающей композицией А, с последующей иной обработкой обрабатывающей композицией В. Область поверхности квадрата 5 была обработана только обрабатывающей композицией А. Область поверхности квадрата 6 была обработана только обрабатывающей композицией В. Водонерастворимый рисунок виден в квадратах 1-4.

Фиг. 11 показывает картину рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) для железа в квадратах 1 и 2 примера 7 с флуоресценцией в квадрате 1.

Фиг. 12 показывает XRF-картину для цинка в квадратах 3 и 4 примера 7 с флуоресценцией в квадрате 3.

Фиг. 13 показывает SEM-изображение подложки 1, обработанной сначала обрабатывающей композицией D, затем обрабатывающей композицией C. На волокнах подложки и между ними видны пигменты водонерастворимого рисунка из сульфатной соли кальция.

Фиг. 14 показывает SEM-изображение с увеличением высокого порядка подложки 1, обработанной сначала обрабатывающей композицией D, затем обрабатывающей композицией C. На волокнах подложки и между ними видны пигменты водонерастворимого рисунка из сульфатной соли кальция.

Фиг. 15 показывает SEM-изображение подложки 1, обработанной сначала обрабатывающей композицией C, затем обрабатывающей композицией D. На волокнах подложки видны пигменты водонерастворимого рисунка из сульфатной соли кальция.

Фиг. 16 показывает SEM-изображение с увеличением высокого порядка подложки 1, обработанной сначала обрабатывающей композицией C, затем обрабатывающей композицией D. На волокнах подложки видны пигменты водонерастворимого рисунка из сульфатной соли кальция.

Примеры

Далее описываются методы измерения, использованные в примерах.

1. Методы

Цифровые фотографии и освещение

Изображения приготовленных образцов были зарегистрированы с помощью цифровой фотокамеры EOS 600D, оснащенной макрообъективом Canon Macro, EF-S 60

мм, 1:2,8 USM (фирмы Canon, Япония).

Для освещения использовалось осветительное устройство RB 5055 HF (фирмы Kaiser Fototechnik GmbH & Co.KG, Германия). Приготовленные образцы были помещены в центре середины столика осветительного устройства и освещались одной из двух ламп, причем расстояние между подложками и центром лампы составляло около 50 см.

Микрофотографии из сканирующего электронного микроскопа (SEM)

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

Рентгенодифракционный анализ (XRD)

Приготовленные образцы были проанализированы на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance согласно закону Брэгга. Этот дифрактометр состоял из рентгеновской трубки мощностью 2,2 кВт, держателя образца, θ - θ -гониометра, и детектора VANTEC-1. Во всех экспериментах использовалось фильтрованное никелем Cu-K α -излучение.

Кривые графиков регистрировались автоматически с использованием скорости сканирования 0,7° в минуту при 2 θ (XRD GV_7600). Полученные дифракционные картины порошков классифицировались по минеральному содержанию с использованием платформы DIFFRAC^{suite} с пакетами программ EVA и SEARCH, на основе контрольных картин из базы данных ICDD PDF 2 (XRD LTM_7603).

Количественный анализ дифракционных данных, то есть, определение количеств различных фаз в многофазном образце, выполнялся с использованием пакета программ DIFFRAC^{suite} TOPAS (XRD LTM_7604). Сюда входило моделирование полной дифракционной картины (метод Ритвельда) так, чтобы рассчитанная(-ные) картина(-ны) были идентичны полученной(-ным) экспериментально.

Полуколичественные (SQ) расчеты для оценки приблизительных концентраций минеральных компонентов были проведены с использованием пакета программ DIFFRAC^{suite} EVA. Полуколичественный анализ проводили с учетом конфигураций относительных высот и значений I/I_{cor} (I/I_{cor} : соотношение между интенсивностями самой сильной линии в рассматриваемом соединении и самой сильной линии корунда, причем при измерении обоих сканированием смеси в весовом соотношении 50-50 (при одинаковой концентрации).

Энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDS)

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

Изображения энергодисперсионных рентгеновских спектров регистрировались с использованием детектора Oxford X-Max SDD (кремний-дрейфового детектора), 50 мм² (фирмы Oxford Instruments PLC, Великобритания), и при давлении в камере около 40-90 Па (40-60 Па для поверхностей/приблизительно 90 Па для поперечных сечений).

Точечные картирования и EDS-анализ проводились с использованием энергодисперсионного рентгеновского детектора (EDS). EDS-детектор определяет химические элементы в образце, и может показывать положение элементов в образце.

Рентгеновская флуоресценция (XRF)

XRF-измерение проводилось на приборе Hitachi EA6000VX, со следующими настройками:

Напряжение: 50 кВ; ток: 1000 мкА; фильтр: OFF; коллиматор: $0,2 \times 2 \text{ мм}^2$; размер сканирования: 27,720, 13,440 мм; размер изображения: 462×224 пикселей; размер пикселя: 60 мкм/пиксель; время на пиксель: 10,00 мсек.

2. Материалы

2.1. Подложка

Подложка 1

60 г (сухой) целлюлозы (100% эвкалиптовой целлюлозы 30°SR) разбавили в 10 дм³ водопроводной воды. Суспензию перемешивали в течение 30 минут. Затем добавили 0,06% (в расчете на сухой вес) производного полиакриламида (Percol[®] 1540, имеется в продаже на рынке от фирмы BASF, Германия) в качестве удерживающей добавки, и сформировали листы с удельным весом 80 г/м² с использованием лабораторного листоотливного устройства Rapid-Köthen. Каждый лист высушили с использованием сушилки Rapid-Köthen.

