

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 047352

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.07.09

(21) Номер заявки
202391381

(22) Дата подачи заявки
2021.11.09

(51) Int. Cl. C09D 11/50 (2014.01)
C09D 11/037 (2014.01)
C09D 11/03 (2014.01)
C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/106 (2014.01)
B41M 3/14 (2006.01)

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

(31) 20206740.1

(32) 2020.11.10

(33) EP

(43) 2023.07.11

(86) PCT/EP2021/081155

(87) WO 2022/101224 2022.05.19

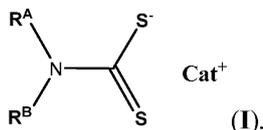
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИКПА ХОЛДИНГ СА (CH)

(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 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 нанопластины, 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, выбранный из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Cs^+ и Rb^+ .

B1

047352

047352

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 WO2011064162A2 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 WO2011064162A2, 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

WO2011064162A2, 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 WO2011064162A2, 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 WO2013186167A2 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 WO2013186167A2, содержит более низкую концентрацию серебряных пластинок по сравнению с отверждаемой под воздействием УФ-излучения краской, описанной в WO2011064162A2, 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.

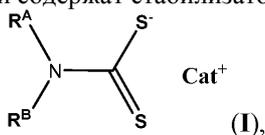
Следовательно, остается потребность в стабильных защитных красках для получения на ценных документах с высокой скоростью (т.е. промышленной скоростью) дихроичных защитных признаков, обладающих повышенной механической стойкостью и проявляющих синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический 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, выбранный из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Cs^+ и Rb^+ ;

б) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное, по меньшей мере, гидроксигруппой;

с) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 69 мас.% винилхлорида;

d1) от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 55 мас.% циклоалифатического эпоксида и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 10 мас.% катионного фотоинициатора; или

d2) от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 65 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и радикально-отверждаемого соединения, от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% катионного фотоинициатора и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% свободнорадикального фотоинициатора; и необязательно

е) катионно-отверждаемое соединение, выбранное из группы, состоящей из:

e1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d);

e2) винилового эфира с одним остатком винилокси в количестве менее приблизительно 5 мас.%;

e3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%;

e4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%;

e5) оксетана с одним остатком оксетанила в количестве менее приблизительно 3,5 мас.%; и

e6) смеси e1), и/или e2), и/или e3), и/или e4), и/или e5); 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 флексографиче-

ской 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.

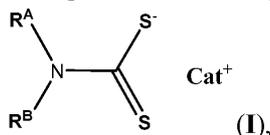
В контексте настоящего документа термин "один или более" означает один, два, три, четыре и т.д.

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 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, выбранный из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Cs^+ и Rb^+ ;

б) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное, по меньшей мере, гидроксигруппой;

с) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 69 мас.% винилхлорида;

d) d1) от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 55 мас.% циклоалифатического эпоксида и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 10 мас.% катионного фотоинициатора; или

d2) от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 65 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и радикально-отверждаемого соединения, от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% катионного фотоинициатора и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% свободнорадикального фотоинициатора; и необязательно

е) катионно-отверждаемое соединение, выбранное из группы, состоящей из:

е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d);

е2) винилового эфира с одним остатком винилокси в количестве менее приблизительно 5 мас.%;

е3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%;

е4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%;

е5) оксетана с одним остатком оксетанила в количестве менее приблизительно 3,5 мас.%; и

е6) смеси е1), и/или е2), и/или е3), и/или е4), и/или е5); 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. Катионно-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 соответствует требованиям высокой скорости промышленной печати ценных документов и обеспечивает дихроичные защитные признаки с привлекательным внешним видом, высокой узнаваемостью ценности и высокой 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 удерживании 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 Codex 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, с. 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 бар, 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 ракульной камерой, анилоксовым валиком и формным цилиндром. Анилоксовый валик преимущественно имеет небольшие ячейки, объем и/или плотность которых определяет степень нанесения краски или лака. Ракульная 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, 5^е изд., с. 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 нити. 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.

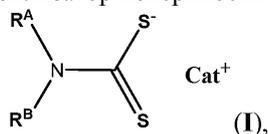
Существует три типа машин для трафаретной печати, а именно плоские, цилиндрические и ротационные машины для трафаретной печати. Плоские и цилиндрические машины для трафаретной печати похожи в том, что обе используют плоский трафарет и трехступенчатый возвратно-поступательный процесс для выполнения операции 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^е изд., с. 58-62, в *Printing Technology*, J.M. Adams and P.A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5^е изд., с. 293-328 и в *Handbook of Print Media*, H. Kipphan, Springer, с. 409-422 и с. 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 12,5 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)



при этом 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 Ca^+ представляет собой катион, выбранный из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Cs^+ и Rb^+ .

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.

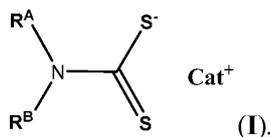
Среднее аспектное соотношение серебряных нанопластинок (определяемое как соотношение среднего диаметра и средней толщины) превышает 2,0, предпочтительно превышает 2,2, и более предпочтительно превышает 2,5.

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 $5 \cdot 10^{-5}$ 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)



при этом 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, выбранный из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Cs^+ и Rb^+ . 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.

Катион Cat в общей формуле (I) предпочтительно выбран из группы, состоящей из Na^+ , K^+ и Cs^+ .

Стабилизатор поверхности общей формулы (I) может присутствовать в количестве от приблизительно 0,4% до приблизительно 5%, предпочтительно от приблизительно 0,5% до приблизительно 3%, более предпочтительно от приблизительно 0,5% до приблизительно 1,5%, и особенно предпочтительно от приблизительно 0,5% до приблизительно 1%, 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, $-CH_3$), этил (Et, $-CH_2CH_3$), 1-пропил (n-Pr, n-пропил, $-CH_2CH_2CH_3$), 2-пропил (изо-Pr, изопропил, $-CH(CH_3)_2$), 1-бутил (n-Bu, n-бутил, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2-метил-1-пропил (изо-Bu, изо-бутил, $-CH_2CH(CH_3)_2$), 2-бутил (втор-Bu, втор-бутил, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$) и 2-метил-2-пропил (трет-Bu, трет-бутил, $-C(CH_3)_3$).

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 ($-OH$). C_2 - C_4 -алкильная группа может быть замещена одной или двумя гидроксигруппами.

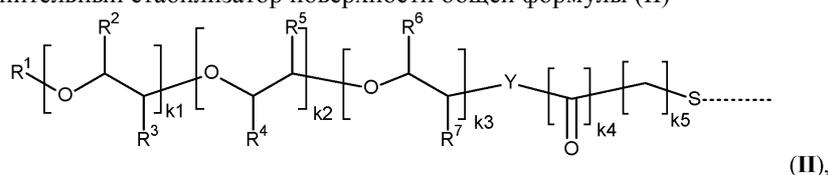
В общей формуле (I) остаток R^A может представлять собой C_2 - C_4 -алкильную группу, замещенную двумя гидроксигруппами, и остаток R^B может представлять собой C_1 - C_4 -алкильную группу.

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 $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH(OH)CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2OH$, $-CH(CH_3)(CH_2OH)$, $-CH_2CH(OH)CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH(OH)CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, $-CH(CH_3)CH(OH)CH_3$, $-CH(CH_2OH)CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH(CH_2OH)CH_3$, $-CH_2C(CH_3)(OH)CH_3$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2(OH)$, $-CH_2C(OH)(CH_3)_2$, $-CH_2C(CH_3)(CH_2OH)$, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из: $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CH(OH)CH_3$ и $-CH_2CH_2CH_2OH$. Остатки R^A и R^B могут быть идентичными или могут отличаться друг от друга.

Примеры солей дитиокарбамата общей формулы (I) включают, но без ограничения, бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбамат натрия, бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбамат калия, бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбамат цезия, бис-(3-гидроксипропил)дитиокарбамат натрия, бис-(3-гидроксипропил)дитиокарбамат калия, бис-(3-гидроксипропил)дитиокарбамат цезия, бис-(4-гидроксибутил)дитиокарбамат натрия, бис-(4-гидроксибутил)дитиокарбамат калия и бис-(4-гидроксибутил)дитиокарбамат цезия.

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

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



где R¹ представляет собой H, C₁-C₁₈-алкил, фенил, C₁-C₈-алкилфенил или CH₂COOH;
R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ и R⁷ независимо друг от друга представляют собой H, C₁-C₈-алкил или фенил;

Y представляет собой O или NR⁸;

R⁸ представляет собой H или C₁-C₈-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

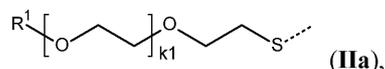
k₅ является целым числом в диапазоне от 1 до 5. Предпочтительно, в общей формуле (II) Y представляет собой O. Также предпочтительно, в общей формуле (II) k₄ равно 0.

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-C₁₈-алкил, 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-C₄-алкил, 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 (IIa)

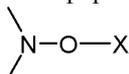


где R¹ представляет собой H или C₁-C₈-алкильную группу, в особенности H или CH₃, и k₁ является целым числом в диапазоне от 22 до 450, в особенности от 22 до 150.

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 нанопластины, содержащиеся в защитной краске, могут дополнительно содержать стабилизатор поверхности, который представляет собой полимер или сополимер, описанный в документе WO200674969A1, 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-C₆-алкиловый или гидроксид C₁-C₆-алкиловый 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 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$,

где R_a представляет собой водород или метил;

R_b представляет собой NH_2 , $\text{O}^-(\text{Me}^+)$, незамещенный C_1-C_{18} -алкокси, $\text{C}_2-\text{C}_{100}$ -алкокси, прерванный по меньшей мере одним атомом N и/или O, или гидроксизамещенный C_1-C_{18} -алкокси, незамещенный C_1-C_{18} -алкиламино, незамещенный ди(C_1-C_{18} -алкил)амино, гидроксизамещенный C_1-C_{18} -алкиламино или гидроксизамещенный ди(C_1-C_{18} -алкил)амино, $-\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ или $-\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{N}^+\text{HR}^{15}\text{R}^{16}\text{An}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_2)_y\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ или $-\text{N}(\text{CH}_2)_y\text{N}^+\text{HR}^{15}\text{R}^{16}\text{An}^-$,

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;

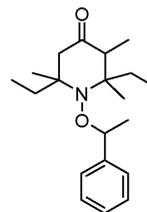
Me^+ представляет собой моновалентный атом металла или ион аммония; и

Z представляет собой кислород или серу.

Второй этап ii) предпочтительно представляет собой реакцию межмолекулярной переэтерификации. На этапе ii) спирт предпочтительно представляет собой этоксилят формулы $\text{R}_c-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_c-\text{OH}$, 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, C_1-C_6 -алкилового 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.

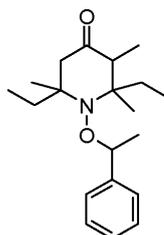
На первом этапе полимеризации мономер или смесь мономеров содержит 50-100 мас.% исходя из общего количества мономеров C_1-C_6 -алкилового сложного эфира акриловой или метакриловой кислоты (первый мономер), и на втором этапе полимеризации мономер или смесь мономеров с этиленовыми двойными связями содержит 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 получать способом, включающим этапы:

i-2) полимеризации на первом этапе первого мономера, который представляет собой C_1-C_6 -алкиловый или гидрокси 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 имидазолиний-иона, 3-диметиламиноэтилакриламида, 3-диметиламиноэтилметакриламида, 3-диметиламинопропилакриламида и 3-диметиламинопропилметакриламида; в присутствии по меньшей мере одного

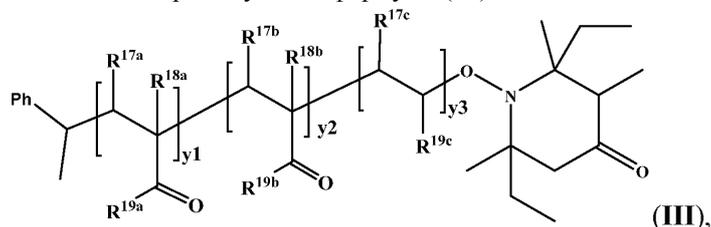


нитроксилэфира со структурным элементом

; и

ii) второй этап, включающий модификацию полимера или сополимера, полученного в i-1), путем реакции межмолекулярной переэтерификации, при этом спирт на этапе ii) представляет собой этоксилат формулы $R_c-[O-CH_2-CH_2-]_c-OH$, 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, стабилизатор поверхности, полученный способом, описанным в данном документе, представляет собой сополимер следующей формулы (III)



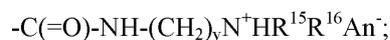
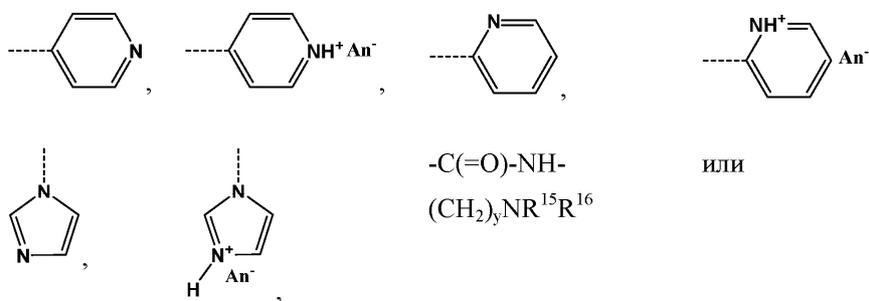
где R^{17a} , R^{17b} и R^{17c} независимо друг от друга представляют собой H или метил;

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 $R_c-[O-CH_2-CH_2-]_c-O-$;

R^{19c} представляет собой



где An^- представляет собой анион моновалентной органической или неорганической кислоты;

y является целым числом от 2 до 10;

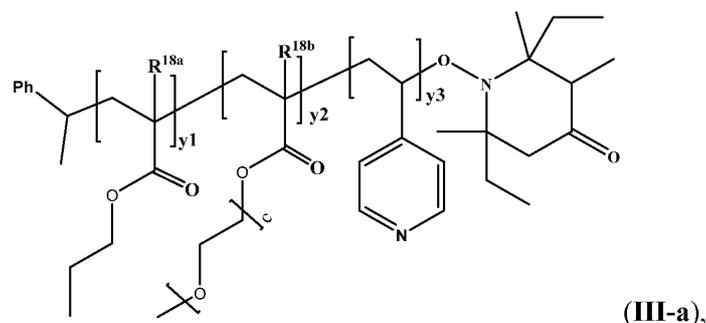
R^{15} представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода,

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.

