

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202490456** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2024.04.25**

(22) Дата подачи заявки  
**2022.08.18**

(51) Int. Cl. **B42D 25/373** (2014.01)  
**B42D 25/387** (2014.01)  
**B42D 25/23** (2014.01)  
**B42D 25/29** (2014.01)  
**B42D 25/40** (2014.01)  
**C09C 1/00** (2006.01)  
**C09D 11/03** (2014.01)  
**C09D 11/037** (2014.01)  
**C09D 11/50** (2014.01)  
**C09D 11/101** (2014.01)  
**C09D 11/322** (2014.01)

(54) **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПРИЗНАКОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ ОДИН ИЛИ БОЛЕЕ ЗНАКОВ**

(31) **21192247.1**

(32) **2021.08.19**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/073048**

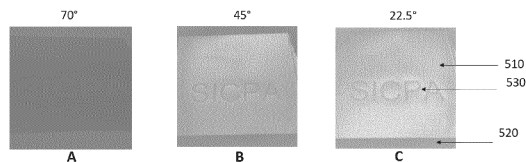
(87) **WO 2023/021128 2023.02.23**

(71) Заявитель:  
**СИКПА ХОЛДИНГ СА (CH)**

(72) Изобретатель:  
**Питте Эрве, Вейа Патрик, Маргини  
Тибо, Руггерон Риккардо (CH)**

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

(57) Настоящее изобретение относится к области способов получения привлекающих внимание явных защитных признаков, проявляющих один или более знаков, в качестве средств против подделки на защищенных документах или защищенных изделиях, а также в декоративных целях. В частности, в настоящем изобретении предусмотрены способы получения защитных признаков, аутентичность которых можно легко, непосредственно и однозначно подтвердить человеком без какого-либо внешнего устройства или инструмента, при этом указанные защитные признаки содержат отвержденную катионно или гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия и отвержденные один или более знаков, причем указанная композиция содержит связующее краски и пигменты, содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, содержащую один или более, по меньшей мере, частичных слоев покрытия, по меньшей мере, частичный слой обработки поверхности, выполненный из одного или более одного или более модификаторов на основе перфторполиэфиров.



**A1**

**202490456**

**202490456**

**A1**

## **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПРИЗНАКОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ ОДИН ИЛИ БОЛЕЕ ЗНАКОВ**

### **Область техники, к которой относится изобретение**

[001] Настоящее изобретение относится к области способов получения защитных признаков на подложках, в частности на защищенных документах или изделии. В частности, в настоящем изобретении предусмотрены способы получения привлекающих внимание явных защитных признаков, проявляющих один или более знаков, в качестве средств против подделки на защищенных документах или защищенных изделиях, а также в декоративных целях.

### **Предпосылки создания изобретения**

[002] Защитные признаки, например, для защищенных документов, можно в целом разбить на «скрытые» защитные признаки, с одной стороны, и «явные» защитные признаки, с другой стороны. 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.

[003] Примеры явных защитных признаков включают отражающие признаки и

оптически изменяющиеся признаки, при этом указанные защитные признаки демонстрируют искажение цвета или изменение цвета, выраженное изменением яркости, и/или цветности, и/или оттенка, при отклонении угла наблюдения. Как правило, указанные защитные признаки выполнены из красок, содержащих чешуйчатые многослойные интерференционные пигменты.

[004] В документе WO 2019/002046 A1 раскрыт способ печати защитных признаков, причем указанный способ включает этап струйной печати с использованием гибкой конструкции печатающей головки для струйной печати. Способ позволяет получать явные защитные признаки необязательно с одним или более знаками. Однако известно, что методы гибкой печати являются громоздкими и непригодными для печати защитных признаков на высокой скорости в промышленной среде.

[005] В документе WO 2003/020834 A1 раскрыты защитные краски на водной основе, содержащие чешуйчатые многослойные интерференционные пигменты, для получения оптически изменяющихся защитных признаков. С целью предотвращения или уменьшения коррозии пигментов в красках на водной основе поверхность указанных пигментов обрабатывают пассиватором, таким как, например, фторированные органические сложные эфиры фосфорной кислоты. Однако, при печати с использованием защитных красок на водной основе могут возникнуть трудности, что приводит к долгому процессу сушки.

[006] В документе WO 2006/117271 A1 раскрыты защитные краски на основе растворителя, содержащие чешуйчатые многослойные интерференционные пигменты, для получения оптически изменяющихся защитных признаков. Однако, растущая озабоченность населения проблемами окружающей среды, а также необходимая ответная реакция химической промышленности на экологические нормы, такие как REACH и GHS, привели к разработке состава красок, содержащих существенно меньшее количество органического растворителя (летучих органических компонентов, VOC), и побудили промышленность к разработке отверждаемых под воздействием излучения в УФ

и видимой области красок для трафаретной печати, содержащих указанные чешуйчатые пигменты.

[007] Из уровня техники известно, что воспринимаемые оптические характеристики отражающих признаков и оптически изменяющихся признаков, содержащих чешуйчатые пигменты, зависят от ориентации указанных чешуйчатых пигментов в высушенной краске на подложке. В то время как процесс постепенного высыхания красок на водной основе или на основе растворителя, содержащих чешуйчатые пигменты, преимущественно позволяет уменьшить толщину указанных нанесенных красок и позволяет чешуйчатым пигментам самим ориентироваться по существу параллельно подложке, на которую нанесены указанные краски, и, тем самым, получать отражающие признаки и оптически изменяющиеся признаки, демонстрирующие хорошие оптические характеристики, процесс мгновенного затвердевания отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок, содержащих чешуйчатый пигмент и по существу неизменную толщину отвержденного слоя краски, может привести к случайной ориентации указанных пигментов и, тем самым, к получению отражающих признаков и оптически изменяющихся признаков, которые могут демонстрировать плохие оптические характеристики.

[008] С целью улучшения поразительного эффекта и оптических свойств отражающих признаков и оптически изменяющихся защитных признаков на основе чешуйчатых пигментов, поверхность указанных пигментов обрабатывали гидрофобными соединениями, чтобы их легче было расположить в плоскости, по существу параллельной подложке, на которую наносят краски, содержащие указанные пигменты. Пигменты с обработанной поверхностью упоминаются в литературе как листовые пигменты.

[009] В документе EP 1090963 A1 раскрыты слоистые радужные пигменты, поверхность которых обработана фторсодержащими фосфатами, а также краски, чернила, пластмассовые или косметические средства, содержащие указанные пигменты. В документе EP 1090963 A1 раскрыта краска для глубокой печати на

основе растворителя.

[010] В документе US 2002/0096087 раскрыты пластинчатые пигменты с жемчужным блеском на основе пластинчатого пигмента, содержащего по меньшей мере одно органическое гидрофобное связующее средство, такое как, например, фторсодержащие силаны, и их применение в чернилах, красках, пластмассах, покрытиях и косметических средствах.

[011] В документе US 2004/0069187 раскрыты слоистые пигменты, покрытые связующим средством и органическим соединением, имеющим перфторалкильную группу, и их применение в печатных красках.

[012] В документе US 2015/0166799 раскрыты пигменты с эффектом в форме чешуек, покрытые органическим покрытием, которое содержит фторалкильные группы и гидрофильные группы, образованные по меньшей мере одним силоксаном и/или по меньшей мере одним силаном, и их применение во многих областях, а также их применение в чернилах, красках, пластмассах, покрытиях и косметических средствах.

[013] В документе US 2016/0207344 раскрыто напечатанное изображение, которое состоит из по меньшей мере двух единиц области на подложке, где первая единица области содержит первые пигменты с эффектом в форме чешуек, содержащие внешний слой, содержащий неметаллический неорганический материал, а вторая единица области содержит вторые пигменты с эффектом в форме чешуек, содержащие внешний слой, содержащий органический модификатор поверхности, такой как органофункциональные силоксаны, содержащие фторалкильные группы и аминоалкильные группы. В документе US 2016/0207344 раскрыты печатные краски, которые могут быть красками на основе растворителя или отверждаемыми под воздействием УФ-излучения красками.

[014] В документе US 2016/130461 A1 раскрыты отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции, содержащие

пигменты с эффектом, покрытые по меньшей мере одним слоем оксида металла, с которым связано по меньшей мере одно органическое соединение, имеющее одну или более функциональных групп с кратной углерод-углеродной связью.

[015] В документе WO 2013/119387 A1 раскрыта отверждаемая под воздействием УФ-излучения металлическая декоративная композиция, содержащая листовые металлические чешуйки пигмента, акрилатный олигомер и/или акрилатный мономер, инициатор или смесь инициаторов и ускоритель отверждения, который представляет собой третичный амин. Поверхность раскрытых листовых металлических чешуек пигмента обработана жирными кислотами, фосфорными соединениями, силаном или алифатическими аминами. Раскрытая отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска обладает плохими оптическими свойствами, включая плохой визуальный внешний вид и низкую цветность.

[016] В документе WO 2020/169316 A1 раскрыты радикально-отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области защитные краски, содержащие пигменты, содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, содержащую один или более по меньшей мере частичных слоев покрытия, по меньшей мере частичный слой поверхностной обработки, выполненный из одного или более модификаторов поверхности, выбранных из фторсодержащих соединений.

[017] В документе JP 2004244562 раскрыты катионно-отверждаемые под воздействием УФ-излучения краски, содержащие листовые алюминиевые пигменты, поверхность которых обработана стеариновой кислотой, катионным фотоинициатором и жирной гидроксильной кислотой для улучшения пеногасящих свойств указанных красок. Однако, использование катионного фотоинициатора в композициях, содержащих алюминиевые пигменты, поверхность которых обработана стеариновой кислотой, приводит к замещению стеариновой кислоты кислотой, создаваемой катионным фотоинициатором, и,

таким образом, приводит к потере эффекта листообразования и потере полученных таким образом оптических свойств.

[018] В документе JP 2000273399 раскрыта катионно- или радикально-отверждаемая под воздействием УФ-излучения пленкообразующая композиция, содержащая алюминиевый порошок, обработанный алкильным поверхностно-активным веществом (стеариновой кислотой). Такая обработка не позволяет алюминиевым чешуйкам ориентироваться параллельно поверхности подложки при промышленной скорости печати, что приводит к получению отвержденных покрытий с худшими оптическими характеристиками.

[019] В документе JP 2003261817 раскрыта катионно-отверждаемая под воздействием УФ-излучения композиция, содержащая алюминиевый пигмент и амин. Раскрытые композиции не обеспечивают достаточно быстрого проявления металлического блеска в высокоскоростном промышленном процессе печати, что приводит к отвержденным покрытиям с плохими оптическими свойствами.

[020] В документе US 9914846 раскрыты отверждаемые под воздействием излучения композиции для покрытия, содержащие пигмент с модифицированным эффектом, при этом указанный пигмент с эффектом покрыт по меньшей мере одним слоем оксида металла и содержит диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, оксид железа, оксид олова, оксид цинка или их смеси, и по меньшей мере одно органическое соединение, имеющее одну или более функциональных групп с кратной углерод-углеродной связью. Далее раскрыто, что органическое соединение связано со слоем оксида металла и что подходящий пигмент с модифицированным эффектом не имеет органических олигомеров или полимеров. В документе US 9914846 раскрыты композиции для покрытия, содержащие обычные отверждаемые под воздействием УФ-излучения соединения, в которых можно использовать как радикально-полимеризуемые, так и катионно-полимеризуемые связующие. Иллюстративные композиции представляют собой радикально-отверждаемые под воздействием УФ-излучения печатные краски на акрилатной основе, содержащие алюминиевые пигменты,

покрытые SiO<sub>2</sub>, и содержащие силановое соединение с метакрилатными функциональными группами. Поскольку поверхностное натяжение матрицы покрытия не оптимизировано, невозможно получить достаточно быструю ориентацию пигментов с эффектом при промышленной скорости печати, что приводит к сравнительно плохим оптическим характеристикам.

[021] Таким образом, сохраняется необходимость в способах получения привлекающих внимание индивидуальных явных защитных признаков, в частности для приложений с высокими требованиями, где необходима высокая устойчивость к подделке и превосходные оптические свойства, при этом указанные способы должны быть надежными, простыми в реализации и способными работать при высокой скорости производства. В частности, существует необходимость в способах использования отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области защитных красок без растворителя или с низким содержанием летучих органических соединений, которые представляют собой катионно-отверждаемые краски или гибридные отверждаемые краски, для получения индивидуальных явных защитных признаков, основанных на чешуйчатых многослойных интерференционных пигментах и проявляющих один или более знаков, при этом указанные защитные признаки проявляют легко узнаваемые оптические характеристики, в частности проявляют свойства контраста цветности, яркости и/или изменения цвета, что, тем самым, позволяет человеку легко, непосредственно и однозначно подтверждать аутентичность без какого-либо внешнего устройства или инструмента.