Подложка 2

Ценная бумага на основе целлюлозной пульпы, с непокрытой проклеенной поверхностью, содержащая водяной знак, слегка желтоватая, с базовым весом 130 г/м², содержащая небольшие количества карбоната кальция в качестве наполнителя.

2.2. Обработывающие композиции

Обработывающая композиция А

48,5 вес.% хлорида кальция, 9,9 вес.% этанола, и 41,6 вес.% воды (значения в вес.% в расчете на общий вес обработывающей композиции А).

Обработывающая композиция В

41 вес.% фосфорной кислоты, 23 вес.% этанола, и 36 вес.% воды (значения в вес.% в расчете на общий вес обработывающей композиции В).

Обработывающая композиция С

38 вес.% хлорида кальция, 9,4 вес.% этанола, и 52,6 вес.% воды (значения в вес.% в расчете на общий вес обработывающей композиции С).

Обработывающая композиция D

4,9 вес.% серной кислоты, и 95,1 вес.% воды (значения в вес.% в расчете на общий вес обработывающей композиции D).

3. Примеры

3.1. Примеры 1-4

Примеры 1-4 были исполнены на подложке 1 с использованием диспенсера устройства для измерения краевого угла (Dataphysics OCA 50, фирмы DataPhysics Instruments GmbH, Германия) каплями объемом 0,5 мкл в линию с частичным перекрытием. Центр нанесенных капелек составлял около 1-2 мм на дистанции около 1 см. Полученные образцы были исследованы посредством съемки SEM-изображений.

Пример 1 (сравнительный)

Подложку 1 обработали обработывающей композицией А. В SEM-изображении образование водонерастворимого рисунка не выявлено (смотри Фиг. 1).

Пример 2 (сравнительный)

Подложку 1 обработали обработывающей композицией В. В SEM-изображении образование водонерастворимого рисунка не выявлено (смотри Фиг. 2).

Пример 3

Подложку 1 обработали сначала обработывающей композицией В, затем примерно

через 15 минут обрабатывающей композицией А. В SEM-изображении выявлены пигменты водонерастворимого рисунка из фосфатной соли кальция на волокнах подложки и между ними (смотри Фиг. 3). Образование соли происходило в определенной области поверхности подложки (смотри Фиг. 4) и внутри подложки (смотри Фиг. 5). В Фигурах 4 и 5 беловатые области соответствуют сформированному водонерастворимому рисунку, тогда как темные области соответствуют необработанным участкам подложки.

Пример 4

Подложку 1 обработали сначала обрабатывающей композицией А, затем примерно через 15 минут обрабатывающей композицией В. В SEM-изображении выявлены пигменты водонерастворимого рисунка из фосфатной соли кальция на волокнах подложки (смотри Фиг. 6).

3.2. Примеры 5-7

Примеры 5-7 были проведены на подложке 2 с использованием струйного принтера (Dimatix DMP 2831, фирмы Fujifilm Dimatix Inc., США) с капельками объемом 10 пл с межкапельным интервалом 25 мкм.

Пример 5

На подложку 2 нанесли предварительно определенный рисунок струйной печатью с использованием обрабатывающей композиции А, затем примерно спустя 15 минут обрабатывающей композиции В. В SEM-изображении выявлены пигменты водонерастворимого рисунка из фосфатной соли кальция на подложке и внутри нее (смотри Фиг. 7).

Пример 6

На подложку 2 нанесли рисунок в форме логотипа (mozaic) струйной печатью с использованием обрабатывающей композиции А, затем примерно спустя 15 минут обрабатывающей композиции В. Водонерастворимый рисунок, то есть, логотип, невооруженным глазом в виде сверху в условиях окружающего света на подложке не виден (смотри Фиг. 8). Однако логотип становится видимым невооруженным глазом в виде сверху, когда освещается под углом 20° относительно поверхности подложки (смотри Фиг. 9). Хорошая видимость водонерастворимого рисунка в последнем случае обуславливается различным рассеянием света пигментами фосфата кальция на подложке и внутри нее.

Пример 7

Подложку 2 пропечатали струйной печатью в форме 6 отдельных квадратов (площадь поверхности 1×1 см²). В случае квадратов от 1 до 4 сначала наносили обрабатывающую композицию А, затем спустя примерно 15 минут соответствующую обрабатывающую композицию В. В случае квадратов 1-3 был включен индикатор (хлорид железа, хлорид алюминия, карбонат цинка). Область поверхности квадрата 5 была обработана только обрабатывающей композицией А. Состав напечатанных квадратов показан ниже в Таблице 1.

Квадраты были обработаны следующей комбинацией обрабатывающих композиций:

Квадрат 1 был напечатан с использованием обрабатывающей композиции А, затем с напечатанием обрабатывающей композиции В, дополнительно содержащей 1 вес.% хлорида железа, в расчете на общий вес обрабатывающей композиции В.

Квадрат 2 был напечатан с использованием обрабатывающей композиции А, затем с напечатанием обрабатывающей композиции В, дополнительно содержащей 1 вес.% хлорида алюминия, в расчете на общий вес обрабатывающей композиции В.

