

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 047147

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.06.10

(21) Номер заявки
202391382

(22) Дата подачи заявки
2021.11.09

(51) Int. Cl. C09D 11/03 (2014.01)
C09D 11/033 (2014.01)
C09D 11/037 (2014.01)
C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/106 (2014.01)
C09D 11/50 (2014.01)

(54) ОТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ В УФ И ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ ЗАЩИТНЫЕ КРАСКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИХРОИЧНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПРИЗНАКОВ

(31) 20206794.8

(32) 2020.11.10

(33) EP

(43) 2023.07.06

(86) PCT/EP2021/081156

(87) WO 2022/101225 2022.05.19

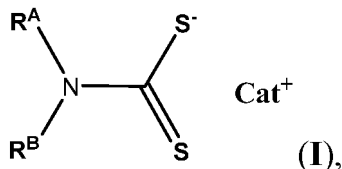
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИКПА ХОЛДИНГ СА (CH)

(72) Изобретатель:
Питте Эрве, Демартин Мадер Марлиз,
Вейа Патрик, Григоренко Николай
(CH), Освальд Андре (DE)

(74) Представитель:
Абильманова К.С. (KZ)

(56) WO-A2-2011064162
WO-A1-2020083794
WO-A2-2013186167

(57) В настоящем изобретении предусмотрена отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска для получения защитного признака для защиты ценных документов, при этом указанный защитный признак проявляет синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска содержит катионно-отверждаемое или гибридное отверждаемое связующее краски и серебряные нанопластинки, содержащие стабилизатор поверхности общей формулы (I)



где остаток R^A представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; остаток R^B выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и Cat^+ представляет собой катион аммония общей формулы $^+NH_2R^C R^D$, где остаток R^C представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; и остаток R^D выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой.

047147 B1

047147 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области защитных красок для получения дихроичных защитных признаков для защиты ценных документов, при этом указанные дихроичные защитные признаки проявляют первый цвет при рассмотрении в проходящем свете и второй цвет, отличный от первого цвета, при рассмотрении в падающем свете.

Предпосылки создания изобретения

В связи с постоянным повышением качества цветных фотокопий и печатных работ и в попытке защитить защищаемые документы, такие как банкноты, ценные документы или карты, проездные билеты или карты, акцизные марки и этикетки продукции, не имеющие воспроизводимых эффектов, от подделки, фальсификации или незаконного воспроизведения, стало обычной практикой включать в эти документы различные защитные средства.

Защитные признаки, например, для защищаемых документов, можно в целом разбить на "скрытые" защитные признаки и "явные" защитные признаки. Защита, обеспечиваемая скрытыми защитными признаками, основывается на концепции, что такие признаки трудно обнаружить, для их обнаружения, как правило, необходимо специальное оборудование и знания, в то время как "явные" защитные признаки основываются на концепции легкого обнаружения невооруженными органами чувств человека, например, такие признаки могут быть видимыми и/или обнаруживаемыми посредством тактильных ощущений и при этом все равно являются трудными для изготовления и/или копирования. Однако, эффективность явных защитных признаков зависит в большей степени от легкого распознавания их как защитного признака, поскольку большинство пользователей, и особенно те, кто не имеет предварительных знаний о защитных признаках документа или объекта, защищенного ими, лишь тогда действительно будут выполнять проверку защиты, основанную на указанном защитном признаке, если действительно будут знать об их существовании и характере.

Особую роль в защите ценных документов играют дихроичные защитные признаки, проявляющие первый цвет при рассмотрении в проходящем свете и второй цвет, отличный от первого цвета, при рассмотрении в падающем свете. Чтобы обеспечить поразительный эффект и привлечь внимание неспециалиста, первый цвет и второй цвет должны иметь привлекательный внешний вид, как, например, синий, металлический желтый, пурпурный и зеленый, а также значительный цветовой контраст (например, синий/металлический желтый, зеленый/металлический желтый, фиолетовый/металлический желтый).

Дихроичные защитные признаки, демонстрирующие синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, можно получить из красок, содержащих серебряные пластинки.

В публикации международной заявки на патент под номером WO 2011064162A2 описаны краски на основе растворителя и радикально-отверждаемые под воздействием УФ-излучения краски, содержащие серебряные пластинки, для получения дихроичных защитных или декоративных элементов, демонстрирующих золотой/медный цвет при отражении и синий цвет при пропускании. Указанные краски содержат высокие концентрации серебряных пластинок и характеризуются массовым соотношением серебряных пластинок и связующего 3:1,1. Высокая концентрация серебряных пластинок в красках, используемых для получения защитного или декоративного элемента, описанного в WO 2011064162A2, ухудшает механическую стойкость изготовленного защитного или декоративного элемента и, кроме того, делает процесс изготовления указанного элемента дорогостоящим. Кроме того, механическая стойкость защитного или декоративного элемента, описанного в WO 2011064162A2, ухудшается из-за использования радикально-отверждаемых под воздействием УФ-излучения красок или красок на основе растворителя, которые, как хорошо известно специалисту в данной области техники, обеспечивают отвержденные покрытия с ограниченной механической стойкостью. Поскольку механическая стойкость является важным свойством защитных элементов, а способ изготовления, описанный в WO 2011064162A2, является длительным и довольно дорогим, краски и способ изготовления, описанные в этом документе, не подходят для промышленного производства дихроичных защитных признаков с приемлемой механической стойкостью на ценных документах.

В публикации международной заявки на патент под номером WO 2013186167A2 описано использование отверждаемой под воздействием УФ-излучения краски, содержащей серебряные пластинки, радикально-отверждаемое связующее и значительное количество органического растворителя для покрытия поверхности топографической структуры. Топографическая структура с покрытием демонстрирует на тисненой поверхности синий цвет с сильной насыщенностью цвета при пропускании и желтый цвет с низким значением насыщенности цвета при отражении. Хотя отверждаемая под воздействием УФ-излучения краска, описанная в WO 2013186167A2, содержит более низкую концентрацию серебряных пластинок по сравнению с отверждаемой под воздействием УФ-излучения краской, описанной в WO 2011064162A2, указанная краска по-прежнему не подходит для промышленного производства дихроичных признаков на ценных документах, поскольку, с одной стороны, повышенное количество органического растворителя не является экологически безопасным и требует дополнительного этапа воздушной сушки перед этапом отверждения под воздействием УФ-излучения, а с другой стороны, покрытия, полученные с помощью указанной краски, имеют ограниченную механическую стойкость, а также низкую

насыщенность цвета при отражении.

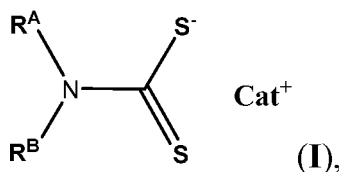
Как правило, для промышленной печати ценных документов необходима высокая скорость печати приблизительно 8000 листов/ч, при этом из каждого листа создается значительное количество ценных документов. В иллюстративных целях в области печатания банкнот из одного листа можно получать до 55 ценных документов, каждый из которых содержит один или более защитных признаков. Чтобы быть подходящим для реализации на производственной линии, важно, чтобы процесс производства каждого печатного защитного признака, присутствующего в ценном документе, соответствовал высокоскоростным требованиям промышленной печати ценных документов.

Следовательно, остается потребность в стабильных защитных красках для получения на ценных документах с высокой скоростью (т.е. промышленной скоростью) дихроичных защитных признаков, обладающих повышенной механической стойкостью и проявляющих синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете.

Краткое описание изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является создание катионно-отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области защитных красок и гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области защитных красок для получения на ценных документах с высокой скоростью (т.е. промышленной скоростью) дихроичных защитных признаков, обладающих повышенной механической стойкостью и проявляющих синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете. Этого достигают с помощью отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной в данном документе, при этом указанная краска содержит

а) от приблизительно 7,5 мас.% до приблизительно 20 мас.% серебряных нанопластинок, средний диаметр которых составляет в диапазоне 50-150 нм со стандартным отклонением менее 60%, средняя толщина которых составляет в диапазоне 5-30 нм со стандартным отклонением менее 50%, и среднее аспектное соотношение которых превышает 2,0, при этом средний диаметр определен просвечивающей электронной микроскопией, и средняя толщина определена просвечивающей электронной микроскопией, и при этом серебряные нанопластины содержат стабилизатор поверхности общей формулы (I)



где

остаток R^{A} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой;

остаток R^{B} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и

Cat^+ представляет собой катион аммония общей формулы $^+\text{NH}_2\text{R}^{\text{C}}\text{R}^{\text{D}}$, где остаток R^{C} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой;

и остаток R^{D} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой;

б) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% либо циклоалифатического эпоксида, либо смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений;

с) один или более катионных фотоинициаторов;

д) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила;

е) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 60 мас.% винилхлорида; и необязательно

ф) вплоть до приблизительно 25 мас.% органического растворителя;

причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

Дополнительный аспект согласно настоящему изобретению направлен на способ получения защитного признака для защиты ценного документа, при этом указанный защитный признак проявляет синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, причем указанный способ включает следующие этапы:

А) печать, предпочтительно посредством трафаретной, ротационной глубокой или флексографической печати, отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной и описанной в данном документе, на прозрачной или частично прозрачной области подложки ценного документа для обеспечения слоя краски; и

В) отверждение под воздействием излучения в УФ и видимой области слоя краски, полученного на этапе А), для образования защитного признака.

Подробное описание

Определения.

Для трактовки значения терминов, рассмотренных в описании и изложенных в формуле изобретения, должны использоваться следующие определения.

В контексте настоящего документа форма единственного числа объекта указывает на один объект или более и необязательно ограничивает его единственным числом.

В контексте настоящего документа термин "приблизительно" означает, что указанное количество или значение может иметь конкретное определенное значение или некоторое иное значение, соседнее с ним. В целом, термин "приблизительно", обозначающий определенное значение, предназначен для обозначения диапазона в пределах $\pm 5\%$ значения. В качестве одного примера, фраза "приблизительно 100" обозначает диапазон 100 ± 5 , т.е. диапазон от 95 до 105. Предпочтительно, диапазон, обозначенный термином "приблизительно", означает диапазон в пределах $\pm 3\%$ значения, более предпочтительно, $\pm 1\%$. В целом, при использовании термина "приблизительно" можно ожидать, что подобные результаты или эффекты согласно настоящему изобретению могут быть получены в диапазоне в пределах $\pm 5\%$ указанного значения.

В контексте настоящего документа термин "и/или" означает, что могут присутствовать либо все, либо только один из элементов указанной группы. Например, "А и/или В" означает "только А или только В, или как А, так и В". В случае "только А" этот термин охватывает также возможность отсутствия В, т.е. "только А, но не В".

Термин "содержащий" в контексте настоящего документа является неисключительным и допускающим изменения. Таким образом, например, раствор, содержащий соединение А, может помимо А содержать другие соединения. Вместе с тем термин "содержащий" также охватывает, как и его конкретный вариант осуществления, более ограничительные значения "состоящий по существу из" и "состоящий из", так что, например, "раствор, содержащий А, В и необязательно С" также может (в основном) состоять из А и В или (в основном) состоять из А, В, и С.

Когда настоящее описание касается "предпочтительных" вариантов осуществления/признаков, комбинации этих "предпочтительных" вариантов осуществления/признаков также следует рассматривать как раскрытые до тех пор, пока конкретная комбинация "предпочтительных" вариантов осуществления/признаков имеет значение с технической точки зрения.

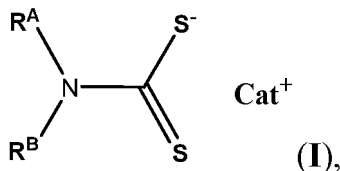
В контексте настоящего документа термин "один или более" означает один, два, три, четыре и т.д.

Термин "отверждаемый под воздействием излучения в УФ и видимой области" и "отверждение под воздействием излучения в УФ и видимой области" относится к отверждению под воздействием излучения путем фотополимеризации, под воздействием излучения, составляющие длины волны которого находятся в УФ или в УФ и видимой части электромагнитного спектра (как правило, от 100 нм до 800 нм, предпочтительно 150-600 нм, и более предпочтительно 200-400 нм).

Неожиданно, было обнаружено, что отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, содержащая:

а) от приблизительно 7,5 мас.% до приблизительно 20 мас.% серебряных нанопластинок, средний диаметр которых составляет в диапазоне 50-150 нм со стандартным отклонением менее 60%, средняя толщина которых составляет в диапазоне 5-30 нм со стандартным отклонением менее 50%, и среднее aspectное соотношение которых превышает 2,0, при этом средний диаметр определен просвечивающей электронной микроскопией, и средняя толщина определена просвечивающей электронной микроскопией, и

при этом серебряные нанопластины содержат стабилизатор поверхности общей формулы (I)



где

остаток R^{A} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой;

остаток R^{B} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и

Cat^{\oplus} представляет собой катион аммония общей формулы $^{\oplus}\text{NH}_2\text{R}^{\text{C}}\text{R}^{\text{D}}$,

где остаток R^{C} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; и

остаток R^{D} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой;

б) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% либо пиклоалифатического эпоксида, либо смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более отверждаемых под воздействием излуче-

ния в УФ и видимой области соединений;

с) один или более катионных фотоинициаторов;

d) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила;

e) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 60 мас.% винилхлорида; и необязательно

f) вплоть до приблизительно 25 мас.% органического растворителя; причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, позволяет целесообразным и рентабельным способом получать защитные признаки, обладающие повышенной механической стойкостью и проявляющие синий цвет в проходящем свете и металлический желтый цвет в падающем свете. Комбинация конкретных серебряных нанопластинок, содержащих стабилизатор поверхности общей формулы (I), описанный в данном документе, и конкретного связующего краски, описанного в данном документе, обеспечивает целесообразную миграцию серебряных нанопластинок, содержащихся в слое краски, полученном путем печати защитной краски согласно настоящему изобретению, из массы слоя краски на границе между слоем краски и воздухом и на границе между слоем краски и подложкой, и выравнивание на указанных границах для образования тонких отражающих слоев, тем самым создавая независимо от толщины напечатанного слоя краски металлический желтый цвет при отражении и синий цвет при пропускании. Целесообразное появление металлического желтого цвета при отражении и синего цвета при пропускании не может быть достигнуто с помощью красок, описанных в известном уровне техники. Катионо-отверждаемое связующее или гибридное отверждаемое связующее, содержащееся в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краске, заявленной в данном документе, обеспечивает дихроичный защитный признак, полученный из указанной краски, с высокой механической стойкостью. Привлекательный внешний вид и контраст между синим цветом, проявляемым в проходящем свете, и металлическим желтым цветом, проявляемым в падающем свете, делают защитный признак, выполненный с помощью краски согласно настоящему изобретению, заметным, что тем самым привлекает внимание неспециалиста к защитному признаку и помогает находить и распознавать указанный защитный признак на ценном документе, а также аутентифицировать ценный документ, содержащий защитный признак. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска согласно настоящему изобретению обладает выдающейся стабильностью при хранении. Таким образом, отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска согласно настоящему изобретению является стабильной, соответствует требованиям высокой скорости промышленной печати ценных документов и обеспечивает дихроичные защитные признаки с привлекательным внешним видом, высокой узнаваемостью ценности и хорошей механической стойкостью.

Защитный признак, выполненный с помощью отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной в данном документе, проявляет синий цвет при рассмотрении в проходящем свете, т.е. при пропускании. Для целей настоящего изобретения рассмотрение в проходящем свете означает, что защитный признак освещается с одной стороны, например, при удержании указанного защитного признака против дневного света или перед источником света, и рассматривается с противоположной стороны. Независимо от того, с какой стороны смотреть на защитный признак в проходящем свете, наблюдается синий цвет. Для целей настоящего изобретения защитный признак, проявляющий синий цвет, относится к защитному признаку, проявляющему синий цвет, характеризующийся значением насыщенности цвета C^* (что соответствует показателю интенсивности цвета или насыщенности цвета) выше 20. Синий цвет от интенсивного до очень интенсивного характеризуется значением насыщенности цвета C^* выше 30. Значение насыщенности цвета C^* вычисляется из значений a^* и b^* согласно цветовому пространству CIELAB (1976), где

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}.$$

Указанные значения a^* и b^* в проходящем свете измеряются с использованием спектрофотометра Datascolor 650 (параметры: интегрирующая сфера, рассеянное освещение (импульсный ксенон D65) и угол обзора 8° , анализатор SP2000 с двойной диодной матрицей 256 для диапазона длин волн 360-700 нм, размер апертуры выборки пропускания 22 мм).

Защитный признак, выполненный с помощью отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной в данном документе, проявляет металлический желтый цвет или золотой цвет при рассмотрении в падающем свете, т.е. при отражении. В настоящей патентной заявке термины "металлический желтый цвет" и "золотой цвет" используются взаимозаменяемо. Для целей настоящего изобретения "рассмотрение в падающем свете" означает, что защитный признак освещается со стороны, напечатанной защитной краской, заявленной в данном документе, и рассматривается с той же стороны. Для целей настоящего изобретения защитный признак, проявляющий металлический желтый цвет или золотой цвет, относится к защитному признаку, проявляющему желтый цвет, характеризующийся значением насыщенности цвета C^* (что соответствует показателю интенсивности цвета или

насыщенности цвета) выше 20, как вычислено из значений a^* и b^* согласно цветовому пространству CIELAB (1976), где

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

и при этом указанные значения a^* и b^* защитного признака измеряли под углом 0° к нормали с углом освещения $22,5^\circ$ с использованием гониометра (Goniospektrometer Codec WI-10 5&5 от компании Phyma GmbH Austria).

Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная и описанная в данном документе, предпочтительно выбрана из защитной краски для трафаретной печати, защитной краски для ротационной глубокой печати и защитной краски для флексографической печати. Предпочтительно, вязкость отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной в данном документе, составляет от приблизительно 50 мПа·с до приблизительно 2000 мПа·с при 25°C , как измерено с использованием вискозиметра Brookfield (модель "DV-I Prime"), оснащенного шпинделем S27 при 100 об/мин, или шпинделем S21 при 50 об/мин для измерения вязкостей 500-2000 мПа·с, и шпинделем S21 при 100 об/мин для измерения вязкостей, равных или меньше 500 мПа·с. Вязкость отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски для трафаретной печати, заявленной в данном документе, составляет от приблизительно 50 мПа·с до приблизительно 1000 мПа·с при 25°C , предпочтительно от приблизительно 100 мПа·с до приблизительно 1000 мПа·с при 25°C .

Как известно специалистам в данной области техники, термин "ротационная глубокая печать" относится к процессу печати, который описан, например, в Handbook of Print Media, Helmut Kipphan, Springer Edition, стр. 48. Ротационная глубокая печать - это процесс печати, при котором элементы изображения выгравированы на поверхности цилиндра. Области без изображения находятся на постоянном исходном уровне. Перед печатью всю печатную форму (непечатаемые и печатаемые элементы) покрывают и заполняют краской. Краску удаляют из области без изображения губкой или ножом перед печатью таким образом, что краска остается только в ячейках. Изображение переносят из ячеек на подложку под воздействием давления, как правило, в диапазоне 2-4 бара, и сил сцепления между подложкой и краской. Термин "ротационная глубокая печать" не охватывает другие процессы глубокой печати (упоминаемые также в данной области техники как процессы тиснения гравированным стальным штампом или печать с помощью гравированных медных форм), которые основаны, например, на другом типе краски.

В способах флексографической печати предпочтительно используют блок с ракельной камерой, анилоксовым валиком и формным цилиндром. Анилоксовый валик преимущественно имеет небольшие ячейки, объем и/или плотность которых определяет степень нанесения краски или лака. Ракельная камера расположена напротив анилоксового валика, заполняя ячейки и одновременно снимая избыточную краску или лак. Анилоксовый валик переносит краску на формный цилиндр, который в конечном счете переносит краску на подложку. Формные цилиндры могут быть выполнены из полимерных или эластомерных материалов. Полимеры, главным образом, используются в качестве фотополимера в печатных формах и иногда в качестве бесшовного покрытия на валу. Фотополимерные печатные формы выполнены из светочувствительных полимеров, которые затвердевают под воздействием ультрафиолетового (УФ) света. Фотополимерные печатные формы разрезают до необходимого размера и размещают в блоке воздействия УФ-света. Одну сторону печатной формы полностью подвергают воздействию УФ-света для затвердевания или отверждения основания печатной формы. Затем печатную форму переворачивают, обратную сторону заготовки устанавливают поверх неотвержденной стороны, и печатную форму далее подвергают воздействию УФ-света. Это обеспечивает затвердевание печатной формы в областях с изображением. Затем печатную форму обрабатывают для удаления незатвердевшего фотополимера из областей без изображения, что уменьшает поверхность печатной формы в этих областях без изображения. После обработки печатную форму высушивают и подвергают воздействию дополнительной дозы УФ-света для отверждения всей печатной формы. Получение формных цилиндров для флексографической печати описано в Printing Technology, J. M. Adams и P.A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5⁰⁰ издание, страницы 359-360.

Как хорошо известно специалистам в данной области техники, трафаретная печать (также упоминаемая в данной области техники как шелкотрафаретная печать) - это метод печати, при котором, как правило, используется трафарет из тканой сетки для поддержки шаблона тиснения краской. Прикрепленный шаблон образует открытые области сетки, которые переносят краску в виде изображения с острыми краями на подложку. Ракель перемещают по трафарету с помощью шаблона тиснения краской, заставляя краску проходить мимо нитей тканой сетки на открытых областях. Важной характеристикой трафаретной печати является то, что на подложку можно наносить краску большей толщины, чем при использовании других методов печати. Следовательно, трафаретная печать также предпочтительна, когда требуются отложения краски с толщиной, имеющей значение от приблизительно 10 до 50 мкм или более, что не может быть (легко) достигнуто с помощью других методов печати. Обычно трафарет выполнен из куска пористой тонко тканой ткани, называемой сеткой, натянутой на раму, например, из

алюминия или дерева. В настоящее время большинство сеток выполнены из искусственных материалов, таких как синтетическая или стальная нить. Предпочтительными синтетическими материалами являются нейлоновые или полиэфирные нити.