### **Краткое описание изобретения**

[022] Соответственно, целью настоящего изобретения является устранение недостатков предшествующего уровня техники. Этого достигают путем создания способа получения защитного признака, причем указанный защитный признак проявляет один или более знаков на подложке, причем способ включает следующие этапы:



этап а) нанесения на поверхность подложки (x20) отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, причем указанная отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия находится в первом, жидком состоянии, с образованием слоя (x10) покрытия, причем указанная отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия содержит:

i) от приблизительно 75 масс. % до приблизительно 99 масс. % связующего краски, вязкость которого составляет от приблизительно 100 до приблизительно 2000 мПа·с при 25°C, содержащего:

a) a1) от 45 масс. % до приблизительно 75 масс. % одного или более циклоалифатических эпоксидов и a2) от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. % одного или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониюевых солей и их смесей, или

b) b1) от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 75 масс. % смеси, содержащей один или более циклоалифатических эпоксидов и одно или более радикально-отверждаемых соединений, выбранных из группы, состоящей из три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей, и b2) от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. % смеси одного или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониюевых солей и их смесей, и одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из альфа-гидроксикетонов, бензилкеталей, эфиров бензоина, фосфиноксидов, фенилглиоксилатов и их смесей, более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из альфа-гидроксикетонов,

c) связующее краски, необязательно содержащее один или более виниловых

эфиров в количестве, составляющем менее приблизительно 20 масс. %, или один или более оксетанов в количестве, составляющем менее или равном приблизительно 30 масс. %, или комбинацию одного или более виниловых эфиров и одного или более оксетанов в количестве, составляющем менее или равном приблизительно 15 масс. %, причем массовое процентное содержание а), b) и c) рассчитано исходя из общей массы связующего краски; и

ii) от приблизительно 1 до приблизительно 25 масс. % пигментов, содержащих чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, при этом указанная неметаллическая или металлическая подложка содержит один или более по меньшей мере частичных слоев покрытия, независимо выполненных из одного или более оксидов металлов, одного или более гидратов оксидов металлов, одного или более субоксидов металлов или смесей этих материалов, и содержит по меньшей мере частичный слой обработки поверхности, обращенный к внешней среде, находящийся в непосредственном контакте с верхним слоем одного или более по меньшей мере частичных слоев покрытия и выполненный из одного или более модификаторов поверхности, выбранных из перфторполиэфиров, причем указанные перфторполиэфиры функционализованы одной или более группами, содержащими фосфор (P), или одной или более группами, содержащими кремний (Si),

причем массовое процентное содержание i) и ii) рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия,

после этапа а), этап b) нанесения посредством технологии бесконтактного микродозирования жидкости композиции для заключительного покрытия по меньшей мере частично поверх слоя (x10) покрытия, при этом указанную композицию для заключительного покрытия наносят в виде одного или более знаков (x30), при этом осаждение краски указанных одного или более знаков (x30) составляет по меньшей мере 5 г/м<sup>2</sup>;

после этапа b), этап c) отверждения слоя (x10) покрытия и одного или более

знаков (x30) с помощью одного или более блоков (x50) отверждения,

при этом промежуток времени между этапами b) и c) составляет менее 30 секунд.

**[023]** Согласно одному варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, описанная в настоящем документе, представляет собой катионно-отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия и содержит катионно-отверждаемое связующее краски, предпочтительно содержащее от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 75 масс. % одного или более циклоалифатических эпоксидов (предпочтительно циклоалифатических эпоксидов, содержащих несколько циклогексановых эпоксидных групп), один или более виниловых эфиров, один или более оксетанов, одно или более полигидроксисоединений и от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. % одного или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли (предпочтительно одну или более солей, выбранных из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, и предпочтительно иодониевых солей), необязательно один или более фотосенсибилизаторов (предпочтительно производных тиоксанта) и необязательно один или более наполнителей, и композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, содержит одно или более катионно-отверждаемых соединений, одно или более гибридных отверждаемых соединений, один или более растворителей, смесь одного или более радикально-отверждаемых соединений и один или более радикальных фотоинициаторов или их смесь.

**[024]** Согласно другому варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, описанная в настоящем документе, представляет собой гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия и содержит гибридное отверждаемое связующее

краски, предпочтительно содержащее от приблизительно 45 до приблизительно 75 масс. % смеси, содержащей один или более циклоалифатических эпоксидов и одно или более радикально-отверждаемых соединений, выбранных из группы, состоящей из три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей, и от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. % смеси одного или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли (предпочтительно одну или более солей, выбранных из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей), и одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов (предпочтительно выбранных из группы, состоящей из альфа-гидроксикетонов, бензилкеталей, эфиров бензоина, фосфиноксидов, фенилглиоксилатов и их смесей, более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из альфа-гидроксикетонов), при этом указанные одно или более радикально-отверждаемых соединений присутствуют в количестве, составляющем менее или равном 35 масс. %, предпочтительно составляющем менее или равном 30 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски, и композиция для заключительного покрытия содержит одно или более катионно-отверждаемых соединений, одно или более гибридных отверждаемых соединений, один или более растворителей, одно или более радикально-отверждаемых соединений или их смесь.

[025] В одном предпочтительном варианте осуществления этап а) нанесения отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, осуществляют с помощью процесса печати, выбранного из группы, состоящей из процессов ротационной глубокой печати, процессов флексографической печати и процессов трафаретной печати, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из процессов трафаретной печати.

[026] В одном предпочтительном варианте осуществления этап b) нанесения композиции для заключительного покрытия осуществляют с помощью процесса

струйной печати, предпочтительно с помощью процесса капельно-импульсной струйной печати.

[027] Также в настоящем документе описаны защитные признаки, получаемые способом, описанным в настоящем документе, и защищенные документы, а также декоративные элементы и объекты, содержащие один или более защитных признаков, описанных в настоящем документе.

[028] Также в настоящем документе описаны способы изготовления защищенного документа или декоративного элемента или объекта, включающие а) предоставление защищенного документа или декоративного элемента или объекта и б) предоставление одного или более защитных признаков, таких как описанные в настоящем документе, в частности таких как получаемые способом, описанным в настоящем документе, так что они содержатся на или в защищенном документе или декоративном элементе или объекте.

[029] В способе, описанном в настоящем документе, преимущественно используют две композиции, при этом указанные две композиции наносят друг на друга во влажном состоянии, т. е. композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, наносят по меньшей мере частично на нанесенную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия, описанную в настоящем документе, пока указанная композиция все еще находится в по меньшей мере частично неполимеризованном состоянии. В частности, способ согласно настоящему изобретению позволяет получать привлекающие внимание явные защитные признаки, проявляющие один или более знаков универсальным образом, его легко реализовать в промышленном масштабе при высокой скорости производства. Две композиции, используемые в способе, описанном в настоящем документе, содержат в качестве первой композиции отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия, содержащую пигменты, содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, описанную в настоящем документе, которую

наносят на подложку (x20), описанную в настоящем документе, и композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, в качестве второй композиции, которую наносят по меньшей мере частично поверх отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия и которая по меньшей мере частично перекрывает (т. е. перекрывает в по меньшей мере одной области) указанную композицию и которую наносят в виде одного или более знаков, описанных в настоящем документе, при этом указанная отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия все еще находится в по меньшей мере частично неполимеризованном состоянии. После отверждения отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия и композиции для заключительного покрытия в виде одного или более знаков (x30), полученные таким образом явные защитные признаки содержат первую область, выполненную из отвержденного покрытого слоя (x10) без отвержденного знака (x30), напечатанного струйной печатью, и вторую область, выполненную из комбинации отвержденного покрытого слоя (x10) и отвержденного знака (x30), напечатанного струйной печатью, причем указанные первая и вторая области проявляют разные оптические характеристики в отношении свойств цветности, яркости и/или изменения цвета, что, тем самым, позволяет человеку легко, непосредственно и однозначно подтверждать аутентичность явного защитного признака без какого-либо внешнего устройства или инструмента.

### **Краткое описание чертежей**

На **фиг. 1** показаны изображения защитного признака, получаемого сравнительным способом, причем за указанным защитным признаком наблюдают в условиях рассеянного освещения под углами  $70^\circ$  (фиг. 1A),  $45^\circ$  (фиг. 1B) и  $22,5^\circ$  (фиг. 1C).

На **фиг. 2-4** показаны изображения подложки (x20: 220, 320, 420), содержащей защитный признак, проявляющий знак (квадратной формы), состоящий из

отвержденного знака (x30: 230, 330, 430), напечатанного струйной печатью, причем указанный защитный признак получен способом согласно настоящему изобретению, содержит первую область, выполненную из отвержденного покрытого слоя (x10: 210, 310, 410) без отвержденного знака (x30), напечатанного струйной печатью, и вторую область, выполненную из комбинации отвержденного покрытого слоя (x10: 210, 310, 410) и отвержденного знака (x30: 230, 330, 430), напечатанного струйной печатью, и за которым наблюдают в условиях рассеянного освещения под углами  $70^\circ$  (фиг. 2А, 3А и 4А),  $45^\circ$  (фиг. 2В, 3В и 4В) и  $22,5^\circ$  (фиг. 2С, 3С и 4С).

На **фиг. 5** показаны изображения подложки (520), содержащей защитный признак, проявляющий знак (530) в форме названия «SICPA», причем указанный защитный признак получен способом согласно настоящему изобретению, содержит первую область, выполненную из отвержденного покрытого слоя (510) без отвержденного знака (530), напечатанного струйной печатью, и вторую область, выполненную из комбинации отвержденного покрытого слоя (510) и отвержденного знака (530), напечатанного струйной печатью, и за которым наблюдают в условиях рассеянного освещения под углами  $70^\circ$  (фиг. 5А),  $45^\circ$  (фиг. 5В) и  $22,5^\circ$  (фиг. 5С).

## **Подробное описание**

### **Определения**

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

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

[032] В контексте настоящего документа подразумевается, что термин «по меньшей мере один» означает один или несколько, например, один, или два, или три.

[033] 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  $100 \pm 5$ , 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.

[034] 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».

[035] 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.

[036] 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).

[037] Термин «композиция для покрытия» относится к любой композиции, которая способна образовывать слой на твердой подложке и которая может быть нанесена предпочтительно, но не исключительно, способом печати. Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия содержит пигменты, содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, описанную в настоящем документе. Термин «композиция для заключительного покрытия» относится к композиции, которая не содержит пигментов, содержащих чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, описанную в настоящем документе.

[038] Термин «(мет)акрилат» в контексте настоящего изобретения относится к акрилату, а также к соответствующему метакрилату. Аналогично, «ди(мет)акрилат» относится к диакрилату, а также к соответствующему диметакрилату, и «три(мет)акрилат» относится к триакрилату, а также к соответствующему триметакрилату.

[039] Термин «защищенный документ» относится к документу, который обычно защищен от подделки или фальсификации по меньшей мере одним защитным признаком. Примеры защищенных документов включают без ограничения ценные документы и ценные коммерческие товары.

[040] Термин «защитный признак» используется для обозначения изображения, рисунка или графического элемента, который можно использовать в целях аутентификации.

[041] 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.

[042] Способ, описанный в настоящем документе, включает этап а) нанесения на поверхность подложки (x20), описанную в настоящем документе, отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, содержащей пигменты, содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, описанную в настоящем документе, с образованием слоя (x10) покрытия, описанного в настоящем документе, причем указанная композиция находится в первом жидком состоянии, что позволяет наносить ее в виде слоя, и композиция находится в еще не отвержденном (т. е. влажном) состоянии. Поскольку отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия, описанную в настоящем документе, следует наносить на поверхность подложки (x20), отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия содержит по меньшей мере связующее краски, описанное в настоящем документе, и пигменты, содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, описанную в настоящем документе, при этом указанная композиция находится в форме, которая позволяет обрабатывать ее на требуемом оборудовании для печати или нанесения покрытия. Предпочтительно, указанный этап а) осуществляют с помощью процесса печати, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из процессов трафаретной печати, процессов ротационной глубокой печати и процессов флексографической печати, и еще более предпочтительно процессов трафаретной печати. Соответственно, отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия предпочтительно выбрана из группы, состоящей из красок для трафаретной печати, красок для ротационной глубокой печати и красок для флексографической печати, и более предпочтительно красок для трафаретной печати.

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

[044] В способах флексографической печати предпочтительно используют блок с ракельной камерой, анилоксовым валиком и формным цилиндром. Анилоксовый валик преимущественно имеет небольшие ячейки, объем и/или плотность которых определяет степень нанесения краски или лака. Ракельная камера расположена напротив анилоксового валика, заполняя ячейки и одновременно снимая избыточную краску или лак. Анилоксовый валик переносит краску на формный цилиндр, который в конечном счете переносит краску на подложку. Формные цилиндры могут быть выполнены из полимерных или эластомерных материалов. Полимеры, главным образом, используются в качестве фотополимера в печатных формах и иногда в качестве бесшовного покрытия на валу. Фотополимерные печатные формы выполнены из светочувствительных полимеров, которые затвердевают под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения. Фотополимерные печатные формы разрезают до необходимого размера и размещают в блоке воздействия УФ-излучения. Одну сторону печатной формы полностью подвергают воздействию

УФ-излучения 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-излучения. 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-излучения 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<sup>о</sup> издание, страницы 359-360.

**[045]** 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 является предпочтительной, когда требуются осаждения краски толщиной, значение которой составляет 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.

[046] 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.

[047] 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/час для процесса с подачей листов.

[048] 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 настоящем 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. Ракели 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/час в процессе с подачей листов.

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

[050] Согласно одному варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, описанная в настоящем документе, представляет собой катионно-отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия. Согласно другому варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, описанная в настоящем документе, представляет собой гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия, т. е. композицию, содержащую одно или более катионно-отверждаемых соединений и одно или более свободнорадикальных отверждаемых соединений.

[051] Катионно-отверждаемые соединения 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 краски или композиции 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.

[052] Источники света, необходимые для отверждения отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области композиций для покрытия, описанных в настоящем документе, выбраны 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 по меньшей мере 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, спектр поглощения которых совпадает 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.

[053] Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, описанная в настоящем документе, содержит от приблизительно 75 масс. % до приблизительно 99 масс. % связующего краски, описанного в настоящем документе, вязкость которого составляет от приблизительно 100 до приблизительно 2000 мПа•с при 25°C, как измерено с использованием вискозиметра Brookfield (модель «DV-I Prime», шпиндель S27 при 100 об/мин для значений вязкости от 500 до 2000 мПа•с и шпиндель S21 при 100 об/мин для значений вязкости, равных или составляющих менее 500 мПа•с).

[054] Подходящие отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия описаны в одновременно находящейся на рассмотрении заявке PCT/EP2021/055299.