Квадрат 3 был напечатан с использованием обрабатывающей композиции А, затем с напечатанием обрабатывающей композиции В, дополнительно содержащей 5 вес.%

карбоната цинка, в расчете на общий вес обрабатывающей композиции В.

Квадрат 4 был напечатан с использованием обрабатывающей композиции А, затем с напечатанием обрабатывающей композиции В.

Квадрат 5 был напечатан с использованием только обрабатывающей композиции А.

Квадрат 6 был напечатан с использованием только обрабатывающей композиции В.

Таблица 1: состав напечатанных квадратов

Напечатанный квадрат	Обработка композицией В	Обработка композицией А	Индикатор
1	Фосфорная кислота	Хлорид кальция	Хлорид железа
2	Фосфорная кислота	Хлорид кальция	Хлорид алюминия
3	Фосфорная кислота	Хлорид кальция	Карбонат цинка
4	Фосфорная кислота	Хлорид кальция	---
5 (сравнительный)	---	Хлорид кальция	---
6 (сравнительный)	Фосфорная кислота	---	---

В условия освещения окружающим светом напечатанные квадраты 1-4 были видны невооруженным глазом в виде сверху благодаря различному рассеянию света фосфатной солью кальция водонерастворимого рисунка на подложке и внутри нее (смотри Фиг. 10).

Напечатанные квадраты также были исследованы методом XRF, и результаты элементного анализа обобщены ниже в Таблице 2.

Таблица 2: результаты XRF-измерений (+ показывает присутствие элемента)

Элемент	Квадрат 1	Квадрат 2	Квадрат 3	Квадрат 4	Квадрат 5 (сравнительный)	Квадрат 6 (сравнительный)
Фосфор	+	+	+	+	-	+
Кальций	+	+	+	+	+	-
Хлор	+	+	+	+	+	-
Железо	+	-	-	-	-	-
Цинк	-	-	+	-	-	-

XRF-измерения подтвердили присутствие фосфора, кальция и хлора на квадратах 1-4, полученных согласно настоящему изобретению.

Кроме того, результаты XRF-измерений подтвердили, что железный индикатор и цинковый индикатор могут быть детектированы в напечатанных квадратах. Картина железа в квадратах 1 и 2 показана в Фиг. 11. В то время как железный индикатор в квадрате 1 отчетливо различим (смотри Фиг. 11, слева), квадрат 2 не проявляет присутствия железа (смотри Фиг. 11, справа). Картина цинка в квадратах 3 и 4 показана в Фиг. 12. В то время как цинковый индикатор в квадрате 3 отчетливо различим (смотри Фиг. 12, слева), квадрат 4 не проявляет присутствия цинка (смотри Фиг. 12, справа).

3.3. Примеры 8 и 9

Примеры 8 и 9 были проведены на подложке 1 с использованием диспенсера устройства для измерения краевого угла (Dataphysics OCA 50, фирмы DataPhysics Instruments GmbH, Германия) каплями объемом 0,5 мкл в линию с частичным перекрытием. Центр нанесенных капелек составлял около 1-2 мм на дистанции около 1 см. Полученные образцы были исследованы посредством съемки SEM-изображений.

Пример 8

Подложку 1 сначала обработали обрабатывающей композицией D, затем спустя около 15 минут обрабатывающей композицией С. В SEM-изображении на волокнах подложки и между ними выявлены пигменты водонерастворимого рисунка из

сульфатной соли кальция (гипса) (смотри Фиг. 13 и 14).

Пример 9

Подложку 1 сначала обработали обрабатывающей композицией С, затем спустя около 15 минут обрабатывающей композицией D. В SEM-изображении на волокнах подложки и между ними выявлены пигменты водонерастворимого рисунка из сульфатной соли кальция (гипса) (смотри Фиг. 15 и 16).

(57) Формула изобретения

1. Способ получения водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее, включающий следующие стадии:

а) изготовления подложки,

б) получения обрабатывающей композиции А, включающей расплывающуюся соль,

с) получения обрабатывающей композиции В, включающей кислоту или ее соль,

причем расплывающаяся соль обрабатывающей композиции А и кислота или ее соль обрабатывающей композиции В выбираются так, что катион расплывающейся соли и анион кислоты или ее соли способны образовывать водонерастворимую соль в водной среде, и

д) нанесения обрабатывающей композиции А и обрабатывающей композиции В по меньшей мере на одну область поверхности подложки с образованием по меньшей мере одного водонерастворимого рисунка на подложке и/или внутри нее, причем обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В, по меньшей мере частично, контактируют и наносятся одновременно или последовательно в любом порядке,

где водонерастворимый рисунок представляет собой скрытое изображение, которое является невидимым, когда рассматривается под первым углом относительно поверхности подложки, и видимым, когда рассматривается под вторым углом относительно поверхности подложки.

2. Способ по п. 1, в котором обрабатывающая композиция А или обрабатывающая композиция В получают в жидкостной форме, предпочтительно обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В получают в жидкостной форме.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором подложка является плоской подложкой, имеющей первую сторону и обратную сторону, и

обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В наносятся на первую сторону подложки или

обрабатывающая композиция А и обрабатывающая композиция В наносятся на обратную сторону подложки.