Помимо трафаретов, выполненных на основе тканой сетки на основе синтетических или металлических нитей, были разработаны трафареты из цельного металлического листа с решеткой из отверстий. Такие трафареты получают с помощью процесса, включающего электролитическое формирование металлического трафарета путем формирования в первой электролитической ванне каркаса трафарета на матрице, оснащенной разделяющим средством, отделения сформированного каркаса трафарета от матрицы и подвергания каркаса трафарета электролизу во второй электролитической ванне для осаждения металла на указанный каркас.

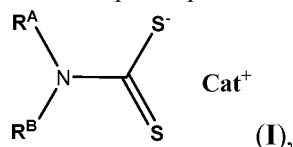
Существует три типа машин для трафаретной печати, а именно плоские, цилиндрические и ротационные машины для трафаретной печати. Плоские и цилиндрические машины для трафаретной печати похожи в том, что обе используют плоский трафарет и трехступенчатый возвратно-поступательный процесс для выполнения операции печати. Трафарет сначала перемещают в нужное положение над подложкой, затем ракель прижимают к сетке и протягивают по области с изображением, а затем трафарет поднимают от подложки, чтобы завершить процесс. При использовании плоской машины подложку для печати обычно помещают на горизонтальную печатную платформу, параллельную трафарету. При использовании цилиндрической машины подложку устанавливают на цилиндр. Процессы плоской и цилиндрической трафаретной печати являются прерывистыми процессами и, следовательно, имеют ограниченную скорость, которая обычно составляет максимум 45 м/мин для полотна или 3000 листов/ч для процесса с подачей листов.

И наоборот, ротационные машины для трафаретной печати предназначены для непрерывной высокоскоростной печати. Трафареты, используемые на ротационных машинах для трафаретной печати, представляют собой, например, тонкие металлические цилиндры, которые обычно получают с использованием способа гальванопластики, описанного в данном документе выше, или выполняют из тканых стальных нитей. Цилиндры с открытым концом закрывают с обоих концов и вставляют в блоки сбоку от машины. Во время печати краску закачивают в один конец цилиндра, чтобы постоянно поддерживать свежую подачу. Ракель закрепляют внутри вращающегося трафарета, и давление ракеля поддерживают и регулируют для обеспечения хорошего и постоянного качества печати. Преимущество ротационных машин для трафаретной печати заключается в скорости, которая может легко достигать 150 м/мин в полотне или 10000 листов/ч в процессе с подачей листов.

Трафаретная печать дополнительно описана, например, в *The Printing Ink Manual*, R.H. Leach and R.J. Pierce, Springer Edition, 5^{ое} издание, страницы 58-62, в *Printing Technology*, J. M. Adams and P.A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5^{ое} издание, страницы 293-328 и в *Handbook of Print Media*, H. Kipphan, Springer, страницы 409-422 и страницы 498-499.

Более предпочтительно, отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная и описанная в данном документе, представляет собой защитную краску для трафаретной печати. Такая отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска для трафаретной печати особенно применима для промышленного изготовления дихроичных защитных элементов на ценных документах, поскольку она позволяет печатать при очень высокой скорости дихроичные защитные признаки с большой толщиной, составляющей по меньшей мере приблизительно 4 мкм.

Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, заявленная и описанная в данном документе, содержит а) от приблизительно 7,5 мас.% до приблизительно 20 мас.%, предпочтительно от приблизительно 7,5 мас.% до приблизительно 15 мас.%, более предпочтительно от приблизительно 10 мас.% до приблизительно 13 мас.%, серебряных нанопластинок, средний диаметр которых составляет в диапазоне 50-150 нм со стандартным отклонением менее 60%, средняя толщина которых составляет в диапазоне 5-30 нм со стандартным отклонением менее 50%, и среднее аспектное соотношение которых превышает 2,0, при этом средний диаметр определен просвечивающей электронной микроскопией, и средняя толщина определена просвечивающей электронной микроскопией, и при этом серебряные нанопластины содержат стабилизатор поверхности общей формулы (I)



где

остаток R^{A} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой;

остаток R^{B} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и

Cat^{\oplus} представляет собой катион аммония общей формулы $^{\oplus}\text{NH}_2\text{R}^{\text{C}}\text{R}^{\text{D}}$,

где остаток R^{C} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; и

остаток R^D выбран из C₁-C₄алкильной группы и C₂-C₄алкильной группы, замещенной гидроксигруппой.

Серебряные нанопластины, описанные в данном документе и содержащие стабилизатор поверхности общей формулы (I), легко диспергируются в связующем отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной в данном документе. При печати серебряные нанопластины, описанные в данном документе, мигрируют из массы слоя краски, полученного с помощью отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной в данном документе, на границе между слоем краски и воздухом и на границе между слоем краски и подложкой, и выравниваются сами по себе для образования тонкого слоя серебряных нанопластинок на указанных границах, тем самым приводя к целесообразному появлению металлического желтого цвета, наблюдаемого в падающем свете. Это свойство отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной в данном документе, является особенно выгодным, поскольку, с одной стороны, время, необходимое для появления металлического желтого цвета, совместимо с требованиями к высокой скорости промышленной печати ценных документов, а с другой стороны, оно позволяет получать дихроичные защитные признаки с помощью красок, содержащих серебряные нанопластины в количествах всего 7,5 мас.%, что резко снижает производственные затраты, особенно для дихроичных защитных признаков с большой толщиной, составляющей по меньшей мере приблизительно 4 мкм. В зависимости от толщины получаемого дихроичного защитного признака и состава связующего краски количество серебряных нанопластинок в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краске можно регулировать так, чтобы металлический желтый цвет в отраженном свете быстро появлялся, не влияя на оттенок и насыщенность синего цвета в проходящем свете.

Серебряные нанопластины, содержащиеся в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске, могут быть представлены в форме дисков, правильных шестиугольников, треугольников, в особенности равносторонних треугольников и усеченных треугольников, в особенности усеченных равносторонних треугольников или их смесей. Они предпочтительно представлены в форме дисков, усеченных треугольников, шестиугольников или их смесей.

Средний диаметр серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 50-150 нм, предпочтительно 60-140 нм, более предпочтительно 70-120 нм, со стандартным отклонением менее 60%, предпочтительно менее 50%. Диаметр серебряной нанопластины представляет собой самый длинный размер указанной серебряной нанопластины и соответствует максимальному размеру указанной серебряной нанопластины при ориентировании параллельно плоскости изображения, полученного просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ). В контексте настоящего документа термин "средний диаметр серебряных нанопластинок" относится к среднему диаметру, определяемому просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) с использованием программного обеспечения для анализа изображений Fiji на основе измерения по меньшей мере 300 случайным образом выбранных серебряных нанопластинок, ориентированных параллельно плоскости изображения, полученного просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ), при этом диаметр серебряной нанопластины представляет собой максимальный размер указанной серебряной нанопластины, ориентированной параллельно плоскости изображения, полученного просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ). Анализ ТЕМ проводили с использованием прибора EM 910 от компании ZEISS в режиме светлого поля при напряжении ускорения электронного луча 100 кВ. Дисперсию серебряных нанопластинок в изопропанолe при подходящей концентрации, предпочтительно менее 24,1 мас.%, использовали для проведения анализа ТЕМ.

Средняя толщина серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 5-30 нм, предпочтительно 7-25 нм, более предпочтительно 8-25 нм, со стандартным отклонением менее 50%, предпочтительно менее 30%. Толщина серебряной нанопластины представляет собой самый короткий размер указанной нанопластины и соответствует максимальной толщине указанной серебряной нанопластины. В контексте настоящего документа термин "средняя толщина серебряных нанопластинок" относится к средней толщине, определяемой просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) на основе ручного измерения по меньшей мере 50 случайным образом выбранных серебряных нанопластинок, ориентированных перпендикулярно плоскости изображения ТЕМ, при этом толщина серебряной нанопластины представляет собой максимальную толщину указанной серебряной нанопластины. Анализ ТЕМ проводили с использованием прибора EM 910 от компании ZEISS в режиме светлого поля при напряжении ускорения электронного луча 100 кВ. Дисперсию серебряных нанопластинок в изопропанолe при подходящей концентрации, предпочтительно менее 24,1 мас.%, использовали для проведения анализа ТЕМ.

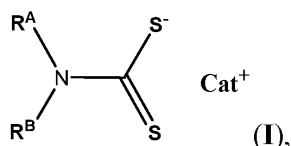
Среднее аспектное соотношение серебряных нанопластинок (определяемое как соотношение среднего диаметра и средней толщины) превышает 2,0, предпочтительно превышает 2,2, и более предпочтительно превышает 2,5.

Предпочтительно, средний диаметр серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 70-120 нм со стандартным отклонением менее 50%, средняя толщина указанных серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 8-25 нм со стандартным отклонением менее 30% и среднее аспектное соотношение указанных серебряных нанопластинок превышает 2,5.

Серебряные нанопластины, используемые в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и ви-

димой области краске, описанной в данном документе, характеризуются самым высоким максимумом поглощения при длине волны 560-800 нм, предпочтительно 580-800 нм, наиболее предпочтительно 600-800 нм. Самый высокий максимум поглощения при длине волны измеряли в воде при концентрации приблизительно 5×10^{-5} М (моль/л) серебра с использованием спектрофотометра Varian Cary 50 UV-Visible. Максимум поглощения имеет значение полной ширины на половине максимума (FWHM) в диапазоне 50-500 нм, предпочтительно 70-450 нм, более предпочтительно 80-450 нм. Молярный коэффициент экстинкции серебряных нанопластинок, как измерено при самом высоком максимуме поглощения при длине волны, превышает 4000 л/(см·моль A_g), в особенности превышает 5000 л/(см·моль A_g), особенно превышает 6000 л/(см·моль A_g).

Серебряные нанопластины, содержащиеся в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске, заявленной в данном документе, содержат стабилизатор поверхности общей формулы (I)



где остаток R^{A} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; остаток R^{B} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и Cat^{\oplus} представляет собой катион аммония общей формулы $^{\oplus}\text{NH}_2\text{R}^{\text{C}}\text{R}^{\text{D}}$, где остаток R^{C} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; и остаток R^{D} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой. Не желая быть связанными теорией, полагают, что стабилизатор поверхности общей формулы (I), помимо предотвращения агломерации и осаждения серебряных нанопластинок в защитной краске, заявленной в данном документе, способствует миграции серебряных нанопластинок из массы слоя краски, полученного с помощью защитной краски, заявленной в данном документе, на границе между слоем краски и воздухом и на границе между слоем краски и подложкой.

Стабилизатор поверхности общей формулы (I) может присутствовать в количестве от приблизительно 0,5% до приблизительно 5%, предпочтительно от приблизительно 0,5% до приблизительно 4%, и более предпочтительно в количестве 3%, массового процентного содержания (мас.%) серебряных нанопластинок.

Термин " C_1 - C_4 алкильная группа" в контексте настоящего документа относится к насыщенному одновалентному углеводородному радикалу с прямой или разветвленной цепью, содержащему от одного до четырех атомов углерода (C_1 - C_4). Примеры C_1 - C_4 алкильных групп включают метил (Me, $-\text{CH}_3$), этил (Et, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1-пропил (н-Pr, н-пропил, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2-пропил (изо-Pr, изо-пропил, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1-бутил (н-Bu, н-бутил, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2-метил-1-пропил (изо-Bu, изо-бутил, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2-бутил (втор-Bu, втор-бутил, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$) и 2-метил-2-пропил (трет-Bu, трет-бутил, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Термин " C_2 - C_4 алкильная группа, замещенная гидроксигруппой" относится к линейной или разветвленной алкильной группе, содержащей от двух до четырех атомов углерода, которая замещена гидроксигруппой ($-\text{OH}$). C_2 - C_4 алкильная группа может быть замещена одной или двумя гидроксигруппами.

В общей формуле (I) остаток R^{A} может представлять собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную двумя гидроксигруппами, и остаток R^{B} может представлять собой C_1 - C_4 алкильную группу.

В предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению остатки R^{A} и R^{B} независимо друг от друга представляют собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой, предпочтительно одной гидроксигруппой. Таким образом, в варианте осуществления согласно настоящему изобретению остатки R^{A} и R^{B} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OH})$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})$, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Остатки R^{A} и R^{B} могут быть идентичными или могут отличаться друг от друга.

В общей формуле (I) остаток R^{C} может представлять собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную двумя гидроксигруппами, и остаток R^{D} может представлять собой C_1 - C_4 алкильную группу.

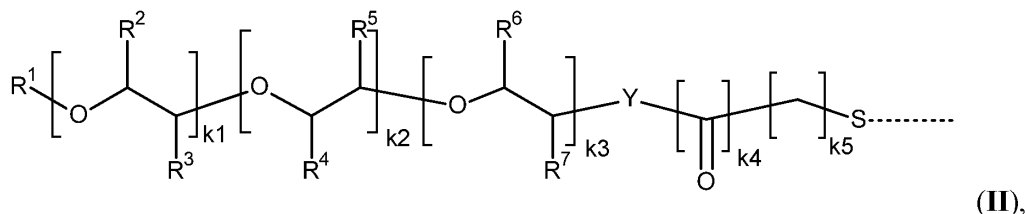
В предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению остатки R^{C} и R^{D} независимо друг от друга представляют собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой, предпочтительно одной гидроксигруппой. Таким образом, в варианте осуществления согласно настоящему изобретению остатки R^{C} и R^{D} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OH})$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})$, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Остатки R^C и R^D могут быть идентичными или могут отличаться друг от друга.

Предпочтительно, в общей формуле (I) остатки R^A, R^B, R^C и R^D независимо друг от друга представляют собой C₂-C₄алкильную группу, замещенную одной гидроксигруппой. Более предпочтительно, в общей формуле (I) остатки R^A, R^B, R^C и R^D независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из: -CH₂CH₂OH, -CH₂CH(OH)CH₃ и -CH₂CH₂CH₂OH. Еще более предпочтительно, в общей формуле (I) остатки R^A, R^B, R^C и R^D представляют собой -CH₂CH₂OH.

Для предотвращения агломерации и осаждения серебряных нанопластинок при хранении, серебряные нанопластинки могут содержать на своей поверхности дополнительные стабилизаторы поверхности.

В предпочтительном варианте осуществления серебряные нанопластинки содержат на своей поверхности дополнительный стабилизатор поверхности общей формулы (II)



где

R¹ представляет собой H, C₁-C₁₈алкил, фенил, C₁-C₈алкилфенил или CH₂COOH;

R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ и R⁷ независимо друг от друга представляют собой H, C₁-C₈алкил или фенил;

Y представляет собой O или NR⁸;

R⁸ представляет собой H или C₁-C₈алкил;

k₁ является целым числом в диапазоне от 1 до 500;

k₂ и k₃ независимо друг от друга равны 0 или являются целыми числами в диапазоне от 1 до 250;

k₄ равно 0 или 1; и

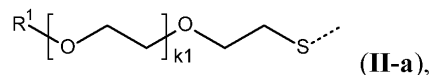
k₅ является целым числом в диапазоне от 1 до 5. Предпочтительно в общей формуле (II) Y представляет собой O. Также предпочтительно, в общей формуле (II) k₄ равно 0.

Средняя молекулярная масса (M_n) стабилизатора поверхности общей формулы (II) предпочтительно составляет 1000-20000 [г/моль], и более предпочтительно 1000-10000 [г/моль], наиболее предпочтительно 1000-6000 [г/моль].

Если стабилизатор поверхности формулы (I) содержит, например, звенья этиленоксида (EO) и звенья пропиленоксида (PO), порядок (EO) и (PO) может быть зафиксирован (блок-сополимеры) или может быть незафиксирован (рандомные сополимеры).

Предпочтительно, в общей формуле (II) R¹ представляет собой H или C₁-C₁₈алкил, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ и R⁷ независимо друг от друга представляют собой H, CH₃ или C₂H₅, k₁ является целым числом в диапазоне 22-450, k₂ и k₃ независимо друг от друга равны 0 или являются целыми числами в диапазоне от 1 до 250, k₄ равно 0 или 1, и k₅ является целым числом в диапазоне от 1 до 5. Более предпочтительно, в общей формуле (II) R¹ представляет собой H или C₁-C₄алкил, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ и R⁷ независимо друг от друга представляют собой H или CH₃, k₁ является целым числом в диапазоне 22-450, k₂ и k₃ независимо друг от друга равны 0 или являются целыми числами в диапазоне от 1 до 100, k₄ равно 0, k₅ является целым числом в диапазоне от 1 до 4.

Наиболее предпочтительный стабилизатор поверхности общей формулы (II) имеет общую формулу (II-a)



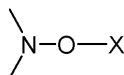
где

R¹ представляет собой H или C₁-C₈алкильную группу, в особенности H или CH₃, и k₁ является целым числом в диапазоне от 22 до 450, в особенности от 22 до 150.

Предпочтительные стабилизаторы поверхности общей формулы (II) получены из тиолов MPEG (тиолы поли(этиленгликоль)метилового эфира) со средней молекулярной массой (M_n) от 2000 до 6000, таких как, например, тиол MPEG 2000, тиол MPEG 3000, тиол MPEG 4000, тиол MPEG 5000, тиол MPEG 6000, тиолов PEG (O-(2-меркаптоэтил)-поли(этиленгликоль)) со средней M_n от 2000 до 6000, таких как, например, тиол PEG 2000, тиол PEG 3000, тиол PEG 4000, тиол PEG 5000, тиол PEG 6000.

Серебряные нанопластинки, содержащиеся в защитной краске, могут дополнительно содержать стабилизатор поверхности, который представляет собой полимер или сополимер, описанный в документе WO 200674969A1, который можно получить способом, включающим этапы:

i-1) полимеризации на первом этапе одного или более мономеров с этиленовыми двойными связями в присутствии по меньшей мере одного нитроксилэфира со структурным элементом



где X представляет собой группу с по меньшей мере одним атомом углерода и является таковой, что свободный радикал X•, полученный из X, способен инициировать полимеризацию; или i-2) полимеризации на первом этапе одного или более мономеров с этиленовыми двойными связями в присутствии по меньшей мере одного стабильного свободного нитроксильного радикала



и свободнорадикального инициатора;

при этом по меньшей мере один мономер, используемый на этапах i-1) или i-2), представляет собой C₁-C₆алкиловый или гидрокси C₁-C₆алкиловый сложный эфир акриловой или метакриловой кислоты; и необязательно

ii) второй этап, включающий модификацию полимера или сополимера, полученного в i-1) или i-2), путем реакции межмолекулярной переэтерификации, амидирования, гидролиза или ангидридной модификации или их комбинации.

Мономер на этапе i-1) или i-2) предпочтительно выбран из 4-винилпиридина или пиридиний-иона, 2-винилпиридина или пиридиний-иона, 1-винилимидазола или имидазолиний-иона или соединения формулы CH₂=C(R_a)-(C=Z)-R_b, где

R_a представляет собой водород или метил;

R_b представляет собой NH₂, O⁻(Me⁺), незамещенный C₁-C₁₈алкокси, C₁-C₁₈алкокси, прерванный по меньшей мере одним атомом N и/или O, или гидрокси-замещенный C₁-C₁₈алкокси, незамещенный C₁-C₁₈алкиламино, незамещенный ди(C₁-C₁₈алкил)амино, гидрокси-замещенный C₁-C₁₈алкиламино или гидрокси-замещенный ди(C₁-C₁₈алкил)амино, -O(CH₂)_yNR¹⁵R¹⁶ или -O(CH₂)_yN⁺HR¹⁵R¹⁶An⁻, -N(CH₂)_yNR¹⁵R¹⁶ или -N(CH₂)_yN⁺HR¹⁵R¹⁶An⁻,

где

An⁻ представляет собой анион моновалентной органической или неорганической кислоты;

y является целым числом от 2 до 10;

R¹⁵ представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода;

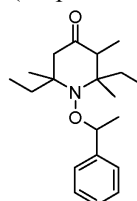
R¹⁶ представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода;

Me⁺ представляет собой моновалентный атом металла или ион аммония; и Z представляет собой кислород или серу.

Второй этап ii) предпочтительно представляет собой реакцию межмолекулярной переэтерификации. На этапе ii) спирт предпочтительно представляет собой этоксилят формулы R_c-[O-CH₂-CH₂]_c-OH, где R_c представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода, или алкиларил, или диалкиларил с вплоть до 24 атомов углерода и с равно 1-150.

Предпочтительно, этап i-1) или i-2) осуществляют дважды и получают блок-сополимер, при этом на первом или втором этапе радикальной полимеризации мономер или смесь мономеров содержит 50-100% по массе, исходя из общего количества мономеров, C₁-C₆алкилового сложного эфира акриловой или метакриловой кислоты, и на втором или первом этапе радикальной полимеризации, соответственно, мономер или смесь мономеров с этиленовыми двойными связями содержит по меньшей мере мономер без первичной или вторичной сложноэфирной связи.

На первом этапе полимеризации мономер или смесь мономеров содержит 50-100% по массе исходя из общего количества мономеров C₁-C₆алкилового сложного эфира акриловой или метакриловой кислоты (первый мономер), и на втором этапе полимеризации мономер или смесь мономеров с этиленовыми двойными связями содержит 4-винилпиридин или пиридиний-ион, 2-винилпиридин или пиридиний-ион, винилимидазол или имидазолиний-ион, 3-диметиламиноэтилакриламид, 3-диметиламиноэтилметакриламид или соответствующий ион аммония, 3-диметиламинопропилакриламид или соответствующий ион аммония, или 3-диметиламинопропилметакриламид или соответствующий ион аммония (второй мономер).