[055] Согласно одному варианту осуществления связующее краски, описанное в настоящем документе, представляет собой катионно-отверждаемое связующее краски (т. е. полностью катионно-отверждаемое связующее краски, не содержащее радикально-отверждаемых соединений) и содержит a1) от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 75 масс. % одного или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе, и a2) от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. % одного или более катионных фотоинициаторов, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

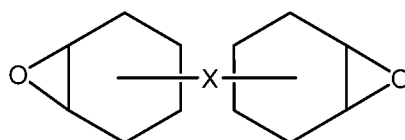
[056] Согласно другому варианту осуществления связующее краски, описанное в настоящем документе, представляет собой гибридное связующее краски, и таким образом, содержит b1) от приблизительно 45 до приблизительно 75 масс. % смеси, содержащей один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе, и одно или более радикально-отверждаемых соединений, описанных в настоящем документе, и b2) от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. % смеси одного или более катионных фотоинициаторов и одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов,



причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

[057] Один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе, могут быть дифункциональными или полифункциональными. Предпочтительно, один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных независимо, содержат по меньшей мере одну циклогексановую группу и по меньшей мере две эпоксидные группы.

[058] Предпочтительные циклоалифатические эпоксиды содержат несколько циклогексановых эпоксидных групп и имеют структурную формулу (I):



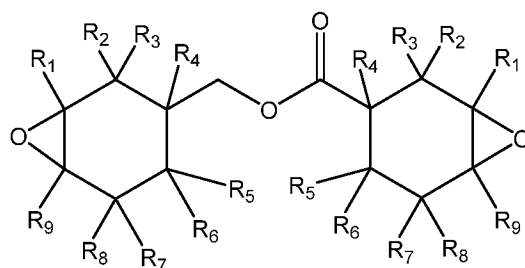
(I),

где X выбран из одинарной связи и двухвалентной группы, содержащей один или более атомов.

[059] Согласно одному варианту осуществления X представляет собой двухвалентную углеводородную группу, представляющую собой алкиленовую группу с прямой или разветвленной цепью, содержащую от одного до восемнадцати атомов углерода, при этом 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.

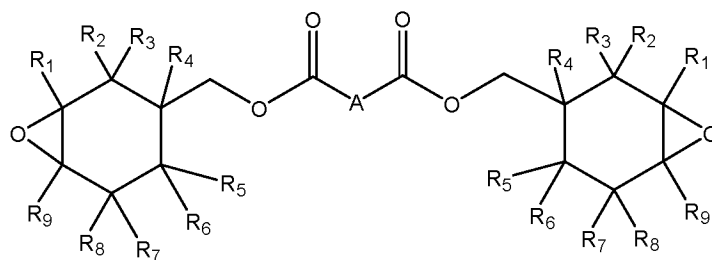
[060] Согласно одному варианту осуществления X представляет собой двухвалентную алициклическую углеводородную группу или циклоалкиденовую группу, такую как 1,2-циклопентиленовая группа, 1,3-циклопентиленовая группа, циклопентилиденовая группа, 1,2-циклогексиленовая группа, 1,3-циклогексиленовая группа, 1,4-циклогексиленовая группа и циклогексилиденовая группа.

[061] Согласно одному варианту осуществления X представляет собой двухвалентную группу, содержащую одну или более кислородсодержащих групп связи, представляющих собой -CO-, -O-CO-O-, -COO- и -O-. Согласно одному варианту осуществления предпочтительные эпоксидные производные, содержащие несколько групп циклогексаноксида и имеющие структурную формулу (I), где X представляет собой двухвалентную группу, содержащую одну или более кислородсодержащих групп связи, представляющих собой -CO-, -O-CO-O-, -COO-, -O-, имеют структурную формулу (II), (III) или (IV):



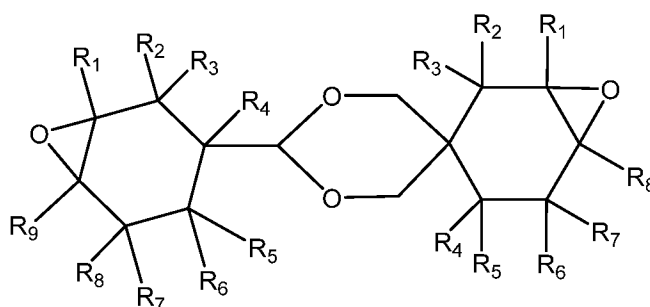
(II),

что соответствует 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилатам, где  $R_1 - R_9$  независимо представляют собой водород или линейные или разветвленные алкильные радикалы, содержащие от одного до десяти атомов углерода и предпочтительно содержащие от одного до трех атомов углерода (такие как метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил и децил), предпочтительно циклоалифатические эпоксиды, имеющие структурную формулу (II), представляют собой 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;



(III),

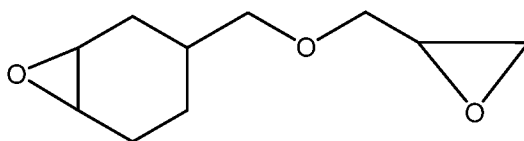
что соответствует циклоалифатическим сложным диэпоксидным эфирам дикарбоновых кислот, где  $R_1 - R_9$  независимо представляют собой водород или линейные или разветвленные алкильные радикалы, содержащие от одного до десяти атомов углерода и предпочтительно содержащие от одного до трех атомов углерода (такие как метил, этил, н-пропил, изопропил, бутил, гексил, октил и децил), и А представляет собой валентную связь или линейный или разветвленный двухвалентный углеводородный радикал, обычно содержащий от одного до десяти атомов углерода и предпочтительно содержащий от 3 до 8 атомов углерода, такой как алкиленовые радикалы (такие как, например, триметилен, тетраметилен, гексаметилен и 2-этилгексилен) и циклоалифатические радикалы (такие как 1,4-циклогексан, 1,3-циклогексан и 1,2-циклогексан); предпочтительные циклоалифатические сложные диэпоксидные эфиры дикарбоновых кислот, имеющие структурную формулу (III), представляют собой 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;



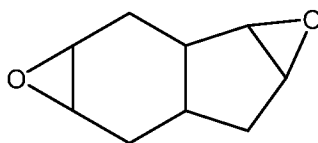
(IV),

где  $R_1 - R_9$  независимо представляют собой водород или линейные или разветвленные углеводородные радикалы, содержащие от одного до трех атомов углерода; предпочтительный пример циклоалифатических диэпоксидов, имеющих структурную формулу (IV), представляет собой 2-(3,4-эпоксидциклогексил-5,5-спиро-3,4-эпоксид)циклогексанметоксиан.

[062] Согласно одному варианту осуществления один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе, имеют структурную формулу (V) или (VI):



(V),



(VI).

[063] Один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем 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: 82428-30-6) от компании Daicel Corp., или TTA15 и TTA16 от компании TetraChem/Jiangsu.

[064] Для вариантов осуществления, в которых связующее краски, описанное в настоящем документе, представляет собой катионно-отверждаемое связующее краски (т. е. полностью катионно-отверждаемое связующее краски, не содержащее радикально-отверждаемых соединений), указанное связующее краски, описанное в настоящем документе, содержит от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. %, предпочтительно от приблизительно

3 масс. % до приблизительно 12 масс. %, и более предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 10 масс. %, одного или более катионных фотоинициаторов (также упоминаемых в данной области техники как генераторы фотокислоты), представляющих собой ониевые соли, описанные в настоящем документе. Ониевые соли, описанные в настоящем документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из азониевых солей, оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, и еще более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей.

[065] Одна или более иодониевых солей, описанных в настоящем документе, имеют катионный фрагмент и анионный фрагмент, где анионный фрагмент предпочтительно представляет собой  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  или  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , более предпочтительно  $\text{SbF}_6^-$  или  $\text{PF}_6^-$ , еще более предпочтительно  $\text{PF}_6^-$ , и где катионный фрагмент предпочтительно представляет собой ароматический иодониевый ион, более предпочтительно иодониевый ион, содержащий две ариловые группы, при этом две ариловые 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. Особенно подходящие примеры иодониевых солей для настоящего изобретения коммерчески доступны под названием Omnicat 250 и 440 от компании IGM Resins и Speedcure 938 от компании Lambson.

[066] Одна или более сульфониевых солей, описанных в настоящем документе, имеют катионный фрагмент и анионный фрагмент, где анионный фрагмент предпочтительно представляет собой  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{PF}_{6-m}(\text{C}_n\text{F}_{2n-1})_m)^-$  (где  $m$  является целым числом от 1 до 5, а  $n$  является целым числом от 1 до 4),  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{C}_4\text{F}_9)\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)\text{CO}_2^-$ ,  $(\text{C}_4\text{F}_9)\text{CO}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$

или пентафторгидроксиантимонат, более предпочтительно  $\text{SbF}_6^-$  или  $\text{PF}_6^-$ , и где катионный фрагмент предпочтительно представляет собой ароматический сульфониевый ион, более предпочтительно сульфониевый ион, содержащий две или более ариловых групп, при этом две или более ариловых 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 арилоксилгруппами, одной или более галогенсодержащими группами, одной или более гидроксигруппами или их комбинацией.

[067] Подходящие примеры сульфониевых ионов, содержащих две или более ариловых групп, включают без ограничения триарилсульфониевые ионы, такие как дифенил[4-(фенилтио)фенил]сульфониевый ион, бис[4-(дифенилсульфонио)фенил]сульфониевый ион, трифенилсульфониевые ионы и трис[4-(4-ацетилфенил)сульфанилфенил]сульфониевый ион.

[068] 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.

[069] Для вариантов осуществления, в которых отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, описанная в настоящем документе, представляет собой гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия, связующее краски указанной гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия содержит один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе, и одно или более радикально-отверждаемых соединений, выбранных из группы, состоящей из три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей, описанных в

настоящем документе, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из тетра(мет)акрилатов, при этом указанные одно или более радикально-отверждаемых соединений, описанных в настоящем документе, предпочтительно присутствуют в количестве, составляющем менее или равном приблизительно 30 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

[070] Один или более радикально-отверждаемых три(мет)акрилатов, описанных в настоящем документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из триметилпропантриакрилатов, триметилпропантриметакрилатов, алкоксилированных (в частности этоксилированных или пропоксилированных) триметилпропантриакрилатов, алкоксилированных (в частности этоксилированных или пропоксилированных) триметилпропантриметакрилатов, алкоксилированных (в частности этоксилированных или пропоксилированных) глицеринтриакрилатов, пентаэритриттриакрилатов, алкоксилированных (в частности этоксилированных или пропоксилированных) пентаэритриттриакрилатов и их смесей, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из триметилпропантриакрилатов, алкоксилированных (в частности этоксилированных или пропоксилированных) триметилпропантриакрилатов, алкоксилированных (в частности этоксилированных или пропоксилированных) триметилпропантриакрилатов, в частности этоксилированных или пропоксилированных) глицеринтриакрилатов, пентаэритриттриакрилатов и их смесей.

[071] Один или более радикально-отверждаемых тетра(мет)акрилатов, описанных в настоящем документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из дитриметилпропантетраакрилатов, пентаэритриттетраакрилатов, алкоксилированных (в частности этоксилированных или пропоксилированных) пентаэритриттетраакрилатов и их смесей, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из алкоксилированных (в частности этоксилированных или пропоксилированных) пентаэритриттетраакрилатов.

[072] Один или более свободнорадикальных фотоинициаторов предпочтительно выбраны из группы, состоящей из альфа-гидроксикетонов, бензилкеталей, эфиров бензоина, фосфиноксидов, фенилглиоксилатов и их смесей, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из альфа-гидроксикетонов.

[073] Подходящие примеры альфа-гидроксикетонов включают без ограничения 2-гидрокси-4'-гидроксиэтокси-2-метилпропиофенон; 1-гидроксициклогексилфенилкетон; 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-он; 2-гидрокси-2-метил-1-(4-трет-бутил)фенилпропан-1-он; 2-гидрокси-1-[4-[[4-(2-гидрокси-2-метилпропаноил)фенил]метил]фенил]-2-метилпропан-1-он; 2-гидрокси-1-[4-[4-(2-гидрокси-2-метилпропаноил)фенокси]фенил]-2-метилпропан-1-он; 2-гидрокси-1-[1-[4-(2-гидрокси-2-метилпропаноил)фенил]-1,3,3-триметилиндан-5-ил]-2-метилпропан-1-он; поли(окси-1,2-этанндиил),  $\alpha$ -(1,1-диметил-2-оксо-2-фенилэтил)- $\omega$ -гидрокси- и олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанон], согласно одному варианту осуществления альфа-гидроксикетоны представляют собой 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-он.

[074] Подходящий пример бензилкеталей включает без ограничения 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон и 2,2-диэтокси-1-фенил-1-этанон.

[075] Подходящие примеры эфиров бензоина включают без ограничения 2-этокси-1,2-дифенилэтанон; 2-изопропокси-1,2-дифенилэтанон; 2-изобутокси-1,2-дифенилэтанон и 2-бутокси-1,2-дифенилэтанон.

[076] Подходящие примеры фосфиноксидов включают без ограничения 2,3,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид; 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид; этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфинат; этилфенил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфинат; фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид; бис(2,6-диметоксибензоил)-2,4,4-триметилпентилфосфиноксид; а также олигомерные фосфиноксиды, такие как  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -1,2,3-пропантриилтрис[ $\omega$ -[[фенил(2,4,6-



триметилбензоил)фосфинил]окси]-поли(окси-1,2-этандиил) и  $\alpha$ -[бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфинил]- $\omega$ -метокси-поли(окси-1,2-этандиил).

[077] Подходящие примеры фенилглиоксилатов включают без ограничения 2-оксо-2-фенилуксусной кислоты сложный метиловый эфир (метилбензоилформаат), 2-[2-оксо-2-фенилацетоксиэтокси]этила 2-оксо-2-фенилацетат,  $\alpha$ -(2-оксо-2-фенилацетил)- $\omega$ -[(2-охо-2-фенилацетил)окси]-поли(окси-1,4-бутандиил) и 2-(2-гидроксиэтокси)этила 2-оксо-2-фенилацетат.