4. Способ по п. 1 или 2, в котором подложка представляет собой плоскую подложку, имеющую первую сторону и обратную сторону, и

обрабатывающая композиция А наносится на первую сторону подложки и

обрабатывающая композиция В наносится на обратную сторону подложки или

обрабатывающая композиция В наносится на первую сторону подложки и

обрабатывающая композиция А наносится на обратную сторону подложки.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадия d) включает стадии:

i) нанесения обрабатывающей композиции А и

ii) после этого нанесения обрабатывающей композиции В, причем обрабатывающая композиция А, по меньшей мере частично, приводится в контакт с обрабатывающей композицией В.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором стадия d) включает стадии:

i) нанесения обрабатывающей композиции В и

5 ii) после этого нанесения обрабатывающей композиции А, причем обрабатывающая композиция В, по меньшей мере частично, приводится в контакт с обрабатывающей композицией А.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором подложка высушивается после стадии i) и/или стадии ii).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором расплывающаяся соль композиции А выбирается из группы, состоящей из хлоратов, сульфатов, галогенидов, нитратов, карбоксилатов и их смесей и гидратов, предпочтительно выбирается из группы, состоящей из хлоратов, сульфатов, хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов, цитратов, ацетатов и их смесей и гидратов, и наиболее предпочтительно выбирается из группы, состоящей из иодида цинка, хлорида марганца, хлората кальция, иодида кобальта, хлората меди, сульфата марганца, сульфата олова(IV), хлорида магния, хлорида кальция, хлорида железа, хлорида меди, хлорида цинка, хлорида алюминия, бромида магния, бромида кальция, бромида железа, бромида меди, бромида цинка, бромида алюминия, иодида магния, иодида кальция, нитрата магния, нитрата кальция, нитрата железа, нитрата меди, нитрата серебра, нитрата цинка, нитрата алюминия, ацетата магния, ацетата кальция, ацетата железа, ацетата меди, ацетата цинка, ацетата алюминия и их смесей и гидратов.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором обрабатывающая композиция А включает расплывающуюся соль в количестве от 0,1 до 100 вес.% в расчете на общий вес обрабатывающей композиции, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.% и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором кислота или ее соль выбираются из группы, состоящей из соляной кислоты, серной кислоты, сернистой кислоты, фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты, их солей, бикарбонатов, карбонатов и их смесей, и предпочтительно кислота или ее соль выбираются из группы, состоящей из фосфорной кислоты, щавелевой кислоты, винной кислоты и их смесей.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором обрабатывающая композиция В включает кислоту или ее соль в количестве от 0,1 до 100 вес.% в расчете на общий вес обрабатывающей композиции, предпочтительно в количестве от 1 до 80 вес.%, более предпочтительно в количестве от 3 до 60 вес.% и наиболее предпочтительно в количестве от 10 до 50 вес.%.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором подложка выбирается из группы, состоящей из бумаги, картона, тарного картона, пластика, целлофана, текстильного материала, древесины, металла, стекла, слюдяной пластинки, целлюлозы, нитроцеллюлозы, хлопка, мрамора, кальцита, природного камня, искусственного камня, кирпича, бетона, плитки, холста, натуральных материалов человеческого или животного происхождения и многослойных материалов или их композитов, предпочтительно бумаги, картона, тарного картона или пластика и наиболее предпочтительно подложка представляет собой бумагу.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором обрабатывающая композиция А и/или обрабатывающая композиция В наносится(ся) способами шприцевого дозирования для электронной техники, нанесения покрытия распылением,

струйной печати, офсетной печати, флексографической печати, трафаретной печати, вычерчивания, контактным тиснением, способом ротационной глубокой печати, порошковым покрытием, нанесением покрытия центрифугированием, способом инверсного нанесения покрытия рифленным валиком, способом нанесения покрытия через щелевую фильеру, способом нанесения поливом, нанесением покрытия со скользящей опоры, припрессовыванием пленки, дозированным припрессовыванием пленки, шаберным нанесением покрытия, нанесением покрытия щеткой и/или карандашом, предпочтительно способом струйной печати или способом нанесения покрытия распылением.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором водонерастворимый рисунок представляет собой выемку, перегородку, матрицу, одномерный штрих-код, двумерный штрих-код, трехмерный штрих-код, защитный знак, цифру, букву, алфавитно-цифровой символ, текст, логотип, изображение, фигуру, маркировку шрифтом Брайля или эскиз.

15. Подложка, включающая водонерастворимый рисунок, получаемый способом по любому из пп. 1-14.

16. Подложка по п. 15, в которой водонерастворимый рисунок представляет собой рисунок с тактильным восприятием, и предпочтительно маркировку шрифтом Брайля.

17. Изделие, включающее подложку по пп. 15-16, для аналитических и диагностических применений.

18. Изделие по п.17, где применение включает устройство для биоанализа, микрофлюидное устройство, устройство типа лаборатории на чипе, аналитическое и/или диагностическое средство на бумажной основе, разделительную платформу, документ со шрифтом Брайля или документ с тактильным восприятием.