Более предпочтительно, стабилизатор поверхности представляет собой сополимер, представленный формулой (III-a)

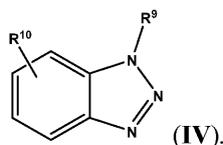


где R^{18a} и R^{18b} представляют собой H или метил;

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 WO200674969A1.

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



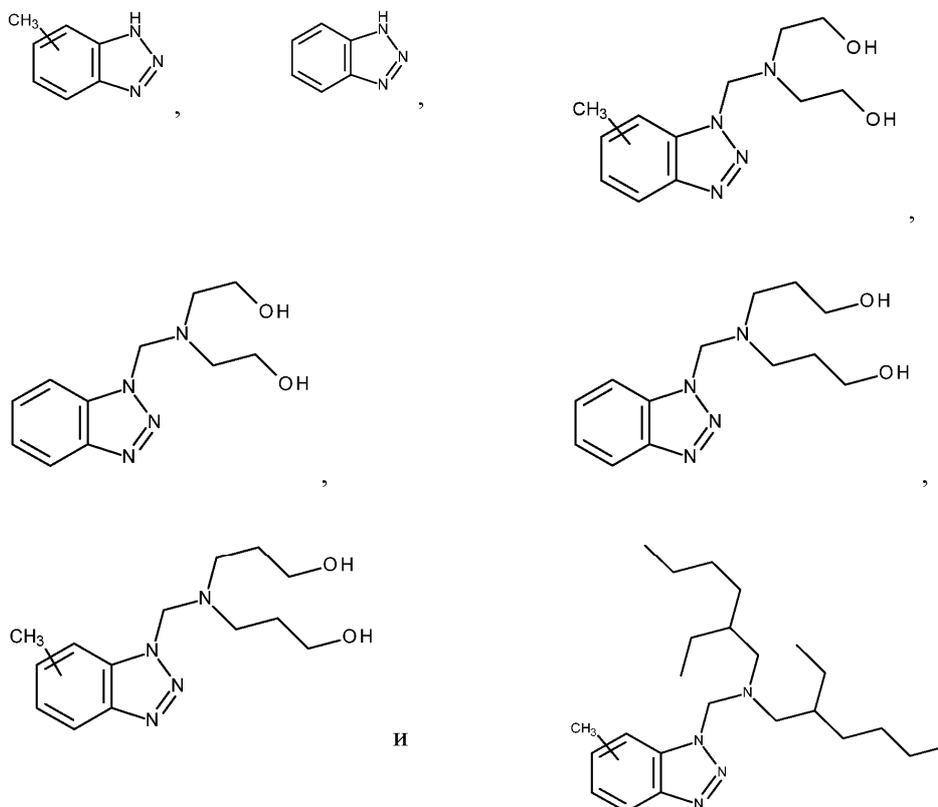
где R^9 представляет собой атом водорода или группу формулы $-CHR^{11}-N(R^{12})(R^{13})$;

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

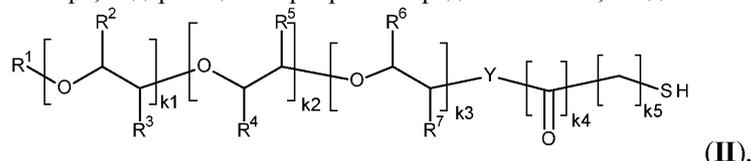
R^{12} и R^{13} независимо друг от друга представляют собой C_1-C_8 -алкил, гидроксид- C_1-C_8 -алкильную группу или группу формулы $-[(CH_2CH_2)-O]_{n1}-CH_2CH_2-OH$, где $n1$ равно от 1 до 5.

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) получения 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;

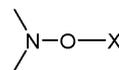
$k2$ и $k3$ независимо друг от друга равны 0 или являются целыми числами в диапазоне от 1 до 250;

$k4$ 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) 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-C₆-алкиловый или гидроксид C₁-C₆-алкиловый 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 переэтерификации, амидирования, гидролиза или ангидридной модификации или их комбинации, воду и необязательно пеногаситель;

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

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

4) добавления раствора перекиси водорода в воде; и

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

Серебряный предшественник представляет собой соединение серебра(I), выбранное из группы, состоящей из AgNO₃; AgClO₄; Ag₂SO₄; AgCl; AgF; AgOH; Ag₂O; AgBF₄; AgIO₃; AgPF₆; R²⁰⁰CO₂Ag, R²⁰⁰SO₃Ag, где R²⁰⁰ представляет собой незамещенный или замещенный C₁-C₁₈-алкил, незамещенный или замещенный C₃-C₈-циклоалкил, незамещенный или замещенный C₇-C₁₈-аралкил, незамещенный или замещенный C₆-C₁₈-арил или незамещенный или замещенный C₂-C₁₈-гетероарил; соли Ag дикарбоновых, трикарбоновых, поликарбоновых кислот, полисульфокислот, 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, ацилксиборгидридов 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 аминокарбоновых 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 (DTPA); пропилендиаминтетрауксусную кислоту (PDTA); 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, K 3, K 7, K 8, N, Antifoam SE-15 от компании Sigma, Struktol SB-2080 и им подобные. Количество пеногасителя находится в диапазоне от 0,00001 мас.% до 5 мас.% исходя из общей массы реакционной смеси перед добавлением перекиси водорода, предпочтительно от 0,0001 мас.% до 3 мас.%, и более предпочтительно от 0,001 мас.% до 2 мас.%.

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 мас.% до 99 мас.% серебряных нанопластинок, более предпочтительно от 5 мас.% 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 $\text{R}^{\text{A}}\text{R}^{\text{B}}\text{NH}$ в присутствии серебряных нанопластинок с последующей обработкой основанием,
- ii) введения CS_2 в реакцию с амином формулы $\text{R}^{\text{A}}\text{R}^{\text{B}}\text{NH}$ в присутствии серебряных нанопластинок и основания, или
- iii) путем введения CS_2 в реакцию с амином формулы $\text{R}^{\text{A}}\text{R}^{\text{B}}\text{NH}$ с последующей обработкой основанием для получения дитиокарбамата общей формулы (I), который затем вводят в реакцию с серебряными нанопластинками.

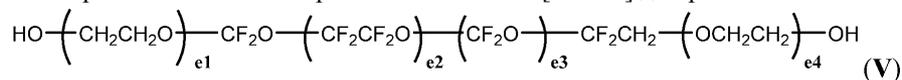
Основание выбрано из гидроксидов щелочных металлов, алкоксидов щелочных металлов и их смесей, при этом щелочной металл выбран из натрия, калия и цезия. Предпочтительные примеры оснований для использования в способе получения включают, но без ограничения, NaOH , KOH , CsOH , RbOH , $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$, KOCH_2CH_3 , $\text{CsOCH}_2\text{CH}_3$ и их смеси.

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 b) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное по меньшей мере гидроксигруппой. Неожиданно было обнаружено, что использование перфторполиэфира, функционализированного по меньшей мере гидроксигруппой, 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. 4с и табл. 5с, только отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, содержащие перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное по меньшей мере гидроксигруппой, 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 C16), или содержащей либо перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, не содержащее гидроксифункциональной группы (например, красок C7-C9), либо поверхностно-активное вещество, не содержащее перфторполиэфирной основной цепи в дополнение к гидроксифункциональной группе (например, красок C10-C15), 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 по меньшей мере одной гидроксигруппой, содержит перфторполиэфирную основную цепь и одну или более, предпочтительно две или более, концевых гидроксифункциональных групп, 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 ($-\text{CF}_2\text{O}-$) и перфторэтиленокси ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O}-$). Остаток перфторполиэфира соединен с концевой функциональной группой непосредственно или через спейсер, выбранный из метилен(оксиэтилена), 1,1-дифторэтилен(оксиэтилена), метилendi(оксиэтилена), 1,1-дифторэтиленди(оксиэтилена), метилентри(оксиэтилена), 1,1-дифторэтилентри(оксиэтилена), метилентетра(оксиэтилена), 1,1-дифторэтилентетра(оксиэтилена), метилентпента(оксиэтилена) и 1,1-дифторэтиленпента(оксиэтилена).

Предпочтительно, перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное по меньшей мере гидроксигруппой, представляет собой соединение общей формулы (V), средняя молекулярная масса которого составляет от приблизительно 800 [г/моль] до приблизительно 2000 [г/моль]



где e_1 и e_4 независимо друг от друга являются целым числом в диапазоне от 0 до 6, предпочтитель-

но в диапазоне от 0 до 4; и

e2 и e3 выбраны таким образом, что средняя молекулярная масса составляет в диапазоне от приблизительно 800 [г/моль] до приблизительно 2000 [г/моль]. В предпочтительном варианте осуществления сумма целых чисел e1 и e4 составляет в диапазоне от 3 до 9.

Предпочтительно, перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, описанное в данном документе, присутствует в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске в количестве от приблизительно 0,025 мас.% до приблизительно 5 мас.%, предпочтительно от приблизительно 0,05 мас.% до приблизительно 2,5 мас.%, более предпочтительно от приблизительно 0,05 мас.% до приблизительно 1,0 мас.%, при этом 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 защитная краска, заявленная в данном документе, содержит с) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 69 мас.% винилхлорида, предпочтительно по меньшей мере 75 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 69 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 и сополимера винилхлорида и гидроксикакрилата, такого как сополимер винилхлорида, гидроксикакрилата и *Z*-алкилендиоевой кислоты, сополимера сложного диалкилового эфира, включая сополимер винилхлорида, 2-гидроксипропилакрилата, 2-бутендиоевой кислоты (*Z*-), сополимера сложного дибутилового эфира. Средняя молекулярная масса сополимера поливинилхлорида предпочтительно составляет от $3 \cdot 10^4$ г/моль до приблизительно $8 \cdot 10^4$ 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 и Vinnol® E22/48A от компании Wacker.