[078] Чтобы повысить реакционную способность и/или улучшить обращение (например, путем замены твердых фотоинициаторов жидкой смесью), можно использовать любые смеси свободнорадикальных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе, при этом указанные смеси включают, например, смеси 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида и 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-она, реализуемые, например, компанией IGM Resins под торговой маркой Omnirad 4265; смеси фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида, этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, реализуемые, например, компанией IGM Resins под торговой маркой Omnirad 2022; смеси этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината и фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида, реализуемые, например, компанией IGM Resins под торговой маркой Omnirad 2100; смеси 2-гидрокси-2-метилпропиофенона и 1-гидроксициклогексилфенилкетона, реализуемые, например, компанией IGM Resins под торговой маркой Omnirad 1000; смеси олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанона] и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, реализуемые, например, компанией IGM Resins под торговой маркой Esacure KIP100F; смеси 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината и олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанона], реализуемые компанией IGM Resins под торговой маркой Omnirad BL 723; и смеси 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанона], этил(2,4,6-

триметилбензоила) и 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан-1-она, реализуемые компанией IGM Resins под торговой маркой Omnirad BL 724.

[079] Согласно одному варианту осуществления, упомянутому в настоящем документе, отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, описанная в настоящем документе, представляет собой гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия (т.е. связующее краски указанной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия содержит циклоалифатические эпоксиды, описанные в настоящем документе, один или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, описанные в настоящем документе, одно или более радикально-отверждаемых соединений, описанных в настоящем документе, и один или более свободнорадикальных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе), причем общее количество одного или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, и одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов составляет от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. %, предпочтительно от приблизительно 3 масс. % до приблизительно 12 масс. %, и более предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 10 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски. Предпочтительно, один или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, присутствуют в количестве от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 10 масс. %, и один или более свободнорадикальных фотоинициаторов присутствуют в количестве от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 5 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски; при условии что общее количество одного или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, и одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов составляет от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. %, предпочтительно от приблизительно 3 масс. % до приблизительно 12 масс. %, и более предпочтительно от

приблизительно 4 масс. % до приблизительно 10 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

[080] Связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), может дополнительно содержать с1) один или более виниловых эфиров, или с2) один или более оксетанов, или с3) комбинацию одного или более виниловых эфиров и одного или более оксетанов.

[081] Согласно одному варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, описанная в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), может дополнительно содержать один или более виниловых эфиров. Для вариантов осуществления, в которых связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, содержит один или более виниловых эфиров, описанных в настоящем документе, но не содержит одного или более оксетанов, описанных в настоящем документе, указанные один или более виниловых эфиров присутствуют в количестве, составляющем менее приблизительно 20 масс. %, предпочтительно в количестве, превышающем или равном приблизительно 5,0 масс. %, и составляющем менее или равном приблизительно 15 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

[082] 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, что может быть полезным, когда композиция для покрытия согласно настоящему изобретению печатается на пластмассовых или полимерных подложках. Виниловые эфиры также помогают снизить вязкость композиции/краски при сильной сополимеризации со связующим краски.

[083] Примеры предпочтительных виниловых эфиров включают метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир, н-пропилвиниловый эфир, н-бутилвиниловый эфир, изобутилвиниловый эфир, этилгексилвиниловый эфир, октадецилвиниловый эфир, додецилвиниловый эфир, изопропилвиниловый эфир, трет-бутилвиниловый эфир, трет-амилвиниловый эфир, циклогексилвиниловый эфир, циклогександиметанолмоновиниловый эфир, циклогександиметанолдивиниловый эфир, 4-(винилоксиметил)циклогексилметилбензоат, фенилвиниловый эфир, метилфенилвиниловый эфир, метоксифенилвиниловый эфир, 2-хлорэтилвиниловый эфир, 2-гидроксиэтилвиниловый эфир, 4-гидроксибутилвиниловый эфир, 1,6-гександиолмоновиниловый эфир, этиленгликольдивиниловый эфир, этиленгликольмоновиниловый эфир, 1,4-бутандиолдивиниловый эфир, 1,6-гександиолдивиниловый эфир, 4-(винилокси)бутилбензоат, бис[4-(винилокси)бутил]адипат, бис[4-(винилокси)бутил]сукцинат, бис[4-(винилоксиметил)циклогексилметил]глутарат, 4-(винилокси)бутилстеарат, триметилпропантривиниловый эфир, пропениловый эфир пропиленкарбоната, диэтиленгликольмоновиниловый эфир, диэтиленгликольдивиниловый эфир, этиленгликольбутилвиниловый эфир, дипропиленгликольдивиниловый эфир, триэтиленгликольдивиниловый эфир, триэтиленгликольметилвиниловый эфир, триэтиленгликольмонобутилвиниловый эфир, тетраэтиленгликольдивиниловый эфир, поли(тетрагидрофуран)дивиниловый эфир, метилвиниловый эфир полиэтиленгликоля-520, дивиниловый эфир плюриол-E200, трис[4-

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

[084] Согласно другому варианту осуществления связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), содержит один или более оксетанов, описанных в настоящем документе. Для вариантов осуществления, в которых связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, содержит один или более оксетанов, описанных в настоящем документе, но не содержит одного или более виниловых эфиров, описанных в настоящем документе, указанные один или более оксетанов присутствуют в количестве, составляющем менее или равном приблизительно 30 масс. %, предпочтительно превышающем или равном приблизительно 5 масс. % и составляющем менее или равном приблизительно 25 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

[085] Из уровня техники известно, что соединения оксетана 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 помогают снизить вязкость композиции/краски при сильной сополимеризации со связующим краски.

[086] Примеры оксетанов включают без ограничения триметиленоксид, 3,3-диметилоксетан, 3-этил-3-гидроксиметилоксетан, 3-этил-3-[(2-этилгексилокси)метил]оксетан, 3-этил-3-феноксиметилоксетан, бис([1-этил(3-оксетанил)]метил)эфир, 1,4-бис[3-этил-3-оксетанилметокси)метил]бензол, 3,3-диметил-2(4-метоксифенил)оксетан, 4,4-бис(3-этил-3-оксетанил)метоксиметил]бифенил и (3-этил-3-оксетанил)метилметакрилат. Предпочтительные оксетаны представляют собой 3-этил-3-гидроксиметилоксетан, бис([1-этил(3-оксетанил)]метил)эфир, 3-этил-3-феноксиметилоксетан, 1,4-бис[3-этил-3-оксетанилметокси)метил]бензол, 4,4-бис(3-этил-3-оксетанил)метоксиметил]бифенил и (3-этил-3-оксетанил)метилметакрилат; предпочтительный пример представляет собой 3-этил-3-[(2-этилгексилокси)метил]оксетан.

[087] Согласно другому варианту осуществления связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), содержит один или более виниловых эфиров, описанных в настоящем документе, и один или более оксетанов, описанных в настоящем документе. Для вариантов осуществления, в которых связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, содержит комбинацию одного или более виниловых эфиров, описанных в настоящем документе, и одного или более оксетанов, описанных в настоящем документе, указанная комбинация присутствует в количестве, составляющем менее или равном приблизительно 15 масс. %, предпочтительно составляющем менее или

равном приблизительно 10 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

[088] Тщательно подобранный баланс одного или более виниловых эфиров, описанных в настоящем документе, и одного или более оксетанов, описанных в настоящем документе, в указанном диапазоне помогает оптимизировать желаемые свойства защитного элемента, выполненного из композиции для покрытия согласно настоящему изобретению, в частности простоту обработки (оптимальная вязкость, быстрое отверждение, отсутствие перетиснения, отсутствие блокировки) и высокую химическую и физическую стойкость. Кроме того, поскольку виниловые эфиры и оксетаны обычно дешевле, чем циклоалифатические эпоксидные соединения, они также помогают улучшить экономическую эффективность.

[089] Связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), может дополнительно содержать одно или более полигидроксисоединений, при этом указанные одно или более полигидроксисоединений предпочтительно присутствуют в количестве, составляющем менее или равном приблизительно 25 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

[090] Из уровня техники известно, что полигидроксисоединения улучшают адгезию к подложкам, которые, как известно, проявляют плохие адгезионные свойства, таким как пластмассовые или полимерные подложки, которые становятся все более популярными в области защищенных документов, в частности банкнот.

[091] Одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, предпочтительно содержат более двух гидроксильных групп и могут

быть линейными, разветвленными или гиперразветвленными (также упоминаемыми в данной области техники как дендритные). Предпочтительно, одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, представляют собой трифункциональные, тетрафункциональные соединения, гексафункциональные соединения или многофункциональные соединения.

[092] Одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из полигидроксипроизводных простых алифатических или ароматических полиэфиров, полигидроксипроизводных сложных полиэфиров, полигидроксипроизводных поликарбонатов, глицерина, триметилпропана, дитриметилпропана, пентаэритрита, дипентаэритрита и их смесей.

[093] Одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, могут быть по меньшей мере частично алкоксилированы. Следовательно, одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, могут иметь алкоксилированные звенья, предпочтительно этоксилированные и/или пропоксилированные звенья.

[094] Согласно одному варианту осуществления одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, представляют собой полигидроксипроизводные простых алифатических или ароматических полиэфиров. Примеры полигидроксипроизводных простых алифатических или ароматических полиэфиров включают полиоксиалкиленполиолы и полиалкоксилированные полиолы, такие как, например, полиэтиленгликоль и полипропиленгликоль.

[095] Согласно варианту осуществления одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, выбраны из группы, состоящей из трифункциональных соединений, предпочтительно глицеринов и триметилпропанов, тетрафункциональных соединений, предпочтительно дитриметилпропанов и пентаэритритов, гексафункциональных соединений, предпочтительно дипентаэритритов, и их



смесей, при этом указанные соединения, предпочтительно указанные триметилпропаны, пентаэритриты и дипентаэритриты, могут быть алкоксилированы (этоксилированы и/или пропоксилированы).

[096] Подходящие примеры алкоксилированных полигидроксисоединений реализуются компанией Perstorp под названиями Polyol 3165, 3380, 3610, 3611, 3940, 3990, R3215, R3430, R3530, R3600, 4290, 4360, 4525, 4640, 4800, R4630, R46501, R46631 и R6405, где первое число указывает количество гидроксильных групп на молекулу, а три следующих числа указывают гидроксильное число.

[097] Согласно варианту осуществления одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, представляют собой полигидроксипроизводные сложных полиэфиров, таких как поликапролактондиолы, триолы и тетраолы. Такие соединения, например, реализуются как PLACCEL 200 Series, PLACCEL 300 Series, PLACCEL 400 Series, Polyglycerin 6, Polyglycerin 10 и Polyglycerin 40 компанией Daicel Corp.

[098] Согласно варианту осуществления одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, представляют собой гиперразветвленные полигидроксипроизводные сложных полиэфиров. В контексте настоящего документа термин «гиперразветвленные полимеры» также известен как дендритные полимеры, сильно разветвленные полимеры, дендритные макромолекулы или древовидные полимеры, которые представляют собой трехмерные сильно разветвленные молекулы, имеющие древовидную структуру и содержащие одно или более разветвленных сомономерных звеньев. Разветвленные сомономерные звенья содержат разветвляющиеся слои, один или более промежуточных слоев и/или слой молекул, обрывающих цепь, а также необязательное ядро, также известное как сердцевина. Непрерывная репликация разветвляющихся слоев приводит к увеличению множественности ветвей, плотности ветвей и увеличению числа концевых функциональных групп по сравнению с другими молекулами. Как описано, например, в документе US 5418301, гиперразветвленные полигидроксипроизводные сложных

полиэфиров получают путем контролируемой эстерификации полигидроксисоединения (такого, например, как триметилпропан, пентаэритрит и т. д.), служащего в качестве центральной зародышеобразующей молекулы, с соответствующим числом эквивалентов диметилпропионовой кислоты в один или более последовательных этапов. Подходящие примеры полигидроксисоединений, представляющих собой дендритные полигидроксипроизводные сложных полиэфиров, реализуются компанией Perstorp под названиями Boltorn™ H20, Boltorn™ H2004, Boltorn™ H311, Boltorn™ P1000 и Boltorn™ P500.

[099] Одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, предпочтительно имеют гидроксильное число от 100 до 1000 мг КОН/г.

[0100] Связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), может дополнительно содержать один или более наполнителей или разбавителей, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из углеродных волокон, тальков, слюды (мусковита), волластонитов, кальцинированных глин, фарфоровых глин, каолинов, карбонатов (например, карбоната кальция, карбоната алюминия натрия), силикатов (например, силиката магния, силиката алюминия), сульфатов (например, сульфата магния, сульфата бария), титанатов (например, титаната калия), гидратов оксида алюминия, диоксида кремния, коллоидного диоксида кремния, монтмориллонитов, графитов, анатазов, рутилов, бентонитов, вермикулитов, цинковых белил, сульфидов цинка, древесной муки, кварцевой муки, натуральных волокон, синтетических волокон и их комбинаций. При наличии, один или более наполнителей или разбавителей предпочтительно присутствуют в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 20 масс. %, более

предпочтительно в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 10 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

[0101] Связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), может дополнительно содержать один или более фотосенсибилизаторов в сочетании с одним или более фотоинициаторами, описанными в настоящем документе, для достижения эффективного отверждения. Подходящие примеры фотосенсибилизаторов известны специалистам в данной области техники (например, в Industrial Photoinitiators, W. A. Green, CRC Press, 2010, таблица 8.1, стр. 170). Один или более сенсибилизаторов, описанных в настоящем документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из производных тиоксантона, производных антрацена и производных бензофенона. Более предпочтительно, фотосенсибилизаторами являются те, которые способны обеспечить эффективное и быстрое отверждение с помощью источников УФ-светодиодного излучения, такие как производные тиоксантона и производные антрацена (такие как 9,10-диэтоксиантрацен, реализуемый как Anthracure UVS-1101, и 9,10-дибутилоксиантрацен, реализуемый как Anthracure UVS-1331, оба реализуются компанией Kawasaki Kasei Chemicals Ltd). 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 (как, например, Omnipol TX, реализуемый компанией IGM Resins, Genopol\* TX-2, реализуемый компанией Rahn, или Speedcure 7010, реализуемый компанией Lambson) или в полимеризуемой форме (как, например, Omnipol 3TX, реализуемый компанией IGM Resins). При

наличии, один или более фотосенсибилизаторов предпочтительно присутствуют в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 10 масс. %, более предпочтительно от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 5 масс. %, и еще более предпочтительно от приблизительно 0,2 масс. % до приблизительно 1 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

**[0102]** Связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), может дополнительно содержать один или более растворителей для точной корректировки вязкости отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе. Предпочтительными растворителями являются полярные апротонные растворители с высокой температурой кипения, такие как карбонаты. Предпочтительными карбонатами являются алкиленкарбонаты (например, этиленкарбонаты, пропиленкарбонаты и бутиленкарбонаты). Особенно предпочтительными являются пропиленкарбонаты, которые имеют высокую температуру кипения и благоприятный профиль экотоксичности. Предпочтительно, количество одного или более растворителей в связующем краски составляет менее приблизительно 5 масс. %, и более предпочтительно менее приблизительно 2 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

**[0103]** Для вариантов осуществления, в которых связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, представляет собой гибридное отверждаемое связующее краски, указанное связующее краски может дополнительно содержать один или более реакционноспособных

разбавителей, представляющих собой радикально-отверждаемые мономеры, выбранные из группы, состоящей из моно(мет)акрилатов, ди(мет)акрилатов и их смесей.