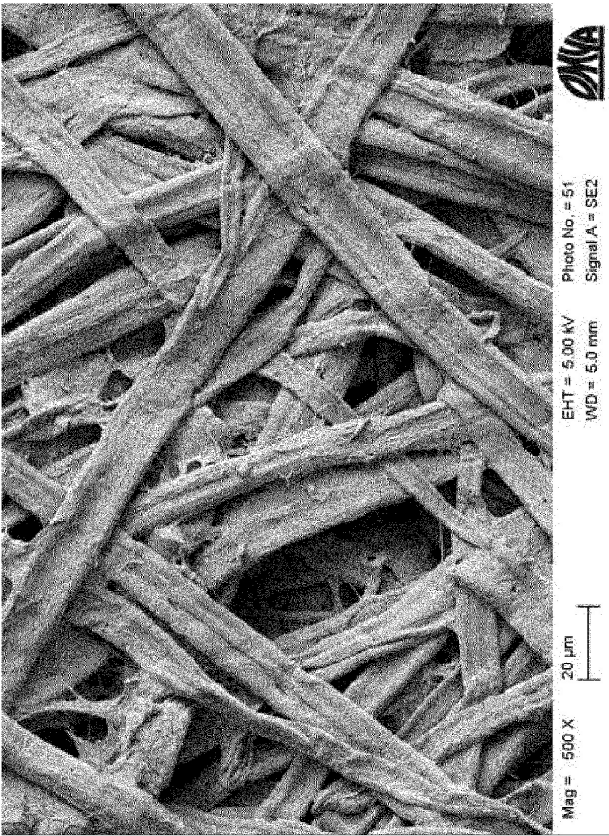
19. Изделие, включающее подложку по пп. 15-16, для защиты товарного знака.

20. Изделие по п.19, где защита включает обеспечительный документ, наклейку, этикетку, бирку, сертификат или ярлык подлинности бренда.

21. Применение подложки по пп. 15-16 для этикетирования или идентификации изделий.