В варианте осуществления согласно настоящему изобретению отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная в данном документе, представляет собой катионно-отверждаемую краску (т.е. краску, содержащую исключительно катионно-отверждаемые мономеры и не содержащую радикально-отверждаемых мономеров) и содержит d1) от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 55 мас.% циклоалифатического эпоксида и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 10 мас.% катионного фотоинициатора; и необязательно e) катионно-отверждаемое соединение, выбранное из группы, состоящей из:

e1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d);

e2) винилового эфира с одним остатком винилокси в количестве, составляющем менее приблизительно 5 мас.%, предпочтительно менее или равном приблизительно 4,1 мас.%;

e3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%;

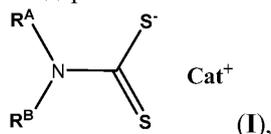
e4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%;

e5) оксетана с одним остатком оксетанила в количестве, составляющем менее приблизительно 3,5 мас.%, предпочтительно менее или равном приблизительно 3,3 мас.%; и

e6) смеси e1), и/или e2), и/или e3), и/или e4), и/или e5); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски. Таким образом, вариант осуществления согласно настоящему изобретению относится к катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краске 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, выбранный из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Cs^+ и Rb^+ ;

b) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное по меньшей мере гидроксигруппой;

c) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 69 мас.% винилхлорида;

d1) от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 55 мас.% циклоалифатического эпоксида и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 10 мас.% катионного фотоинициатора; и необязательно

e) катионно-отверждаемое соединение, выбранное из группы, состоящей из:

e1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50 мас.% содержания циклоалифатического эпоксида d);

e2) винилового эфира с одним остатком винилокси в количестве, составляющем менее приблизительно 5 мас.%, предпочтительно менее или равно приблизительно 4,1 мас.%;

e3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%;

e4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%;

e5) оксетана с одним остатком оксетанила в количестве, составляющем менее приблизительно 3,5 мас.%, предпочтительно менее или равно приблизительно 3,3 мас.%; и

e6) смеси e1), и/или e2), и/или e3), и/или e4), и/или e5); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

В альтернативном варианте осуществления согласно настоящему изобретению отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная в данном документе, представляет собой гибридную отверждаемую краску (т.е. краску, содержащую как катионно-отверждаемые мономеры, так и радикально-отверждаемые мономеры) и содержит d2) от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 65 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и радикально-отверждаемого соединения, от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% катионного фотоинициатора и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% свободнорадикального фотоинициатора; и необязательно e) катионно-отверждаемое соединение, выбранное из группы, состоящей из:

e1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d);

e2) винилового эфира с одним остатком винилокси в количестве, составляющем менее приблизительно 5 мас.%, предпочтительно менее или равно приблизительно 4,1 мас.%;

e3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%;

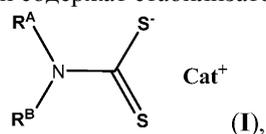
e4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%;

e5) оксетана с одним остатком оксетанила в количестве, составляющем менее приблизительно 3,5 мас.%, предпочтительно менее или равно приблизительно 3,3 мас.%; и

e6) смеси e1), и/или e2), и/или e3), и/или e4), и/или e5); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски. Следовательно, вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на гибридную 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:

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-C₄-алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; остаток R^B выбран из C₁-C₄-алкильной группы и C₂-C₄-алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и

Cat представляет собой катион, выбранный из группы, состоящей из Na⁺, K⁺, Cs⁺ и Rb⁺;

b) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное по меньшей мере гидроксигруппой;

c) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 69 мас.% винилхлорида;

d2) от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 65 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и радикально-отверждаемого соединения, от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% катионного фотоинициатора и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% свободнорадикального фотоинициатора; и необязательно

e) катионно-отверждаемое соединение, выбранное из группы, состоящей из:

e1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d);

e2) винилового эфира с одним остатком винилокси в количестве, составляющем менее приблизительно 5 мас.%, предпочтительно менее или равно приблизительно 4,1 мас.%;

e3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%;

e4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%;

e5) оксетана с одним остатком оксетанила в количестве, составляющем менее приблизительно 3,5 мас.%, предпочтительно менее или равно приблизительно 3,3 мас.%; и

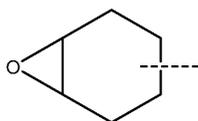
e6) смеси e1), и/или e2), и/или e3), и/или e4), и/или e5); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски. Если гибридная краска, заявленная в данном документе, содержит только циклоалифатический эпоксид, описанный в данном документе, в качестве катионно-отверждаемого мономера, соотношение массового процентного содержания (мас.%) радикально-отверждаемого соединения 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 циклоалифатический эпоксид, описанный в данном документе, и катионно-отверждаемое соединение, описанное в данном документе, в качестве катионно-отверждаемых мономеров, соотношение массового процентного содержания (мас.%) радикально-отверждаемого соединения и суммы массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида и массового процентного содержания (мас.%) катионно-отверждаемого соединения составляет предпочтительно менее 1,6:1, более предпочтительно менее 1:1, и даже более предпочтительно менее 0,5:1.

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

Защитные краски, заявленные в данном документе, содержат либо d1) от приблизительно 25 мас.% до приблизительно 55 мас.% циклоалифатического эпоксида и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 10 мас.% катионного фотоинициатора; либо d2) от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 65 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и радикально-отверждаемого соединения, от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% катионного фотоинициатора и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% свободнорадикального фотоинициатора, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

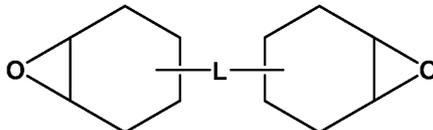
Как известно специалисту в данной области техники, катионно-отверждаемые мономеры отверждаются с помощью катионных механизмов, состоящих из активации посредством излучения в УФ и видимой области одного или более фотоинициаторов, которые высвобождают катионные частицы, такие как кислоты, которые, в свою очередь, инициируют полимеризацию мономера с образованием отвержденного связующего.

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 циклогексановое кольцо и по меньшей мере две эпоксидные группы. Более предпочтительно, циклоалифатический эпоксид представляет собой соединение общей формулы (VI):



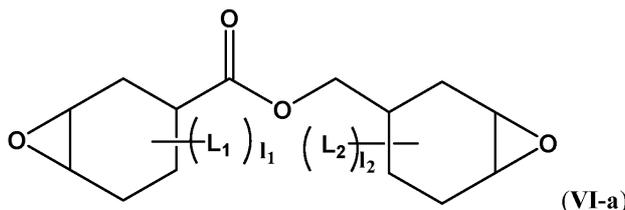
(VI)

где -L- представляет собой одинарную связь или двухвалентную группу, содержащую один или более атомов. Циклоалифатический эпоксид общей формулы (VI) необязательно замещен одним или более линейными или разветвленными алкильными радикалами, содержащими от одного до десяти атомов углерода (такими как метил, этил, н-пропил, изопропил, 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 изопропил).

В общей формуле (VI) 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 (VI) двухвалентная группа -L- может представлять собой двухвалентную алициклическую углеводородную группу или циклоалкидиленовую группу, такую как 1,2-циклопентиленовая группа, 1,3-циклопентиленовая группа, циклопентилиденовая группа, 1,2-циклогексиленовая группа, 1,3-циклогексиленовая группа, 1,4-циклогексиленовая группа и циклогексилиденовая группа.

В общей формуле (VI) -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 (VI), 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 (VI-a), (VI-b) или (VI-c), как определено ниже

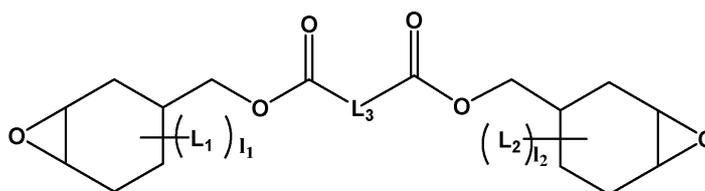


(VI-a)

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, изопропил, 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 изопропил);

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, изопропил, 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 изопропил); 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;



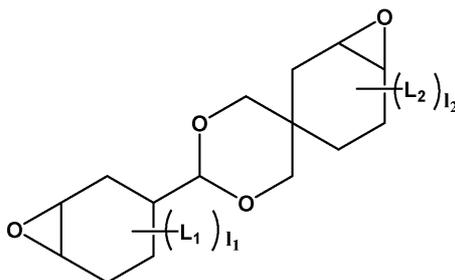
(VI-b)

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, изопропил, 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 изопропил);

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, изопропил, 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 изопропил); и

I_1 и I_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 циклоалкиленовые группы, такие как 1,2-циклогексиленовая группа, 1,3-циклогексиленовая группа и 1,4-циклогексиленовая группа и циклогексиденовая группа;



(VI-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 изопропил;

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 изопропил; и

I_1 и I_2 независимо друг от друга являются целыми числами в диапазоне от 0 до 9, предпочтительно в диапазоне от 0 до 3.

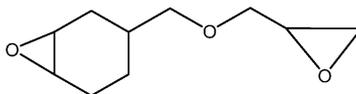
Предпочтительные циклоалифатические эпоксины общей формулы (VI-a) включают, но без ограничения, 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат, 3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоксилат, 3,4-эпокси-2-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-2-метилциклогексанкарбоксилат и 3,4-эпокси-4-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-4-метилциклогексанкарбоксилат.

Предпочтительные циклоалифатические эпоксины общей формулы (VI-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.

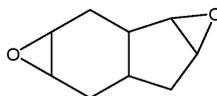
Предпочтительный циклоалифатический эпоксид общей формулы (VI-c) представляет собой 2-(3,4-эпоксициклогексил-5,5-спиро-3,4-эпокси)циклогексанметиадиоксан.

Дополнительные циклоалифатические эпоксины включают циклоалифатический эпоксид общей формулы (VII-a) и циклоалифатический эпоксид общей формулы (VII-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, изопропил, 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 изопропил).



(VII-a)



(VII-b)

Циклоалифатические эпоксида, 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.

Катионный фотоинициатор (также упоминаемый в данной области техники как генератор фотослоты), используемый в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске, заявленной в данном документе, представляет собой катионную соль, предпочтительно выбранную из группы, состоящей из азониевых солей, оксониевых солей, йодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, более предпочтительно выбранную из группы, состоящей из оксониевых солей, йодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, и даже более предпочтительно выбранную 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^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, 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^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, PF_6^- , $(\text{PF}_6\text{-h}(\text{C}_j\text{F}_{2j-i})_h)^-$ (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 сульфониевых солей для настоящего изобретения коммерчески доступны под названиями SpeedCure 976, SpeedCure 976D 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.

Оксониевые соли, описанные в данном документе, имеют катионный фрагмент и анионный фрагмент, где анионный фрагмент предпочтительно представляет собой BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, 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 пирилий 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.

Радикально-отверждаемое соединение, описанное в данном документе, выбрано из радикально-отверждаемого мономера, радикально-отверждаемого олигомера и их смесей.

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-этоксипропилокси)этил(мет)акрилат, 2-феноксипропилокси(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, тетрагидрофурил(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 пентаэритриттетра(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(ые) и/или боковую(ые) (мет)акрилатную(ые) функциональную(ые) 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.

Свободнорадикальный фотоинициатор в контексте настоящего документа предпочтительно выбран из группы, состоящей из гидроксикетонов (например, альфа-гидроксикетонов), алкоксихетонов (например, альфа-алкоксихетонов), ацетофенонов, бензофенонов, кетосульфонов, бензилкеталей, простых эфиров бензоина, фосфиноксидов, фенилглиоксидов, тиоксантонов и их смесей, более предпочтительно выбран из группы, состоящей из фосфиноксидов, гидроксикетонов, тиоксантонов и их смесей.

Подходящие примеры альфа-гидроксикетонов включают без ограничения (1-[4-(2-гидроксиэтокси)-

фенил]-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-[(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 бензилкетали включают без ограничения 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон.

Подходящие простые эфиры бензоина включают без ограничения 2-этокси-1,2-дифенилэтанон, 2-изопропокси-1,2-дифенилэтанон, 2-изобутоксид-1,2-дифенилэтанон, 2-бутоксид-1,2-дифенилэтанон, 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, фенил-бис-(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 фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, смесь этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона и смесь фенил-бис-(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-пропокситиоксантон и полимерные производные тиоксантона.

Подходящие фенилглиоксилаты 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, свободнорадикальный фотоинициатор представляет собой смесь фосфиноксидов, описанных в данном документе, и более предпочтительно смесь фенил-бис-(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и этилфенил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината.

Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска, заявленная в данном документе, может содержать е) катионно-отверждаемое соединение, выбранное из группы, состоящей из:

е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50 мас.% содержания циклоалифатического эпоксида d);

е2) винилового эфира с одним остатком винилокси в количестве, составляющем менее приблизительно 5 мас.%, предпочтительно менее или равно приблизительно 4,1 мас.%;

е3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%;

е4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%;

е5) оксетана с одним остатком оксетанила в количестве, составляющем менее приблизительно 3,5 мас.%, предпочтительно менее или равно приблизительно 3,3 мас.%; и

е6) смеси е1), и/или е2), и/или е3), и/или е4), и/или е5); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски. Предпочтительно, катионно-отверждаемое соединение состоит из:

е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d);

е3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%;

е4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%; или

е6) смеси е1), и/или е3), и/или е4); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

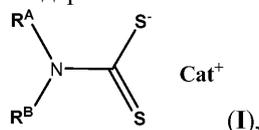
В конкретном варианте осуществления согласно настоящему изобретению катионно-отверждаемое соединение состоит из: е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d); или е6) смеси е1) и е2); смеси е1) и е3); смеси е1) и е4); смеси е1) и е5); смеси е1), е2) и е3); смеси е1), е2) и е4); смеси е1), е2) и е5); смеси е1), е3) и е4); смеси е1), е3) и е5); или смеси е1), е4) и е5); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой об-

ласти защитной краски. В более конкретном варианте осуществления согласно настоящему изобретению катионно-отверждаемое соединение выбрано из группы, состоящей из: е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d); и еб) смеси е1) и е3); смеси е1) и е4); и смеси е1), е3) и е4); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски. Как подтверждено, например, табл. 2с, защитные краски согласно настоящему изобретению, содержащие смесь циклоалифатического эпоксида и винилового эфира с двумя остатками винилокси в качестве катионно-отверждаемых мономеров и имеющие соотношение мас.% винилового эфира и мас.% циклоалифатического эпоксида менее приблизительно 0,5, обеспечивают дихроичные защитные признаки, демонстрирующие металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете и синий цвет при рассмотрении в проходящем свете. Металлического желтого цвета при рассмотрении в падающем свете нельзя достичь с помощью красок, содержащих смесь циклоалифатического эпоксида и винилового эфира с двумя группами винилокси в качестве катионно-отверждаемых мономеров и имеющих соотношение мас.% винилового эфира и мас.% циклоалифатического эпоксида, которое превышает или равно 0,5, как показано, например, табл. 2с. Такие краски обеспечивают признаки с цветом от темно-коричневого до коричневого и низкой насыщенностью цвета при отражении, которые не бросаются в глаза неспециалисту и, следовательно, не подходят в качестве дихроичного защитного признака для защиты ценного документа. Предпочтительно, виниловый эфир с двумя остатками винилокси присутствует в количестве, составляющем менее или равном 49%, 48%, 47%, 46%, 45% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида; причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

Таким образом, предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению относится к защитной краске, содержащей:

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^{\oplus} представляет собой катион, выбранный из группы, состоящей из Na^+ , K^+ , Cs^+ и Rb^+ ;

б) перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное по меньшей мере гидроксигруппой;

с) от приблизительно 3 мас.% до приблизительно 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 69 мас.% винилхлорида;

д) d1) от приблизительно 30 мас.% до приблизительно 55 мас.% циклоалифатического эпоксида и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 10 мас.% катионного фотоинициатора; или

d2) от приблизительно 35 мас.% до приблизительно 65 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и радикально-отверждаемого соединения, от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% катионного фотоинициатора и от приблизительно 1 мас.% до приблизительно 6 мас.% свободнорадикального фотоинициатора; и необязательно

е) катионно-отверждаемое соединение, выбранное из группы, состоящей из:

е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d); и

еб) смеси е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d) и е3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%; смеси е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d) и е4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%; или

смеси е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50% массового процентного содержания (мас.%) циклоалифатического эпоксида d), е3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%, и е4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%; причем массовое процентное содержание рас-

считано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

В альтернативном варианте осуществления катионно-отверждаемое соединение состоит из е3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%; или е6) смеси е3) и е1); смеси е3) и е2); смеси е3) и е4); смеси е3) и е5); смеси е3), е1) и е2); смеси е3), е1) и е4); смеси е3), е1) и е5); смеси е3), е2) и е4); смеси е3), е2) и е5); или смеси е3), е4) и е5); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски. В более конкретном варианте осуществления согласно настоящему изобретению катионно-отверждаемое соединение состоит из е3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее приблизительно 10 мас.%; или е6) смеси е1) и е3); смеси е3) и е4), или смеси е1), е3) и е4); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

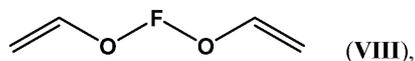
В альтернативном варианте осуществления катионно-отверждаемое соединение состоит из е4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%; или е6) смеси е4) и е1); смеси е4) и е2); смеси е4) и е3); смеси е4) и е5); смеси е4), е1) и е2); смеси е4), е1) и е3); смеси е4), е1) и е5); смеси е4), е2) и е3); смеси е4), е2) и е5); или смеси е3), е4) и е5); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски. В более конкретном варианте осуществления согласно настоящему изобретению катионно-отверждаемое соединение состоит из е4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее приблизительно 20 мас.%; или е6) смеси е4) и е1); смеси е4) и е3); или смеси е1), е3) и е4); причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

Как известно специалисту в данной области техники, виниловый эфир представляет собой катионно-отверждаемый мономер, содержащий по меньшей мере остаток винилокси ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$). Из уровня техники известно, что виниловые эфиры ускоряют отверждение и уменьшают липкость, тем самым ограничивая риск блокировки и перетиснения, когда отпечатанные листы укладывают 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.

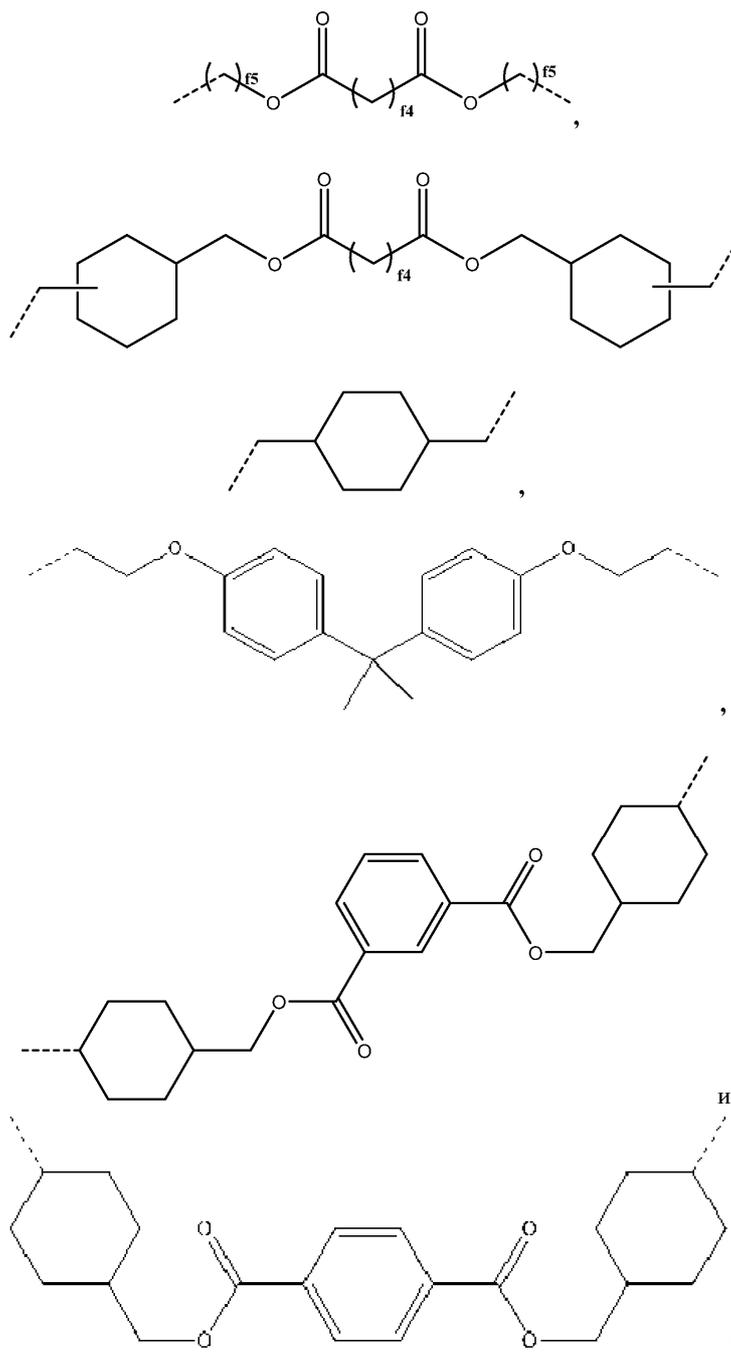
В контексте настоящего документе "виниловый эфир с одним остатком винилокси" относится к катионно-отверждаемому мономеру с одним остатком винилокси. Примеры виниловых эфиров с одним остатком винилокси включают метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир, н-пропилвиниловый эфир, н-бутилвиниловый эфир, изо-бутилвиниловый эфир, этилгексилвиниловый эфир, октадецилвиниловый эфир, додецилвиниловый эфир, изопропилвиниловый эфир, трет-бутилвиниловый эфир, трет-амилвиниловый эфир, циклогексилвиниловый эфир, циклогександиметанолмоновиниловый эфир, 4-(винилоксиметил)циклогексилметилбензоат, фенилвиниловый эфир, метилфенилвиниловый эфир, метоксифенилвиниловый эфир, 2-хлорэтилвиниловый эфир, 2-гидроксиэтилвиниловый эфир, 4-гидроксибутилвиниловый эфир, 1,6-гександиолмоновиниловый эфир, этиленгликольмоновиниловый эфир, 4-(винилокси)бутилбензоат, 4-(винилокси)бутилстеарат, диэтиленгликольмоновиниловый эфир, этиленгликольбутилвиниловый эфир, триэтиленгликольметилвиниловый эфир, триэтиленгликольмоновиниловый эфир и метилвиниловый эфир полиэтиленгликоля-520. Подходящие виниловые эфиры с одним остатком винилокси реализуются компанией BASF под названиями EVE, IBVE, DDVE, ODVE, BDDVE, CHVE, HBVE. Виниловый эфир с одним остатком винилокси может быть модифицирован гидроксигруппой или модифицирован (мет)акрилатом (например, VEEA, 2-(2-винилоксиэтокси)этилакрилат от компании Nirpon Shokubai (CAS: 86273-46-3)).

В контексте настоящего документа "виниловый эфир с двумя остатками винилокси" относится к катионно-отверждаемому мономеру, содержащему два остатка винилокси ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$), соединенные через двухвалентную группу, содержащую один или более атомов.

Предпочтительно, виниловый эфир с двумя остатками винилокси представляет собой соединение с двумя остатками винилокси ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$), соединенными через двухвалентную группу, содержащую 2-20 атомов углерода и необязательно один или более атомов кислорода. Более предпочтительно, виниловый эфир с двумя остатками винилокси, используемый в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краске, заявленной в данном документе, представляет собой соединение общей формулы (VIII)



где -F- выбран из группы, состоящей из $-(\text{CH}_2)_{\text{F1}}-$, $-(\text{CH}_2)_{\text{F2}}-(\text{O}(\text{CH}_2)_{\text{F2}})_{\text{F3}}-$,



f1 является целым числом в диапазоне от 1 до 10;

f2 является целым числом в диапазоне от 2 до 4;

O является целым числом в диапазоне от 1 до 3; и

f4 и f5 независимо друг от друга являются целыми числами от 2 до 6.

Предпочтительно, -F- выбран из группы, состоящей из $-(\text{CH}_2)_{f2}-(\text{O}(\text{CH}_2)_{f3})_{f3}-$, и



, где f2 и O имеют значения, определенные в данном документе.

Более предпочтительно, -F- выбран из группы, состоящей из $-(\text{CH}_2)_2-(\text{O}(\text{CH}_2)_2)_{f3}-$ и



, где f3 является целым числом в диапазоне от 1 до 3, предпочтительно от 1 до 2.

Предпочтительные примеры виниловых эфиров с двумя остатками винилокси включают, но без ограничения, циклогександиметанолдвиниловый эфир, 1,4-бутандиолдвиниловый эфир, 1,6-гександиолдвиниловый эфир, этиленгликольдвиниловый эфир, диэтиленгликольдвиниловый эфир, дипропиленгликольдвиниловый эфир, триэтиленгликольдвиниловый эфир, тетраэтиленгликольдвини-

ниловый эфир, поли(тетрагидрофуран)дивиниловый эфир, бис-[4-(винилокси)бутил]адипат, бис-[4-(винилокси)бутил]сукцинат, бис-[4-(винилоксиметил)циклогексилметил]глутарат, 2,2-бис-(4-винилоксиэтоксифенил)пропан, бис-[4-(винилокси)метил]циклогексил[метил]терефталат и бис-[4-(винилокси)метил]циклогексил[метил]изофталат. Подходящие виниловые эфиры с двумя остатками винилокси реализуются компанией BASF под названиями BDDVE, DVE-2, DVE-3 и CHDM-di.

Как хорошо известно специалисту в данной области техники, эпоксид представляет собой катион-

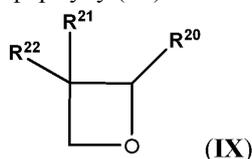


но-отверждаемый мономер, содержащий по меньшей мере остаток эпоксидной смолы. Использование эпоксидов в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске способствует ускорению отверждения и уменьшению липкости, а также снижению вязкости краски при сильной сополимеризации со связующим краски. Предпочтительные примеры эпоксида, отличного от циклоалифатического 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 циклоалифатического эпоксида, реализуются компанией EMS Griltech под торговой маркой Grilonit® (например, Grilonit® V51-63 или RV 1806).