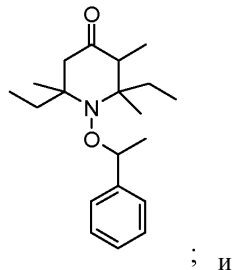


Предпочтительно, нитроксилэфир имеет следующую структуру

Стабилизатор поверхности предпочтительно представляет собой сополимер, который можно полу-

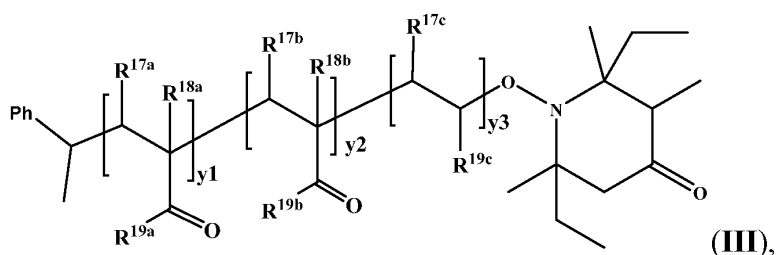
чать способом, включающим этапы:

i-2) полимеризации на первом этапе первого мономера, который представляет собой C_1 - C_6 алкиловый или гидроксид C_1 - C_6 алкиловый сложный эфир акриловой или метакриловой кислоты, и второго мономера, который выбран из 4-винилпиридина или пиридиний-иона, 2-винилпиридина или пиридиний-иона, 1-винилимидазола или имидазолий-иона, 3-диметиламиноэтилакриламида, 3-диметиламиноэтилметакриламида, 3-диметиламинопропилакриламида и 3-диметиламинопропилметакриламида; в присутствии по меньшей мере одного нитроксилэфира со структурным элементом

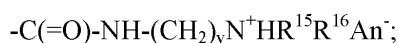
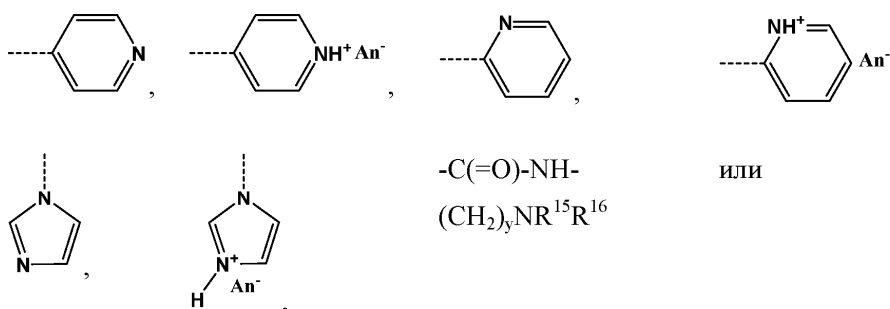


ii) второй этап, включающий модификацию полимера или сополимера, полученного в i-1), путем реакции межмолекулярной перэтерификации, при этом спирт на этапе ii) представляет собой этоксилат формулы R_c -[O-CH₂-CH₂]-OH, где R_c представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1 - 22 атомами углерода, или алкиларил, или диалкиларил с вплоть до 24 атомов углерода и с равно 1-150.

Предпочтительно, стабилизатор поверхности, полученный способом, описанным в данном документе, представляет собой сополимер следующей формулы (III)



где
 R^{17a} , R^{17b} и R^{17c} независимо друг от друга представляют собой H или метил;
 R^{18a} и R^{18b} представляют собой H или метил;
 R^{19a} представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1 - 22 атомами углерода;
 R^{19b} представляет собой R_c -[O-CH₂-CH₂]-O-;
 R^{19c} представляет собой

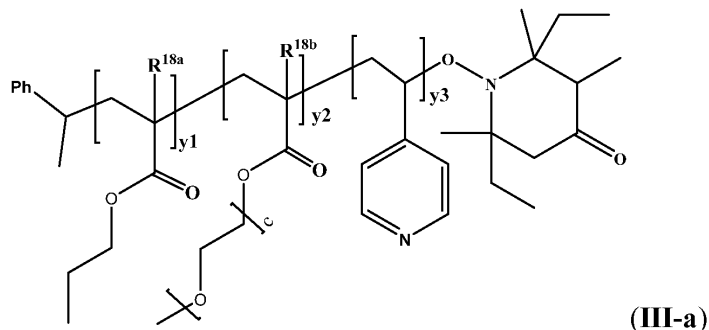


где
 An^- представляет собой анион моновалентной органической или неорганической кислоты;
 y является целым числом от 2 до 10;
 R^{15} представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода,
 R^{16} представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода,
 R_c представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода, или алкиларил, или диалкиларил с вплоть до 24 атомов углерода и с равно 1-150,
и

y_1 , y_2 и y_3 независимо друг от друга являются целыми числами от 1 до 200. В общей формуле (III) порядок мономеров с индексами y_1 и y_2 может быть зафиксирован (блок-сополимеры) или незафиксирован (случайные сополимеры).

Стабилизаторы поверхности общей формулы (III) описаны в публикации международной заявки на патент под номером WO 200674969 A1.

Предпочтительный стабилизатор поверхности общей формулы (III) представляет собой соединение общей формулы (III-a)



где

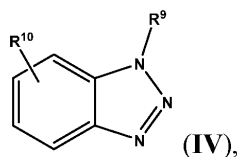
R^{18a} и R^{18b} представляют собой H или метил;

y_1 , y_2 и y_3 независимо друг от друга являются целыми числами от 1 до 200; и

c является целым числом от 1 до 150. Порядок мономеров с индексами y_1 и y_2 может быть зафиксирован (блок-сополимеры) или незафиксирован (случайные сополимеры).

Примерами предпочтительных сополимеров для использования в качестве стабилизаторов поверхности являются сополимеры, описанные в примере А3 и примере А6 документа WO 200674969 A1.

Для улучшения стабильности оптических свойств серебряных нанопластинок при хранении или тепловом воздействии, указанные серебряные нанопластины могут содержать дополнительный стабилизатор поверхности общей формулы (IV)



где

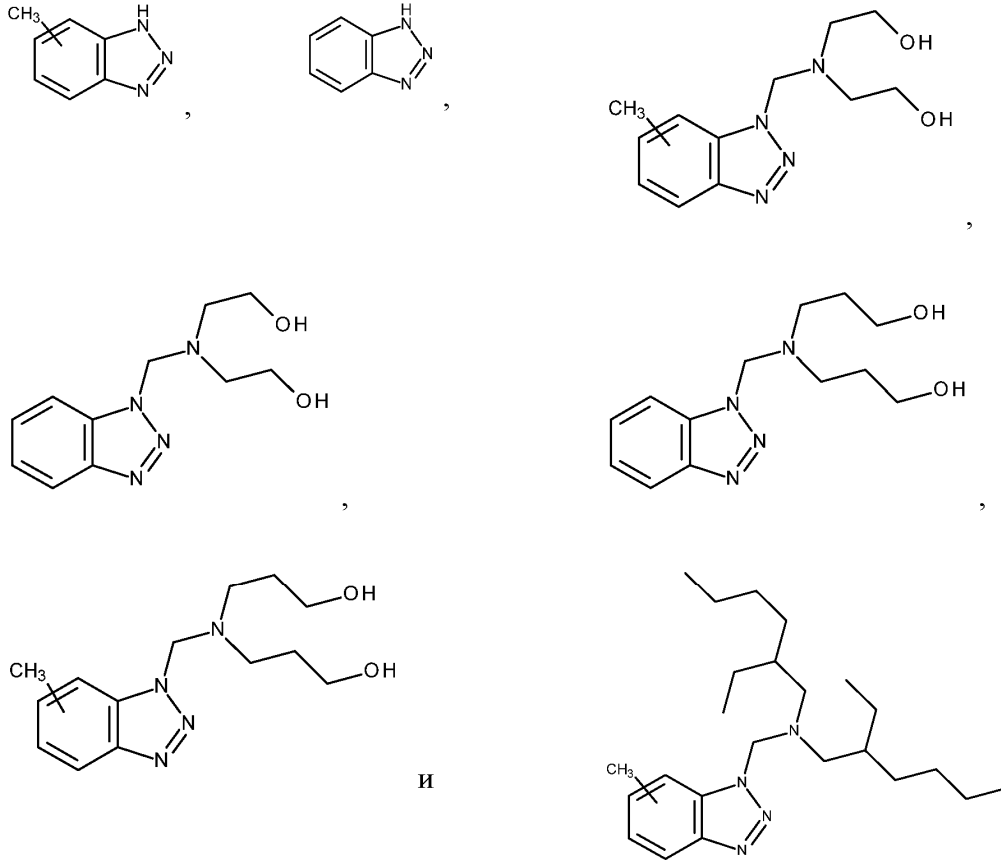
R^9 представляет собой атом водорода или группу формулы $-CHR^{11}-N(R^{12})(R^{13})$;

R^{10} представляет собой атом водорода, атом галогена, C_1 - C_8 алкоксигруппу или C_1 - C_8 алкильную группу;

R^{11} представляет собой H или C_1 - C_8 алкил; и

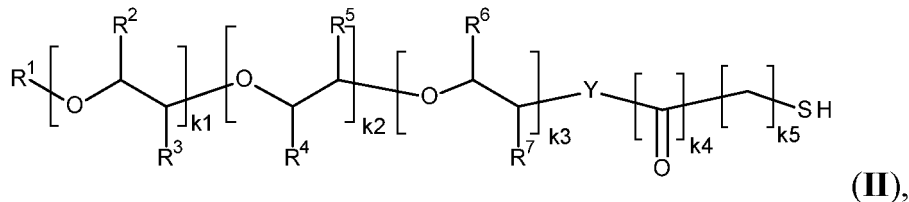
R^{12} и R^{13} независимо друг от друга представляют собой C_1 - C_8 алкил, гидроксид- C_1 - C_8 алкильную группу или группу формулы $-[(CH_2CH_2)-O]_{n1}-CH_2CH_2-OH$, где $n1$ равно от 1 до 5.

Примеры соединений формулы (IV) включают, но без ограничения,



Дисперсию серебряных нанопластинок, используемую для получения отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной в данном документе, можно получить путем использования способа, включающего следующие этапы:

1) получение раствора, содержащего серебряный предшественник, соединение формулы (II)



где

R^1 представляет собой H, C_1 - C_{18} алкил, фенил, C_1 - C_8 алкилфенил или CH_2COOH ;

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга представляют собой H, C_1 - C_8 алкил или фенил;

Y представляет собой O или NR_8 ;

R_8 представляет собой H или C_1 - C_8 алкил;

$k1$ является целым числом в диапазоне от 1 до 500;

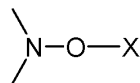
$k2$ и $k3$ независимо друг от друга равны 0 или являются целыми числами в диапазоне от 1 до 250;

$k4$ равно 0 или 1; и

$k5$ является целым числом в диапазоне от 1 до 5;

полимер или сополимер, которые можно получать способом, включающим этапы:

i-1) полимеризация на первом этапе одного или более мономеров с этиленовыми двойными связями в присутствии по меньшей мере одного нитроксилэфира со структурным элементом



где X представляет собой группу с по меньшей мере одним атомом углерода и является таковой, что свободный радикал $\text{X}\bullet$, полученный из X, способен инициировать полимеризацию; или

i-2) полимеризация на первом этапе одного или более мономеров с этиленовыми двойными связями в присутствии по меньшей мере одного стабильного свободного нитроксильного радикала



и свободнорадикального инициатора; при этом по меньшей мере один мономер, используемый на этапах

i-1) или i-2), представляет собой C₁-C₆алкиловый или гидроксид C₁-C₆алкиловый сложный эфир акриловой или метакриловой кислоты; и необязательно

ii) второй этап, включающий модификацию полимера или сополимера, получаемого в i-1) или i-2), путем реакции межмолекулярной перэтерификации, амидирования, гидролиза или ангидридной модификации или их комбинации, воду и необязательно пеногаситель;

2) получение раствора, содержащего восстановитель, который содержит по меньшей мере один атом бора в молекуле, и воду;

3) добавление раствора, полученного на этапе 1), в раствор, полученный на этапе 2), и добавления одного или более комплексообразователей;

4) добавление раствора перекиси водорода в воде; и

5) добавление одного или более стабилизаторов поверхности к смеси, полученной на этапе 4).

Серебряный предшественник представляет собой соединение серебра(I), выбранное из группы, состоящей из: AgNC₃; AgClO₄; Ag₂SO₄; AgCl; AgF; AgOH; Ag₂O; AgBF₄; AgIO₃; AgPF₆; R²⁰⁰CO₂Ag, R²⁰⁰SO₃Ag, где R²⁰⁰ представляет собой незамещенный или замещенный C₁-C₁₈алкил, незамещенный или замещенный C₅-C₈циклоалкил, незамещенный или замещенный C₇-C₁₈аралкил, незамещенный или замещенный C₆-C₁₈арил или незамещенный или замещенный C₂-C₁₈гетероарил; соли Ag дикарбоновых, трикарбоновых, поликарбоновых кислот, полисульфокилот, Р-содержащих кислот и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из нитрата серебра, ацетата серебра, перхлората серебра, метансульфоната серебра, бензолсульфоната серебра, толуолсульфоната серебра, трифторметансульфоната серебра, сульфата серебра, фторида серебра и их смесей, и более предпочтительно нитрата серебра.

Восстановитель выбран из группы, состоящей из боргидридов щелочных или щелочноземельных металлов, таких как боргидрид натрия, ацилоксиборгидридов щелочных или щелочноземельных металлов, таких как триацетоксиборгидрид натрия, алкокси- или арилоксиборгидридов щелочных или щелочноземельных металлов, таких как триметоксиборгидрид натрия, арилоксиборанов, таких как катехолборан, и амин-борановых комплексов, таких как диэтиланилинборан, третбутиламинборан, морфолинборан, диметиламинборан, триэтиламинборан, пиридинборан, боран аммония и их смеси. Наиболее предпочтительным является боргидрид натрия.

Один или более комплексообразователей выбраны из группы хлорсодержащих соединений, которые способны высвобождать ионы хлорида в условиях реакции, таких как хлориды металлов, хлориды алкил- или ариламмония, хлориды фосфония; первичных или вторичных аминов и соответствующих солей аммония, таких как метиламин или диметиламин; аммиака и соответствующих солей аммония; и аминокрбоновых кислот и их солей, таких как этилендиаминтетрауксусная кислота.

Неограничивающие примеры комплексообразователей включают аммиак, метиламин, диметиламин, этиламин, этилендиамин, диэтилентриамин, этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA); этилендиамин-N,N'-диянтарную кислоту (EDDS); метилглицин-диуксусную кислоту (MGDA); диэтилентриаминпентауксусную кислоту (ДТРА);

пропилендиаминтетрауксусную кислоту (PDТА); глутаминовой кислоты N,N-диуксусную кислоту (N,N-дикарбоксиметилглутаминовой кислоты тетранатриевую соль (GLDA)); нитрилтриуксусную кислоту (NTA) и любые их соли; N-гидроксиэтилендиаминтриуксусную кислоту (HEDTA), триэтилентетраамингексауксусную кислоту (ТТНА), N-гидроксиэтилиминодиуксусную кислоту (HEIDA), дигидроксиэтилглицин (DHEG), этилендиаминтетрапропионовую кислоту (EDTP) и их производные, такие как, например, тринатриевая соль метилглициндиуксусной кислоты (Na₃MGDA) и тетранатриевая соль EDTA.

Пеногаситель представляет собой соединение или композицию, способную подавлять образование пены в реакционной смеси, такие как, например, коммерчески доступный TEGO® Foamex 1488, 1495, 3062, 7447, 800, 8030, 805, 8050, 810, 815N, 822, 825, 830, 835, 840, 842, 843, 845, 855, 860, 883, K3, K7, K8, N, Antifoam SE-15 от компании Sigma, Struktol SB-2080 и им подобные. Количество пеногасителя находится в диапазоне от 0,00001% до 5% по массе исходя из общей массы реакционной смеси перед добавлением перекиси водорода, предпочтительно от 0,0001% до 3%, и более предпочтительно от 0,001 до 2% по массе.

Пеногаситель можно добавлять в раствор, полученный на этапе 1), и/или в раствор, полученный на этапе 2).

Реакцию образования серебряных нанопластинок осуществляют путем постепенного добавления раствора серебряного предшественника в раствор восстановителя, при этом температура обоих растворов находится в диапазоне от -3°C до 40°C, и постепенное добавление завершается в течение от 15 мин до 24 ч времени.

Серебряные нанопластины, полученные на этапе 4) и/или 5), можно подвергать дополнительным

методам очистки и/или изоляции, таким как декантация, (ультра)фильтрация, (ультра)центрифугирование, обратимая или необратимая агломерация, фазовый перенос с органическим растворителем и их комбинации. Дисперсия серебряных нанопластинок может содержать вплоть до приблизительно 99 мас.% серебряных нанопластинок, предпочтительно от 5 до 99 мас.% серебряных нанопластинок, более предпочтительно от 5 до 90 мас.% серебряных нанопластинок, причем мас.% рассчитано исходя из общей массы дисперсии.

Исходя из серебряных нанопластинок, полученных очисткой и/или изоляцией, серебряные нанопластины, содержащие стабилизатор поверхности общей формулы (I), можно получать путем:

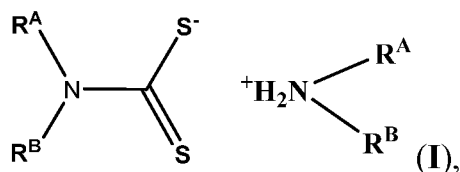
i) введения CS_2 в реакцию с амином формулы $R^A R^B NH$ в присутствии серебряных нанопластинок с последующей обработкой $R^C R^D NH$, или

ii) путем введения CS_2 в реакцию с амином формулы $R^A R^B NH$ с последующей обработкой $R^C R^D NH$ для получения дитиокарбамата общей формулы (I), который затем вводят в реакцию с серебряными нанопластинками.

Серебряные нанопластины, содержащие дитиокарбамат общей формулы (I), где R^A идентичен R^C и R^B идентичен R^D , можно получать из серебряных нанопластинок, подвергаемых методам очистки и/или изоляции:

iii) путем введения CS_2 в реакцию с амином формулы $R^A R^B NH$ в присутствии серебряных нанопластинок; или

iv) путем введения CS_2 в реакцию с амином формулы $R^A R^B NH$ для получения дитиокарбамата общей формулы (I)

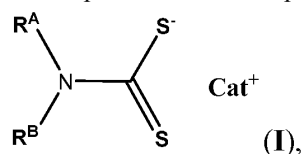


который затем вводят в реакцию с серебряными нанопластинками.

Серебряные нанопластины, описанные в данном документе, раскрыты в заявке на европейский патент под номером 20206698.1 с названием "Compositions, comprising silver nanoplatelets", поданной BASF SE 10 ноября 2020 г.

Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная в данном документе, содержит б) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% либо циклоалифатического эпоксида, либо смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений. Одно или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений могут содержать один или более катионно-отверждаемых мономеров и/или один или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров. Если одно или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений содержат один или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров, то отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная в данном документе, дополнительно содержит г) один или более свободнорадикальных фотоинициаторов. Таким образом, настоящее изобретение направлено на отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области защитную краску для получения защитного признака, проявляющего синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, при этом указанная краска содержит:

а) от приблизительно 7,5 мас.% до приблизительно 20 мас.% серебряных нанопластинок, средний диаметр которых составляет в диапазоне 50-150 нм со стандартным отклонением менее 60%, средняя толщина которых составляет в диапазоне 5-30 нм со стандартным отклонением менее 50%, и среднее aspectное соотношение которых превышает 2,0, при этом средний диаметр определен просвечивающей электронной микроскопией, и средняя толщина определена просвечивающей электронной микроскопией, и при этом серебряные нанопластины содержат стабилизатор поверхности общей формулы (I)



где

остаток R^A представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой;

остаток R^B выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и

Cat^+ представляет собой катион аммония общей формулы $^+NH_2 R^C R^D$, где

остаток R^C представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; и

остаток R^D выбран из C₁-C₄алкильной группы и C₂-C₄алкильной группы, замещенной гидроксигруппой;

b) b-1) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% пиклоалифатического эпоксида;

b-2) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% смеси пиклоалифатического эпоксида и одного или более катионно-отверждаемых мономеров;

b-3) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% смеси пиклоалифатического эпоксида и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров; или

b-4) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.%, предпочтительно от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 65 мас.%, смеси циклоалифатического эпоксида, одного или более катионно-отверждаемых мономеров и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров;

c) один или более катионных фотоинициаторов;

d) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила;

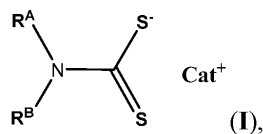
e) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 60 мас.% винилхлорида; и необязательно

f) вплоть до приблизительно 25 мас.% органического растворителя;

при условии что если защитная краска содержит b-3) или b-4), защитная краска дополнительно содержит g) один или более свободнорадикальных фотоинициаторов; причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

Предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на катионно-отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области защитную краску (т.е. краску, содержащую исключительно катионно-отверждаемые мономеры и не содержащую радикально-отверждаемых мономеров/олигомеров) для получения защитного признака, проявляющего синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, при этом указанная краска содержит

a) от приблизительно 7,5 мас.% до приблизительно 20 мас.% серебряных нанопластинок, средний диаметр которых составляет в диапазоне 50-150 нм со стандартным отклонением менее 60%, средняя толщина которых составляет в диапазоне 5-30 нм со стандартным отклонением менее 50%, и среднее аспектное соотношение которых превышает 2,0, при этом средний диаметр определен просвечивающей электронной микроскопией, и средняя толщина определена просвечивающей электронной микроскопией, и при этом серебряные нанопластины содержат стабилизатор поверхности общей формулы (I)



где

остаток R^A представляет собой C₂-C₄алкильную группу, замещенную гидроксигруппой;

остаток R^B выбран из C₁-C₄алкильной группы и C₂-C₄алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и

Cat⁺ представляет собой катион аммония общей формулы ⁺NH₂R^CR^D, где остаток R^C представляет собой C₂-C₄алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; и

остаток R^D выбран из C₁-C₄алкильной группы и C₂-C₄алкильной группы, замещенной гидроксигруппой;

b) b-1) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% пиклоалифатического эпоксида; или

b-2) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% смеси пиклоалифатического эпоксида и одного или более катионно-отверждаемых мономеров;

c) один или более катионных фотоинициаторов;

d) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила;

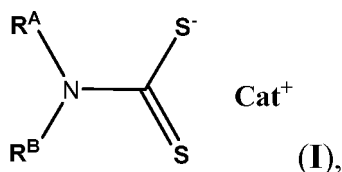
e) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 60 мас.% винилхлорида; и необязательно

f) вплоть до приблизительно 25 мас.% органического растворителя; причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски. Если отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска содержит b-2) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более катионно-отверждаемых мономеров, предпочтительно, чтобы соотношение общего массового процентного содержания (мас.%) одного или более ка-

тионно-отверждаемых мономеров и массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида составляло менее 1,4:1, предпочтительно менее 1:1, более предпочтительно менее 0,9:1.