1

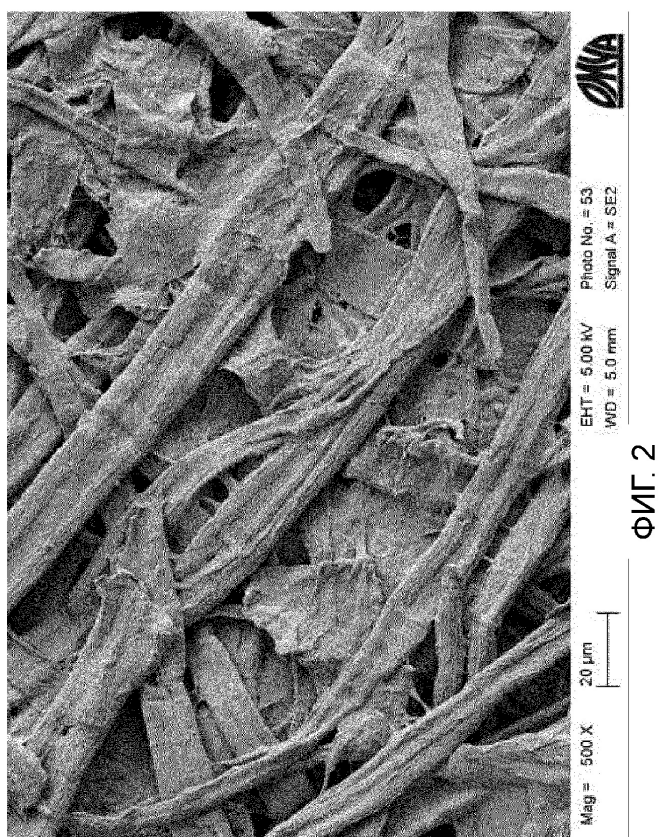
1/14



Фиг. 1

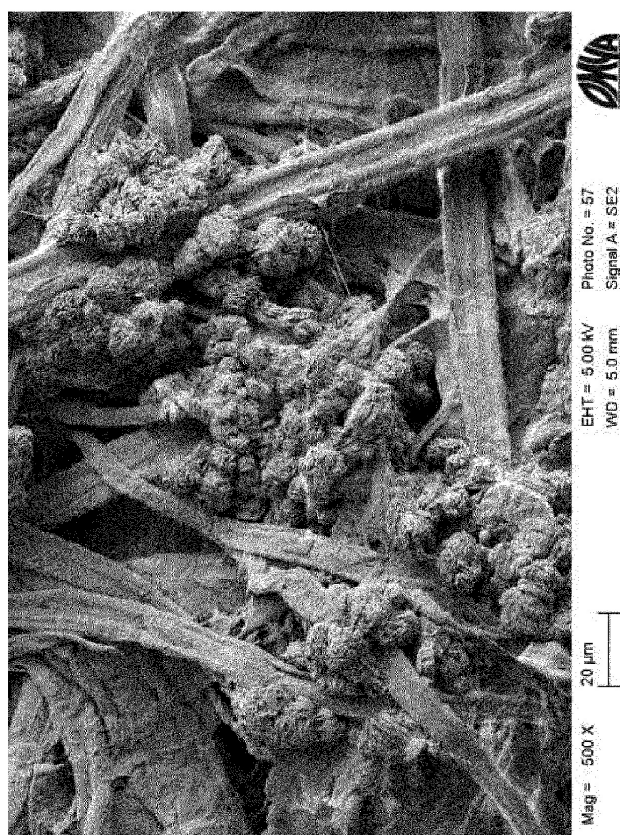
2

2/14



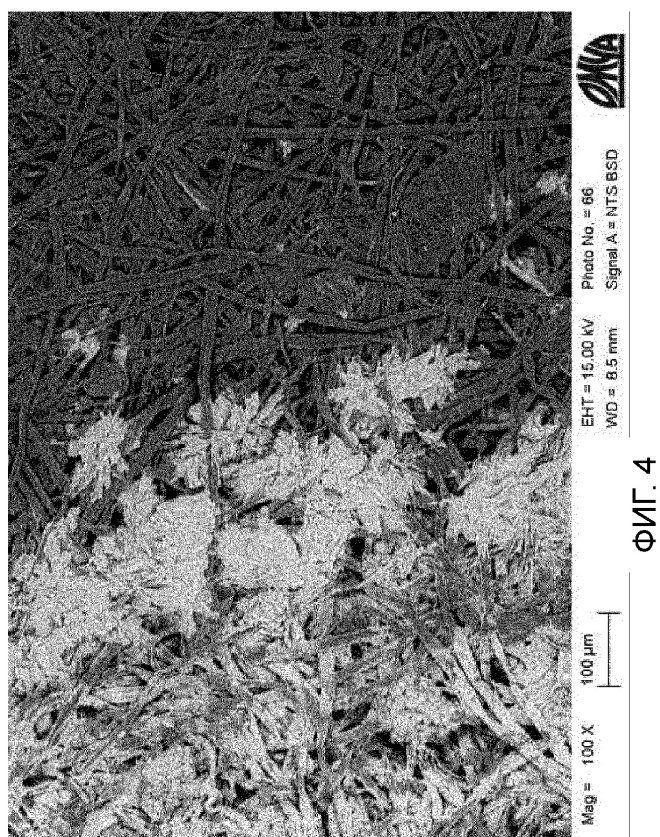
ФИГ. 2

3/14

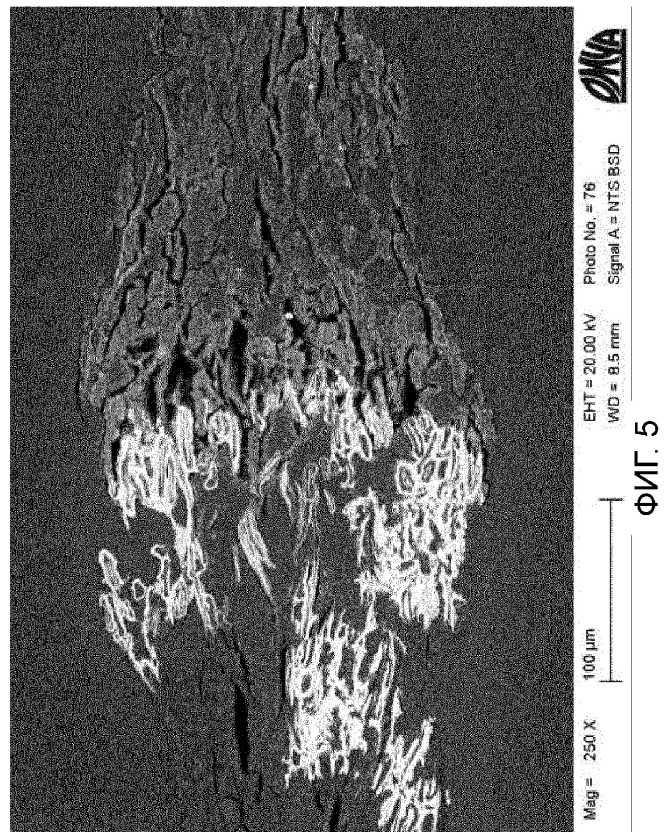


ФИГ. 3

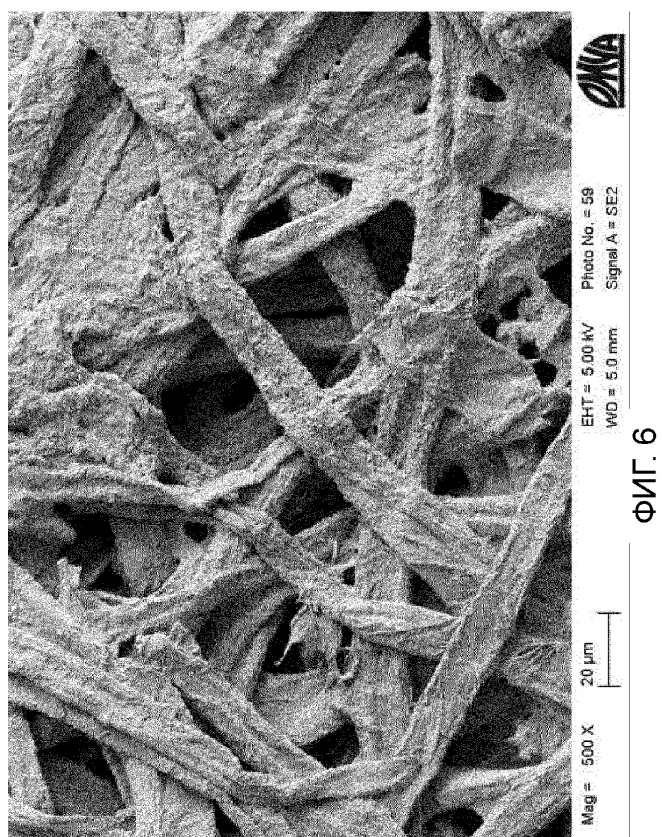
4/14