[0104] Связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), может дополнительно содержать один или более маркерных веществ и/или меток, включающих аналитические маркеры и/или аналитические метки, и/или один или более машиночитаемых материалов, выбранных из группы, состоящей из магнитных материалов, известных из уровня техники, люминесцентных материалов и электролюминесцентных материалов, известных из уровня техники, электропроводных материалов, известных из уровня техники, поглощающих инфракрасное излучение материалов, известных из уровня техники, и (поверхностно усиленных) активных соединений комбинационного рассеяния, известных из уровня техники. В контексте настоящего документа термин «машиночитаемый материал» относится к материалу, который проявляет по меньшей мере одно не воспринимаемое невооруженным глазом отличительное свойство, и который может содержаться в слое с тем, чтобы предоставлять способ аутентификации указанного слоя или изделия, содержащего указанный слой, путем использования конкретного оборудования для его аутентификации. Один или более машиночитаемых материалов должны быть выбраны таким образом, чтобы их обнаружение в защитном признаке, выполненном из отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, не ухудшалось пигментами, содержащими чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, содержащуюся в указанном защитном признаке. Общеизвестным для специалиста в данной области техники составления рецептур красок является выбор машиночитаемых материалов для использования в защитной краске с учетом известных

характеристик пигментов, содержащих чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, содержащуюся в указанной краске. Предпочтительной является отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, как описано в настоящем документе, в которой пигменты содержат чешуйчатую неметаллическую подложку, и связующее краски содержит один или более машиночитаемых материалов, выбранных из группы, состоящей из магнитных материалов, известных из уровня техники, люминесцентных материалов и электролюминесцентных материалов, известных из уровня техники, электропроводных материалов, известных из уровня техники, поглощающих инфракрасное излучение материалов, известных из уровня техники, и (поверхностно усиленных) активных соединений комбинационного рассеяния, известных из уровня техники, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из магнитных материалов, известных из уровня техники, и поглощающих инфракрасное излучение материалов, известных из уровня техники, и более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из магнитных материалов, известных из уровня техники. Также предпочтительной является отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, как описано в настоящем документе, в которой пигменты содержат чешуйчатую металлическую подложку, и связующее краски содержит один или более машиночитаемых материалов, выбранных из группы, состоящей из магнитных материалов, известных из уровня техники, люминесцентных материалов и электролюминесцентных материалов, известных из уровня техники, электропроводных материалов, известных из уровня техники, и (поверхностно усиленных) активных соединений комбинационного рассеяния, известных из уровня техники, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из магнитных материалов, известных из уровня техники. Неограничивающие примеры поглощающих инфракрасное излучение материалов, которые являются подходящими для отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, как описано в настоящем документе, содержащей пигменты с чешуйчатой

неметаллической подложкой, описаны в документах WO 2007/060133 и WO 2019/219250. Неограничивающие примеры магнитных материалов, которые являются подходящими для отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, как описано в настоящем документе, включают магнитные частицы «сердцевина-оболочка», описанные в документах WO 2008/148201, WO 2010/115986, WO 2017/129666 и WO 2016/005158.

**[0105]**Связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе (связующее краски катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, а также связующее краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия), может дополнительно содержать один или более красящих ингредиентов, выбранных из группы, состоящей из органических частиц пигмента, неорганических частиц пигмента, органических красителей и их смесей; и/или одну или более добавок. Последние включают без ограничения соединения и материалы, которые используются для корректировки физических, реологических и химических параметров отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, предпочтительно отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия для трафаретной печати, описанной в настоящем документе, таких как консистенция (например, вещества, препятствующие оседанию пигмента, и пластификаторы), пенообразующие свойства (например, противовспенивающие вещества и деаэраторы), смазочные свойства (воски) и т. д. Добавки, описанные в настоящем документе, могут присутствовать в связующем краски или отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, в количествах и формах, известных в данной области техники, в том числе в форме так называемых наноматериалов, у которых по меньшей мере один из размеров добавок находится в диапазоне 1-1000 нм.

[0106] Согласно одному варианту осуществления связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, представляет собой катионно-отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия, содержащую один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе (в частности циклоалифатические эпоксиды содержат несколько циклогексановых эпоксидных групп и имеют структурную формулу (II)), комбинацию одного или более виниловых эфиров и одного или более оксетанов, описанных в настоящем документе, одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, и один или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли (в частности одна или более солей выбраны из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей и предпочтительно иодониевых солей, таких как описанные в настоящем документе), необязательно один или более фотосенсибилизаторов, описанных в настоящем документе (в частности производных тиоксанта, таких как описанные в настоящем документе), необязательно один или более наполнителей, описанных в настоящем документе, предпочтительно в количествах, описанных в настоящем документе.

[0107] Согласно одному варианту осуществления связующее краски отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, представляет собой гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области композицию для покрытия, содержащую один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе (в частности циклоалифатические эпоксиды содержат несколько циклогексановых эпоксидных групп и имеют структурную формулу (I) или (II)), комбинацию одного или более виниловых эфиров и одного или более оксетанов, описанных в настоящем документе, одно или более полигидроксисоединений, описанных в настоящем документе, один или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли (в частности одна или более солей



выбраны из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей и предпочтительно иодониевых солей, таких как описанные в настоящем документе), одно или более радикально-отверждаемых соединений, выбранных из группы, состоящей из три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей, описанных в настоящем документе (в частности тетра(мет)акрилатов, таких как описанные в настоящем документе), один или более свободнорадикальных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе (в частности альфа-гидроксикетонов, таких как описанные в настоящем документе), необязательно один или более фотосенсибилизаторов, описанных в настоящем документе (в частности производных тиоксанта, таких как описанные в настоящем документе), необязательно один или более наполнителей, описанных в настоящем документе, предпочтительно в количествах, описанных в настоящем документе.

[0108] Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанные в настоящем документе, содержат от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 25 масс. %, предпочтительно от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 20 масс. % и более предпочтительно от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 20 масс. %, пигментов, содержащих чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, описанную в настоящем документе, при этом указанная чешуйчатая неметаллическая или металлическая подложка по меньшей мере частично покрыта одним или более по меньшей мере частичными слоями покрытия, описанными в настоящем документе, и содержит по меньшей мере частичный слой обработки поверхности, обращенный к внешней среде и выполненный из одного или более модификаторов поверхности, описанных в настоящем документе. Под выражением «обращенный к внешней среде» подразумевают, что указанный слой обработки поверхности представляет собой верхний слой пигментов и действует как наружный слой. По меньшей мере частичный слой обработки поверхности находится в непосредственном контакте с верхним слоем одного или более по меньшей мере частичных слоев покрытия, описанных в настоящем документе.

[0109] Чешуйчатая неметаллическая или металлическая подложка пигментов, описанная в настоящем документе, содержит одно или более по меньшей мере частичных покрытий, независимо выполненных из одного или более оксидов металлов, одного или более гидратов оксидов металлов, одного или более субоксидов металлов или смесей этих материалов; другими словами, неметаллические или металлические чешуйки, описанные в настоящем документе, по меньшей мере частично покрыты одним или более слоями, выполненными из одного или более оксидов металлов, одного или более гидратов оксидов металлов, одного или более субоксидов металлов или смесей этих материалов. Толщина оксида металла, гидрата оксида металла, субоксида металла или их смеси обычно составляет 5–1000 нм, предпочтительно 10–800 нм, в частности 20–600 нм.

[0110] Как известно специалисту в данной области техники, одно или более по меньшей мере частичных покрытий можно наносить на чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку с помощью методов осаждения, влажных химических методов, золь-гель методов, процессов физического осаждения из паровой фазы (PVD) или процессов химического осаждения из паровой фазы (CVD), при этом указанные методы выбираются в зависимости от материалов подложки и материалов покрытия. В качестве альтернативы, одно или более по меньшей мере частичных покрытий, выполненных из оксидов металлов и/или гидратов оксидов, можно получать на чешуйчатых металлических подложках путем химического окисления поверхности металла (например, перманганатом или другими сильными окислителями) или путем нагревания чешуйчатого металлического пигмента в воздухе или в контролируемой атмосфере (например, обогащенной кислородом и/или водяным паром) при повышенной температуре в течение заданного количества времени, причем время, температура и состав атмосферы зависят от металла и желаемой толщины по меньшей мере частичных покрытий. Например, чешуйчатый металлический пигмент можно запекать в печи при 300°C в сухом воздухе в течение 30 минут, чтобы получить по меньшей мере частичные покрытия, выполненные из оксида металла и/или гидрата металла.

[0111] Размер используемых в настоящем документе пигментов, выраженный значением  $d_{50}$ , предпочтительно находится в диапазоне от приблизительно 1 мкм до приблизительно 100 мкм (микрон), предпочтительно от приблизительно 5 мкм до приблизительно 50 мкм (микрон). Толщина пигментов обычно составляет от приблизительно 0,1 мкм до приблизительно 5 мкм (микрон), предпочтительно от приблизительно 0,2 мкм до приблизительно 4 мкм (микрон).

[0112] Согласно одному варианту осуществления чешуйчатая неметаллическая подложка пигментов, описанная в настоящем документе, предпочтительно выполнена из одного или более материалов, выбранных из группы, состоящей из натуральных слюд, синтетических слюд, тальков, графитов, борсиликатов (например, стекол) и каолинов, более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из натуральных слюд, синтетических слюд и стекол, и еще более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из натуральных слюд и синтетических слюд.

[0113] Чешуйчатая неметаллическая подложка, описанная в настоящем документе, содержит одно или более по меньшей мере частичных покрытий, независимо выполненных из одного или более оксидов металлов, одного или более гидратов оксидов металлов, одного или более субоксидов металлов или смесей этих материалов, предпочтительно одного или более оксидов металлов и/или одного или более гидратов оксидов металлов, более предпочтительно содержащих один или более оксидов металлов. Подходящие оксиды металлов включают без ограничения оксид алюминия, оксид кремния, оксиды железа, оксид олова, оксид церия, оксид цинка, оксид циркония, оксид хрома, оксид титана и любые их смеси. Предпочтительно, неметаллическая подложка, описанная в настоящем документе, состоит из неметаллической подложки, предпочтительно выполненной из натуральной слюды или синтетической слюды, содержащей одно или более по меньшей мере частичных покрытий, независимо выполненных из одного или более оксидов металлов, выбранных из группы, состоящей из диоксидов титана, оксидов олова, оксида железа, оксида

хрома и их смесей. Особенно предпочтительные чешуйчатые неметаллические подложки для пигментов, описанные в настоящем документе, состоят из натуральных слюд или синтетических слюд, содержащих одно или более по меньшей мере частичных покрытий, независимо выполненных из диоксида титана (т. е. чешуйчатая подложка из слюды +  $TiO_2$ ), или смеси, содержащей диоксид титана, а также натуральных или синтетических слюд, содержащих несколько по меньшей мере частичных покрытий, при этом одно из указанных одного или более по меньшей мере частичных покрытий выполнено из диоксида титана, а другое из указанных одного или более по меньшей мере частичных покрытий выполнено из оксида олова (т. е. чешуйчатая подложка из слюды +  $SnO_2 + TiO_2$  или чешуйчатая подложка из слюды +  $TiO_2 + SnO_2$ ).

**[0114]** Согласно одному варианту осуществления чешуйчатая металлическая подложка пигментов, описанная в настоящем документе, состоит из одного слоя, выполненного из одного или более металлов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из алюминия, меди, цинка, олова, бронзы, железа, титана, хрома, никеля, серебра, золота, стали, их сплавов и их смесей, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из алюминия, железа и бронзы. Чешуйчатая металлическая подложка, описанная в настоящем документе, содержит одно или более по меньшей мере частичных покрытий, независимо выполненных из одного или более оксидов металлов, одного или более гидратов оксидов металлов, одного или более субоксидов металлов или смесей этих материалов, предпочтительно одного или более оксидов металлов и/или одного или более гидратов оксидов металлов, более предпочтительно содержащих один или более оксидов металлов. Подходящие оксиды металлов включают без ограничения оксид алюминия, оксид кремния, оксиды железа, оксид олова, оксид церия, оксид цинка, оксид циркония, оксид хрома и оксид титана.

**[0115]** Согласно одному варианту осуществления чешуйчатая металлическая подложка пигментов, описанная в настоящем документе, состоит из полислоя, содержащего один или более металлических слоев, выбранных из металлов,

описанных в настоящем документе, и необязательно один или более неметаллических слоев.