Альтернативный предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области защитную краску (т.е. краску, содержащую как катионно-отверждаемые мономеры, так и радикально-отверждаемые мономеры/олигомеры) для получения защитного признака, проявляющего синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, при этом указанная краска содержит:

а) от приблизительно 7,5 мас.% до приблизительно 20 мас.% серебряных нанопластинок, средний диаметр которых составляет в диапазоне 50-150 нм со стандартным отклонением менее 60%, средняя толщина которых составляет в диапазоне 5-30 нм со стандартным отклонением менее 50%, и среднее аспектное соотношение которых превышает 2,0, при этом средний диаметр определен просвечивающей электронной микроскопией, и средняя толщина определена просвечивающей электронной микроскопией, и при этом серебряные нанопластины содержат стабилизатор поверхности общей формулы (I)



где

остаток R^{A} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой;

остаток R^{B} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и

Cat^+ представляет собой катион аммония общей формулы $^+\text{NH}_2\text{R}^{\text{C}}\text{R}^{\text{D}}$, где остаток R^{C} представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; и

остаток R^{D} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой;

b) b-3) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров; или

b-4) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.%, предпочтительно от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 65 мас.%, смеси циклоалифатического эпоксида, одного или более катионно-отверждаемых мономеров и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров;

c) один или более катионных фотоинициаторов;

d) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила;

e) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 60 мас.% винилхлорида;

g) один или более свободнорадикальных фотоинициаторов; и необязательно

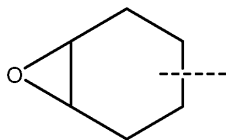
f) вплоть до приблизительно 25 мас.% органического растворителя;

причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски. Если гибридная краска, заявленная в данном документе, содержит b-3) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров, соотношение общего массового процентного содержания (мас.%) одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров и массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида составляет предпочтительно менее 1,6:1, более предпочтительно менее 1:1, и даже более предпочтительно менее 0,5:1. Если гибридная краска, заявленная в данном документе, содержит b-4) от приблизительно 45 мас.% до приблизительно 80 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида, одного или более катионно-отверждаемых мономеров и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров, соотношение общего массового процентного содержания (мас.%) одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров и суммы массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида и общего массового процентного содержания (мас.%) одного или более катионно-отверждаемых мономеров предпочтительно составляет менее 1,6:1, более предпочтительно менее 1:1, и еще более предпочтительно менее 0,5:1, и соотношение массового процентного содержания (мас.%) одного или более катионно-отверждаемых мономеров и массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида предпочтительно составляет менее 1,4:1, более предпочтительно менее 1:1 и еще более предпочтительно менее 0,9:1.

Преимущественно, катионно-отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная в данном документе, и гибридная отверждаемая под воздействием излуче-

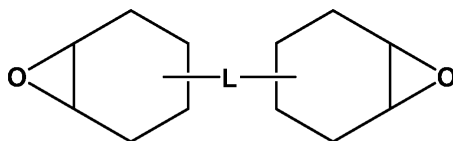
ния в УФ и видимой области защитная краска, заявленная в данном документе, обеспечивают защитные признаки с улучшенными свойствами механической стойкости по сравнению с аналогичными защитными признаками, известными из уровня техники, которые получены из радикально-отверждаемых под воздействием УФ-излучения красок или красок на основе растворителя, и в частности из радикально-отверждаемых под воздействием УФ-излучения красок или красок на основе растворителя, содержащих высокие концентрации серебряных нанопластинок.

Как известно специалисту в данной области техники, циклоалифатический эпоксид представляет собой катионно-отверждаемый мономер, содержащий по меньшей мере замещенный или незамещенный



эпоксициклогексильный остаток:

Предпочтительно, циклоалифатический эпоксид, описанный в данном документе, содержит по меньшей мере одно пиклогексановое кольцо и по меньшей мере две эпоксидные группы. Более предпочтительно, циклоалифатический эпоксид представляет собой соединение общей формулы (V):



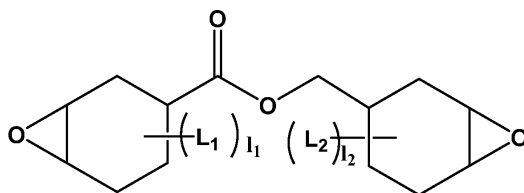
(V)

где -L- представляет собой одинарную связь или двухвалентную группу, содержащую один или более атомов. Циклоалифатический эпоксид общей формулы (V) необязательно замещен одним или более линейными или разветвленными алкильными радикалами, содержащими от одного до десяти атомов углерода (такими как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащими от одного до трех атомов углерода (такими как метил, этил, н-пропил и изо-пропил).

В общей формуле (V) двухвалентная группа -L- может представлять собой алкиленовую группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую от одного до восемнадцати атомов углерода. Примеры указанной алкиленовой группы с прямой или разветвленной цепью включают без ограничения метиленовую группу, метилметиленовую группу, диметилметиленовую группу, этиленовую группу, пропиленовую группу и триметиленовую группу.

В общей формуле (V) двухвалентная группа -L- может представлять собой двухвалентную алициклическую углеводородную группу или циклоалкиленовую группу, такую как 1,2-циклопентилениловая группа, 1,3-пиклопентилениловая группа, циклопентилидениловая группа, 1,2-пиклогексильениловая группа, 1,3-пиклогексильениловая группа, 1,4-пиклогексильениловая группа и пиклогексильидениловая группа.

В общей формуле (V) -L- может представлять собой двухвалентную группу, содержащую одну или более кислородсодержащих групп связи, где указанные кислородсодержащие группы связи выбраны из группы, состоящей из -C(=O)-, -OC(=O)O-, -C(=O)O-, и -O-. Предпочтительно, циклоалифатический эпоксид представляет собой циклоалифатический эпоксид общей формулы (V), где -L- представляет собой двухвалентную группу, содержащую одну или более кислородсодержащих групп связи, где указанные кислородсодержащие группы связи выбраны из группы, состоящей из -C(=O)-, -OC(=O)O-, -C(=O)O-, и -O-, и более предпочтительно циклоалифатический эпоксид общей формулы (V-a), (V-b) или (V-c), как определено ниже:



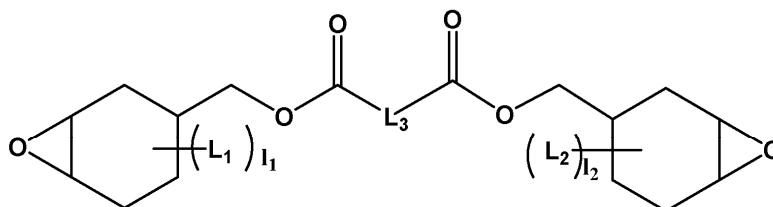
(V-a)

где

L^1 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащий от одного до трех атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил);

L^2 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащий от одного до трех атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил); и

n_1 и n_2 независимо друг от друга являются целыми числами в диапазоне от 0 до 9, предпочтительно в диапазоне от 0 до 3;



(V-b)

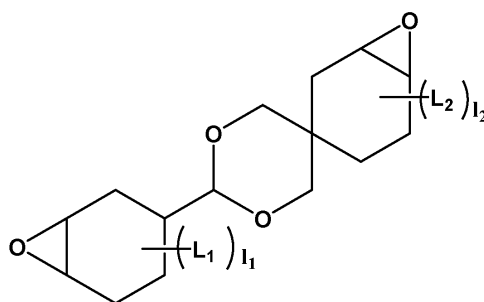
где

L^1 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащий от одного до трех атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил);

L^2 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащий от одного до трех атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил); и

n_1 и n_2 независимо друг от друга являются целыми числами в диапазоне от 0 до 9, предпочтительно в диапазоне от 0 до 3;

$-L^3-$ представляет собой одинарную связь или линейную или разветвленную двухвалентную углеводородную группу, содержащую от одного до десяти атомов углерода, и предпочтительно содержащую от трех до восьми атомов углерода, такую как алкиленовые группы, включающие триметиленовую, тетраметиленовую, гексаметиленовую и 2-этилгексиленовую, и пиклоалкиленовые группы, такие как 1,2-циклогексиленовая группа, 1,3-пиклогексиленовая группа и 1,4-циклогексиленовая группа и циклогексиденовая группа;



(V-c)

где

L^1 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до трех атомов углерода, такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил;

L^2 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до трех атомов углерода, такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил; и

n_1 и n_2 независимо друг от друга являются целыми числами в диапазоне от 0 до 9, предпочтительно в диапазоне от 0 до 3.

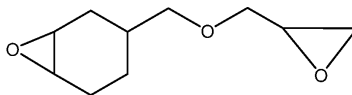
Предпочтительные циклоалифатические эпокисиды общей формулы (V-a) включают, но без ограничения, 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат, 3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоксилат, 3,4-эпокси-2-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-2-метилциклогексанкарбоксилат и 3,4-эпокси-4-метилпиклогексилметил-3,4-эпокси-4-

метилциклогексанкарбоксилат.

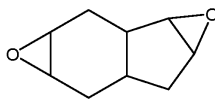
Предпочтительные циклоалифатические эпоксиды общей формулы (V-b) включают, но без ограничения, бис(3,4-эпоксициклогексилметил)адипат, бис(3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил)адипат, бис(3,4-эпоксициклогексилметил)оксалат, бис(3,4-эпоксициклогексилметил)пимелат и бис(3,4-эпоксициклогексилметил)себацинат.

Предпочтительный циклоалифатический эпоксид общей формулы (V-c) представляет собой 2-(3,4-эпоксициклогексил-5,5-спиро-3,4-эпокси)циклогексанметациоксан.

Дополнительные циклоалифатические эпоксиды включают циклоалифатический эпоксид общей формулы (VI-a) и циклоалифатический эпоксид общей формулы (VI-b), которые необязательно замещены одной или более линейными или разветвленными алкильными группами, содержащими от одного до десяти атомов углерода (такими как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащими от одного до трех атомов углерода (такими как метил, этил, н-пропил и изо-пропил).



(VI-a)



(VI-b).

Циклоалифатические эпоксиды, описанные в данном документе, могут быть модифицированы гидроксигруппой или модифицированы (мет)акрилатом. Примеры являются коммерчески доступными под названиями Cyclomer A400 (CAS: 64630-63-3) и Cyclomer M100 (CAS номер: 82428-30-6) от компании Daicel Corp., или TTA 15 и TTA16 46 от компании TetraChem/Jiangsu.

Один или более катионно-отверждаемых мономеров, описанных в данном документе, выбраны из группы, состоящей из виниловых эфиров, пропениловых эфиров, циклических эфиров, отличных от циклоалифатического эпоксида, лактонов, циклических тиоэфиров, виниловых тиоэфиров, пропениловых тиоэфиров, гидроксилсодержащих соединений и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из виниловых эфиров, циклических эфиров, отличных от циклоалифатического эпоксида, и их смесей. Циклические эфиры, отличные от циклоалифатического эпоксида, включают эпоксиды, отличные от циклоалифатического эпоксида, оксетаны и тетрагидрофураны. Предпочтительно, соотношение общего массового процентного содержания (мас.%) одного или более катионно-отверждаемых мономеров и массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида составляет менее 1,4:1, более предпочтительно менее 1:1, наиболее предпочтительно менее 0,9:1, и особенно предпочтительно менее 0,8:1.

Из уровня техники известно, что виниловые эфиры ускоряют отверждение и уменьшают липкость, тем самым ограничивая риск блокировки и перетиснения, когда отпечатанные листы укладываются в стопки сразу после печати и отверждения. Они также улучшают физическую и химическую стойкость напечатанного защитного элемента и повышают гибкость напечатанного и отвержденного слоя краски и его адгезию к подложке, что особенно преимущественно для печати на пластмассовых и полимерных подложках. Виниловые эфиры также помогают снизить вязкость краски при сильной сополимеризации со связующим краски. Примеры предпочтительных виниловых эфиров для использования в защитной краске, заявленной в данном документе, включают метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир, н-пропилвиниловый эфир, н-бутилвиниловый эфир, изо-бутилвиниловый эфир, этилгексилвиниловый эфир, октадецилвиниловый эфир, додецилвиниловый эфир, изопропилвиниловый эфир, трет-бутилвиниловый эфир, трет-амилвиниловый эфир, циклогексилвиниловый эфир, циклогександиметанолмоновиниловый эфир, циклогександиметанолдвиниловый эфир, 4-(винилоксиметил)циклогексилметилбензоат, фенилвиниловый эфир, метилфенилвиниловый эфир, метоксифенилвиниловый эфир, 2-хлорэтилвиниловый эфир, 2-гидроксиэтилвиниловый эфир, 4-гидроксипропилвиниловый эфир, 1,6-гександиолмоновиниловый эфир, этиленгликольдвиниловый эфир, этиленгликольмоновиниловый эфир, 1,4-бутандиолдвиниловый эфир, 1,6-гександиолдвиниловый эфир, 4-(винилокси)бутилбензоат, бис[4-(винилокси)бутил]адипат, бис[4-(винилокси)бутил]сукцинат, бис[4-(винилоксиметил)циклогексилметил]глутарат, 4-(винилокси)бутилстеарат, триметилпропантривиниловый эфир, пропениловый эфир пропиленкарбоната, диэтиленгликольмоновиниловый эфир, диэтиленгликольдвиниловый эфир, этиленгликольбутилвиниловый эфир, дипропиленгликольдвиниловый эфир, триэтиленгликольдвиниловый эфир, триэтиленгликольметилвиниловый эфир, триэтиленгликольмонобутилвиниловый эфир, тетраэтиленгликольдвиниловый эфир, поли(тетрагидрофуран)двиниловый эфир, метилвиниловый

эфир полиэтиленгликоля-520, дивиниловый эфир плуриол-E200, трис[4-(винилокси)бутил]тримеллитат, 1,4-бис(2-винилоксиэтокси)бензол, 2,2-бис(4-винилоксиэтоксифенил)пропан, бис [4-(винилокси)метил]циклогексил[метил]терефталат, бис[4-(винилокси)метил]циклогексил[метил]изофталат. Подходящие виниловые эфиры реализуются компанией BASF под названиями EVE, IBVE, DDVE, ODVE, BDDVE, DVE-2, DVE-3, CHVE, CHDM-di, HBVE. Один или более виниловых эфиров, описанных в данном документе, могут быть модифицированы гидроксигруппой или модифицированы (мет)акрилатом (например, VEEA, 2-(2-винилоксиэтокси)этилакрилат от компании Nippon Shokubai (CAS: 86273-46-3)).

Из уровня техники известно, что оксетан ускоряет отверждение и уменьшает липкость, тем самым ограничивая риск блокировки и перетиснения, когда отпечатанные листы укладывают в стопки сразу после печати и отверждения. Они также помогают снизить вязкость краски при сильной сополимеризации со связующим краски. Предпочтительные примеры оксетанов включают триметиленоксид, 3,3-диметилокетан, триметилпропаноксетан, 3-этил-3-гидроксиметилокетан, 3-этил-3-[(2-этилгексилокси)метил]оксетан, 3,3-дициклометилокетан, 3-этил-3-феноксиметилокетан, бис([1-этил(3-оксетанил)]метил)эфир, 1,4-бис[3-этил-3-оксетанилметокси]метилбензол, 3,3-диметил-2(п-метоксифенил)оксетан, 3-этил-[(триэтоксисилилпропокси)метил]оксетан, 4,4-бис(3-этил-3-оксетанил)метоксиметилбифенил и 3,3-диметил-2(п-метоксифенил)оксетан. Один или более оксетанов, описанных в данном документе, могут быть модифицированы гидроксигруппой или (мет)акрилатом (например, UVi-Cure S170 от компании Lambson (CAS: 37674-57-0)).

Использование эпоксидов в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске способствует ускорению отверждения и уменьшению липкости, а также снижению вязкости краски при сильной сополимеризации со связующим краски. Предпочтительные примеры эпоксида, отличного от пиклоалифатического эпоксида, как описано в данном документе, включают, но без ограничения, циклогександиметанолдиглицидиловый эфир, поли(этиленгликоль)диглицидиловый эфир, поли(пропиленгликоль)диглицидиловый эфир, бутандиолдиглицидиловый эфир, гександиолдиглицидиловый эфир, диглицидиловый эфир на основе бисфенол-А, неопентилгликольдиглицидиловый эфир, триметилпропантриглицидиловый эфир, глицеринтриглицидиловый эфир, пентаэритриттетраглицидиловый эфир, бутилглицидиловый эфир, п-третбутилфенилглицидиловый эфир, гексадецилглицидиловый эфир, 2-этилгексилглицидиловый эфир, октилглицидиловый эфир, децилглицидиловый эфир, додецилглицидиловый эфир, тетрадецилглицидиловый эфир, C₁₂/C₁₄-алкилглицидиловый эфир, C₁₃/C₁₅-алкилглицидиловый эфир и их смеси. Подходящие эпоксиды, отличные от пиклоалифатического эпоксида, реализуются компанией EMS Griltech под торговой маркой Grilonit® (например, Grilonit® V51-63 или RV 1806).

Радикально-отверждаемый мономер, описанный в данном документе, выбран из группы, состоящей из моно(мет)акрилатов, ди(мет)акрилатов, три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей. Термин "(мет)акрилат" в контексте настоящего изобретения относится к акрилату, а также к соответствующему метакрилату.

Предпочтительные примеры моно(мет)акрилатов включают 2(2-этоксиэтокси)этил(мет)акрилат, 2-феноксиэтил(мет)акрилат, C₁₂/C₁₄ алкил(мет)акрилат, C₁₆/C₁₈ алкил(мет)акрилат, капролактон(мет)акрилат, циклический триметилпропанформаль(мет)акрилат, нонилфенол(мет)акрилат, изоборнил(мет)акрилат, изодецил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, стеарил(мет)акрилат, октилдецил(мет)акрилат, тридецил(мет)акрилат, метоксиполи(этиленгликоль)(мет)акрилат, полипропиленгликоль(мет)акрилат, тетрагидрофурурил(мет)акрилат, 1,3-бутиленгликольди(мет)акрилат, 1,4-бутандиолди(мет)акрилат, 1,6-гександиолди(мет)акрилат, 3-метил-1,5-пентандиолди(мет)акрилат, алкоксилированный ди(мет)акрилат, сложный эфирдиолди(мет)акрилат, а также их смеси.

Предпочтительные примеры ди(мет)акрилатов включают ди(мет)акрилаты на основе бисфенол-А, алкоксилированный (такой как, например, этоксилированный и пропоксилированный) ди(мет)акрилат на основе бисфенол-А, диглицидилэфирди(мет)акрилат на основе бисфенол-А, этиленгликольди(мет)акрилат, диэтиленгликольди(мет)акрилат, триэтиленгликольди(мет)акрилат, тетраэтиленгликольди(мет)акрилат, дипропиленгликольди(мет)акрилат, трипропиленгликольди(мет)акрилат, полиэтиленгликольди(мет)акрилат, неопентилгликольди(мет)акрилат, трициклодекандиметанолди(мет)акрилат, а также их смеси.

Предпочтительные примеры три(мет)акрилатов включают триметилпропантри(мет)акрилаты, алкоксилированные (такие как, например, этоксилированные и пропоксилированные) триметилпропантри(мет)акрилаты, алкоксилированные (такие как, например, этоксилированные и пропоксилированные) глицеринтри(мет)акрилаты, пентаэритриттри(мет)акрилаты, алкоксилированные пентаэритриттри(мет)акрилаты, алкоксилированные (такие как, например, этоксилированные и пропоксилированные) пентаэритриттри(мет)акрилаты, а также их смеси.

Предпочтительные примеры тетра(мет)акрилатов включают дитриметилпропантетра(мет)акрилаты, пентаэритриттетра(мет)акрилаты, алкоксилированные (такие как, например, этоксилированные и пропоксилированные) пентаэритриттетра(мет)акрилаты и их смеси, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из дитриметилпропантетра(мет)акрилатов, алкоксилированных пента-

эритриттетра(мет)акрилатов, а также их смесей.

В контексте настоящего документа термин "радикально-отверждаемый олигомер" относится к радикально-отверждаемому (мет)акрилатному олигомеру, который может быть разветвленным или по существу линейным, и может иметь концевую(е) и/или боковую(е) (мет)акрилатную(е) функциональную(е) группу(ы). Предпочтительно, радикально-отверждаемый олигомер выбран из группы, состоящей из (мет)акриловых олигомеров, уретан(мет)акрилатных олигомеров, сложных полиэфир(мет)акрилатных олигомеров, (мет)акрилатных олигомеров на основе полиэфира, эпокси(мет)акрилатных олигомеров и их смесей, более предпочтительно выбран из группы, состоящей из сложных полиэфир(мет)акрилатных олигомеров, эпокси(мет)акрилатных олигомеров и их смесей.