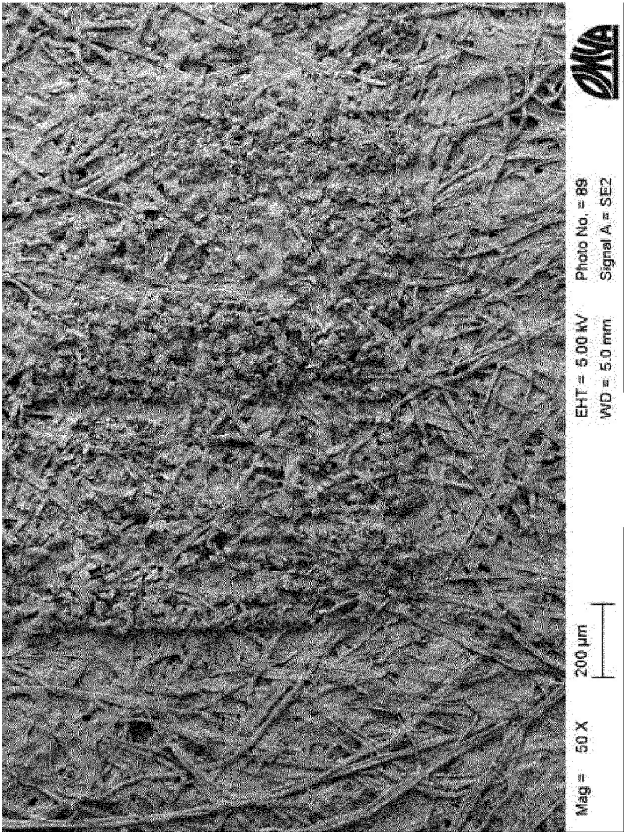
5/14



6/14

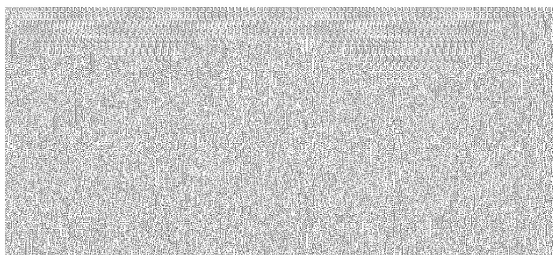


7/14

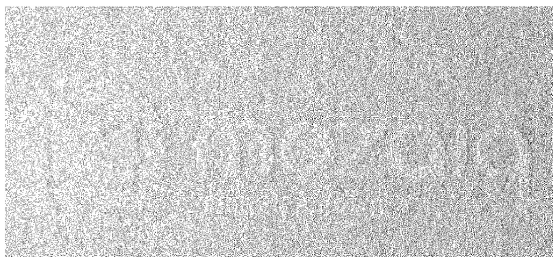


Фиг. 7

8/14

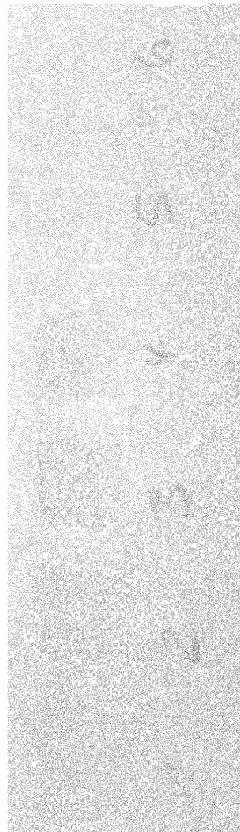


ФИГ. 8



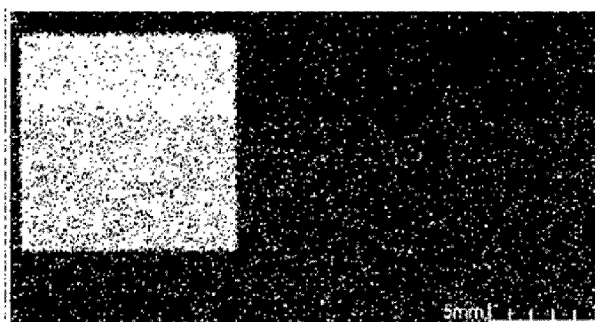
ФИГ. 9

9/14