[0116] Согласно одному предпочтительному варианту осуществления чешуйчатая металлическая подложка пигментов, описанная в настоящем документе, состоит из полислоя, содержащего один или более металлических слоев и необязательно один или более неметаллических слоев, представляющих собой тонкопленочные интерференционные полислои, содержащие многослойные структуры Фабри-Перо отражатель/диэлектрик/поглотитель, такие как, например, раскрытые в документах US 4705300; US 4705356; US 4721271; US 5084351; US 5214530; US 5281480; US 5383995; US 5569535, US 5571624 и в связанных с ними документах. Предпочтительно, полислои, содержащие один или более металлических слоев, описанных в настоящем документе, представляют собой тонкопленочные интерференционные пигменты, содержащие многослойную структуру Фабри-Перо поглотитель/диэлектрик/отражатель/диэлектрик/поглотитель, при этом поглощающие слои являются частично пропускающими и частично отражающими, диэлектрические слои являются пропускающими, а отражающий слой отражает поступающий свет. Предпочтительно, отражающий слой выбран из группы, состоящей из металлов, сплавов металлов и их комбинаций, предпочтительно выбран из группы, состоящей из отражающих металлов, сплавов отражающих металлов и их комбинаций, и более предпочтительно выбран из группы, состоящей из алюминия, хрома, никеля и их смесей, и еще более предпочтительно – алюминия. Предпочтительно, диэлектрические слои независимо выбраны из группы, состоящей из фторида магния, диоксида кремния и их смесей, и более предпочтительно – из фторида магния. Предпочтительно, поглощающие слои независимо выбраны из группы, состоящей из хрома, никеля, сплавов металлов и их смесей, и более предпочтительно – хрома. Особенно предпочтительные тонкопленочные интерференционные полислои содержат многослойную структуру Фабри-Перо поглотитель/диэлектрик/отражатель/диэлектрик/поглотитель, содержащую многослойную структуру Cr/MgF<sub>2</sub>/Al/MgF<sub>2</sub>/Cr. Чешуйчатая металлическая

подложка пигментов, описанная в настоящем документе, состоящая из тонкопленочного интерференционного полислоя, дополнительно содержит по меньшей мере частичное покрытие, выполненное из одного или более оксидов металлов, одного или более гидратов оксидов металлов, одного или более субоксидов металлов, одного или более фторидов металлов или смесей этих материалов, предпочтительно одного или более оксидов металлов и/или одного или более гидратов оксидов металлов, более предпочтительно содержащее один или более оксидов металлов. Предпочтительные оксиды металлов представляют собой оксиды алюминия, оксид кремния, оксиды железа, оксид олова, оксид церия, оксид цинка, оксид циркония, оксид хрома и оксид титана, предпочтительно оксид хрома и их смеси.

[0117] Чешуйчатая неметаллическая или металлическая подложка дополнительно содержит по меньшей мере частичный слой обработки поверхности, описанный в настоящем документе, при этом указанный слой обработки поверхности обращен к внешней среде и находится в непосредственном контакте с верхним слоем одного или более по меньшей мере частичных слоев покрытия. Другими словами, по меньшей мере частичный слой обработки поверхности, описанный в настоящем документе, присутствует на верхнем слое одного или более по меньшей мере частичных покрытий. По меньшей мере частичный слой обработки поверхности, описанный в настоящем документе, выполнен из одного или более модификаторов поверхности, выбранных из перфторполиэфиров, причем указанные перфторполиэфиры функционализованы одним или более соединениями, содержащими фосфор (P), или одним или более соединениями, содержащими кремний (Si). Функционализованные перфторполиэфиры, описанные в настоящем документе, предпочтительно функционализованы одной или более фосфатсодержащими группами, одной или более силансодержащими группами или одной или более силоксансодержащими группами.

[0118] Модификация поверхности может происходить разными способами. Например, один или более модификаторов поверхности, описанных в настоящем

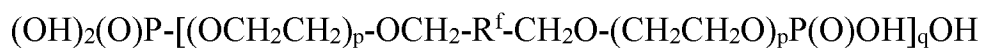
документе, можно растворять в органическом растворителе и/или воде и впоследствии наносить на чешуйчатые неметаллические или металлические подложки, содержащие один или более по меньшей мере частичных слоев покрытия, описанных в настоящем документе, путем перемешивания, а затем полученные таким образом пигменты сушат. В качестве альтернативы, обработка поверхности одним или более модификаторами поверхности может происходить сразу после по меньшей мере частичного покрытия чешуйчатой неметаллической или металлической подложки одним или более по меньшей мере частичными слоями покрытия, описанными в настоящем документе, в процессе с одной емкостью. Необязательный этап кальцинирования можно осуществлять на чешуйчатых неметаллических или металлических подложках, содержащих один или более по меньшей мере частичных слоев покрытия, описанных в настоящем документе, перед обработкой поверхности.

[0119] Предпочтительно, среднемассовая молекулярная масса одного или более модификаторов поверхности, описанных в настоящем документе, составляет менее приблизительно 2000 г/моль экв. PS, как измерено согласно способу, описанному в настоящем документе.

[0120] Согласно одному варианту осуществления один или более модификаторов поверхности, описанных в настоящем документе, представляют собой перфторполиэфирные (т. е. содержащие структуру  $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CF}_2)_m-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}_2-$ ), функционализованные одной или более группами, содержащими фосфор (P), или одной или более группами, содержащими кремний (Si), в частности перфторполиэфирные, имеющие одну или более фосфатных групп, или перфторполиэфирные соединения, имеющие один или более силанов.

[0121] Согласно одному варианту осуществления один или более модификаторов поверхности, описанных в настоящем документе, состоят из (перфторполиэфиров, моно- или бифункционализованных одной или более фосфатными группами, предпочтительно фосфорными или сложноэфирными фосфоновыми группами, более предпочтительно алкоксиллированных

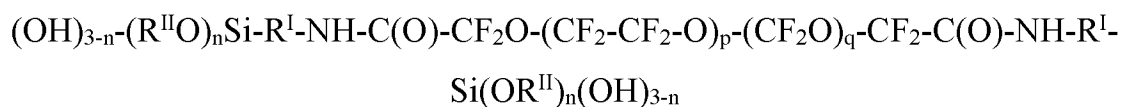
производных перфторполиэфирсоединений, имеющих фосфатные группы, предпочтительно фосфорные или сложноэфирные фосфоновые группы. Предпочтительно, один или более модификаторов поверхности, описанных в настоящем документе, представляют собой (перфторполиэфир) следующей формулы (VII):



(VII),

где  $p = 1-2$ ,  $q = 1-4$  и  $\text{R}^f$  представляет собой  $\text{CH}_2\text{O}-(\text{CF}_2)_m-(\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O})_n-\text{CF}_2$ . Особенно подходящий пример модификаторов поверхности для настоящего изобретения коммерчески доступен под названием Fluorolink<sup>®</sup> P54 от компании Solvay.

**[0122]** Согласно другому варианту осуществления один или более модификаторов поверхности, описанных в настоящем документе, представляют собой перфторполиэфир, функционализированные одной или более силановыми группами, предпочтительно алкоксилированными силановыми группами. Предпочтительно, один или более модификаторов поверхности, описанных в настоящем документе, состоят из перфторполиэфиров следующей формулы (VIII):

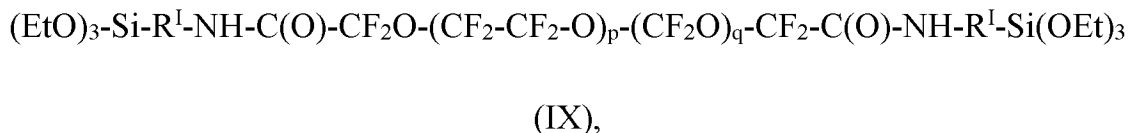


(VIII),

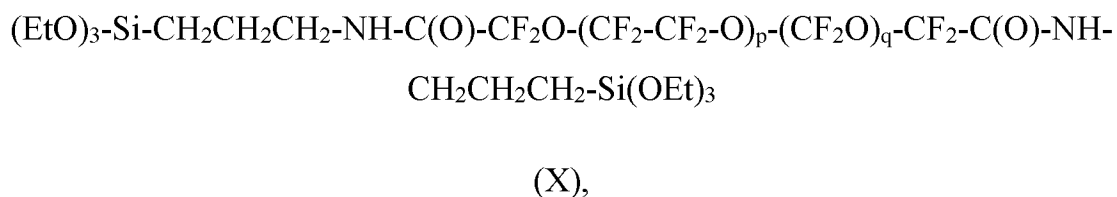
где  $\text{R}^{\text{I}}$  представляет собой алкилен от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, еще более предпочтительно от 2 до 4 атомов углерода;  $\text{R}^{\text{II}}$  представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу от 1 до 4 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 3 атомов углерода;  $n$  является целым числом от 0 до 3, предпочтительно 3;  $p$  и  $q$  являются числами, так что соотношение  $q/p$  составляет от 0,2 до 4; и  $p$  отличается от нуля.



Предпочтительно, один или более модификаторов поверхности, описанных в настоящем документе, представляют собой перфторполиэфиры, функционализированные силановыми группами следующей формулы (IX):



где R<sup>1</sup> представляет собой алкилен от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, еще более предпочтительно от 2 до 4 атомов углерода; и p и q являются числами, так что соотношение q/p составляет от 0,2 до 4; и p отличается от нуля. Особенно подходящий пример модификаторов поверхности для настоящего изобретения коммерчески доступен под названием Fluorolink<sup>®</sup> S10 от компании Solvay со следующей формулой (X):



где p = 2-6 и q = 2-4.

**[0123]** В настоящем изобретении дополнительно предусмотрены способы получения отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок, описанных в настоящем документе, и красок, получаемых с их помощью. Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанные в настоящем документе, можно получать путем диспергирования или смешивания компонентов связующего краски, описанного в настоящем документе, т. е. одного или более циклоалифатических эпоксидов, одного или более радикально-отверждаемых соединений, при наличии, катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов, при наличии, и необязательных добавок, описанных в настоящем документе, с пигментами, описанными в настоящем документе, при этом все указанные соединения можно

диспергировать или смешивать на одном этапе, или при этом сначала получают связующее краски, а затем добавляют пигменты, описанные в настоящем документе, и полученную таким образом смесь диспергируют или перемешивают. Один или более фотоинициаторов, описанных в настоящем документе, можно добавлять либо во время этапа диспергирования или смешивания всех других ингредиентов, либо можно добавлять на последней стадии, т. е. после образования красок.

**[0124]** Способ, описанный в настоящем документе, дополнительно включает после этапа а), описанного в настоящем документе, этап b) нанесения композиции для заключительного покрытия, описанной в настоящем документе, по меньшей мере частично поверх слоя (x10) покрытия, описанного в настоящем документе. Композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, наносят в виде одного или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, и она частично перекрывает (т. е. перекрывает в по меньшей мере одной области) слой (x10) покрытия, описанный в настоящем документе, при этом отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия, содержащая пигменты, содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, описанную в настоящем документе, слоя (x10) покрытия, все еще находится во влажном и неполимеризованном состоянии.

**[0125]** В контексте настоящего документа под термином «знаки» следует понимать непрерывные и прерывистые слои, состоящие из отличительных маркировок, или символов, или рисунков. Предпочтительно, один или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, выбраны из группы, состоящей из кодов, символов, буквенно-цифровых символов, орнаментов, геометрических рисунков (например, кругов, треугольников и правильных или неправильных многоугольников), букв, слов, чисел, логотипов, графических изображений, портретов и их комбинаций. Примеры кодов включают кодированные метки, такие как кодированные буквенно-цифровые данные, одномерный штрих-код, двухмерный штрих-код, QR-код, DataMatrix и ИК-считываемые коды. Один или

более знаков (x30), описанных в настоящем документе, могут быть сплошными знаками и/или растерными знаками.

[0126] Композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, наносят в виде одного или более знаков, описанных в настоящем документе (x30), с помощью процесса нанесения, предпочтительно процесса бесконтактного микродозирования жидкости, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из нанесения покрытия распылением, аэрозольной струйной печати, электрогидродинамической печати, нанесения покрытия с использованием щелевой экструзионной головки и струйной печати, более предпочтительно с помощью процесса струйной печати, при этом указанные процессы бесконтактного микродозирования жидкости представляют собой методы печати изменяющейся информации, что позволяет уникальным образом получать один или более знаков (x30) на или в защитных признаках, описанных в настоящем документе. Процесс нанесения выбран в зависимости от дизайна и разрешения одного или более знаков, которые должны быть созданы.

[0127] Композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, наносят так, как описано в настоящем документе, причем осаждение краски составляет по меньшей мере приблизительно  $5 \text{ г/м}^2$ , предпочтительно по меньшей мере приблизительно  $6 \text{ г/м}^2$  и более предпочтительно по меньшей мере приблизительно  $9 \text{ г/м}^2$ , причем осаждение краски в  $\text{г/м}^2$  измеряют так, как описано в настоящем документе далее, в экспериментальной части (т. е. путем вычитания из массы, полученной после этапа b) (подложка (x20), несущая слой (x10), напечатанный трафаретной печатью, и знак (x30), напечатанный струйной печатью), массу, полученную после этапа a) (подложка (x20), несущая слой (x10), напечатанный трафаретной печатью). Согласно одному варианту осуществления композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, наносят так, как описано в настоящем документе, причем осаждение краски составляет от приблизительно  $5 \text{ г/м}^2$  до приблизительно  $20 \text{ г/м}^2$ , предпочтительно от приблизительно  $6 \text{ г/м}^2$  до приблизительно  $20 \text{ г/м}^2$  и более предпочтительно от приблизительно  $9 \text{ г/м}^2$  до приблизительно  $20 \text{ г/м}^2$ ,

причем осаждение краски в  $\text{г/м}^2$  измеряют так, как описано в настоящем документе далее, в экспериментальной части (т. е. путем вычитания из массы, полученной после этапа b) (подложка (x20), несущая слой (x10), напечатанный трафаретной печатью, и знак (x30), напечатанный струйной печатью), массу, полученную после этапа a) (подложка (x20), несущая слой (x10), напечатанный трафаретной печатью).