Как хорошо известно специалисту в данной области техники, оксетан представляет собой катионно-отверждаемый мономер, содержащий по меньшей мере незамещенный или замещенный остаток оксетанила,



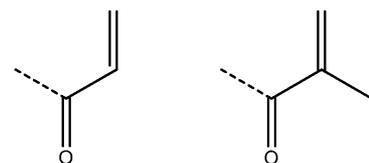
предпочтительно незамещенный или замещенный остаток 3-оксетанила: В контексте настоящего документа "оксетан с одним остатком оксетанила" относится к катионно-отверждаемому мономеру с одним замещенным или незамещенным остатком оксетанила. Предпочтительно, оксетан с одним остатком оксетанила имеет общую формулу (IX)



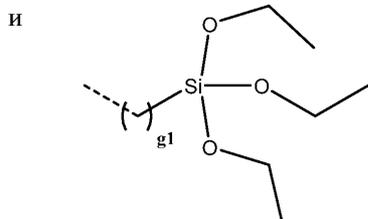
где R²⁰ выбран из -H, фенила, о-метоксифенила, м-метоксифенила и п-метоксифенила;

R²¹ выбран из -H, метила и этила; и

R²² выбран из -H, метила, этила, -CH₂-OR²³; и



R²³ выбран из -H, C₁-C₈-алкила, фенила, бензила,

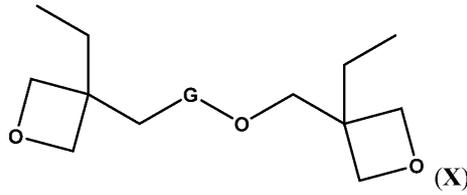


где g1 является целым числом в диапазоне от 2 до 8.

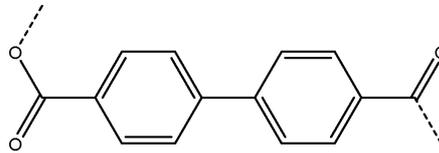
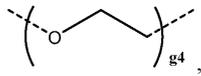
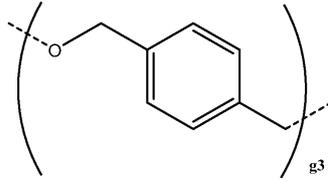
Предпочтительные примеры оксетанов с одним остатком оксетанила включают триметиленоксид, 3,3-диметилоксетан, триметилпропаноксетан, 3-этил-3-[(2-этилгексилокси)метил]оксетан, 3-этил-3-феноксиметилоксетан, 3,3-диметил-2(п-метоксифенил)оксетан, 3-этил-[(триэтоксисилилпропоксид)метил]оксетан и 3,3-диметил-2(о-метоксифенил)оксетан.

В контексте настоящего документа "оксетан с двумя остатками оксетанила" относится к катионно-отверждаемому мономеру, содержащему два замещенных или незамещенных остатка оксетанила, соединенных через двухвалентную группу, содержащую один или более атомов. Предпочтительно, оксетан с

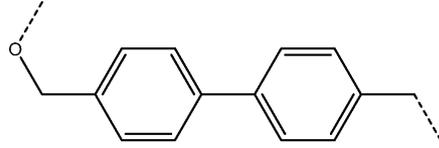
двумя остатками оксетанила представляет собой соединение с двумя остатками оксетанила, соединенными через двухвалентную группу, содержащую 2-20 атомов углерода и необязательно один или более атомов кислорода. Еще более предпочтительно, оксетан с двумя остатками оксетанила представляет собой соединение общей формулы (X)



где -G- представляет собой связь, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_{g2}-$



или



g_2 является целым числом в диапазоне от 2 до 8;

g_3 является целым числом в диапазоне от 1 до 3; и

g_4 является целым числом в диапазоне от 1 до 4.

Предпочтительные примеры оксетанов с двумя остатками оксетанила включают 1,4-бис-[(3-этил-3-оксетанилметокси)метил]бензол, 4,4-бис-(3-этил-3-оксетанил)метоксиметил]бифенил, бис-[1-этил(3-оксетанил)]метиловый эфир, 1,2-бис-[(3-этил-3-оксетанилметокси)метил]этан, 1,3-бис-[(3-этил-3-оксетанилметокси)метил]пропан, этиленгликоля бис-(3-этил-3-оксетанилметиловый)эфир, этиленгликоля бис-(3-этил-3-оксетанилметиловый)эфир, диэтиленгликоля бис-(3-этил-3-оксетанилметиловый)эфир, триэтиленгликоля бис-(3-этил-3-оксетанилметиловый)эфир и тетраэтиленгликоля бис-(3-этил-3-оксетанилметиловый)эфир.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области защитные краски, заявленные в данном документе, могут содержать 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, табл. 8.1, с. 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-диэтоксидантрацен, реализуемый как Anthracure UVS-1101, и 9,10-дибутилдиоксидантрацен, 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, Omnipol 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 количестве 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 А), 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 волокнистые 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-нафтаот) (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-нафтаат) (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 WO2020234211A1, публикации международной заявки на патент под номером WO2013127715A2 и публикации международной заявки на патент под номером WO2014067715A1.

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-E48 и сравнительные примеры C1-C21 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.

A. Аналитические методы.

A-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.

A-2. Анализ ТЕМ.

Анализ ТЕМ дисперсий и покрытий 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.

B. Получение и характеристика дисперсий D1-D10 нанопластинок Ag B-1. Синтез сырья.

В 1-литровом двухстенном стеклянном реакторе, оснащемном 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 двухстенном стеклянном реакторе, оснащемном 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 WO2006074969 и полученную в результате смесь перемешивали еще 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).

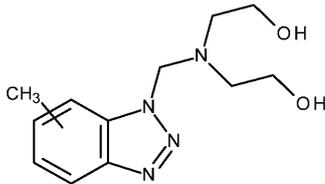
После этого раствор В дозировали с помощью перистальтического насоса с постоянной скоростью в течение 2 ч в раствор А под поверхностью жидкости через охлаждаемую (0°C) дозирующую трубку, в результате чего получали дисперсию сферических серебряных нанопластинок. Во время перекачки раствор А перемешивали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

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

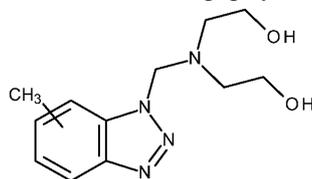
Перистальтическим насосом из реактора откачивали 890 г надосадочной жидкости и добавляли в реактор 890 г деионизированной воды. Смесь в реакторе перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, позволяя коагулированным частицам повторно диспергироваться.

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



(смесь CAS 80584-88-9 и 80584-89-0) добавляли к дисперсии.

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 изопропанол.

Дисперсию дополнительно подвергали ультрафильтрации в изопропанол. 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 изопропанол.

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 $9,8 \cdot 10^{-5}$ М. $\lambda_{\max} = 700$ нм; коэффициент экстинкции в максимуме $\varepsilon = 10200$ л/(см·моль Ag), FWHM=340 нм.

Числовой средний диаметр частиц 93 ± 40 нм, числовая средняя толщина частиц $16 \pm 2,5$ нм.

В-3. Получение дисперсии D1.

а) Синтез натриевой соли диэтаноламиндителиокарбамата (натрия бис-(2-гидроксиэтил)дителиокарбамат).

60 г этанола, 10,5 г диэтанолamina и 4,0 г гранул гидроксида натрия помещали в 100-миллиметровую круглодонную колбу в атмосфере аргона, смесь перемешивали до растворения гидроксида натрия, а затем охлаждали до +2°C.

Добавляли по каплям 7,6 г сероуглерода в течение 1 ч при перемешивании, поддерживая темпера-

туру реакционной смеси от 0 до +5°C. После этого смесь (желтоватую суспензию) перемешивали в течение 30 мин при температуре от 0 до +5°C, затем нагревали до 23°C и перемешивали в течение 1 ч.

b) 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. 1,09 г суспензии (0,27 г натриевой соли диэтаноламинадитиокарбамата), полученной на этапе а), добавляли одной порцией и смесь перемешивали в течение 24 ч в атмосфере аргона при 23°C.

с) Замена растворителя.

К дисперсии, полученной на этапе b), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата (CAS № 763-69-9). 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 40,9 мас.%).

В-4. Получение дисперсии D2.

a) 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 0,46 г 5% мас./мас., раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 0,62 г 5% мас./мас., раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 0,49 г 5% мас./мас., раствора этиоксида калия в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

b) Замена растворителя.

К дисперсии, полученной на этапе a), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата (CAS № 763-69-9). 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 40,2 мас.%).

В-5. Получение дисперсии D3.

a) Синтез калиевой соли диэтаноламиндитиокарбамата.

16 г этанола, 2,7 г диэтанолamina и 9,0 г 24% мас./мас., раствора этиоксида калия в этаноле помещали в 100-миллиметровую круглодонную колбу в атмосфере аргона, смесь перемешивали до растворения этиоксида калия, а затем охлаждали до +2°C. Добавляли по каплям 1,95 г сероуглерода в течение 1 ч при перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси от 0 до +5°C. После этого смесь (желтоватую суспензию) перемешивали в течение 30 мин при температуре от 0 до +5°C, затем нагревали до 23°C и перемешивали в течение 1 ч.

b) 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. 0,675 г суспензии (0,128 г калиевой соли диэтаноламиндитиокарбамата), полученной на этапе a), добавляли одной порцией и смесь перемешивали в течение 24 ч в атмосфере аргона при 23°C.

с) Замена растворителя.

К дисперсии, полученной на этапе b), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата (CAS № 763-69-9). 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 40,4 мас.%).

В-6. Получение дисперсии D4.

a) 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 1,37 г 5% мас./мас., раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 1,86 г 5% мас./мас., раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 1,48 г 5% мас./мас., раствора этиоксида калия в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

b) Замена растворителя.

К дисперсии, полученной на этапе a), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата (CAS № 763-69-9). 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 40,6 мас.%).

В-7. Получение дисперсии D5.

a) 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 0,46 г 5% мас./мас., раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 0,62 г 5% мас./мас., раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 0,99 г 5% мас./мас., раствора моногидрата гидроксида цезия в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

b) Замена растворителя.

К дисперсии, полученной на этапе a), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата (CAS № 763-69-9). 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 40,3 мас.%).

В-8. Получение дисперсии Dб.

a) 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 0,91 г 5% мас./мас., раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 1,24 г 5% мас./мас., раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 1,97 г 5% мас./мас., раствора моногидрата гидроксида цезия в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

b) Замена растворителя.

К дисперсии, полученной на этапе a), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата (CAS № 763-69-9). 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 40,6 мас.%).

В-9. Получение дисперсии D7.

a) Синтез цезиевой соли диэтанолaminдителиокарбамата.

16 г этанола, 2,7 г диэтанолamina и 4,3 г моногидрата гидроксида цезия помещали в 100-миллиметровую круглодонную колбу в атмосфере аргона, смесь перемешивали до растворения гидроксида цезия, а затем охлаждали до +2°C. Добавляли по каплям 1,95 г сероуглерода в течение 1 ч при перемешивании, поддерживая температуру реакционной смеси от 0 до +5°C. После этого смесь (желтоватую суспензию) перемешивали в течение 30 мин при температуре от 0 до +5°C, затем нагревали до 23°C и перемешивали в течение 1 ч.

b) 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. 0,40 г суспензии (0,128 г цезиевой соли диэтанолaminдителиокарбамата), полученной на этапе a), добавляли одной порцией и смесь перемешивали в течение 24 ч в атмосфере аргона при 23°C.

c) Замена растворителя.

К дисперсии, полученной на этапе b), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата (CAS № 763-69-9). 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 40,4 мас.%).

В-10. Получение дисперсии D8.

a) 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 1,37 г 5% мас./мас., раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 1,86 г 5% мас./мас., раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 2,96 г 5% мас./мас.. Раствора моногидрата гидроксида цезия в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

b) Замена растворителя.

К дисперсии, полученной на этапе a), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата (CAS № 763-69-9). 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 40,9 мас.%).

В-11. Получение дисперсии D9.

a) 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 0,91 г 5% мас./мас., раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 1,24 г 5% мас./мас., раствора диэаноламина в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 0,986 г 5% мас./мас., раствора этоксида калия в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

b) 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 номер: 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 (соответствует расчетному общему содержанию твердых веществ 40,4 мас.%).

В-12 Получение дисперсии D10.

a) 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 0,91 г 5% мас./мас., раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 1,24 г 5% мас./мас., раствора диэаноламина в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 1,97 г 5% мас./мас., раствора моногидрата гидроксида цезия в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

b) 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 номер: 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 (соответствует расчетному общему содержанию твердых веществ 40,6 мас.%).