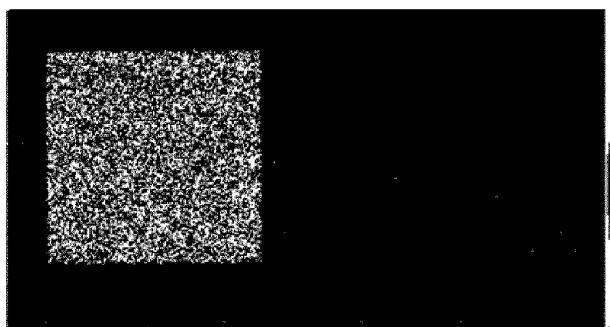


ФИГ. 10

10/14

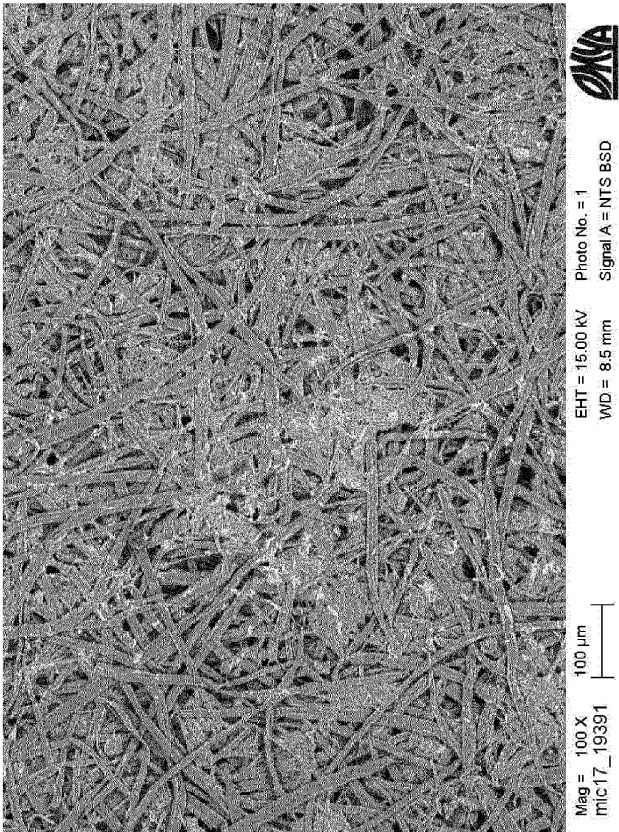


ФИГ. 11



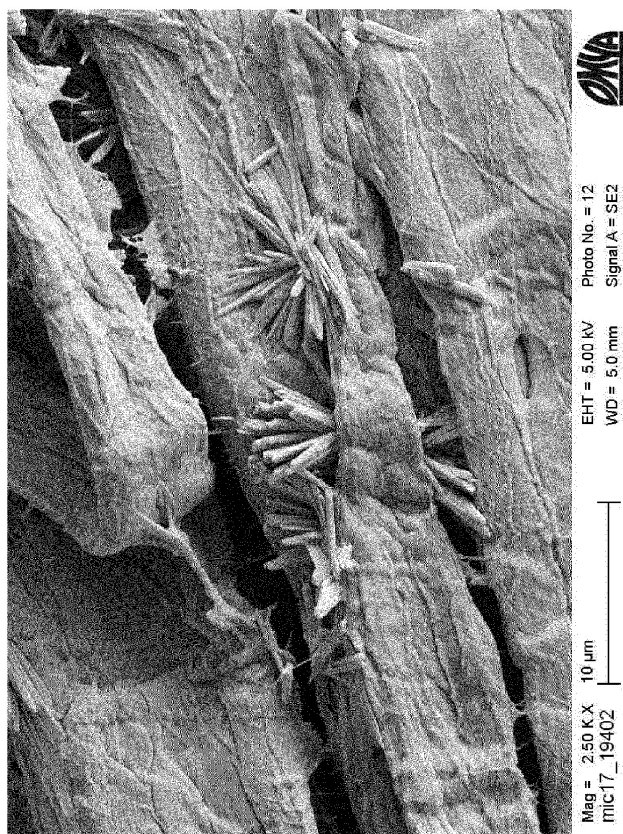
ФИГ. 12

11/14



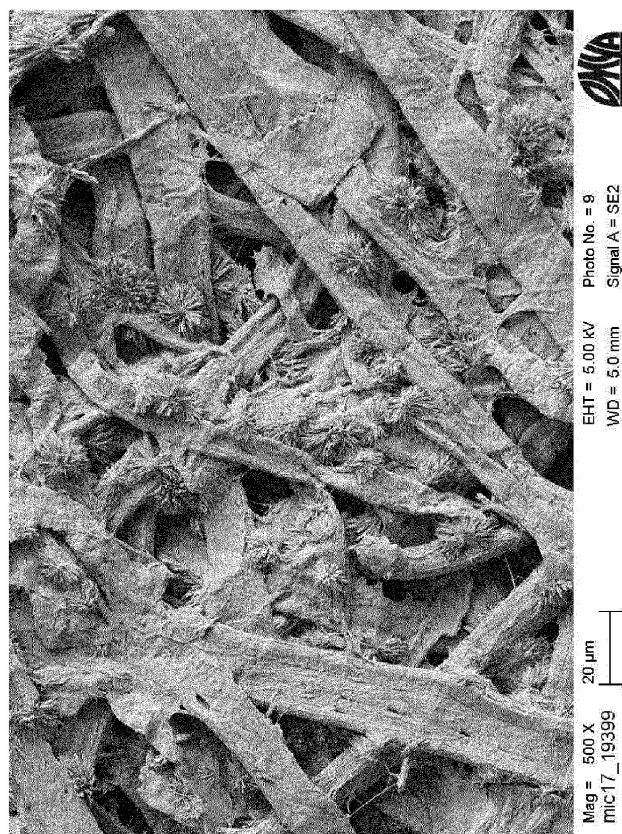
ФИГ. 13

12/14



ФИГ. 14

13/14



ФИГ. 15

14/14