**[0128]** Струйную печать можно преимущественно использовать для получения защитных признаков, проявляющих один или более знаков, описанных в настоящем документе и содержащих изменяющиеся полутоновые изображения. Струйная полутоновая печать — это репрографический метод, который имитирует изображения с непрерывными тонами, содержащие бесконечное количество цветов или оттенков серого, путем применения изменяющихся осадений краски или граммов.

**[0129]** Нанесение покрытия распылением представляет собой метод, включающий проталкивание композиции через сопло, в результате чего образуется мелкодисперсный аэрозоль. Можно задействовать газ-носитель и электростатический заряд, чтобы помочь направить аэрозоль на поверхность, подлежащую печати. Печать распылением позволяет наносить точки и линии. Вязкость подходящих композиций для печати распылением, как правило, составляет от приблизительно 10 мПа•с до приблизительно 1 Па•с ( $25^\circ\text{C}$ ,  $1000\text{ с}^{-1}$ , как описано в настоящем документе выше). Разрешение печати нанесения покрытия распылением лежит в миллиметровом диапазоне. Печать распылением описана, например, в F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2009), 93, страница 407.

**[0130]** Аэрозольная струйная печать (AJP) — это развивающийся метод бесконтактной прямой записи, направленный на создание мелкодисперсных признаков на широком спектре подложек. AJP совместима с широким диапазоном материалов и напылением произвольной формы, обеспечивает высокое разрешение (порядка приблизительно 10 микрометров) в сочетании с

относительно большим расстоянием отстояния (например, 1-5 мм), в дополнение к независимости от ориентации. Технология включает создание аэрозоля с использованием либо ультразвукового, либо пневматического распылителя для создания аэрозоля из композиций, вязкость которых, как правило, составляет от приблизительно 1 мПа•с до приблизительно 1 Па•с (25°C, 1000 с<sup>-1</sup>, как описано в настоящем документе выше). Аэрозольная струйная печать описана, например, в N. J. Wilkinson *et al.*, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* (2019) 105:4599–4619.

[0131] Электрогидродинамическая струйная печать представляет собой технологию струйной печати с высоким разрешением. В технологии электрогидродинамической струйной печати используются электрические поля, приложенные извне, для управления размерами капель, частотой выброса и их размещением на подложке для получения более высокого разрешения, чем при обычной струйной печати, при сохранении высокой скорости производства. Разрешение электрогидродинамической струйной печати приблизительно на два порядка выше, чем у обычной технологии струйной печати; таким образом, ее можно использовать для ориентирования нано- и микромасштабных рисунков. Электрогидродинамическую струйную печать можно использовать как в режиме DOD, так и в непрерывном режиме. Вязкость композиций для электрогидродинамической струйной печати, как правило, составляет от 1 мПа•с до приблизительно 1 Па•с (25°C, 1000 с<sup>-1</sup>, как описано в настоящем документе выше). Технология электрогидродинамической струйной печати описана, например, P.V. Raje and N.C. Murmu, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, (2014), 4(5), страницы 174-183.

[0132] Нанесение покрытия с использованием щелевой экструзионной головки представляет собой метод одномерного нанесения покрытия. Нанесение покрытия с использованием щелевой экструзионной головки позволяет наносить полосы материала, что хорошо подходит для изготовления многослойного покрытия с полосами из разных материалов, наложенными друг на друга. Выравнивание рисунка получают путем перемещения головки для нанесения

покрытия в направлении, перпендикулярном направлению движения полотна. Щелевая экструзионная головка для нанесения покрытия содержит шаблон, который определяет щели в головке для нанесения покрытия, через которые распределяется краска для нанесения покрытия посредством щелевой экструзионной головки. Пример щелевой экструзионной головки для нанесения покрытия проиллюстрирован в F.C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2009), 93, страница 405-406. Вязкость подходящих композиций для нанесения покрытия с использованием щелевой экструзионной головки, как правило, составляет от 1 мПа•с до приблизительно 20 мПа•с (25°C, 1000 с<sup>-1</sup>, как описано в настоящем документе выше).

**[0133]** Согласно одному варианту осуществления композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, печатают в виде одного или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, с помощью процесса струйной печати, предпочтительно процесса непрерывной струйной печати (CI) или процесса капельно-импульсной (DOD) струйной печати, более предпочтительно процесса капельно-импульсной (DOD) струйной печати. Капельно-импульсная (DOD) печать - это процесс бесконтактной печати, при котором капли образуются только тогда, когда это необходимо для печати, и, как правило, с помощью механизма выброса, а не путем дестабилизации струи. В зависимости от механизма, используемого в печатающей головке для создания капель, DOD печать делится на пьезоимпульсную, термоструйную, вентильную (вязкость составляет от 1 мПа•с до приблизительно 50 мПа•с (25°C, 1000 с<sup>-1</sup>, как описано в настоящем документе выше) и электростатический процесс.

**[0134]** Согласно предпочтительному варианту осуществления композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, представляет собой DOD композицию для заключительного покрытия, предпочтительно вязкость которой составляет менее приблизительно 50 мПа•с, более предпочтительно вязкость которой составляет от приблизительно 0,5 мПа•с до приблизительно 40 мПа•с, и еще более предпочтительно вязкость которой составляет от приблизительно 0,5 мПа•с до приблизительно 30 мПа•с, при 25°C

и 1000 с<sup>-1</sup> с использованием ротационного вискозиметра DHR-2 от компании TA Instruments, имеющего геометрию «конус-плоскость» и диаметр 40 мм.

[0135] Согласно одному варианту осуществления для связующих красок катионно-отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области композиций для покрытия, описанных в настоящем документе, композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, может содержать одно или более катионно-отверждаемых соединений, одно или более гибридных отверждаемых соединений, один или более растворителей, смесь одного или более радикально-отверждаемых соединений и одного или более радикальных фотоинициаторов или их смесь;

при этом одно или более катионно-отверждаемых соединений могут представлять собой соединения, описанные в настоящем документе, для отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из виниловых эфиров, пропениловых эфиров, циклических эфиров, таких как эпоксиды, глицидиловых эфиров, оксетанов и тетрагидрофуранов и их смесей, таких как описанные в настоящем документе, и более предпочтительно выбранные из группы, состоящей из виниловых эфиров, циклических эфиров, таких как эпоксиды, глицидиловых эфиров, оксетанов и их смесей, таких как описанные в настоящем документе; при этом глицидиловые эфиры выбраны из группы, состоящей из моноглицидиловых эфиров (включая, например, алкиловые (такие как, например, метиловые, этиловые, пропиловые, изопропиловые, бутиловые, трет-бутиловые, 2-этилгексильные и C8-C18 (используемые отдельно или в их смесях)) моноглицидиловые эфиры, циклоалкиловые (такие как, например, циклопропиловые, циклобутиловые, циклопентиловые и циклогексильные) моноглицидиловые эфиры, алкениловые (такие как, например, аллиловые и кротильные) моноглицидиловые эфиры, алкиниловые (такие как, например, пропаргильные) моноглицидиловые эфиры, фениловые (такие как, например, фениловые, крезильные, третбутилфениловые и нонилфениловые) моноглицидиловые эфиры) и фурфурилмоноглицидиловые

эфир), диглицидиловых эфиров (включая, например, диглицидиловый эфир, 1,2-пропандиолдиглицидиловый эфир, 1,3-пропандиолдиглицидиловый эфир, 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир, 1,6-гександиолдиглицидиловый эфир, неопентилгликольдиглицидиловый эфир, циклогександиметанолдиглицидиловый эфир, 4,4'-дигидроксифенил-2,2-пропандиглицидиловый эфир, резорциндиглицидиловый эфир, диглицидиловый эфир на основе бисфенол-А, диглицидиловый эфир на основе бисфенол-Г, полиэтиленгликольдиглицидиловый эфир, полипропиленгликольдиглицидиловый эфир и полигликольдиглицидиловый эфир), триглицидиловых эфиров (включая, например, глицеринтриглицидиловый эфир, триметилолэтантриглицидиловый эфир, триметилолпропантриглицидиловый эфир, трифенилолметантриглицидиловый эфир, триглицидиловый эфир касторового масла, пропоксилированный глицеринтриглицидиловый эфир), тетраглицидиловых эфиров (включая, например, пентаэритриттетраглицидиловый эфир и 1,1,2,2-тетракис(гидроксифенил)этантетраглицидиловый эфир), полиглицидиловых эфиров (включая, например, сорбитполиглицидиловый эфир и полифенолполиглицидиловый эфир) и их смесей; если один или более глицидиловых эфиров имеют вязкость, не подходящую для струйной печати, композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, содержит указанные один или более глицидиловых эфиров в комбинации с одним или более моноглицидиловыми эфирами, и/или одним или более диглицидиловыми эфирами, и/или одним или более растворителями для снижения вязкости; при этом одно или более гибридных отверждаемых соединений представляют собой модифицированные гидроксигруппой или модифицированные (мет)акрилатом виниловые эфиры, в частности VEEA, 2-(2-винилоксиэтокси)этилакрилат от компании Nippon Shokubai и метил 2-((аллилокси)метил)акрилат (АОМА<sup>TM</sup>) от компании Nippon Shokubai ;

при этом один или более растворителей выбраны из группы, состоящей из спиртов (в частности этанола), кетонов (в частности циклических кетонов, таких как циклопентанон и циклогексанон), гликолей, простых гликолевых эфиров (в



частности дипропиленгликольметилового эфира), сложных эфиров алкоксикислоты (в частности этил-3-этоксипропионата), сложных эфиров гликолевых эфиров (в частности ацетата пропиленгликольметилового эфира), алкиленкарбонатов (в частности пропиленкарбоната) и их смесей; и

при этом одно или более радикально-отверждаемых соединений выбраны из группы, состоящей из моно(мет)акрилатов, ди(мет)акрилатов, три(мет)акрилатов, таких как описанные в настоящем документе, тетра(мет)акрилатов, таких как описанные в настоящем документе, и их смесей, и одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов, таких как описанные в настоящем документе (в частности альфа-гидроксикетонов, такие как описанные в настоящем документе), при этом подходящие моно(мет)акрилаты могут быть выбраны из группы, состоящей из алкил(мет)акрилатов, циклоалкил(мет)акрилатов (таких как, например, 3,3,5-триметилциклогексилакрилат и изоборнилакрилат), бензил(мет)акрилатов, фенил(мет)акрилатов (включая феноксиалкил(мет)акрилаты, такие как феноксиэтилакрилат), циклических триметилпропанформальакрилата, тетрагидрофурурилакрилата, алифатических уретан(мет)акрилатов и их алкоксилированных (в частности этоксилированных или пропоксилированных) соединений, и подходящие ди(мет)акрилаты включают включают этиленгликольдиакрилат, гликольдиметакрилат, бутандиолди(мет)акрилат, 2-метил-1,3-пропандиолдиакрилат, 3-метил-1,5-пентандиолдиакрилат, 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиолдиакрилат, 1,6-гександиолди(мет)акрилат, неопентилгликольди(мет)акрилат, 1,9-нонандиолди(мет)акрилат, 1,10-декаандиолди(мет)акрилат, алкоксилированные (в частности этоксилированные и пропоксилированные) 1,6-гександиолдиакрилаты, пропоксилированный неопентилгликольдиакрилат, этоксилированный 2-метил-1,3-пропандиолдиакрилат, трициклодекандиметанолдиакрилат, диэтиленгликольди(мет)акрилат, дипропиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольди(мет)акрилат, трипропиленгликольди(мет)акрилат, тетраэтиленгликольди(мет)акрилат и ди(мет)акрилаты полиэтиленгликоля 200/400/600, и при этом радикальные фотоинициаторы выбраны из группы,

состоящей из гидроксикетонов (например, альфа-гидроксикетонов), бензилкеталей, эфиров бензоина, фосфиноксидов, фенилглиоксилатов и их смесей, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из фосфиноксидов, гидроксикетонов, фенилглиоксилатов и их смесей, еще более предпочтительно гидроксикетонов (например, альфа-гидроксикетонов).

[0136] Необязательно, и с целью повышения эффективности отверждения связующих краски катионно-отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области композиций для покрытия, описанных в настоящем документе, композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, может дополнительно содержать один или более катионно-отверждаемых фотоинициаторов.

[0137] Согласно одному варианту осуществления для связующих краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, может содержать одно или более катионно-отверждаемых соединений, одно или более гибридных отверждаемых соединений, один или более растворителей, одно или более радикально-отверждаемых соединений или их смесь;

при этом одно или более катионно-отверждаемых соединений могут представлять собой соединения, описанные в настоящем документе, для отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из виниловых эфиров, пропениловых эфиров, циклических эфиров, таких как эпоксиды, глицидиловых эфиров, оксетанов и тетрагидрофуранов и их смесей, таких как описанные в настоящем документе, и более предпочтительно выбранные из группы, состоящей из виниловых эфиров, глицидиловых эфиров, оксетанов и их смесей, таких как описанные в настоящем документе;

при этом одно или более гибридных отверждаемых соединений представляют

собой модифицированные гидроксигруппой или модифицированные (мет)акрилатом виниловые эфиры, в частности VEEA, 2-(2-винилоксиэтокси)этилакрилат от компании Nippon Shokubai и метил 2-((аллилокси)метил)акрилат (АОМА<sup>TM</sup>) от компании Nippon Shokubai;

при этом один или более растворителей выбраны из группы, состоящей из спиртов (в частности этанола), кетонов (в частности циклических кетонов, таких как циклопентанон и циклогексанон), гликолей, простых гликолевых эфиров (в частности дипропиленгликольметилового эфира), сложных эфиров алкоксикислоты (в частности этил-3-этоксипропионата), сложных эфиров гликолевых эфиров (в частности ацетата пропиленгликольметилового эфира), алкиленкарбонатов (в частности пропиленкарбоната) и их смесей; и

при этом одно или более радикально-отверждаемых соединений выбраны из группы, состоящей из моно(мет)акрилатов, таких как описанные в настоящем документе, ди(мет)акрилатов, таких как описанные в настоящем документе, три(мет)акрилатов, таких как описанные в настоящем документе, тетра(мет)акрилатов, таких как описанные в настоящем документе, и их смесей.