Подходящие примеры эпокси(мет)акрилатного олигомера включают без ограничения алифатические эпокси(мет)акрилатные олигомеры, в частности моно(мет)акрилаты, ди(мет)акрилаты и три(мет)акрилаты, и ароматические эпокси(мет)акрилатные олигомеры. Подходящие примеры ароматических эпокси(мет)акрилатных олигомеров включают (мет)акрилатные олигомеры на основе бисфенол-А, такие как моно(мет)акрилаты на основе бисфенол-А, ди(мет)акрилаты на основе бисфенол-А и три(мет)акрилаты на основе бисфенол-А, а также алкоксилированные (такие как, например, этоксилированные и пропоксилированные) (мет)акрилатные олигомеры на основе бисфенол-А, такие как, например, алкоксилированные моно(мет)акрилаты на основе бисфенол-А, алкоксилированные ди(мет)акрилаты на основе бисфенол-А и алкоксилированные три(мет)акрилаты на основе бисфенол-А, предпочтительно алкоксилированные ди(мет)акрилаты на основе бисфенол-А.

Защитная краска, заявленная в данном документе, содержит с) один или более катионных фотоинициаторов. Предпочтительно, количество одного или более катионных фотоинициаторов в катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краске, заявленной в данном документе (т.е. краске, содержащей исключительно катионно-отверждаемые мономеры и не содержащей радикально-отверждаемых мономеров), составляет от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 10 мас.%, предпочтительно от приблизительно 1,1 мас.% до приблизительно 8 мас.%, более предпочтительно от приблизительно 1,1 мас.% до приблизительно 6 мас.%, при этом массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски. Предпочтительно, количество одного или более катионных фотоинициаторов в гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краске, заявленной в данном документе (т.е. краске, содержащей как катионно-отверждаемые мономеры, так и радикально-отверждаемые мономеры), составляет от 1 мас.% до приблизительно 6 мас.%, при этом массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски.

Один или более катионных фотоинициаторов, описанных в данном документе (также упоминаемых в данной области техники как генераторы фотокислоты), представляют собой ониевые соли, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из азониевых солей, оксониевых солей, йодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, более предпочтительно выбранные из группы, состоящей из оксониевых солей, йодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, и даже более предпочтительно выбранные из группы, состоящей из сульфониевых солей, йодониевых солей и их смесей.

Йодониевые соли, описанные в данном документе, имеют катионный фрагмент и анионный фрагмент, где анионный фрагмент предпочтительно представляет собой BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{P}_5)_4^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- или CF_3SO_3^- , более предпочтительно SbF_6^- , и где катионный фрагмент предпочтительно представляет собой ароматический йодониевый ион, более предпочтительно йодониевый ион, содержащий две арильные группы, при этом две арильные группы могут быть независимо замещены одной или более алкильными группами (такими как, например, метил, этил, изобутил, третбутил и т.д.), одной или более алкоксигруппами, одной или более нитрогруппами, одной или более галогенсодержащими группами, одной или более гидроксигруппами или их комбинацией, предпочтительно одной или более алкильными группами. Особенно подходящие йодониевые соли для настоящего изобретения коммерчески доступны под названиями DEUTERON UV 1240, DEUTERON UV 1242, DEUTERON UV 2257, DEUTERON UV 1250 и DEUTERON UV 3100, все они доступны от DEUTERON, OMNICAT 250, OMNICAT 440 и OMNICAT 445, все доступны от компании IGM Resins, SpeedCure 937, SpeedCure 938 и SpeedCure 939, все доступны от компании Lambson.

Сульфониевые соли, описанные в данном документе, имеют катионный фрагмент и анионный фрагмент, где анионный фрагмент предпочтительно представляет собой BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{P}_5)_4^-$, PF_6^- , $(\text{PF}_{6-h}(\text{C}_1\text{F}_{2j-1})_h)^-$ (где h является целым числом от 1 до 5, и j является целым числом от 1 до 4), AsF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- , перфторалкилсульфонат или пентафторгидроксиантимонат, более предпочтительно SbF_6^- , и где катионный фрагмент предпочтительно представляет собой ароматический сульфониевый ион, более предпочтительно сульфониевый ион, содержащий две или более арильных групп, при этом две или более арильных групп могут быть независимо замещены одной или более алкильными группами (такими как, например, метил, этил, изобутил, третбутил и т.д.), одной или более алкоксигруппами, одной или более арилоксильными группами, одной или более галогенсодержащими группами, одной или более гидроксигруппами или их комбинацией. Подходящие примеры сульфониевых ионов, содержащих две или более

арильных групп, включают без ограничения триарилсульфониевые ионы, дифенил[4-(фенилтио)фенил]сульфониевый ион, бис[4-(дифенилсульфонио)фенил]сульфониевый ион, трифенилсульфониевые ионы и трис[4-(4-ацетилфенил)сульфанилфенил]сульфониевый ион. Подходящие примеры сульфониновых солей для настоящего изобретения коммерчески доступны под названиями SpeedCure 976, SpeedCure 976D, SpeedCure 976S и SpeedCure 992, все доступны от компании Lambson, ESACURE 1187, OMNICAT 270, OMNICAT 320, OMNICAT 432 и OMNICAT 550, все доступны от компании IGM Resins, DoubleCure 1176, DoubleCure 1190 и DoubleCure 1172, все доступны от компании DoubleBond.

Оксониевые соли, описанные в данном документе, имеют катионный фрагмент и анионный фрагмент, где анионный фрагмент предпочтительно представляет собой BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{P}_5)_4^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- или CF_3SO_3^- , более предпочтительно BF_4^- , и где катионный фрагмент предпочтительно представляет собой ароматический оксониевый ион, более предпочтительно пирилийевый ион, предпочтительно замещенный одной или более арильными группами, при этом каждая из одной или более арильных групп может быть независимо замещена одной или более алкильными группами (такими как, например, метил, этил, изобутил, третбутил, т.д.), одной или более алкоксигруппами, одной или более нитрогруппами, одной или более галогенсодержащими группами, одной или более гидроксигруппами или их комбинацией. Особенно подходящая оксониевая соль для настоящего изобретения представляет собой тетрафторборат 2,4,6-трифенилпирилия.

Другие примеры используемых катионных фотоинициаторов можно найти в стандартных пособиях, таких как "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Том III, "Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Polymerization", 2-е издание, J. V. Crivello & K. Dietliker, под редакцией G. Bradley и опубликованном в 1998 г. John Wiley & Sons совместно с SITA Technology Limited.

Более того, гибридная защитная краска, заявленная в данном документе, содержит g) один или более свободнорадикальных фотоинициаторов. Предпочтительно, количество одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов в гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске, описанной в данном документе, составляет от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.%, причем процентное содержание рассчитано исходя из общей массы гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски.

Один или более свободнорадикальных фотоинициаторов в контексте настоящего документа предпочтительно выбраны из группы, состоящей из гидроксикетонов (например, альфа-гидроксикетонов), алкоксикетонов (например, альфа-алкоксикетонов), ацетофенонов, бензофенонов, кетосульфонов, бензилкеталей, простых эфиров бензоина, фосфиноксидов, фенилгликоксилатов, тиоксантонов и их смесей, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из фосфиноксидов, гидроксикетонов, тиоксантонов и их смесей.

Подходящие примеры альфа-гидроксикетонов включают без ограничения (1-[4-(2-гидроксиэтоксифенил)-2-гидрокси-2-метил-1-пропан-1-он], 1-гидроксициклогексилфенилкетон, 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-он, 2-гидрокси-2-метил-1-(4-трет-бутил)фенилпропан-1-он, 2-гидрокси-1-[4-[[4-(2-гидрокси-2-метилпропаноил)фенил]метил]фенил]-2-метилпропан-1-он, 2-гидрокси-1-[4-[4-(2-гидрокси-2-метилпропаноил)феноксифенил]-2-метилпропан-1-он и олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанон].

Подходящие ацетофеноны включают без ограничения 2,2-диэтоксацетофенон и 2-метокси-2-фенилацетофенон.

Подходящие бензофеноны включают без ограничения бензофенон, полимерные производные бензофенона, 2-метилбензофенон, 3-метилбензофенон, 4-метилбензофенон, 2,4,6-триметилбензофенон, 3,3'-диметил-4-метоксибензофенон, 4-фенилбензофенон, 4-хлорбензофенон, метил-2-бензоилбензоат, 4-(4-метилфенилтио)бензофенон, 4-гидроксибензофенонлаурат и смесь 50% бензофенона и 50% 1-гидроксициклогексилфенилкетона.

Подходящие кетосульфоны включают без ограничения 1-[4-(4-бензоилфенилсульфанил)фенил]-2-метил-2-(4-метилфенилсульфонил)пропан-1-он.

Подходящие бензилкеталы включают без ограничения 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон.

Подходящие простые эфиры бензоина включают без ограничения 2-этоксифенилэтанон, 2-изопропокси-1,2-дифенилэтанон, 2-изобутоксифенилэтанон, 2-бутоксифенилэтанон, 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтанон и 2,2-диэтоксацетофенон.

Подходящие фосфиноксиды включают без ограничения 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид, этилфенил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфинат, фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, бис(2,6-диметоксибензоил)-2,4,4-триметилпентилфосфиноксид, замещенные ацилом фосфиноксиды, смесь дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, смесь фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, смесь этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона и смесь фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и этилфенил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината.

Подходящие тиоксантоны включают без ограничения 2-метилтиоксантон, 2,4-диэтилтиоксантон, 2-изопропилтиоксантон, 1-хлор-4-пропоситиоксантон и полимерные производные тиоксантона.

Подходящие фенилгликоксилаты включают без ограничения метилбензоилформиат, 2-[2-оксо-2-

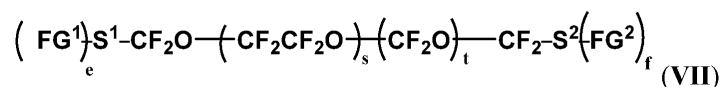
фенилацетоксиэтокси]этила 2-оксо-2-фенилацетат и смесь 2-[2-оксо-2-фенилацетоксиэтокси]этила 2-оксо-2-фенилацетата и оксифенилуксусной кислоты сложного 2-[2-гидроксиэтокси]-этилового эфира.

Предпочтительно, один или более свободнорадикальных фотоинициаторов представляют собой фосфиноксиды, как описано в данном документе, и более предпочтительно смесь фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и этилфенил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината.

Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, описанная в данном документе, содержит d) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, предпочтительно двумя или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила. Неожиданно было обнаружено, что использование перфторполиэфира, функционализированного одной или более, предпочтительно двумя или более, функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, в качестве поверхностно-активного вещества в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске, описанной в данном документе, имеет важное значение для получения защитных признаков, проявляющих металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете. Как подтверждено, например, табл. 3с и табл. 4с, только отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, содержащие перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, обеспечивают защитные признаки, проявляющие металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете. Защитные признаки, полученные с помощью отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, не содержащей поверхностно-активного вещества (например, краски С8), или содержащей либо перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, не содержащее функциональной группы (например, красок С1), либо поверхностно-активное вещество, не содержащее перфторполиэфирную основную цепь (например, красок С2 - С7), демонстрируют цвет от коричневого до темно-коричневого при отражении, что не бросается в глаза неспециалисту и, следовательно, не подходит для использования в качестве дихроичного защитного признака для защиты ценного документа.

Перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, содержит перфторполиэфирную основную цепь и одну или более, предпочтительно две или более, концевых функциональных групп, выбранных из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, и характеризуется средней молекулярной массой (M_n) ниже приблизительно 2000 [г/моль]. В контексте настоящего документа перфторполиэфирная основная цепь обозначает остаток перфторполиэфирного полимера, содержащего случайным образом распределенные повторяющиеся звенья, выбранные из перфторметиленокси (-CF₂O-) и перфторэтиленокси (-CF₂-CF₂O-). Остаток перфторполиэфира соединен с концевой функциональной группой непосредственно или через спейсер, выбранный из метилен(оксиэтилена), 1,1-дифторэтилен(оксиэтилена), метиленди(оксиэтилена), 1,1-дифторэтиленди(оксиэтилена), метилентри(оксиэтилена), 1,1-дифторэтилентри(оксиэтилена), метилентетра(оксиэтилена), 1,1-дифторэтилентетра(оксиэтилена), метиленпента(оксиэтилена), 1,1-дифторэтиленпента(оксиэтилена), и линейной или разветвленной углеводородной группой, необязательно фторированной по атому углерода, соединяющему спейсер с остатком перфторполиэфира, содержащей одну или более уретановых групп, или одну или более амидных групп, и необязательно одну или более циклических групп, включая насыщенные циклические фрагменты (такие как циклогексилен) и ароматические циклические фрагменты (такие как фенилен). Предпочтительно, перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество функционализировано одной или более гидроксильными функциональными группами.

В другом предпочтительном варианте осуществления перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, представляет собой соединение общей формулы (VII), средняя молекулярная масса которого составляет от приблизительно 1200 [г/моль] до приблизительно 2000 [г/моль]



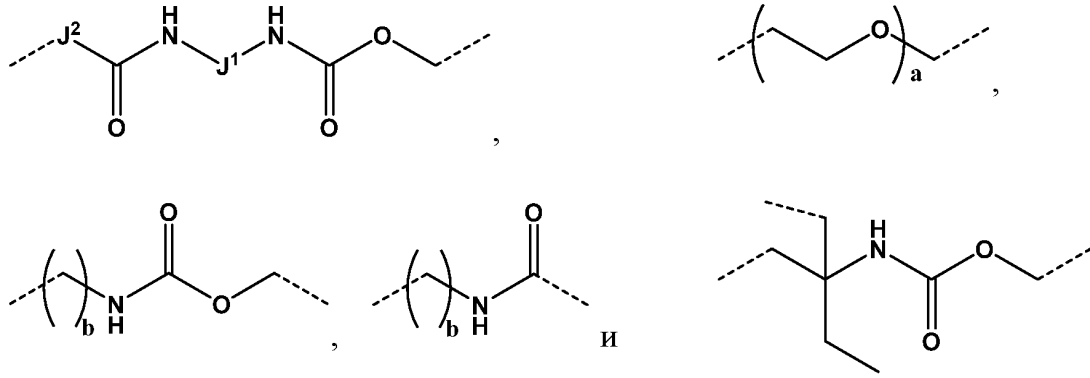
где

f и e независимо друг от друга являются целым числом, выбранным из 1, 2 и 3;

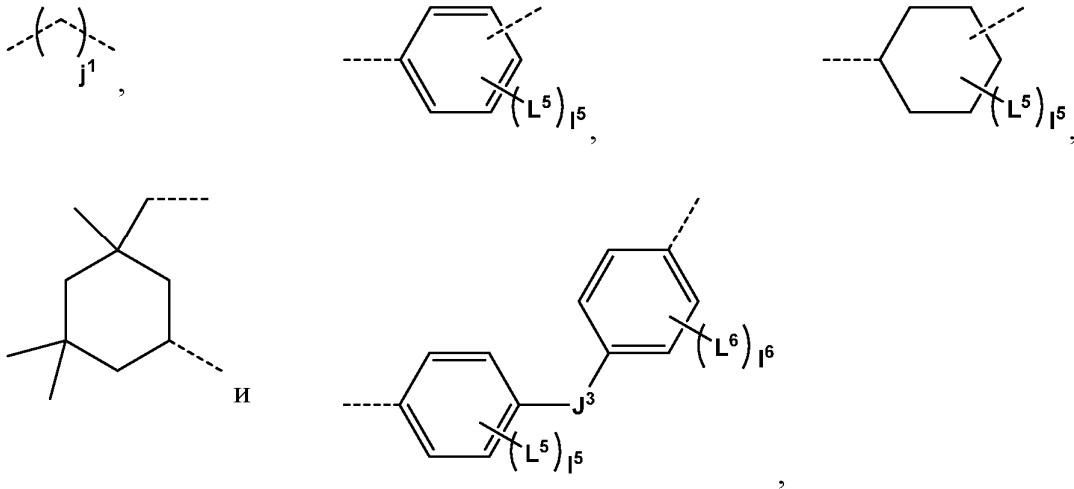
FG¹ и FG² независимо друг от друга представляют собой конечные функциональные группы, выбранные из группы, состоящей из: -OH, -OC(O)CH=CH₂, -OC(O)C(CH₃)=CH₂, H-Si(OR²⁰)₃;

R²⁰ представляет собой C₁-C₄алкильную группу;

-S¹ - представляет собой одинарную связь или спейсер, выбранный из:



где
 $-J^1$ - выбран из



где
 j^1 является целым числом в диапазоне от 1 до 12, предпочтительно от 4 до 10;

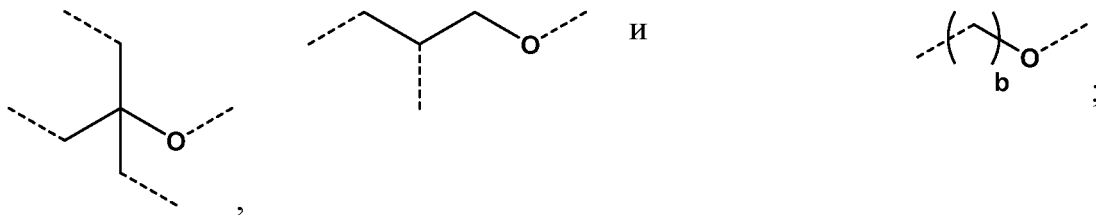
L^5 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащий от одного до трех атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил);

L^6 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащий от одного до трех атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил);

I^5 и I^6 независимо друг от друга являются целыми числами в диапазоне от 0 до 4, предпочтительно в диапазоне от 0 до 1; и

$-J^3$ - выбран из $-O-$, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$ и $-C(CH_3)_2-$;

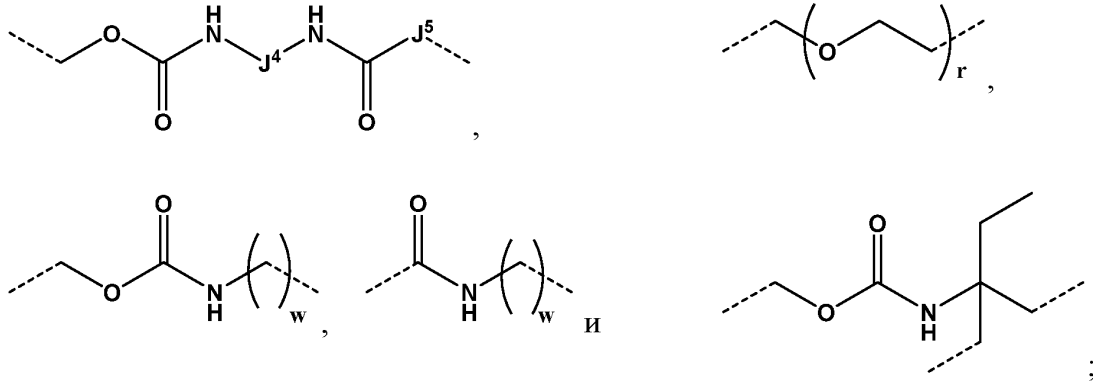
$-J^2$ - выбран из



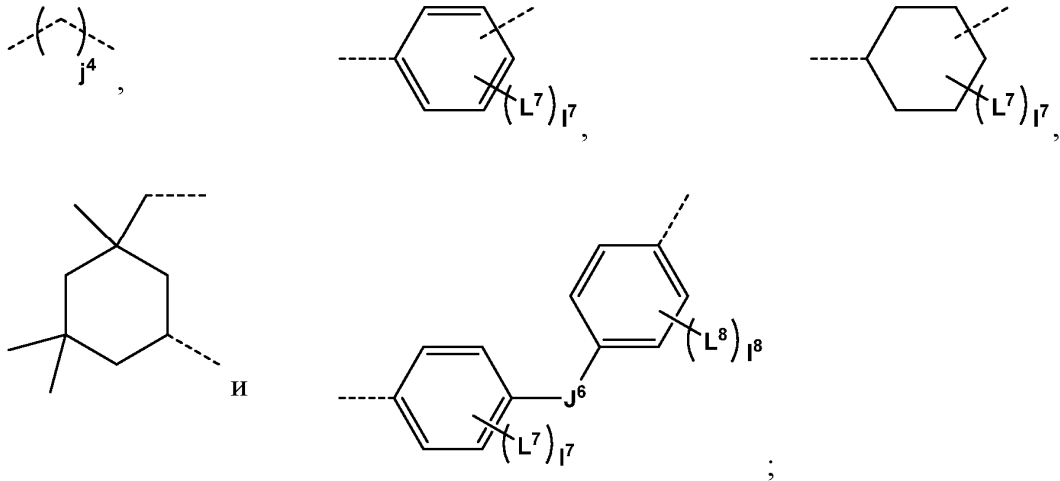
a является целым числом в диапазоне от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 3; и

b является целым числом в диапазоне от 1 до 6, предпочтительно от 2 до 4;

$-S^2$ - представляет собой одинарную связь или спейсер, выбранный из



где
 J^4 - выбран из



где
 j^4 является целым числом в диапазоне от 1 до 12, предпочтительно от 4 до 10;

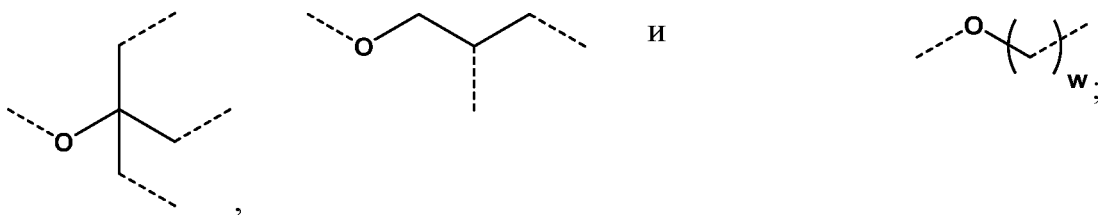
L^7 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащий от одного до трех атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил);

L^8 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно содержащий от одного до трех атомов углерода (такой как метил, этил, н-пропил и изо-пропил);

l^7 и l^8 независимо друг от друга являются целыми числами в диапазоне от 0 до 4, предпочтительно в диапазоне от 0 до 1; и

J^6 - выбран из $-O-$, $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$ и $-C(CH_3)_2-$;

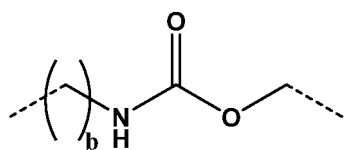
J^5 - выбран из



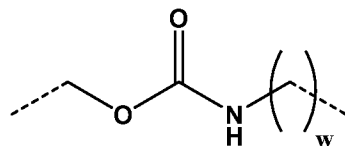
где g является целым числом в диапазоне от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 3; и w является целым числом в диапазоне от 1 до 6, предпочтительно от 2 до 4;

и где s и t являются целыми числами, выбранными таким образом, что средняя молекулярная масса соединения общей формулы (VII) составляет от приблизительно 1200 [г/моль] до приблизительно 2000 [г/моль].