С. Получение примеров (E1-E48), сравнительных примеров (C1-C21) и их напечатанных защитных признаков.

Описание ингредиентов, используемых для описания красок согласно настоящему изобретению (E1-E48) и красок, получаемых для сравнительных целей (C1-C21)

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® 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)
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)	Гидроксibuтилвиниловый 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 (Allnex)	23 масс. % глицерина, пропоксированного, сложные эфиры с акриловой кислотой (52408-84-1) + 77 масс. % 4,4'-изопропилиден дифенола, 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	ВУК-330 (ВУК)	Модифицированный 50% полиэфира полидиметилсилоксан в 50% 2-метокси-1- метилэтилацетата (108-65-6)
Реакционноспособное кремнийсодержащее неионогенное поверхностно-активное вещество	ВУК-371 (ВУК)	40% акрилатполиэфирдиметилсилоксана в 40% ксилоле (1330-20-7) и 20% этилбензола (100-41-4)
Реакционноспособное кремнийсодержащее неионогенное поверхностно-активное вещество	TEGO RAD 2300 (Evonik)	Акрилатный полиэфирсилоксан (CAS не представлен)
Реакционноспособное кремнийсодержащее неионогенное поверхностно-активное	TEGO RAD 2700 (Evonik)	Силоксаны и силиконы, ди-Ме, с концевыми водородными группами, продукты реакции с пентаэритриттетраакрилатом

вещество			
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)- фосфиноксида (448-61-3)	
Дисперсия нанопластинок Ag		Стабилизатор поверхности	Количество стабилизатора поверхности (масс. % нанопластинок Ag)
	Дисперсия D1 ^{a)}	Натриевая соль диэтаноламиндителиокарбамата (бис(2-	2,1

		гидроксиэтил)дитиокарбамат натрия)	
	Дисперсия D2 b)	Калиевая соль диэтаноламиндитиокарбамата (бис(2- гидроксиэтил)дитиокарбамат калия)	0,5
	Дисперсия D3 c)	Калиевая соль диэтаноламиндитиокарбамата (бис(2- гидроксиэтил)дитиокарбамат калия)	1,0
	Дисперсия D4 d)	Калиевая соль диэтаноламиндитиокарбамата (бис(2- гидроксиэтил)дитиокарбамат калия)	1,5
	Дисперсия D5 e)	Цезиевая соль диэтаноламиндитиокарбамата (бис(2- гидроксиэтил)дитиокарбамат цезия)	0,72
	Дисперсия D6 ^{f)}	Цезиевая соль диэтаноламиндитиокарбамата (бис(2- гидроксиэтил)дитиокарбамат цезия)	1,43
	Дисперсия D7 g)	Цезиевая соль диэтаноламиндитиокарбамата (бис(2- гидроксиэтил)дитиокарбамат цезия)	1,0
	Дисперсия D8 h)	Цезиевая соль диэтаноламиндитиокарбамата (бис(2- гидроксиэтил)дитиокарбамат	2,15

		цезия)	
	Дисперсия D9 ^{b)}	Калиевая соль диэтаноламиндитиокарбамата (бис(2- гидроксиэтил)дитиокарбамат калия)	1,0
	Дисперсия D10 ⁱ⁾	Цезиевая соль диэтаноламиндитиокарбамата (бис(2- гидроксиэтил)дитиокарбамат цезия)	1,43

^{a)} 40,9 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом натрия в этил-3-этоксипропионате (763-69-9),

^{b)} 40,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом калия в этил-3-этоксипропионате (763-69-9),

^{c)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом калия в этил-3-этоксипропионате (763-69-9),

^{d)} 40,6 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом калия в этил-3-этоксипропионате (763-69-9),

^{e)} 40,3 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом цезия в этил-3-этоксипропионате (763-69-9),

^{f)} 40,6 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом цезия в этил-3-этоксипропионате (763-69-9),

^{g)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом цезия в этил-3-этоксипропионате (763-69-9),

^{h)} 40,9 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом цезия в этил-3-этоксипропионате (763-69-9),

ⁱ⁾ 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом калия в 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилате (Uvacure 1500; CAS номер: 2386-87-0),

^{j)} 40,6 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных бис-(2-гидроксиэтил)дитиокарбаматом цезия в 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилате (Uvacure 1500; CAS номер: 2386-87-0).

S1. Исследование влияния катионов (Na^+ , K^+ и Cs^+) стабилизатора поверхности на оптические свойства, проявляемые защитными признаками, полученными с помощью защитных красок согласно настоящему изобретению (E1-E7).

S1a. Получение красок E1-E7.

Ингредиенты, представленные в табл. 1a 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 E1-E7

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати E1-E7

Ингредиент	Коммерческое название	Количество (масс. %)						
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4						
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	28,1						
Виниловый эфир	DVE-3	8,1						
Радикально-отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959	4,5						
Радикально-отверждаемый мономер	TMPTA	9,1						
Фторсодержащее поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	2,5						
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976	5,9						
Свободнорадика	Omnirad 2100	3,1						

льный фотоинициатор								
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D1 ^{a)}	31,3						
	Дисперсия D2 ^{b)}		31,3					
	Дисперсия D3 ^{c)}			31,3				
	Дисперсия D4 ^{d)}				31,3			
	Дисперсия D5 ^{e)}					31,3		
	Дисперсия D6 ^{f)}						31,3	
	Дисперсия D8 ^{g)}							31,3
Катионный стабилизатор поверхности (Cat ⁺)	Na ⁺	K ⁺	K ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cs ⁺	Cs ⁺	
Количество стабилизатора поверхности (масс. % нанопластинок Ag)	2,1	0,5	1,0	1,5	0,72	1,43	2,15	
Нанопластинок Ag (масс. %)	12,8%	12,6%	12,6%	12,7%	12,6%	12,7%	12,8%	
Соотношение масс. % винилового эфира и масс. % циклоалифатического эпоксида	0,29							

^{a)} 40,9 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных натриевой солью диэтаноламиндитиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9),

^{b)} 40,2 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндитиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9),

^{c)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндитиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9),

^{d)} 40,6 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндитиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9),

^{e)} 40,3 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных цезиевой солью диэтаноламиндитиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9),

^{f)} 40,6 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных цезиевой солью диэтаноламиндитиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9),

^{g)} 40,9 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных цезиевой солью диэтаноламиндитиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9).

C1b. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати E1-E7 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pütz 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.

C1c. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства каждого из защитных признаков, получаемые в пункте C1b, оценивали независимо при отражении, при пропускании и визуальном с использованием трех тестов, описанных ниже. Результаты изложены в табл. 1с.

Измерения отражения осуществляли с использованием гониометра (гониоспектрометр Codec 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° 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 Datacolor 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 на стороне прозрачной полимерной подложки, которая была напечатана, 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 с помощью красок согласно настоящему изобретению (примеры E1-E7), проявляют золотой цвет при отражении и цвет с синего до темно-синего при пропускании.

Таблица 1с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок E1-E7

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Дисперсия нанопластинок Ag	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D8
C^* (отражение $22,5/0^\circ$)	23	33	31	22	29	23	23
C^* (пропускание 8°)	20	46	45	44	46	45	44
Цвет (отражение)	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой
Цвет (пропускание)	Синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий

Как подтверждено табл. 1с, защитные признаки E1-E7 согласно настоящему изобретению, содержащие нанопластины Ag, стабилизированные натриевой солью диэтаноламиндителиокарбамата, калиевой солью диэтаноламиндителиокарбамата или цезиевой солью диэтаноламиндителиокарбамата, обеспечивают защитные признаки, проявляющие золотой цвет при отражении и синий цвет при пропускании и высокие значения насыщенности цвета C^* как в отраженном свете, так и в проходящем свете.

C2. Исследование влияния соотношения мас.% винилового эфира с двумя остатками винилокси и мас.% циклоалифатического эпоксида (сравнительные краски C1-C6 и краски E1, E8-E23 согласно настоящему изобретению).

Для оценки влияния соотношения мас.% винилового эфира с двумя остатками винилокси и мас.% циклоалифатического эпоксида на оптические свойства, проявляемые защитным признаком, получали сравнительные краски C1-C6 и краски E1, E8-E23 согласно настоящему изобретению.

C2а. Получение красок C1-C6 и E1, E8-E23.

Ингредиенты, представленные в табл. 2а-1, 2а-2 и 2а-3, 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-C6 и E1, E8-E23.

Таблица 2а-1

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати С1-С2 и Е1, Е8-Е11

Ингредиент	Коммерческое название	Количество (масс. %)						
		С1	С2	Е1	Е8	Е9	Е10	Е11
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4						
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	20	24,1	28,1	30,1	32,1	34,1	36,2
Виниловый эфир	DVE-3	16,2	12,1	8,1	6,1	4,1	2,1	0
Радикально-отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959	4,5						
Радикально-отверждаемый мономер	TMPTA	9,1						
Фторсодержащее поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	2,5						
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976	5,9						
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100	3,1						
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D1 ^{а)}	31,3						
Катионный стабилизатор поверхности (Cat ⁺)		Na ⁺						
Количество стабилизатора поверхности (масс. % нанопластинок Ag)		2,1						
Соотношение масс. % винилового эфира и масс. % циклоалифатического эпоксиды		0,81	0,5	0,29	0,2	0,13	0,06	0

^{а)} 40,9 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных натриевой солью диэтаноламиндитиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9).

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и
видимой области красок для трафаретной печати С3-С4 и E12-E18

Ингредиент	Коммерческое название	Количество (масс. %)									
		С3	С4	E12	E13	E14	E15	E16	E17	E18	
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4									
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	20	24,1	24,8	25,5	28,1	30,1	32,1	34,1	36,2	
Виниловый эфир	DVE-3	16,2	12,1	11,4	10,7	8,1	6,1	4,1	2,2	0	
Радикально- отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959	4,5									
Радикально- отверждаемый мономер	TMPTA	9,1									
Фторсодержащее поверхностно- активное вещество	Fluorolink E10H	2,5									
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976	5,9									
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100	3,1									
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D3 ^{а)}	31,3									
Катионный стабилизатор поверхности (Cat ⁺)		K ⁺									
Количество стабилизатора поверхности (масс. % нанопластинок Ag)		1,0									
Соотношение масс. % винилового эфира и масс. % циклоалифатического эпоксида		0,81	0,5	0,46	0,42	0,29	0,20	0,13	0,06	0	

^{а)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндифитокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9).

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати С5-С6 и Е19-Е23

Ингредиент	Коммерческое название	Количество (масс. %)						
		С5	С6	Е19	Е20	Е21	Е22	Е23
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4						
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	20	24,1	28,1	30,1	32,1	34,1	36,2
Виниловый эфир	DVE-3	16,2	12,1	8,1	6,1	4,1	2,1	0
Радикально-отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959	4,5						
Радикально-отверждаемый мономер	TMPTA	9,1						
Фторсодержащее поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	2,5						
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976	5,9						
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100	3,1						
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D7 ^{a)}	31,3						
Катионный стабилизатор поверхности (Cat ⁺)		Cs ⁺						
Количество стабилизатора поверхности (масс. % нанопластинок Ag)		1,0						
Соотношение масс. % винилового эфира и масс. % циклоалифатического эпоксида		0,81	0,5	0,29	0,2	0,13	0,06	0

^{a)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных цезиевой солью дитаноломиндителиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9).

С2b. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати С1-С6 и Е1, Е8-Е23 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки PET Hosta-phan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pütz 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.

С2с. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства защитных признаков, получаемых в пункте С2b, 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 сравнительных красок С1-С6 и красок Е1, Е8-Е23 согласно настоящему изобретению, отражены в табл. 2с (ниже).

Как показано в табл. 2с, защитные признаки, получаемые из красок Е1, Е8-Е23 согласно настоящему изобретению, соотношение мас.% винилового эфира с двумя остатками винилокси и мас.% циклоалифатического эпоксида которых менее 0,5, проявляют золотой цвет при отражении и цвет от синего до темно-синего при пропускании, независимо от катиона, используемого в стабилизаторе. Для сравнения, защитные признаки, получаемые из сравнительных красок С1-С6, где соотношение мас.% винилового эфира с двумя остатками винилокси и мас.% циклоалифатического эпоксида превышает или равно 0,5,

проявляют цвет от синего до темного при пропускании, но 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 неспециалисту, и, следовательно, не является подходящим для дихроичного защитного признака для защиты ценного документа.