Предпочтительно, в общей формуле (VII) FG^1 и FG^2 независимо друг от друга представляют собой $-OC(O)CH=CH_2$ или $-OC(O)C(CH_3)=CH_2$;

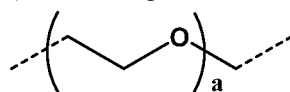


$-S^1-$ представляет собой --- , где b имеет значение, определенное в данном документе; и

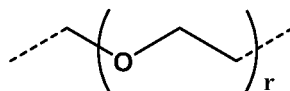


$-S^2-$ представляет собой --- , где w имеет значение, определенное в данном документе.

Также предпочтительно, в общей формуле (VII) FG и FG представляют собой $-OH$;



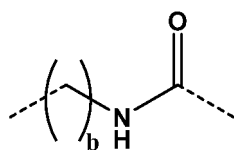
$-S^1-$ представляет собой одинарную связь или --- где a имеет значение, определенное в данном документе;



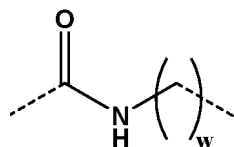
$-S^2-$ представляет собой одинарную связь или --- где r имеет значение, определенное в данном документе; и сумма a и r составляет в диапазоне от 3 до 9.

Также предпочтительно, в общей формуле (VII) FG^1 и FG^2 представляют собой $-\text{Si}(\text{OR}^{20})_3$;

R^{20} представляет собой C_1 - C_4 алкильную группу, предпочтительно этильную группу;

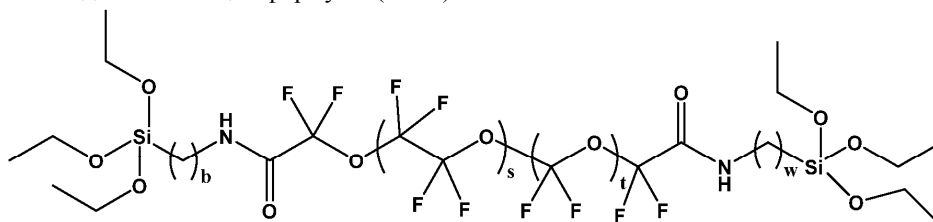


$-S^1-$ представляет собой --- где b имеет значение, определенное в данном документе; и



$-S^2-$ представляет собой --- где w имеет значение, определенное в данном документе.

Таким образом, предпочтительное перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество представляет собой соединение общей формулы (VII-a)



(VII-a)

где

b и w являются целыми числами в диапазоне от 1 до 6, предпочтительно от 2 до 4;

s является целым числом в диапазоне от 2 до 6; и q является целым числом в диапазоне от 2 до 4.

Особенно подходящие примеры перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества, функционализированного одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисила, для настоящего изобретения коммерчески доступны под названиями Fluorolink® E1 OH, Fluorolink® MD700, Fluorolink® AD1700, Fluorolink® E-series и Fluorolink® S10 от компании Solvay.

Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная в данном документе, содержит е) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 60 мас.% винилхлорида, предпочтительно по меньшей мере 63 мас.% винилхлорида. Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области защитные краски, не содержащие сополимера поливинилхлорида, обеспечивают защитные признаки с непривлекательными цветами, такими как коричневый или темно-коричневый, а также с низким значением насыщенности цвета S^* при рассмотрении в падающем свете и следовательно, не являются подходящими для использования в получении защитного признака, демонстрирующего металлический желтый цвет в падающем свете.

Предпочтительно, чтобы сополимер поливинилхлорида содержал не более 90 мас.% винилхлорида.

Предпочтительно, сополимер поливинилхлорида, содержащий по меньшей мере 60 мас.% винилхлорида, присутствует в защитной краске, заявленной в данном документе, в количестве от приблизительно 4,9 мас.% до приблизительно 11,6 мас.%, и наиболее предпочтительно от приблизительно 6 мас.% до приблизительно 8,6 мас.%, при этом массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски.

Предпочтительно, сополимер поливинилхлорида выбран из группы, состоящей из сополимера винилхлорида и винилацетата, сополимера винилхлорида и гидроксикарбоната, такого как сополимер винилхлорида и 2-гидроксипропилакрилата, и сополимера винилхлорида, гидроксикарбоната и Z-алкилендиовой кислоты, сополимера сложного диалкилового эфира, такого как сополимер винилхлорида, 2-гидроксипропилакрилата, 2-бутендиовой кислоты (Z)-, сополимера сложного дибутилового эфира. Средняя молекулярная масса сополимера поливинилхлорида предпочтительно составляет от 3×10^4 г/моль до приблизительно 8×10^4 г/моль, как определено вытеснительной хроматографией с использованием полистирола в качестве стандарта и тетрагидрофурана в качестве растворителя. Особенно подходящие примеры сополимера поливинилхлорида для настоящего изобретения коммерчески доступны под названиями Vinnol® H14/36, Vinnol® E22/48A, Vinnol® E 15/40 A и Vinnol® H 40/50 от компании Wacker.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области защитные краски, заявленные в данном документе, могут содержать f) вплоть до приблизительно 25 мас.% органического растворителя, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски. Точка кипения растворителя превышает 100°C. Подходящие органические растворители для использования в отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красках, описанных в данном документе, включают без ограничения этил-3-этоксипропионат, 2-метокси-1-метилэтилацетат, пропиленгликольмонометиловый эфир, циклопентанон, циклогексанон, н-бутанол, циклогексанол, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, бутиленкарбонат и их смеси.

В предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска не содержит растворителя. Использование краски без растворителя в процессе промышленной печати ценных документов представляет большой интерес, поскольку предотвращает выделение летучих органических компонентов, которые, как правило, оказывают негативное воздействие на окружающую среду и вредны для здоровья человека.

Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная в данном документе, может дополнительно содержать один или более фотосенсибилизаторов в сочетании с одним или более фотоинициаторами, описанными в данном документе, для достижения эффективного отверждения. Подходящие примеры фотосенсибилизаторов известны специалистам в данной области техники (например, в Industrial Photoinitiators, W. A. Green, CRC Press, 2010, таблица 8.1, стр.170). Предпочтительными фотосенсибилизаторами являются те, которые способны обеспечить эффективное и быстрое отверждение с помощью источников УФ-светодиодного излучения, такие как производные тиоксантона, производные антрацена и производные нафталина (такие как 9,10-диэтоксидиантрацен, реализуемый как Anthracure UVS-1101, и 9,10-дибутилоксиантрацен, реализуемый как Anthracure UVS-1331, оба реализуются компанией Kawasaki Kasei Chemicals Ltd) и производные титаноцена (такие как Irgacure 784, реализуемые компанией BASF). Особенно предпочтительными являются производные тиоксантона, включая без ограничения изопропилтиоксантон (ITX), 1-хлор-2-пропокситиоксантон (CPTX), 2-хлортиоксантон (CTX) и 2,4-диэтилтиоксантон (DETX) и их смеси. В качестве альтернативы можно использовать фотосенсибилизаторы тиоксантона в олигомерной или полимерной форме (например, Omnirol TX, реализуемый компанией IGM Resins, Genopol* TX-2, реализуемый компанией Rahn, или Speedcure 7010, реализуемый компанией Lambson). При наличии, один или более фотосенсибилизаторов предпочтительно присутствуют в количестве от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 2 мас.%, более предпочтительно от приблизительно 0,2 мас.% до приблизительно 1 мас.%, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски.

Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, заявленная в данном документе, может дополнительно содержать одно или более противовспенивающих веществ в количест-

не менее приблизительно 2 мас.%, предпочтительно менее приблизительно 1 мас.%.

Другой аспект согласно настоящему изобретению направлен на способ получения защитного признака для защиты ценного документа, при этом указанный защитный признак проявляет синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, причем указанный способ включает следующие этапы:

А) печать, предпочтительно посредством трафаретной, ротационной глубокой или флексографической печати, отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски, заявленной в данном документе, на прозрачной или частично прозрачной области подложки ценного документа для обеспечения слоя краски; и

В) отверждение под воздействием излучения в УФ и видимой области слоя краски, полученного на этапе В), для образования защитного признака.

Способ изготовления согласно настоящему изобретению, заявленный в данном документе, позволяет получать за один этап печати защитный признак, демонстрирующий металлический желтый цвет в падающем свете и синий цвет, в особенности синий цвет от интенсивного до очень интенсивного, в проходящем свете. В контексте настоящего документа термин "печать" относится к любому процессу печати, подходящему для печати отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в данном документе, на подложке ценного документа. В частности, термин "печать" относится к процессу печати, выбранному из группы, состоящей из трафаретной печати, ротационной глубокой печати, флексографической печати, тампопечати, струйной печати и аэрографии. Предпочтительно, отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска печатается на прозрачной или частично прозрачной области подложки ценного документа посредством трафаретной печати, ротационной глубокой или флексографической печати, более предпочтительно - трафаретной печати.

В контексте настоящего документа "прозрачная или частично прозрачная область подложки ценного документа" относится к области подложки ценного документа, при этом указанная область характеризуется средним коэффициентом пропускания в видимом диапазоне по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 70%, более предпочтительно по меньшей мере 90%. Прозрачная или частично прозрачная область подложки и остальная область подложки могут быть выполнены как из одного материала, так и из разных материалов. Исключение одного или более слоев в многослойной структуре или нанесение прозрачного или частично прозрачного материала на отверстие в подложке, выполненной из материала, отличного от прозрачного или частично прозрачного материала, позволяет получать подложки для ценных документов, при этом прозрачная или частично прозрачная область подложки и остальная часть подложки выполнены из разных материалов.

Материалы для подложек для ценных документов включают без ограничения бумагу или другие волоконные материалы, такие как целлюлоза, содержащие бумагу материалы, пластмассы и полимеры, композиционные материалы и их смеси или комбинации. Типичные бумажные, бумагоподобные или иные волокнистые материалы выполнены из самых разных волокон, включая без ограничения манильскую пеньку, хлопчатобумажное волокно, льняное волокно, древесную массу и их смеси. Как хорошо известно специалистам в данной области техники, для банкнот предпочтительными являются хлопчатобумажное волокно и смеси хлопчатобумажного/льняного волокна, в то время как для защищаемых документов, не являющихся банкнотами, обычно используется древесная масса. Типичные примеры пластмасс и полимеров включают полистирол, поликарбонат, полиолефины, такие как полиэтилен (PE) и полипропилен (PP), включая двухосноориентированный полипропилен (BOPP), полиамиды (PA), сложные полиэфиры, такие как поли(этилентерефталат) (PET), модифицированный гликолем полиэтилентерефталат (PETG), включая поли(этиленгликоль-ко-1,4-циклогександиметанолтерефталат), поли(1,4-бутилентерефталат) (PBT) и поли(этилен-2,6-нафтоат) (PEN), а также поливинилхлориды (PVC). Типичные примеры композиционных материалов включают без ограничения многослойные структуры или ламинаты из бумаги и по меньшей мере одного пластмассового или полимерного материала, такого как описанные в данном документе выше. Подходящие материалы для прозрачной или частично прозрачной области подложки включают, но без ограничения, полистирол, поликарбонат, полиолефины, такие как полиэтилен (PE) и полипропилен (PP), включая двухосноориентированный полипропилен (BOPP), полиамиды (PA), сложные полиэфиры, такие как поли(этилентерефталат) (PET), модифицированный гликолем полиэтилентерефталат (PETG), включая поли(этиленгликоль-ко-1,4-циклогександиметано лтерефталат), поли(1,4-бутилентерефталат) (PBT) и поли(этилен-2,6-нафтоат) (PEN), а также поливинилхлориды (PVC). Прозрачная или частично прозрачная область подложки ценного документа может нести слой грунтовки, поверх которой печатается отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска. Слой грунтовки можно получать с помощью отверждения под воздействием излучения в УФ и видимой области лака, содержащего все ингредиенты отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в данном документе, за исключением серебряных нанопластинок.

На этапе В) способа изготовления согласно настоящему изобретению, заявленного в данном документе, слой краски, полученный на этапе А), подвергают отверждению под воздействием излучения в УФ и видимой области для образования защитного признака. В контексте настоящего документа термин

"отверждение под воздействием излучения в УФ и видимой области" относится к отверждению под воздействием излучения слоя краски путем фотополимеризации, под воздействием излучения, составляющие длины волны которого находятся в УФ или в УФ и видимой части электромагнитного спектра (как правило, от 100 нм до 800 нм, предпочтительно 150-600 нм, и более предпочтительно 200-400 нм). Катионно-отверждаемые мономеры отверждаются с помощью катионных механизмов, состоящих из активации посредством излучения в УФ и видимой области одного или более фотоинициаторов, которые высвобождают катионные частицы, такие как кислоты, которые, в свою очередь, инициируют полимеризацию соединения с образованием отвержденного связующего. Радикально-отверждаемые мономеры и олигомеры отверждаются с помощью свободнорадикальных механизмов, состоящих из активации посредством излучения в УФ и видимой области одного или более фотоинициаторов, которые высвобождают свободные радикалы, которые, в свою очередь, инициируют процесс полимеризации. Необязательно, также могут присутствовать один или более фотосенсибилизаторов. Фотосенсибилизаторы активируются одной или более длинами волн, испускаемыми источником излучения в УФ и видимой области, и достигают возбужденного состояния. Возбужденный фотосенсибилизатор передает энергию либо одному или более фотоинициаторам (при свободнорадикальной полимеризации), либо электрону (при катионной полимеризации). Любой процесс, в свою очередь, инициирует процесс полимеризации.

Предпочтительно, этап В) включает подвергание слоя краски, полученного на этапе А), воздействию излучения в УФ и видимой области, испущенного источником излучения в УФ и видимой области, выбранным из группы, состоящей из ртутных ламп, предпочтительно ртутных ламп среднего давления, УФ-светодиодных ламп и их последовательностей. Типичные последовательности включают использование одной или более УФ-светодиодных ламп на первом этапе для частичного отверждения отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции и одной или более ртутных ламп среднего давления на втором этапе. Ртутные лампы предпочтительно испускают в широком диапазоне длин волн в диапазоне УФ-А, УФ-В и УФ-С. Соответственно, предусмотрен большой выбор фотоинициаторов или комбинаций фотоинициатор/фотосенсибилизатор, имеющих спектр поглощения, совпадающий по меньшей мере с одной из полос испускания ртутной лампы. УФ-светодиоды имеют более ограниченный диапазон длин волн, так что при промышленной скорости печати достаточно эффективным является только ограниченный выбор фотоинициаторов или комбинации фотоинициатор/фотосенсибилизатор. С другой стороны, УФ-светодиоды менее затратны, требуют меньше энергии (в частности, им нужны гораздо менее требовательные системы отвода тепла), не склонны к образованию озона и имеют гораздо более длительный срок службы.

Чтобы придать ценному документу стойкость к загрязнениям и/или защитить защитный признак от физического и химического воздействия окружающей среды, способ изготовления, заявленный в данном документе, предпочтительно дополнительно включает этапы С) и D), выполняемые после этапа В):

С) нанесения на подложку, предпочтительно посредством процесса печати, отверждаемого защитного лака для образования слоя лака;

D) отверждения слоя лака, полученного на этапе С), с образованием защитного покрытия.

Примеры подходящих отверждаемых защитных лаков для использования на этапе С) и/или способов нанесения указанных отверждаемых защитных лаков на подложку и отверждения слоя лака описаны в публикации международной заявки на патент под номером WO 2020234211 A1, публикации международной заявки на патент под номером WO 2013127715 A2 и публикации международной заявки на патент под номером WO 2014067715 A1.

Предпочтительно, ценный документ выбран из банкнот, юридических документов, билетов, чеков, ваучеров, гербовых марок, соглашений, документов, удостоверяющих личность, таких как паспорта, удостоверения личности, визы, водительские удостоверения, банковских карт, кредитных карт, транзакционных карт, документов или карт для доступа, входных билетов, билетов на проезд в общественном транспорте, аттестата о высшем образовании и ученых званий. Более предпочтительно, ценный документ представляет собой банкноту. Защитную краску, заявленную в данном документе, можно также использовать для получения защитного признака непосредственно на ценном коммерческом товаре. Термин "ценный коммерческий товар" относится к упаковочному материалу, в частности, для фармацевтической, косметической, электронной или пищевой промышленности, который может быть защищен от подделки и/или незаконного воспроизведения, для гарантирования подлинности содержимого упаковки, как, например, подлинных лекарственных средств.

Примеры

Настоящее изобретение будет далее описано более подробно со ссылкой на неограничивающие примеры. Примеры E1-E26 и сравнительные примеры C1-C8 далее предоставляют более подробные сведения о получении отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области защитных красок для трафаретной печати, описанных в данном документе, и оптических свойствах защитных признаков, полученных из них.

А. Аналитические методы.

А-1. Спектроскопия в УФ и видимой области.

Спектры в УФ и видимой области дисперсий регистрировали на спектрофотометре Varian Cary 50

UV-Visible при такой концентрации дисперсий, чтобы на 1 см оптического пути была достигнута оптическая плотность от 0,3 до 1,5.

А-2. Анализ ТЕМ.

Анализ ТЕМ дисперсий осуществляли на приборе EM 910 от компании ZEISS в режиме светлого поля при напряжении ускорения электронного луча 100 кВ. Регистрировали по меньшей мере 2 репрезентативных изображения в масштабе с разным увеличением, чтобы охарактеризовать доминирующую морфологию частиц для каждого образца.

Средний диаметр серебряных нанопластинок определяли просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) с использованием программного обеспечения для анализа изображений Fiji на основе измерения по меньшей мере 300 случайным образом выбранных серебряных нанопластинок, ориентированных параллельно плоскости изображения, полученного просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ), при этом диаметр серебряной нанопластины представляет собой максимальный размер указанной серебряной нанопластины, ориентированной параллельно плоскости изображения, полученного просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ).

Среднюю толщину серебряных нанопластинок определяли просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) на основе ручного измерения по меньшей мере 50 случайным образом выбранных серебряных нанопластинок, ориентированных перпендикулярно плоскости изображения ТЕМ, при этом толщина серебряной нанопластины представляет собой максимальную толщину указанной серебряной нанопластины.

В. Получение и характеристика дисперсий D1 и D2 нанопластинок Ag.

В-1. Синтез сырья.

В 1-литровом двустенном стеклянном реакторе, оснащённом якорной мешалкой, 365 г деионизированной воды охлаждали до +2°C. Добавляли 13,62 г боргидрида натрия и смесь охлаждали до -1°C при перемешивании со скоростью 250 оборотов в минуту (об/мин, раствор А).

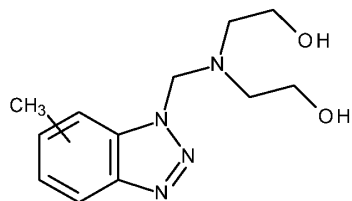
В 0,5-литровом двустенном стеклянном реакторе, оснащённом якорной мешалкой, смешивали 132 г деионизированной воды и 4,8 г MPEG-5000-тиола и смесь перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре. Добавляли 72 г продукта из примера А3 из WO 2006074969 и полученную в результате смесь перемешивали ещё 10 мин при комнатной температуре для гомогенизации. Одной порцией добавляли раствор 30,6 г нитрата серебра в 30 г деионизированной воды и смесь перемешивали в течение 10 мин, в результате чего получали вязкий раствор оранжево-коричневого цвета. К этому раствору добавляли 96 г деионизированной воды с последующим добавлением 3 г пеногасителя Struktol SB 2080, предварительно диспергированного в 36 г деионизированной воды. Полученную в результате смесь охлаждали до 0°C при перемешивании со скоростью 250 об/мин (раствор В).

После этого раствор В дозировали с помощью перистальтического насоса с постоянной скоростью в течение 2 ч в раствор А под поверхностью жидкости через охлаждаемую (0°C) дозирующую трубку, в результате чего получали дисперсию сферических серебряных нанопластинок. Во время перекачки раствор А перемешивали со скоростью 250 об/мин.

После завершения дозирования реакционную смесь нагревали до +5°C в течение 15 мин и одной порцией добавляли раствор 862 мг KCl в 10 г деионизированной воды с последующим добавлением 4 равных порций 9,6 г этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) с временными интервалами 10 мин.

После добавления последней порции EDTA реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин при +5°C, затем нагревали до 35°C в течение 30 мин и перемешивали в течение 1 ч при этой температуре. К этому времени завершалось выделение водорода.

Добавляли 3,0 мл 30% мас./мас., раствора аммиака в воде с последующим добавлением 5,76 г твердого NaOH и смесь перемешивали в течение 15 мин при 35°C. Затем в реакционную смесь под поверхность жидкости при перемешивании со скоростью 250 об/мин с помощью перистальтического насоса с постоянной скоростью в течение 4 ч дозировали 180 мл 50% мас./мас., раствора перекиси водорода в воде, поддерживая температуру 35°C. Это приводило к получению дисперсии серебряных нанопластинок темно-синего цвета, которую охлаждали до комнатной температуры. Добавляли 1,23 г соединения фор-



мулы

(смесь CAS 80584-88-9 и 80584-89-0) и смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре.

В-2. Изоляция и очистка нанопластинок Ag.

В-2а. Первая декантация

К реакционной смеси добавляли 9,6 г додецилсульфата натрия, а затем приблизительно порциями добавляли 25 г порошка безводного сульфата натрия при перемешивании до изменения цвета пропуска-

ния дисперсии с синего на розовый. Затем смесь выдерживали без перемешивания при комнатной температуре в течение 24 ч, позволяя коагулированным нанопластинкам осесть на дно реактора.

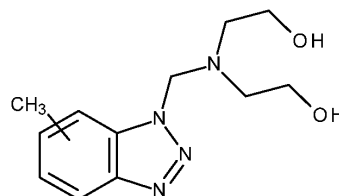
Перистальтическим насосом из реактора откачивали 890 г надосадочной жидкости и добавляли в реактор 890 г деионизированной воды. Смесь в реакторе перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, позволяя коагулированным частицам повторно диспергироваться.

В-2b. Вторая декантация.

Приблизительно порциями добавляли 64 г порошка безводного сульфата натрия при перемешивании до изменения цвета пропускания дисперсии с синего на желтовато-розовый. Затем смесь выдерживали без перемешивания при комнатной температуре в течение 12 ч, позволяя коагулированным нанопластинкам осесть на дно реактора. Перистальтическим насосом из реактора откачивали 990 г надосадочной жидкости и добавляли в реактор 90 г деионизированной воды. Полученную в результате смесь перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре, позволяя коагулированным частицам повторно диспергироваться.

В-2с. Ультрафильтрация в воде.

Полученную в результате дисперсию нанопластинок Ag подвергали ультрафильтрации с использованием ячейки для ультрафильтрации Millipore Amicon 8400 с мешалкой. Дисперсию разбавляли деионизированной водой до массы 400 г и подвергали ультрафильтрации до конечного объема приблизительно 50 мл с использованием мембраны из полиэфирсульфона (PES) с пороговым значением 300 кДа. Процедуру повторяли в общей сложности 4 раза, чтобы получить 60 г дисперсии нанопластинок Ag в воде.



После завершения ультрафильтрации 0,17 г соединения формулы CAS 80584-88-9 и 80584-89-0 добавляли к дисперсии.

(смесь

содержание Ag 28,9% мас./мас.; выход приблизительно 89% на основе общего количестве серебра; содержание твердых веществ (при 250°C) 33,5% мас./мас.; чистота 86% мас./мас., серебра на основе содержания твердых веществ при 250°C.

В-2d. Ультрафильтрация в изопропаноле.

Дисперсию дополнительно подвергали ультрафильтрации в изопропаноле. 60 г дисперсии нанопластинок Ag, полученной после ультрафильтрации в воде, помещали в ячейку для ультрафильтрации Millipore Amicon 8400 с мешалкой и разбавляли изопропанолом до массы 300 г. Дисперсию подвергали ультрафильтрации до объема приблизительно 50 мл с использованием мембраны из полиэфирсульфона (PES) с пороговым значением 500 кДа. Процедуру повторяли в общей сложности 4 раза, чтобы получить 72 г дисперсии нанопластинок Ag в изопропаноле.

Содержание Ag 24,1% мас./мас.; содержание твердых веществ (при 250°C) 25,7% мас./мас.; чистота 93,5% мас./мас., серебра на основе содержания твердых веществ при 250°C.

Спектр в УФ, видимой и ближней ИК области регистрировали в воде при концентрации Ag $9,8 \times 10^{-5}$ М. $\lambda_{\max}=700$ нм; коэффициент экстинкции в максимуме $\varepsilon=10200$ л/(см·моль Ag), FWHM=340 нм.

Средний диаметр серебряных нанопластинок 93 ± 40 нм, средняя толщина серебряных нанопластинок $16 \pm 2,5$ нм.

В-3. Получение дисперсии D1.

а) Модификация поверхности нанопластинок Ag.

50 г (12,85 г твердых веществ) дисперсии нанопластинок Ag, полученной, как описано в пункте В-2d, помещали в 250-миллиметровую круглодонную колбу в атмосфере аргона при 23°C. Добавляли 2,05 г 5% мас./мас., раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 2,77 г 5% мас./мас., раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 2,77 г 5% мас./мас., раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

Спектр в УФ, видимой и ближней ИК области регистрировали в воде при концентрации Ag $9,8 \times 10^{-5}$ М. $\lambda_{\max}=700$ нм.

б) Замена растворителя.

К дисперсии полученной на этапе а), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата. Полученную в результате смесь концентрировали на роторном испарителе при давлении 40 мбар и температуре бани 40°C до полной отгонки растворителя. Массу полученной дисперсии доводили до 32,1 г добавлением этил-3-этоксипропионата (соответствует расчетному общему содержанию твердых веществ 41,2 мас.%).

В-4 Получение дисперсии D2.

а) Модификация поверхности нанопластинок Ag.

50 г (12,85 г твердых веществ) дисперсии нанопластинок Ag, полученной, как описано в пункте В-2d, помещали в 250-миллиметровую круглодонную колбу в атмосфере аргона при 23°C. Добавляли 2,05 г 5% мас./мас., раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 2,77 г 5% мас./мас., раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 2,77 г 5% мас./мас., раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

Спектр в УФ, видимой и ближней ИК области регистрировали в воде при концентрации Ag $9,8 \times 10^{-5}$ М. $\lambda_{\text{max}}=700$ нм.

б) Замена растворителя.

К дисперсии, полученной на этапе а), добавляли 15,0 г 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилата (CAS: 2386-87-0). Полученную в результате смесь концентрировали на роторном испарителе при давлении 40 мбар и температуре бани 40°C до полной отгонки растворителя. Массу полученной дисперсии доводили до 32,1 г добавлением 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилата (CAS: 2386-87-0) (соответствует расчетному общему содержанию твердых веществ 41,2 мас.%).

С. Получение примеров (E1 - E26), сравнительных примеров (C1 - C8) и их напечатанных защитных признаков.

Описание ингредиентов примеров (E1-E26) и сравнительных примеров (C1-C8).

Ингредиенты

Ингредиент	Коммерческое название (поставщик)	Химический состав (CAS номер)
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36 (Wacker)	85,6 масс. % PVC + 14,4 масс. % PVAc (9003-22-9)
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® E22/48A (Wacker)	75 масс. % PVC + 25 масс. % сополимера сложного дибутилового эфира акриловой кислоты/1,2-пропандиола/бутендиоевой кислоты (114653-42-8)
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® E15/40 A (Wacker)	84 масс. % PVC + 16 масс. % сополимера акриловой кислоты/1,2-пропандиола (57495-45-1)
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H40/50 (Wacker)	63 масс. % PVC + 37 масс. % PVAc (9003-22-9)
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure 1500 (Allnex)	7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилат (2386-87-0)
Эпоксид	Grilonit® V51-63 (EMS Griltech)	Циклогександиметанолдиглицидиловый эфир (14228-73-0)
Виниловый эфир	CHDM-di (BASF)	1,4-бис[(винилокси)метил]циклогексан (17351-75-6)
Виниловый эфир	DVE-2 (BASF)	Диэтиленгликольдивиниловый эфир (764-99-8)
Виниловый эфир	DVE-3 (BASF)	Триэтиленгликольдивиниловый эфир (765-12-8)
Виниловый эфир	HBVE (BASF)	Гидроксидбутилвиниловый эфир (17832-28-9)
Оксетан	Curalite™ OX TMPO (Perstorp)	3-этилоксетан-3-метанол (3047-32-3)
Оксетан	Curalite™ OXPLUS (Perstorp)	3-этил-3-[[3-этилоксетан-3-ил]метокси]метил}оксетан (18934-00-4)
Акрилатный олигомер	Ebecryl® 2959	23 масс. % глицерина, пропоксилированного,

	(Allnex)	сложные эфиры с акриловой кислотой (52408-84-1) + 77 масс. % 4,4'-изопропилидендифенола, олигомерные продукты реакции с 1-хлор-2,3- эпоксипропаном, сложные эфиры с акриловой кислотой (55818-57-0)
Акрилатный мономер	TMPTA (Allnex)	2,2-бис(акрилоилоксиметил)бутилакрилат (15625-89-5)
Перфторполиэфирное реакционноспособное поверхностно- активное вещество	Fluorolink® E10H (Solvay)	Тetraфторэтилен, окисленный, олигомеры, восстановленные, сложные метиловые эфиры, восстановленные, продукты реакции с этиленоксидом (162492-15-1) Средняя молекулярная масса 1700 [г/моль]
Перфторполиэфирное реакционноспособное поверхностно- активное вещество	Fluorolink® MD700 (Solvay)	Перфторполиэфирный уретанметакрилат (CAS не представлен) Средняя молекулярная масса 1500 [г/моль]
Перфторполиэфирное анионное поверхностно- активное вещество	Fluorolink® F10 (Solvay)	Перфторполиэфир, функционализированный фосфатными группами (200013-65-6) Средняя молекулярная масса 600-900 [г/моль]
Кремнийсодержащее перфторполиэфирное неионогенное поверхностно- активное вещество	Fluorolink® S10 (Solvay)	Перфторполиэфир, функционализированный силановыми группами (223557-70-8) Средняя молекулярная масса 1750-1950 [г/моль]
Кремнийсодержащее неионогенное поверхностно- активное вещество	BYK-330 (BYK)	Модифицированный 50% полиэфира полидиметилсилоксан в 50% 2-метокси-1- метилэтилацетата (108-65-6)
Реакционноспособное кремнийсодержащее неионогенное поверхностно- активное вещество	BYK-371 (BYK)	40% акрилатполиэфирдиметилсилоксана в 40% ксилоле (1330-20-7) и 20% этилбензола (100-41-4)
Реакционноспособное кремнийсодержащее	TEGO RAD 2300 (Evonik)	Акрилатный полиэфирсилоксан (CAS не представлен)

неионогенное поверхностно- активное вещество			
Реакционноспособное кремнийсодержащее неионогенное поверхностно- активное вещество	TEGO RAD 2700 (Evonik)	Силоксаны и силиконы, ди-Ме, с концевыми водородными группами, продукты реакции с пентаэритриттетраакрилатом	
Кремнийсодержащее фторалкильное неионогенное поверхностно- активное вещество	Dynasylan F- 8815 (Evonik)	Фторалкил, функционализированный силоксановыми группами (CAS не представлен) Средняя молекулярная масса не предусмотрена поставщиком	
Кремнийсодержащее фторалкильное неионогенное поверхностно- активное вещество	Dynasylan F- 8261 (Evonik)	1H,1H,2H,2H-Перфтороктилтриэтоксисилан (51851-37-7)	
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976 (Lambson)	50 масс. % смеси сульфония, дифенил[4-(фенилтио) фенил]-, (OC-6-11)-гексафторантимонат(1-) (1:1) + сульфония, (тиоди-4,1-фенилен)бис[дифенил-, (OC- 6-11)-гексафторантимоната(1 -) (1:2) (71449-78-0 и 89452-37-9) в 50% пропиленкарбоната (108-32-7)	
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976D (Lambson)	35 масс. % смеси сульфония, дифенил[4- (фенилтио)фенил]-, (OC-6-11)- гексафторантимонат(1-) (1:1) + сульфония, (тиоди- 4,1-фенилен)бис[дифенил-, (OC-6-11)- гексафторантимоната(1 -) (1:2) (71449-78-0 и 89452- 37-9) в 65 масс. % оксирана, 2,2'-[1,4- бутандиилбис(оксиметилен)]бис- (2425-79-8)	
Радикальный фотоинициатор	Omnirad 2100 (IGM Resins)	92,5% этилфенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфината + 7,5 масс. % фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)- фосфинооксида (448-61-3)	
Дисперсия нанопластинок Ag		Стабилизатор поверхности	Количество стабилизатора
			поверхности (масс. % нанопластинок Ag)
	Дисперсия D1 a)	Дигидроксиэтилдитиокарбамат диэтаноламмония	3
	Дисперсия D2 b)		

^{a)}41,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных дигидроксиэтилдитиокарбаматом диэтанол-
ламмония в этил-3-этоксипропионате (763-69-9)

^{b)}41,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных дигидроксиэтилдитиокарбаматом диэтанол-

ламмония в 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилате (Uvacure 1500, 2386-87-0)

С1. Получение защитных красок (Е1-Е8) согласно настоящему изобретению и дихроичных защитных признаков с их помощью С1а. Получение гибридных защитных красок Е1-Е8

Ингредиенты, представленные в табл. 2а ниже, независимо смешивали и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat CV-3 в течение 10 мин со скоростью 2000 об/мин с получением на выходе 50 г красок Е1-Е8

Таблица 1а

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати Е1-Е8

Ингредиент	Коммерческое название	Количество [масс. %]							
		Е1	Е2	Е3	Е4	Е5	Е6	Е7	Е8
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® Н14/36	7,4							
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	36,2	20	20	20	20	20	20	33,7
Катионно-	CHDME-di		16,2						

отверждаемый мономер	DVE-3			16,2					
	HBVE				16,2				
	Curalite™ OX TMPO					16,2			
	Curalite™ OX PLUS						16,2		
	Grilonit® V51- 63							16,2	
Радикально- отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959	4,5							
Радикально- отверждаемый мономер	TMPTA	9,1							
Перфторполиэфирное поверхностно- активное вещество	Fluorolink E10H	2,5							
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	5,9	
	Speedcure 976D								8,4
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100	3,1							
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D1 а)	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	
	Дисперсия D2 б)								31,3
Нанопластины Ag (масс. %)		12,9							
Количество растворителя (масс. %)		21,4	21,4	21,4	21,4	21,4	21,4	21,4	

^{а)} 41,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных дигидроксиэтилдитиокарбаматом диэтаноламмония в этил-3-этоксипропионате (763-69-9)

^{б)} 41,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных дигидроксиэтилдитиокарбаматом диэтаноламмония в 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилате (Uvacure 1500, 2386-87-0)

C1b. Получение защитных признаков.

Гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области защитные краски для трафаретной печати E1 - E8 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pitz GmbH + Co. Folien KG) с использованием трафарета размером 160 ниток/см (405 меш). Размер напечатанного рисунка составлял 5 см×5 см. Через 10 с после этапа печати независимо обеспечивали отверждение кусочков напечатанной подложки при комнатной температуре путем подвергания их дважды при скорости 100 м/мин воздействию излучения в УФ и видимой области в сушилке от компании IST Metz GmbH (две лампы: легированная железом ртутная лампа 200 Вт/см²+ртутная лампа 200 Вт/см²), для создания защитных признаков.

C1с. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства каждого из защитных признаков, получаемые в пункте C1b, оценивали неза-

висимо при отражении, при пропускании и визуально с использованием трех тестов, описанных ниже. Результаты изложены в табл. 1с.

Измерения отражения осуществляли с использованием гониометра (гониоспектрометр Codex WI-10 5&5 от компании Phyma GmbH Austria). Значения $L^*a^*b^*$ напечатанных защитных признаков определяли под углом 0° к нормали с углом освещения $22,5^\circ$ на стороне прозрачной полимерной подложки, которую печатали. Значения C^* (насыщенность цвета, соответствующая показателю интенсивности цвета или насыщенности цвета) рассчитывали из значений a^* и b^* согласно цветовому пространству CIELAB (1976), где:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

Значения C^* (отражение $22,5/0^\circ$) отражены в табл. 1с ниже.

Измерения пропускания осуществляли с использованием спектрофотометра Datalcolor 650 (параметры: интегрирующая сфера, рассеянное освещение (импульсный ксенон D65) и угол обзора 8° , анализатор SP2000 с двойной диодной матрицей 256 для диапазона длин волн 360-700 нм, размер апертуры выборки пропускания 22 мм). Значения C^* (пропускание 8°) отражены в табл. 1с ниже.

Визуальную оценку осуществляли, наблюдая за каждым защитным признаком невооруженным глазом в отражении от рассеянного источника (например, свет, проходящий через окно без прямого солнечного света, наблюдатель смотрит на стену, противоположную окну). Наблюдали следующие цвета:

цвета от темно-коричневого до коричневого с матовым внешним видом и без металлического эффекта;

золотой цвет (т.е. металлический желтый цвет) с глянцевым внешним видом и металлическим эффектом. Металлический эффект проявляется при значении насыщенности цвета C^* в отражении $22,5/0^\circ$ выше приблизительно 20.

Также осуществляли визуальную оценку, наблюдая за каждым защитным признаком невооруженным глазом при пропускании. Наблюдали следующие цвета:

тускло-синий: синяя окраска слабая (но заметная);

цвет от синего (значение насыщенности цвета C^* при пропускании 8° превышает или равно приблизительно 20) до темно-синего (значение насыщенности цвета C^* при пропускании 8° превышает или равно 30): синяя окраска от интенсивной до очень интенсивной.

Как показано в табл. 1с, защитные признаки, получаемые из красок E1-E8 согласно настоящему изобретению, проявляли золотой цвет при отражении и цвет с синего до темно-синего при пропускании.

Таблица 1с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок E1-E8

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
C^* (отражение $22,5/0^\circ$)	31	35	40	34	24	25	28	24
C^* (пропускание 8°)	36	36	40	42	43	39	48	41
Цвет (отражение)	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой
Цвет (пропускание)	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий

Как подтверждено табл. 1с, гибридные защитные краски с растворителем E1 - E7 согласно настоящему изобретению и гибридная защитная краска без растворителя E8 согласно настоящему изобретению, содержащая либо смесь никлоалифатического эпоксида и радикально-отверждаемых мономеров/олигомеров, либо смесь циклоалифатического эпоксида, радикально-отверждаемых мономеров/олигомеров и катионно-отверждаемых мономеров, обеспечивают защитные признаки с отличным визуальным видом и высокими значениями насыщенности цвета C^* как в отраженном свете, так и в проходящем свете.

C2. Получение защитных красок (E9 - E15) согласно настоящему изобретению и дихроичных защитных признаков с их помощью.

C2а. Получение катионно-отверждаемых защитных красок E9 - E15

Ингредиенты, представленные в табл. 2а, смешивали и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat CV-3 в течение 10 мин со скоростью 2000 об/мин с получением на выходе 50 г каждой краски E9-E15.

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати E9-E15

Ингредиент	Коммерческое название	Количество [масс. %]						
		E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4						
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	47,3	31,1	31,1	31,1	31,1	23,6	31,1
Катионно-отверждаемый мономер	CHDM-di		16,2					16,2
	DVE-3			16,2			23,7	
	Curalite™ OX PLUS				16,2			
	Grilonit® V51-63					16,2		
Перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	2,5						
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976D	11,5						
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D1 ^{a)}					31,3	31,3	31,3
	Дисперсия D2 ^{b)}	31,3	31,3	31,3	31,3			
Нанопластины Ag (масс. %)		12,9						
Количество растворителя (масс. %)						18,4	18,4	18,4

^{a)}41,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных дигидроксиэтилдитиокарбаматом диэтаноламмония в этил-3-этоксипропионате (763-69-9)

^{b)}41,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных дигидроксиэтилдитиокарбаматом диэтаноламмония в 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилате (Uvacure 1500, 2386-87-0)

C2b. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати E9 - E15 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pitz GmbH + Co. Folien KG) с использованием трафарета размером 160 ниток/см (405 меш). Размер напечатанного рисунка составлял 5 см×5 см. Через 10 с после этапа печати независимо обеспечивали отверждение кусочков напечатанной подложки при комнатной температуре путем подвергания их дважды при скорости 100 м/мин воздействию излучения в УФ и видимой области в сушилке от компании IST Metz GmbH (две лампы: легированная железом ртутная лампа 200 Вт/см²+ртутная лампа 200 Вт/см²), для создания защитных признаков.

C2c. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства защитных признаков, получаемых в пункте C2b, независимо оценивали при отражении, при пропускании и визуально с использованием тестов, описанных в пункте C1c.

Цвета при отражении и пропускании и значения C* (отражение 22,5/0° и пропускание 8°), проявляемые защитными признаками, получаемыми с использованием сравнительных красок E9 - E15 согласно настоящему изобретению, отражены в табл. 2с (ниже).

Таблица 2с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок E9-E15

	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15
C* (отражение 22,5/0°)	22	33	23	27	23	29	28
C* (пропускание 8°)	32	39	33	43	43	43	34
Цвет (отражение)	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой
Цвет (пропускание)	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий

Как подтверждено табл. 2с, катионно-отверждаемые защитные краски без растворителя E9-E12 согласно настоящему изобретению и катионно-отверждаемые защитные краски с растворителем E13-E15 согласно настоящему изобретению, содержащие либо циклоалифатический эпоксид, либо циклоалифатический эпоксид и другие катионно-отверждаемые мономеры, обеспечивают защитные признаки с отличным визуальным видом и высокими значениями насыщенности цвета C* как в отраженном свете, так и в проходящем свете.

С3. Исследование влияния поверхностно-активного вещества на оптические свойства, проявляемые защитным признаком (сравнительные краски C1-C7 и краски E16-E18 согласно настоящему изобретению).

Для оценки влияния поверхностно-активного вещества на оптические свойства, проявляемые защитным признаком, получали сравнительные краски C1 - C7 и краски E16 - E18 согласно настоящему изобретению.

С3а. Получение краски C1-C7 и E16-E18.