Таблица 2с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из сравнительных красок С1-С6 и красок Е1, Е8-Е23

	С1	С2	Е1	Е8	Е9	Е10	Е11	С3	С4	Е12	Е13	Е14	Е15	Е16	Е17	Е18	С5	С6	Е19	Е20	Е21	Е22	Е23
Дисперсия нанопластинок	D1							D3							D7								
Ag	D1							D3							D7								
C* ^{a)}	16	17	23	25	29	27	27	9	19	23	27	27	28	29	27	28	11	18	27	28	27	28	25
C* ^{b)}	36	37	20	39	40	39	34	28	42	46	44	40	41	41	40	35	42	44	30	42	43	43	32
Цвет (отражение)	Коричневый	Коричневый	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Темно-коричневый	Коричневый	Золотой	Коричневый	Коричневый	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой						
Цвет (пропускание)	Темно-синий	Темно-синий	Синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Синий	Темно-синий														

a) C* (отражение 22.5/0°),

b) C* (пропускание 8°).

С3. Исследование эффекта растворителя (краска с растворителем в сравнении с краской без растворителя) и/или массового процентного содержания радикально-отверждаемых мономеров и олигомеров, присутствующих в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске (гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске в сравнении с катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краской) на оптические свойства, проявляемые защитным признаком (примеры Е24-Е27).

Для оценки того, можно ли воспроизвести оптические эффекты, получаемые путем использования гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски с растворителем с помощью катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски с растворителем, получали краску Е24.

Для оценки того, можно ли воспроизвести оптические эффекты, получаемые путем использования гибридных или катионно-отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок с растворителем с помощью гибридных или катионно-отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок без растворителя, получали краски Е25, Е26 и Е27.

С3а. Получение красок Е24-Е27.

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 Е24-Е27.

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати E24-E27

Ингредиент	Коммерческое название	Количество (масс. %)			
		E24	E25	E26	E27
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4			
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	33,65	36,8	36,8	28,7
Виниловый эфир	DVE-3	13,65	16,8	16,8	11,3
Радикально-отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959				4,5
Радикально-отверждаемый мономер	TMPTA				9,1
Фторсодержащее поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	2,5			
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976D	11,5	11,5	11,5	8,4
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100				3,1
Дисперсия	Дисперсия D3 ^{a)}	31,3			
нанопластинок Ag	Дисперсия D9 ^{b)}		25		
	Дисперсия D10 ^{c)}			25	25
Нанопластинок Ag (масс. %)		12,6	10,1	10,2	10,2
Количество радикально-отверждаемых мономеров/олигомеров (масс. %)		0	0	0	13,6
Соотношение масс. % винилового эфира и масс. % циклоалифатического эпоксиды		0,41	0,32	0,33	0,26
Количество эпоксиды (масс. %) ^{d)}		7,48	7,48	7,48	5,46
Количество растворителя (масс. %)		18,7	0	0	0

^{a)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндителикарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9),

^{b)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндителикарбамата в 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилате (Uvacure 1500, CAS номер: 2386-87-0),

^{c)} 40,6 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных цезиевой солью диэтаноламиндителикарбамата в 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилате (Uvacure 1500, CAS номер: 2386-87-0),

^{d)} оксидан, 2,2'-[1,4-бутандиил-бис-(оксиметил)]бис- (2425-79-8) (реакционноспособный разбавитель Speedcure 976D).

С3б. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати E24-E27 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pütz 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 тем-

пературе путем подвергания их дважды при скорости 100 м/мин воздействию излучения в УФ и видимой области в сушилке от компании ISTMetz 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, получаемых в пункте С3б, 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 E24-E27 согласно настоящему изобретению, отражены в табл. 3с (ниже).

Таблица 3с
Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок E24-E27

	E24	E25	E26	E27
Тип краски	С растворителем / катионная	Без растворителя / катионная	Без растворителя / катионная	Без растворителя / гибридная
Дисперсия нанопластинок Ag	D3	D9	D10	D10
С* (отражение 22,5/0°)	31	28	27	27
С* (пропускание 8°)	42	44	44	45
Цвет (отражение)	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой
Цвет (пропускание)	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий

Как показано в табл. 3с, защитные признаки с аналогичными оптическими свойствами, можно оценить с использованием катионно-отверждаемой краски с растворителем (E24), гибридной отверждаемой краски без растворителя (E27) или катионно-отверждаемой краски без растворителя (E25-E26).

С4. Исследование влияния поверхностно-активного вещества на оптические свойства, проявляемые защитным признаком (сравнительные краски С7-С15 и краска E28 согласно настоящему изобретению)

Для оценки влияния поверхностно-активного вещества на оптические свойства, проявляемые защитным признаком, получали сравнительные краски С7-С15 и краску E28 согласно настоящему изобретению.

С4а. Получение краски С7-С15 и E28.

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 С7-С15 и E28.

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати С7-С15 и E28

Ингредиент	Коммерческое название	Количество (масс. %)									
		E28	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4									
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	28,1									
Виниловый эфир	DVE-3	8,1									
Радикально-отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959	4,5									
Радикально-отверждаемый мономер	TMPTA	9,1									
Перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	2,5									
	Fluorolink MD700		2,5								
	Fluorolink F10			2,5							

	Fluorolink S10				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										2,5
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976	5,9									
Свободнорадикальны й фотоинициатор	Omnirad 2100	3,1									
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D7 а)	31,3									
Соотношение масс. % винилового эфира и масс. % циклоалифатического эпоксида		0,29									

а) 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных цезиевой солью диэтаноламиндителиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9).

С4b. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати С7-С15 и Е28 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pütz 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 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 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 С7-С15 и Е28, отражены в табл. 4с ниже.

Таблица 4с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок С7-С15 и Е28

	Е28	С7	С8	С9	С10	С11	С12	С13	С14	С15
Поверхностно-активное вещество	Fluorolink E10H	Fluorolink MD700	Fluorolink F10	Fluorolink S10	ВУК 330	ВУК 371	Тего Rad 2300	Тего Rad 2700	Dynasylan F-8815	Dynasylan F-8261
С* (отражение 22,5/0°)	32	6	4	14	3	7	7	1	14	17
С* (пропускание 8°)	39	41	25	37	29	36	17	38	36	32
Цвет (отражение)	Золотой	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Темно-коричневый	Коричневый	Коричневый
Цвет (пропускание)	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Синий	Темно-синий	Тускло-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий

Как показано в табл. 4с, защитный признак, получаемый из краски (Е28) согласно настоящему изобретению, содержащей перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное гидроксильными группами (Fluorolink E10H), проявляет золотой цвет при отражении и темно-синий цвет при пропускании. Для сравнения, защитные признаки, получаемые из красок, содержащих перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества, не содержащие гидроксильных групп (Fluorolink MD700/С7, Fluorolink F10/С8 или Fluorolink S10/С9), или поверхностно-активные вещества, не содержащие как перфторполиэфирной цепи, так и гидроксильных групп, такие как ВУК 330 (С10), ВУК 371 (С11), ТЕГО RAD 2300 (С12), ТЕГО RAD 2700 (С13), Dynasylan F8815 (С14) и Dynasylan F8261 (С15), проявляют цвет от тускло-синего до темно-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.

С5. Исследование влияния концентрации перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества, содержащего гидроксильные группы, на оптические свойства, проявляемые защитным признаком (сравнительная краска С16 и краски Е29-Е33 согласно настоящему изобретению).

Для оценки влияния концентрации перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества, функционализированного одной или более гидроксильными группами, на оптические свойства, проявляемые защитным признаком, получали краски С16 и Е29-Е33, как описано ниже. Е32 идентична Е3 и ее добавляли в сравнительных целях.

С5а. Получение краски С16 и Е29-Е33.

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 С16 и Е29-Е33.

Таблица 5а

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати С16 и Е29-Е33

Ингредиент	Коммерческое название	Количество (масс. %)					
		С16	Е29	Е30	Е31	Е32	Е33
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4					
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	30,6	30,55	30,1	29,6	28,1	25,6
Виниловый эфир	DVE-3	8,1					
Радикально-отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959	4,5					
Радикально-отверждаемый мономер	TMPTA	9,1					
Фторсодержащее 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 D3 ^{a)}	31,3					
Соотношение масс. % винилового эфира и масс. % циклоалифатического эпоксида		0,26	0,27	0,27	0,27	0,29	0,32

^{a)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндителиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9).

С5b. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати С16 и Е29-Е33 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pütz 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 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.

С5с. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства защитных признаков, получаемых в пункте С5b, 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 Е29-Е33, отражены в табл. 5с ниже.

Таблица 5с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок С16 и Е29-Е33

	С16	Е29	Е30	Е31	Е32	Е33
Количество поверхностно-активного вещества (масс. %)	0	0,05	0,5	1	2,5	5
С* (отражение 22,5/0°)	5	32	33	28	32	26
С* (пропускание 8°)	34	44	43	43	39	40
Цвет (отражение)	Темно- коричневый	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой	Золотой
Цвет (пропускание)	Темно- синий	Темно- синий	Темно- синий	Темно- синий	Темно- синий	Темно- синий

Как показано в табл. 5с, использование перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества Fluorolink E10H в количестве от приблизительно 0,05 мас.% до приблизительно 5 мас.% позволяет получать защитные признаки, демонстрирующие металлический желтый цвет с высокими значениями насыщенности цвета при отражении и темно-синий цвет при пропускании (краски Е29-Е33). Для сравнения, защитный признак, получаемый с помощью краски, не содержащей Fluorolink E10H (сравнительный краска С16), демонстрирует 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.

С6. Исследование влияния типа сополимера поливинилхлорида на оптические свойства, проявляемые защитным признаком (сравнительная краска С17 и краски Е34-Е35 согласно настоящему изобретению).

Для оценки влияния типа сополимера поливинилхлорида на оптические свойства, проявляемые защитным признаком, получали сравнительные краски С17 и краски Е34-Е35 согласно настоящему изобретению, как описано ниже. Е34 идентична Е19 и ее использовали в сравнительных целях.

С6а. Получение красок С17 и Е34-Е35.

Ингредиенты, представленные в табл. 6а, 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 С17 и Е34-Е35.

Таблица 6а

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати С17 и Е34-Е35

Ингредиент	Коммерческое название	Количество масс. %		
		С17	Е34	Е35
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H40/50 ^{a)}	7,4		
	Vinnol® H14/36 ^{b)}		7,4	
	Vinnol® E22/48A ^{c)}			7,4
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	28,1		
Виниловый эфир	DVE-3	8,1		
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	D7 ^{d)}	31,3		
Процентное содержание PVC в сополимере поливинилхлорида [масс. %]		63	85,6	75
Соотношение масс. % винилового эфира и масс. % циклоалифатического эпоксида		0,29		

^{a)} Смола поливинилхлорида/поливинилацетата (63%/37%) (9003-22-9), значение К 50±1, молекулярная масса 6-8·10⁴ Да (Wacker, вытеснительная хроматография).

^{b)} поливинилхлорид/поливинилацетат (85,6%/14,4%) (9003-22-9), значение К 35±1, молекулярная масса 3-4·10⁴ Да (Wacker, вытеснительная хроматография).

^{c)} 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 Да.

^{d)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндителиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9).

С6б. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати С17 и Е34-Е35 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hostaphan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pütz 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 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.

С6с. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства защитных признаков, получаемых в пункте С6б, независимо оценивали при отражении, при пропускании и визуально с использованием тестов, описанных в п. С1с.

Цвета при отражении и пропускании и значения С* (отражение 22,5/0° и пропускание 8°), проявляемые защитными признаками, получаемыми с использованием красок С17 и Е34-Е35, отражены в табл. 6с ниже.

Таблица 6с

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок С17 и Е34-Е35

	С17	Е34	Е35
Процентное содержание PVC в сополимере поливинилхлорида [масс. %]	63	85,6	75
С* (отражение 22,5/0°)	16	27	24
С* (пропускание 8°)	28	30	41
Цвет (отражение)	Коричневый	Золотой	Золотой
Цвет (пропускание)	Синий	Темно-синий	Темно-синий

Как подтверждено оптическими свойствами защитных признаков, показанных в табл. 6с, сополимер поливинилхлорида должен содержать по меньшей мере приблизительно 69 мас.%, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 75 мас.%, винилхлорида для обеспечения защитного признака, демонстрирующего металлический желтый цвет при отражении (краски Е34-Е35 согласно настоящему изобретению). Защитный признак, получаемый с использованием сравнительной краски С17, содержащей сополимер поливинилхлорида с более низким мас.% винилхлорида, демонстрирует синий цвет при пропускании, но коричневый цвет в отраженном свете, что не бросается в глаза неспециалисту и не может использоваться в качестве защитного признака для защиты ценного документа.

С7. Исследование влияния других катионно-отверждаемых мономеров (сравнительные краски С18-С21 и краски Е36-Е48 согласно настоящему изобретению).

Для оценки влияния катионно-отверждаемых мономеров на оптические свойства, проявляемые защитным признаком, получали краски С18-С21 и Е36-Е48, как описано ниже.