Ингредиенты, представленные в табл. 3а, смешивали и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat CV-3 в течение 10 мин со скоростью 2000 об/мин с получением на выходе 50 г каждой краски C1-C7 и E16-E18.

Таблица 3а

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати C1-C7 и E18-E20.

Ингредиент	Коммерческое название	Количество [масс. %]										
		E16	E17	E18	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4										
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	20										
Катионно-отверждаемый мономер	CHDM-di	16,2										
Радикально-отверждаемый	Ebecryl 2959	4,5										

олигомер																				
Радикально-отверждаемый мономер	TMPTA																			9,1
Перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	2,5																		
	Fluorolink MD700		2,5																	
	Fluorolink S10			2,5																
	Fluorolink F10				2,5															
Кремнийсодержащее поверхностно-активное вещество	BYK 330					2,5														
	BYK 371						2,5													
	Tego Rad 2300							2,5												
	Tego Rad 2700									2,5										
Фтор- и кремнийсодержащее поверхностно-активное вещество	Dynasilan F-8815																			2,5
	Dynasilan F-8261																			
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976																			5,9
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100																			3,1
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D1 ^{a)}																			31,3

^{a)}41,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных дигидроксиэтилдитиокарбаматом диэтаноламмония в этил-3-этоксипропионате (763-69-9)

С3b. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати С1-С7 и Е16-Е18 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pitz GmbH+Co. Folien KG) с использованием трафарета размером 160 ниток/см (405 меш). Размер напечатанного рисунка составлял 5 см×5 см. Через 10 с после этапа печати независимо обеспечивали отверждение кусочков напечатанной подложки при комнатной температуре путем подвергания их дважды при скорости 100 м/мин воздействию излучения в УФ и видимой области в сушилке от компании IST Metz GmbH (две лампы: легированная железом ртутная лампа 200 Вт/см²+ртутная лампа 200 Вт/см²), для создания защитных признаков.

С3с. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства защитных признаков в пункте С3b независимо оценивали при отражении, при пропускании и визуально с использованием тестов, описанных в пункте С1с.

Цвета при отражении и пропускании и значения С* (отражение 22,5/0° и пропускание 8°), проявляемые защитными признаками, получаемыми с использованием красок С1-С7 и Е16-Е18, отражены в табл. 3с ниже.

Таблица 3с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок С1-С7 и Е16-Е18

	Е16	Е17	Е18	С1	С2	С3	С4	С5	С6	С7
Поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	Fluorolink MD700	Fluorolink S10	Fluorolink F10	ВУК 330	ВУК 371	Tego Rad 2300	Tego Rad 2700	Dynasilan F-8815	Dynasilan F-8261
С* (отражение 22,5/0°)	29	22	20	4	4	2	2	4	2	3
С* (пропускание 8°)	23	27	28	14	27	13	12	26	4	24
Цвет (отражение)	Золотой	Золотой	Золотой	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый
Цвет (пропускание)	Синий	Синий	Синий	Тускло-синий	Синий	Тускло-синий	Тускло-синий	Синий	Тускло-синий	Синий

Как показано в табл. 3с, защитные признаки, получаемые из краски согласно настоящему изобретению, содержащей перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное гидроксильными группами (Fluorolink E10H: краска Е16), (мет)акрилатными группами (Fluorolink MD700: краска Е17) или силановыми группами (Fluorolink S10: краска Е18), проявляют золотой цвет при отражении и темно-синий цвет при пропускании. Для сравнения, защитные признаки, получаемые из красок, содержащих перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества, не содержащие указанных функциональных групп (Fluorolink F10: сравнительная краска С1), или поверхностно-активные вещества, не содержащие перфторполиэфирной цепи, такие как ВУК 330 (сравнительная краска С2), ВУК 371 (сравнительная краска С3), TEGO RAD 2300 (сравнительная краска С4), TEGO RAD 2700 (сравнительная краска С5), Dynasilan F8815 (сравнительная краска С6) и Dynasilan F8261 (сравнительная краска С7), проявляют цвет от тускло-синего до синего при пропускании, но цвет от темно-коричневого до коричневого с низким значением насыщенности цвета при отражении. Цвет от темно-коричневого до коричневого с низким значением насыщенности цвета при отражении не бросается в глаза и, следовательно, не является подходящим для дихроичного защитного признака для защиты ценного документа.

С4. Исследование влияния количества перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества на оптические свойства, проявляемые защитным признаком (сравнительная краска С8 и краски Е19 - Е23 согласно настоящему изобретению).

Для оценки влияния количества перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества, как описано в данном документе, на оптические свойства, проявляемые защитным признаком, получали краски С8 и Е19 - Е23, как описано ниже.

С4а. Получение краски С8 и Е19-Е23.

Ингредиенты, представленные в табл. 4а, смешивали и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat CV-3 в течение 10 мин со скоростью 2000 об/мин с получением на выходе 50 г каждой краски С8 и Е19-Е23.

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати С8 и E19-E23

Ингредиент	Коммерческое название	Количество [масс. %]					
		С8	E19	E20	E21	E22	E23
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4					
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	22	22,45	22	21,5	20	20
Катионно-отверждаемый мономер	CHDM-di	16,7	16,2	16,2	16,2	16,2	13,7
Радикально-отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959	4,5					
Радикально-отверждаемый мономер	TMPTA	9,1					
Перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	0	0,05	0,5	1	2,5	5
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976	5,9					
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100	3,1					
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D1 ^{a)}	31,3					

^{a)}41,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных дигидроксиэтилдитиокарбаматом диэтаноламмония в этил-3-этоксипропионате (763-69-9)

С4b. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати С8 и E19-E23 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Ptitz GmbH+Co. Folien KG) с использованием трафарета размером 160 ниток/см (405 меш). Размер напечатанного рисунка составлял 5 см×5 см. Через приблизительно 10 с после этапа печати независимо обеспечивали отверждение кусочков напечатанной подложки при комнатной температуре путем подвергания их дважды при скорости 100 м/мин воздействию излучения в УФ и видимой области в сушилке от компании IST Metz GmbH (две лампы: легированная железом ртутная лампа 200 Вт/см²+ ртутная лампа 200 Вт/см²), для создания защитных признаков.

С4с. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства защитных признаков, получаемых в пункте С4b, независимо оценивали при отражении, при пропускании и визуально с использованием тестов, описанных в пункте С1с.

Цвета при отражении и пропускании и значения С* (отражение 22,5/0° и пропускание 8°), проявляемые защитными признаками, получаемыми с использованием красок С8 и E19 - E23, отражены в табл. 4с ниже.

Таблица 4с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок С8 и Е19-Е23

	С8	Е19	Е20	Е21	Е22	Е23
Количество поверхностно- активного вещества	0	0,05	0,5	1	2,5	5
С* (отражение 22,5/0°)	2	32	33	33	35	31
С* (пропускание 8°)	24	47	43	40	36	42
Цвет (отражение)	Темно- коричневый	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой
Цвет (пропускание)	Синий	Темно- синий	Темно- синий	Темно- синий	Темно- синий	Темно- синий

Как показано в табл. 4с, использование перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества в количестве от приблизительно 0,05 мас.% до приблизительно 5 мас.%, как описано в данном документе (такого как Fluorolink E10H, используемый в красках Е19-Е23), обеспечивает получение защитных признаков, демонстрирующих металлический желтый цвет с высокими значениями насыщенности цвета при отражении и темно-синий цвет при пропускании (краски Е19-Е23). Для сравнения, защитный признак, получаемый в испытании, проводимом с помощью краски С8, не содержащей поверхностно-активного вещества, проявляет цвет от темно-коричневого до коричневого с низким значением насыщенности цвета при отражении. Такой цвет не бросается в глаза неспециалисту и не может использоваться в качестве защитного признака для защиты ценного документа.

С5. Исследование влияния типа сополимера поливинилхлорида на оптические свойства, проявляемые защитным признаком (краски Е1 и Е24-Е26 согласно настоящему изобретению).

Для оценки влияния типа сополимера поливинилхлорида на оптические свойства, проявляемые защитным признаком, получали краски Е1 и Е24-Е26 согласно настоящему изобретению, как описано ниже.

С5а. Получение красок Е1 и Е24-Е26.

Ингредиенты, представленные в табл. 5а, смешивали и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat CV-3 в течение 10 мин со скоростью 2000 об/мин с получением на выходе 50 г каждой краски Е1 и Е24-Е26.

Таблица 5а

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати Е1 и Е24 - Е26.

Ингредиент	Коммерческое название	Количество масс. %			
		Е1	Е24	Е25	Е26
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36 ^{a)}	7,4			
	Vinnol® H40/50 ^{b)}		7,4		
	Vinnol® E15/40A			7,4	

	c)				
	Vinnol® E22/48A d)				7,4
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500				36,2
Радикально- отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959				4,5
Радикально- отверждаемый мономер	TMPTA				9,1
Перфторполиэфирное реакционноспособное поверхностно- активное вещество	Fluorolink E10H				2,5
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976				5,9
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100				3,1
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D1 ^{e)}				31,3
Процентное содержание PVC в сополимере поливинилхлорида [масс. %]		85,6	63	84	75

^{a)} поливинилхлорид/поливинилацетат (85,6%/14,4%) (9003-22-9), значение К 35±1, молекулярная масса 3-410 Дальтон (Wacker, вытеснительная хроматография)

^{b)} поливинилхлорид/поливинилацетат (63%/37%) (9003-22-9), значение К 50±1, молекулярная масса 6-8×10⁴ Дальтон

^{c)} поливинилхлорид/(сополимер акриловой кислоты/1,2-пропандиола) (57495-45-1) (84%/16%), К значение 39±1, молекулярная масса 4-5×10⁴ Дальтон

^{d)} поливинилхлорид/(сополимер сложного дибутилового эфира акриловой кислоты/1,2-пропандиола/бутендиоевой кислоты) (114653-42-8) (75%/25%), значение К 48±1, молекулярная масса 6-8×10⁴ Дальтон

^{e)} 41,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных дигидроксиэтилдитиокарбаматом диэтаноламмония в этил-3-этоксипропионате (763-69-9)

C5b. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати E1 и E24-E26 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Ptiz GmbH + Co. Folien KG) с использованием трафарета размером 160 ниток/см (405 меш). Размер напечатанного рисунка составлял 5 см×5 см. Через 10 с после этапа печати независимо обеспечивали отверждение кусочков напечатанной подложки при комнатной температуре путем подвергания их дважды при скорости 100 м/мин воздействию излучения в УФ и видимой области в сушилке от компании IST Metz GmbH (две лампы: легированная железом ртутная лампа 200 Вт/см²+ртутная лампа 200 Вт/см²), для создания защитных признаков.

C5c. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства защитных признаков, получаемых в пункте C5b, независимо оценивали при отражении, при пропускании и визуально с использованием тестов, описанных в пункте C1c.

Цвета при отражении и пропускании и значения C* (отражение 22,5/0° и пропускание 8°), проявляемые защитными признаками, получаемыми с использованием красок E1 и E24-E26, отражены в табл. 5с ниже.

Таблица 5с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок E1 и E24-E26

	E1	E24	E25	E26
Процентное содержание PVC в сополимере поливинилхлорида [масс. %]	85,6	63	84	75
C* (отражение 22,5/0°)	31	20	29	30
C* (пропускание 8°)	36	29	43	41
Цвет (отражение)	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой
Цвет (пропускание)	Темно-синий	Синий	Темно-синий	Темно-синий

Как подтверждено оптическими свойствами защитных признаков, показанных в табл. 5с, защитные краски, как заявлено в данном документе, содержащие сополимер поливинилхлорида, который содержит по меньшей мере приблизительно 60 мас.%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 63 мас.% винилхлорида, обеспечивают защитный признак, проявляющий цвет от синего до темно-синего при отражении и металлический желтый цвет при отражении.

С6. Исследование стабильности отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски E2 согласно настоящему изобретению посредством испытания на ускоренное старение.

Для оценки стабильности во времени краски согласно настоящему изобретению, 10 г краски E2 (описано в табл. 1а) помещали в чашку (60-мл белая полипропиленовая чашка для SpeedMixer™, реализуемая Hauschild & Co. KG), которую герметично закупоривали и хранили в течение пяти месяцев при температуре 60°C в лабораторной печи (Kendro Laboratory Products, T6060). В качестве эталона сравнения использовали свежеприготовленную краску E2. Каждый месяц образец краски E2, хранящийся в печи, охлаждали при комнатной температуре в течение 6 ч, а затем наносили на кусочек прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой Pritz GmbH+Co. Folien KG) с использованием сетки 160 нитей/см (405 меш). Размер напечатанного рисунка составлял 5 см×5 см. Через 10 с после этапа печати обеспечивали отверждение кусочка напечатанной подложки при комнатной температуре дважды путем подвергания при скорости 100 м/мин воздействию излучения в УФ и видимой области в сушилке от компании IST Metz GmbH (две лампы: легированная железом ртутная лампа 200 Вт/см²+ ртутная лампа 200 Вт/см²), для создания защитного признака. Оптические свойства защитного признака, получаемые каждый месяц, независимо оценивали при отражении и визуальном с использованием испытаний, описанных в пункте C1с. В табл. 6 приведены цвет при отражении и пропускании, а также значения C* (отражение 22,5/0°), проявляемые защитными признаками.

Таблица 6

Свойства цвета защитных признаков защитный признак получали с помощью свежеприготовленной краски E2 согласно настоящему изобретению

Временной интервал (месяцы)	0 ^{a)}	1	2	3	4	5
C* (отражение 22,5/0°)	35	37	34	35	35	34
Цвет (отражение)	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой
Цвет (пропускание)	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий

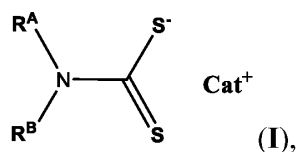
Как подтверждено оптическими свойствами защитных признаков, показанных в табл. 6, краска E2 согласно настоящему изобретению остается стабильной в течение длительного периода времени при высокой температуре, что свидетельствует об исключительной стабильности при хранении при комнатной температуре.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска для получения защитного признака, проявляющего синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, при этом указанная краска содержит

а) от 7,5 до 20 мас.% серебряных нанопластинок, средний диаметр которых составляет в диапазоне 50-150 нм со стандартным отклонением менее 60%, средняя толщина которых составляет в диапазоне 5-30 нм со стандартным отклонением менее 50% и среднее аспектное соотношение которых превышает

2,0, при этом средний диаметр определен просвечивающей электронной микроскопией и средняя толщина определена просвечивающей электронной микроскопией, и при этом серебряные нанопластины содержат стабилизатор поверхности общей формулы (I)



где

остаток R^A представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой;

остаток R^B выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и

Cat^+ представляет собой катион аммония общей формулы $^+NH_2R^C R^D$,

где остаток R^C представляет собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; и

остаток R^D выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой;

b) от 45 до 80 мас.% либо циклоалифатического эпоксида, либо смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений;

c) один или более катионных фотоинициаторов;

d) от 0,05 до 5 мас.% перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества, функционализованного одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилсила; и

e) от 3 до 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 60 мас.% винилхлорида.

2. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по п.1, где указанная краска содержит

f) вплоть до 25 мас.% органического растворителя исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

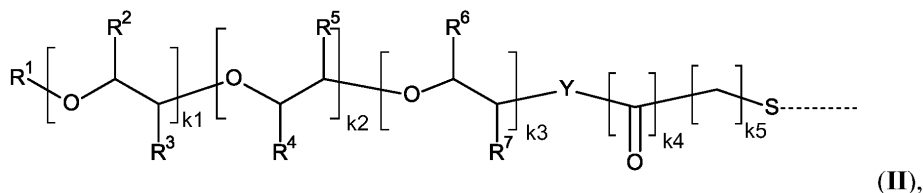
3. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по п.1 или 2, где защитная краска выбрана из защитной краски для трафаретной печати, защитной краски для ротационной глубокой печати и защитной краски для флексографической печати.

4. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-3, где средний диаметр серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 70-120 нм со стандартным отклонением менее 50%, средняя толщина серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 8-25 нм со стандартным отклонением менее 30% и среднее аспектное соотношение серебряных нанопластинок превышает 2,5.

5. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-4, где стабилизатор поверхности общей формулы (I) присутствует в количестве от 0,5 до 5% массового процентного содержания (мас.%) серебряных нанопластинок а).

6. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-5, где остатки R^A и R^B независимо друг от друга представляют собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой.

7. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-6, где серебряные нанопластины содержат дополнительный стабилизатор поверхности общей формулы (II)



где

..... указывает на связь с серебром;

R^1 представляет собой H, C_1 - C_{18} алкил, фенил, C_1 - C_8 алкилфенил или CH_2COOH ;

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга представляют собой H, C_1 - C_8 алкил или фенил;

Y представляет собой O или NR^8 ;

R^8 представляет собой H или C_1 - C_8 алкил;

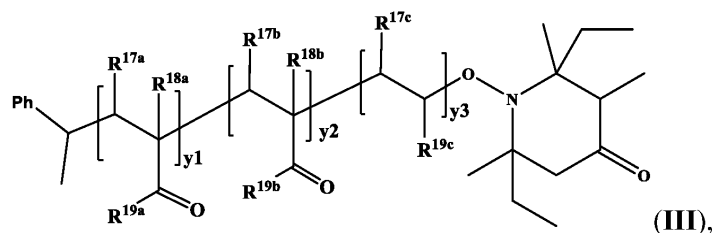
k1 является целым числом в диапазоне от 1 до 500;

k2 и k3 независимо друг от друга равны 0 или являются целыми числами в диапазоне от 1 до 250;

k4 равно 0 или 1; и

k5 является целым числом в диапазоне от 1 до 5.

8. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-7, где серебряные нанопластины содержат дополнительный стабилизатор поверхности общей формулы (III)



где

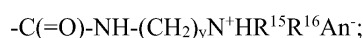
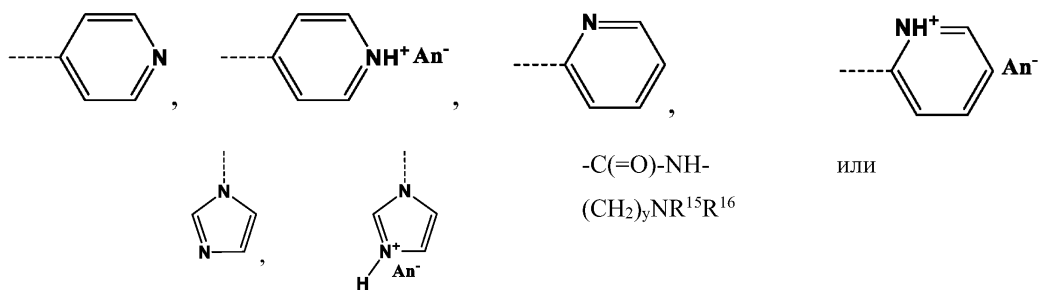
R^{17a}, R^{17b} и R^{17c} независимо друг от друга представляют собой H или метил;

R^{18a} и R^{18b} представляют собой H или метил;

R^{19a} представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода;

R^{19b} представляет собой R_c-[O-CH₂-CH₂]_c-O-;

R^{19c} представляет собой



где

An⁻ представляет собой анион моновалентной органической или неорганической кислоты;

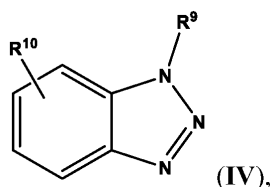
y является целым числом от 2 до 10;

R¹⁵ представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода,

R¹⁶ представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода,

R_c представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода, или алкиларил, или диалкиларил с вплоть до 24 атомов углерода, и с равно 1-150, и y₁, y₂ и y₃ независимо друг от друга являются целыми числами от 1 до 200.

9. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-8, где серебряные нанопластины содержат дополнительный стабилизатор поверхности общей формулы (IV)



где

R⁹ представляет собой атом водорода или группу формулы -CHR¹¹-N(R¹²)(R¹³);

R¹⁰ представляет собой атом водорода, атом галогена, C₁-C₈алкоксигруппу или C₁-C₈алкильную группу;

R¹¹ представляет собой H или C₁-C₈алкил; и

R¹² и R¹³ независимо друг от друга представляют собой C₁-C₈алкил, C₁-C₈алкильную группу, замещенную гидроксигруппой, или группу формулы -[(CH₂CH₂-O)]_{n1}-CH₂CH₂-OH, где n1 равно от 1 до 5.

10. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-9, где одно или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений содержат один или более катионно-отверждаемых мономеров, выбранных из группы, со-

стоящей из виниловых эфиров, пропениловых эфиров, циклических эфиров, отличных от циклоалифатического эпоксида, лактонов, циклических тиоэфиров, виниловых тиоэфиров, пропениловых тиоэфиров, гидроксилсодержащих соединений и их смесей.

11. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-10, где одно или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений содержат один или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров, и отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска дополнительно содержит г) один или более свободнорадикальных фотоинициаторов.

12. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-11, где отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска не содержит растворителя.

13. Способ получения защитного признака для защиты ценного документа, отличающийся тем, что указанный защитный признак проявляет синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, причем указанный способ включает следующие этапы:

А) печать отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски по любому из пп.1-12 на прозрачной или частично прозрачной области подложки ценного документа для обеспечения слоя краски; и

В) отверждение под воздействием излучения в УФ и видимой области слоя краски, полученного на этапе А), для образования защитного признака.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что печать выбрана из трафаретной, ротационной глубокой или флексографической печати.

15. Способ по п.13 или 14, отличающийся тем, что ценный документ выбран из банкнот, юридических документов, билетов, чеков, ваучеров, гербовых марок, соглашений, документов, удостоверяющих личность, таких как паспорта, удостоверения личности, визы, водительские удостоверения, банковских карт, кредитных карт, транзакционных карт, документов или карт для доступа, входных билетов, билетов на проезд в общественном транспорте, аттестата о высшем образовании и ученых званий.