С7а. Получение красок С18-С21 и Е36-Е48.

Ингредиенты, представленные в табл. 7а-1 и 7а-2, 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 С18-С21 и Е36-Е48.

С7б. Получение защитных признаков.

Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати С18-С21 и Е36-Е48 независимо наносили на кусочки прозрачной полимерной подложки (PET Hosta-phan® RN, толщина 50 мкм, реализуемой компанией Pütz 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 путем подвешивания 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.

С7с. Результаты (оптические свойства) защитных признаков.

Оптические свойства защитных признаков, получаемых в пункте С7б, независимо оценивали при отражении, при пропускании и визуальном 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 С18-С21 и Е36-Е48, отражены в табл. 7с.

Сравнение оптических свойств, проявляемых защитными признаками, получаемыми с помощью красок Е8, Е14, Е15, с оптическими свойствами, проявляемыми защитными признаками, получаемыми с помощью красок Е36-Е38, демонстрирует, что структура винилового эфира с двумя остатками винилокси никак не влияет на оптические свойства защитных признаков.

Как показано табл. 7с, краски, содержащие виниловый эфир с одним остатком винилокси, такой как НВVE, в количестве, превышающем или равном 6,1 мас.% (сравнительные краски С18 и С19), обеспечивают защитные признаки с темно-синим цветом при пропускании, но с коричневым цветом при отражении, что неприемлемо для дихроичного защитного признака для защиты ценного документа. Однако небольшое количество виниловых эфиров с одним остатком винилокси в защитной краске, заявленной в данном документе, не влияет на оптические свойства защитного признака, получаемого с помощью указанной краски, как проиллюстрировано в испытании, проводимом с краской Е39.

Как проиллюстрировано, например, в испытаниях, проводимых с красками С20, С21, Е40-Е44, присутствие количества оксетанов с одним функциональным остатком оксетанила, таких как Curalite™ OX TMO, менее приблизительно 3,5 мас.% в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске не влияет на оптические свойства защитных признаков, получаемых с помощью указанных красок. Использование оксетанов с двумя остатками оксетанила, таких как Curalite™ OXPLUS, в

отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске не оказывает неблагоприятного воздействия на оптические свойства защитных признаков, получаемых из указанных красок, как показано, например, в испытаниях, проводимых с E45-E48 согласно настоящему изобретению.

Таблица 7а-1

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати C18-C19 и E36-E39

Ингредиент	Коммерческое название	Количество (масс. %)					
		E36	E37	E38	C18	C19	E39
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4					
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	28,1	30,1	30,1	28,1	30,1	32,1
Виниловый эфир	DVE-2	8,1					
Виниловый эфир	CHDM-di		6,1	6,1			
Виниловый эфир	HBVE				8,1	6,1	4,1
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					
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100	3,1					
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D1 ^{a)}		31,3				
	Дисперсия D3 ^{b)}	31,3		31,3	31,3	31,3	31,3

^{a)} 40,9 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных натриевой солью диэтаноламиндителиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9),

^{b)} 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндителиокарбамата в этил-3-этоксипропионате (CAS номер: 763-69-9).

Состав отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати C20-C21 и E40-E48

Ингредиент	Коммерческое название	Количество (масс. %)										
		C20	C21	E40	E41	E42	E43	E44	E45	E46	E47	E48
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol® H14/36	7,4										
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure® 1500	30,1	30,1	32,9	34,5	33,7	33,7	33,7	25,5	22,7	20	29,1
Виниловый эфир	DVE-3					12,5	13	13,4				9,1
Монофункциональный оксетан	Curalite™ OX TMO	6,1	6,1	3,3	1,7	1,1	0,6	0,2				
Дифункциональный оксетан	Curalite™ OXPLUS								10,7	13,5	16,2	9,1
Радикально-отверждаемый олигомер	Ebecryl 2959	4,5	4,5	4,5	4,5				4,5	4,5	4,5	
Радикально-отверждаемый мономер	TMPTA	9,1	9,1	9,1	9,1				9,1	9,1	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	
Катионный фотоинициатор	Speedcure 976D					11,5	11,5	11,5				11,5
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 2100	3,1	3,1	3,1	3,1				3,1	3,1	3,1	
Дисперсия нанопластинок Ag	Дисперсия D1 ^{a)}	31,3										
	Дисперсия D3 ^{b)}		31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3	31,3
Количество эпоксида (масс. %) ^{c)}						7,48	7,48	7,48				

a) 40,9 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных натриевой солью диэтаноламиндителиокарбамата в этил-3-этоксипропionate (CAS номер: 763-69-9),

b) 40,4 мас.% нанопластинок Ag, стабилизированных калиевой солью диэтаноламиндителиокарбамата в этил-3-этоксипропionate (CAS номер: 763-69-9),

c) оксиран, 2,2'-[1.4-бутандиил-бис-(оксиметилен)]бис- (2425-79-8) (реакционноспособный разбавитель Speedcure 976D).

Свойства цвета защитных признаков, получаемых из красок С18-С21 и Е36-Е48

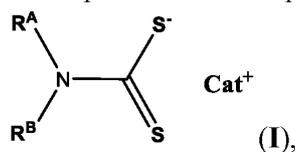
	Е36	Е37	Е38	С18	С19	Е39	С20	С21	Е40	Е41	Е42	Е43	Е44	Е45	Е46	Е47	Е48	
Тип краски	гибридная	гибридная	гибридная	гибридная	гибридная	гибридная	гибридная	гибридная	гибридная	гибридная	гибридная	катионная	катионная	катионная	гибридная	гибридная	гибридная	катионная
Катионно-отверждаемый мономер, отличный от циклоалифатического эпоксида	DVE-2	CHDM-di	CLDM-di	HBVE	HBVE	HBVE	TMPO	TMPO	TMPO	TMPO	TMPO	TMPO	TMPO	TMPO	OXPLUS	OXPLUS	OXPLUS	OXPLUS
Количество DVE-2 (масс. %)	8.1																	
Количество CHDM-di (масс. %)		6.1	6.1															
Количество HBVE (масс. %)				8,1	6,1	4,1												
Количество TMPO (масс. %)							6.1	6.1	3.3	1.7	1.1	0.6	0.2					
Количество Suralite™ OXPLUS (масс. %)														10,7	13,5	16,2	9,1	
Количество эпоксида (масс. %)											7,48	7,48	7,48				7,48	
Дисперсия нанопластинок Ag	D3	D1	D3	D3	D3	D3	D1	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3
C* (отражение 22,5/0°)	31	24	24	12	18	21	13	4	23	23	28	28	29	25	26	23	27	
C* (пропускание 8°)	27	35	35	40	40	44	38	35	43	43	42	42	43	44	45	44	44	
Цвет (отражение)	Золотой	Золотой	Золотой	Коричневый	Коричневый	Золотой	Коричневый	Темно-коричневый	Золотой									
Цвет (пропускание)	Синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий	Темно-синий							

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 C₂-C₄-алкильную группу, замещенную гидроксигруппой; остаток R^B выбран из C₁-C₄-алкильной группы и C₂-C₄-алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и

Cat⁺ представляет собой катион, выбранный из группы, состоящей из Na⁺, K⁺, Cs⁺ и Rb⁺;

б) от 0,05 до 5 мас.% перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества, функционализованного, по меньшей мере, гидроксигруппой;

с) от 3 до 12 мас.% сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 69 мас.% винилхлорида, причем сополимер поливинилхлорида выбран из группы, состоящей из сополимера винилхлорида и винилацетата, сополимера винилхлорида и гидроксикарилата, сополимера сложного диалкилового эфира;

d) d1) от 25 до 55 мас.% циклоалифатического эпоксида и от 1 до 10 мас.% катионного фотоинициатора; или

d2) от 30 до 65 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и радикально-отверждаемого соединения, от 1 до 6 мас.% катионного фотоинициатора и от 1 до 6 мас.% свободнорадикального фотоинициатора,

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

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

е) катионно-отверждаемое соединение, выбранное из группы, состоящей из:

е1) винилового эфира с двумя остатками винилокси в количестве менее 50 мас.% циклоалифатического эпоксида d);

е2) винилового эфира с одним остатком винилокси в количестве менее 5 мас.% исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски;

е3) эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, в количестве менее 10 мас.% исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски;

е4) оксетана с двумя остатками оксетанила в количестве менее 20 мас.% исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски;

е5) оксетана с одним остатком оксетанила в количестве менее 3,5 мас.% исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски и

е6) смеси е1), и/или е2), и/или е3), и/или е4), и/или е5).

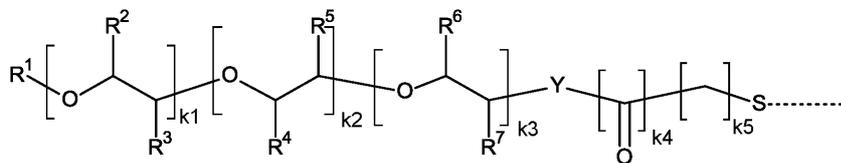
3. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по п.1 или 2, где защитная краска выбрана из защитной краски для трафаретной печати, защитной краски для ротационной глубокой печати и защитной краски для флексографической печати.

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 0,4 до 5 мас.% содержания 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)



(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;

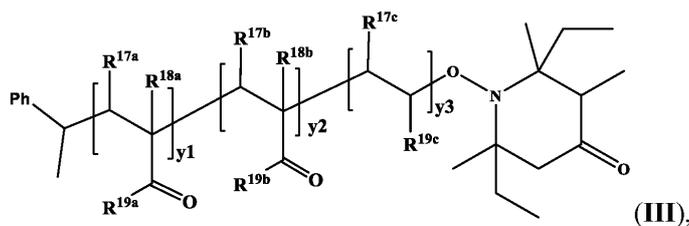
k1 является целым числом в диапазоне от 1 до 500;

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

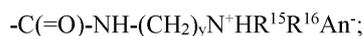
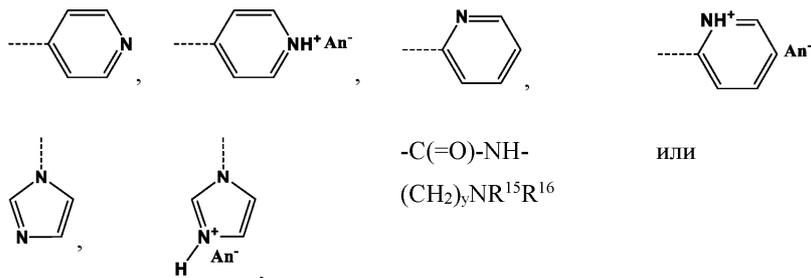
k4 равно 0 или 1 и

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)

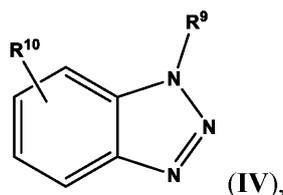


где R^{17a} , R^{17b} и R^{17c} независимо друг от друга представляют собой H или метил;
 R^{18a} и R^{18b} представляют собой H или метил;
 R^{19a} представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1-22 атомами углерода;
 R^{19b} представляет собой $R_c-[O-CH_2-CH_2]_c-O-$;
 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,
 y_1 , y_2 и y_3 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 R^9 представляет собой атом водорода или группу формулы $-CHR^{11}-N(R^{12})(R^{13})$;
 R^{10} представляет собой атом водорода, атом галогена, C₁-C₈-алкоксигруппу или C₁-C₈-алкильную группу;
 R^{11} представляет собой H или C₁-C₈-алкил и
 R^{12} и R^{13} независимо друг от друга представляют собой C₁-C₈-алкил, гидроксигруппу или группу формулы $-[(CH_2CH_2)-O]_{n1}-CH_2CH_2-OH$, 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 защитная краска содержит d1) от 25 до 55 мас.% циклоалифатического эпоксида и от 1 до 10 мас.% катионного фотоинициатора.

11. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-9, где защитная краска содержит d2) от 30 до 65 мас.% смеси циклоалифатического эпоксида и радикально-отверждаемого соединения, от 1 до 6 мас.% катионного фотоинициатора и от 1 до 6 мас.% свободнорадикального фотоинициатора; и при этом радикально-отверждаемое соединение выбрано из радикально-отверждаемого мономера, радикально-отверждаемого олигомера и их смесей.

12. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-11, где катионно-отверждаемый мономер представляет собой e1) виниловый эфир с двумя остатками винилокси в количестве менее 50 мас.% циклоалифатического эпоксида d).

13. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области защитная краска по любому из пп.1-12, дополнительно содержащая:

g) вплоть до 25 мас.% органического растворителя, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области защитной краски.

14. 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.1-13 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.

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

16. Способ по п.14 или 15, 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.