**[0138]** Необязательно, и с целью повышения эффективности отверждения связующих краски гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, описанной в настоящем документе, композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, может дополнительно содержать один или более катионно-отверждаемых фотоинициаторов и/или один или более радикально-отверждаемых фотоинициаторов, таких как описанные в настоящем документе.

**[0139]** Для вариантов осуществления, в которых композицию для заключительного покрытия наносят с помощью процесса струйной печати, указанная композиция для заключительного покрытия может дополнительно содержать традиционные добавки и ингредиенты, такие как, например, реакционноспособные разбавители, смачивающие вещества,

противовспенивающие средства, которые используются в области струйной печати с отверждением под воздействием излучения.

[0140] Композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, может дополнительно содержать одно или более маркерных веществ или меток и/или один или более машиночитаемых материалов, таких как описанные в настоящем документе для отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, содержащей пигменты, содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, описанную в настоящем документе, при условии что размер указанных веществ, меток или машиночитаемых материалов является подходящим для процесса нанесения, описанного в настоящем документе.

[0141] Способ, описанный в настоящем документе, дополнительно включает после этапа b) этап c) отверждения слоя (x10) покрытия и одного или более знаков (x30) с помощью одного или более блоков (x50) отверждения. Предпочтительно, этап отверждения c), описанный в настоящем документе, осуществляют с помощью одного или более блоков (x50) отверждения, выбранных из группы, состоящей из ртутных ламп (предпочтительно ртутных ламп среднего давления), УФ-светодиодных ламп и их последовательностей. В отличие от ртутных ламп среднего давления, полосы испускания которых находятся в диапазонах УФ-А, УФ-В и УФ-С электромагнитного спектра, УФ-светодиодные лампы испускают излучение в диапазоне УФ-А (365-405 нм). Как упомянуто в настоящем документе, 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.

[0142] Промежуток времени между этапом b), описанным в настоящем документе, и этапом c), описанным в настоящем документе, составляет менее

приблизительно 30 секунд, предпочтительно менее 10 секунд, предпочтительно менее приблизительно 3 секунд, более предпочтительно менее приблизительно 1 секунды.

[0143] В настоящем изобретении предусмотрены способы, описанные в настоящем документе, для получения защитных признаков, проявляющих один или более знаков (x30), на подложках (x20), описанных в настоящем документе, и подложки (x20), содержащие один или более защитных признаков, получаемых с их помощью, и защитные признаки, проявляющие один или более знаков (x30), описанных в настоящем документе и получаемых способами, описанными в настоящем документе. Форма защитных признаков, описанных в настоящем документе, может быть непрерывной или прерывистой. Согласно одному варианту осуществления форма слоя (x10) покрытия представляет собой одно или более из знаков, точек и/или линий, при этом указанные знаки могут иметь ту же форму, что и один или более знаков (x30), выполненных из композиции для заключительного покрытия, описанной в настоящем документе, или могут иметь разную форму.

[0144] Подложки, описанные в настоящем документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из бумаги или других волокнистых материалов (включая тканые и нетканые волокнистые материалы), таких как целлюлоза, материалы, содержащие бумагу, стекло, металлов, керамики, пластмасс и полимеров, металлизированных пластмасс или полимеров, композиционных материалов и смесей или комбинаций двух или более из них. 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 защищенных документов, не являющихся банкнотами, обычно используется древесная масса. Типичные примеры пластмасс и полимеров включают полиолефины, такие как полиэтилен (PE) и

полипропилен (PP), включая двухосноориентированный полипропилен (BOPP), полиамиды, сложные полиэфиры, такие как поли(этилентерефталат) (PET), поли(1,4-бутилентерефталат) (PBT), поли(этилен-2,6-нафтоат) (PEN) и поливинилхлориды (PVC). В качестве подложки также можно использовать олефиновые волокна, формованные с эжектированием высокоскоростным потоком воздуха, такие как реализуемые под товарным знаком Tyvek®. Типичные примеры металлизированных пластмасс или полимеров включают пластмассовые или полимерные материалы, описанные в настоящем документе выше, на поверхности которых непрерывно или прерывисто расположен металл. Типичные примеры металлов включают без ограничения алюминий, хром, медь, золото, серебро, их сплавы и комбинации двух или более из вышеупомянутых металлов. Металлизацию пластмассовых или полимерных материалов, описанных в настоящем документе выше, можно осуществлять с помощью процесса электроосаждения, процесса высоковакуумного нанесения покрытия или с помощью процесса напыления. Типичные примеры композиционных материалов включают без ограничения многослойные структуры или слоистые материалы из бумаги и по меньшей мере одного пластмассового или полимерного материала, такого как описанные в настоящем документе выше, а также пластмассовые и/или полимерные волокна, включенные в бумагоподобный или волокнистый материал, такой как описанные в настоящем документе выше. Разумеется, подложка может содержать дополнительные добавки, известные специалисту в данной области техники, такие как наполнители, проклеивающие средства, осветлители, технологические добавки, усиливающие средства или средства для придания влагопрочности и т. д.

[0145] При необходимости, перед этапом а) на подложку можно наносить слой грунтовки. Это может повысить качество защитного признака, описанного в настоящем документе, и/или способствовать прилипанию. Примеры этих слоев грунтовки можно найти в документе WO 2010/058026 A2.

[0146] Также в настоящем документе описаны способы изготовления защищенного документа или декоративного элемента или объекта, включающие

а) предоставление защищенного документа или декоративного элемента или объекта и б) предоставление одного или более защитных признаков, описанных в настоящем документе, в частности таких как получаемые способом, описанным в настоящем документе, так что их включают в защищенный документ или декоративный элемент или объект.

[0147] В настоящем изобретении дополнительно предусмотрены защищенные документы, содержащие подложку, описанную в настоящем документе, и защитный признак, описанный в настоящем документе, или защищенные документы, содержащие несколько защитных признаков, описанных в настоящем документе. Защищенные документы включают без ограничения ценные документы и ценные коммерческие товары. Типичные примеры ценных документов включают без ограничения банкноты, юридические документы, билеты, чеки, ваучеры, гербовые марки и акцизные марки, соглашения и т. п., документы, удостоверяющие личность, такие как паспорта, удостоверения личности, визы, водительские удостоверения, банковские карты, кредитные карты, транзакционные карты, документы или карты для доступа, входные билеты, билеты на проезд в общественном транспорте или документы, дающие право на проезд в общественном транспорте, и т. п. 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 этих упаковочных материалов включают без ограничения этикетки, такие как товарные этикетки для аутентификации, этикетки и пломбы с защитой от вскрытия. Предпочтительно, защищенный документ, описанный в настоящем документе, выбран из группы, состоящей из банкнот, документов, удостоверяющих личность, документов, предоставляющих право на владение, водительских удостоверений, кредитных карт, карт, предоставляющих доступ, документов, дающих право на проезд в общественном транспорте, ваучеров и защищенных этикеток продукции. В качестве альтернативы, защитные признаки, описанные в настоящем документе,

можно наносить на вспомогательную подложку, такую как, например, защитная нить, защитная полоска, фольга, переводная картинка, окно или этикетка, а затем на отдельном этапе переносить на защищенный документ.

**[0148]** С целью дальнейшего повышения уровня безопасности и защищенности от подделки и незаконного воспроизведения защищенных документов подложка, описанная в настоящем документе, может содержать печатные знаки, знаки с покрытием или маркированные лазером или перфорированные лазером знаки, водяные знаки, защитные нити, волокна, конфетти, люминесцентные соединения, окна, фольгу, переводные картинки, грунтовки и комбинации двух или более из них.

**[0149]** С целью повышения долговечности путем повышения стойкости к загрязнению или химической стойкости и чистоты и, таким образом, срока службы защищенных документов или с целью изменения их эстетического внешнего вида (например, оптического глянца), поверх защитных признаков или защищенного документа, описанных в настоящем документе, можно наносить один или более защитных слоев. При наличии, один или более защитных слоев, как правило, выполнены из защитных лаков, которые могут быть прозрачными, или слегка цветными, или тонированными, и могут быть более или менее глянцевыми. Защитные лаки могут представлять собой отверждаемые под воздействием излучения композиции, закрепляющиеся под воздействием тепла композиции или любую их комбинацию. Предпочтительно, один или более защитных слоев выполнены из отверждаемых под воздействием излучения материалов. Более предпочтительно – из отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области композиций.

**[0150]** Защитные признаки, проявляющие один или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, можно наносить непосредственно на подложку, на которой они должны оставаться постоянно (например, для применений в банкнотах). В качестве альтернативы, в производственных целях защитный признак можно также наносить и на временную подложку, с которой



защитный признак впоследствии удаляют. Следовательно, после затвердевания/отверждения отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области композиций для покрытия, описанных в настоящем документе, для получения защитного признака, временную подложку можно удалять с защитного признака.

[0151] В качестве альтернативы, в другом варианте осуществления клеевой слой может быть предусмотрен на защитном признаке или может быть предусмотрен на подложке, содержащей указанный защитный признак, причем указанный клеевой слой предусмотрен на стороне подложки, противоположной стороне, на которой предусмотрен защитный признак, или на той же стороне, что и защитный признак и поверх защитного признака. Следовательно, клеевой слой можно наносить на защитный признак или на подложку, причем указанный клеевой слой наносят после завершения этапа отверждения. Такое изделие можно прикреплять ко всем видам документов или иных изделий или предметов без печати или иных процессов с вовлечением машин и механизмов и довольно высоких трудозатрат. В качестве альтернативы, подложка, описанная в настоящем документе, содержащая защитный признак, описанный в настоящем документе, может быть выполнена в виде переводной фольги, которую можно наносить на документ или на изделие на отдельном этапе переноса. С этой целью подложку выполняют с разделительным покрытием, на котором изготавливают защитный признак, как описано в настоящем документе. Поверх полученного таким образом защитного признака можно наносить один или более клеевых слоев.

[0152] Также в настоящем документе описаны подложки, защищенные документы, декоративные элементы и объекты, содержащие несколько, т. е. два, три, четыре и т. д., защитных признаков, описанных в настоящем документе. Также в настоящем документе описаны изделия, в частности защищенные документы, декоративные элементы и объекты, содержащие защитный признак, описанный в настоящем документе.

[0153] Как упомянуто в настоящем документе выше, защитные признаки, описанные в настоящем документе, можно использовать для защиты и аутентификации защищенного документа или декоративных элементов.

[0154] Типичные примеры декоративных элементов или объектов включают без ограничения предметы роскоши, упаковки косметических изделий, автомобильные детали, электронные/электротехнические приборы, мебель и изделия для ногтей.

[0155] Защищенные документы включают без ограничения ценные документы и ценные коммерческие товары. Типичные примеры ценных документов включают без ограничения банкноты, юридические документы, билеты, чеки, ваучеры, гербовые марки и акцизные марки, соглашения и т. п., документы, удостоверяющие личность, такие как паспорта, удостоверения личности, визы, водительские удостоверения, банковские карты, кредитные карты, транзакционные карты, документы или карты для доступа, входные билеты, билеты на проезд в общественном транспорте, аттестат о высшем образовании или ученые звания и т. п., предпочтительно банкноты, документы, удостоверяющие личность, документы, предоставляющие право на владение, водительские удостоверения и кредитные карты. Термин «ценный коммерческий товар» относится к упаковочным материалам, в частности для косметических изделий, нутрицевтических изделий, фармацевтических изделий, спиртных напитков, табачных изделий, напитков или пищевых продуктов, электротехнических/электронных изделий, тканей или ювелирных изделий, т. е. изделий, которые должны быть защищены от подделки и/или незаконного воспроизведения, для гарантирования подлинности содержимого упаковки, как, например, подлинных лекарственных средств. Примеры данных упаковочных материалов включают без ограничения этикетки, такие как товарные этикетки для аутентификации, этикетки и пломбы с защитой от вскрытия. Следует отметить, что раскрытые подложки, ценные документы и ценные коммерческие товары приведены исключительно для примера без ограничения объема настоящего изобретения.

## Примеры

[0156] Настоящее изобретение будет далее описано более подробно со ссылкой на неограничивающие примеры. В приведенных ниже примерах представлена более подробная информация о получении защитных признаков, полученных путем нанесения красок (IJ1-IJ16) для струйной печати для заключительного покрытия в форме знака (x30) на слой (x10), выполненный из катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати, содержащих пигменты (SP1-SP4) с обработанной поверхностью, и отверждения указанного знака (x30) и указанного слоя (x10) с помощью блока (x50) отверждения.

[0157] Катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати, используемые во всех примерах, содержали пигменты (P1/P2), содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, при этом поверхность указанных пигментов независимо обрабатывали модификатором поверхности, представляющим собой перфторполиэфир, функционализированный одной или более группами, содержащими фосфор (P). В таблице 1 представлено описание пигментов (P1/P2), содержащих чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, при этом поверхность указанных пигментов независимо обрабатывали модификатором поверхности, представляющим собой перфторполиэфир, функционализированный одной или более группами, содержащими фосфор (P).

[0158] В таблицах 2А и 2В представлено описание использованных катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати.

[0159] В таблицах 3А и 3В представлено описание красок (IJ1-IJ16) для струйной печати для заключительного покрытия, наносимых на слой (x10), выполненный из красок для трафаретной печати в форме знака (квадрата или названия SICPA).

[0160] В таблицах 4А и 4В представлены оптические свойства защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры E1-E27) и сравнительными способами (C1-C9), в которых краску для струйной печати для заключительного покрытия наносили при различных значениях осаждения краски ( $\text{г/м}^2$ ), и в которых катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати содержали пигменты первого типа (P1).

[0161] В таблице 5 представлены оптические свойства защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры E28-E33) и сравнительными способами (C10-C11), когда изменяли промежуток времени между нанесением краски для струйной печати для заключительного покрытия в форме знака (x30) частично поверх слоя (x10) и отверждением указанного знака (x30) и указанного слоя (x10), и при этом катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати содержали пигменты первого типа (P1).

[0162] В таблицах 6А и 6В представлены оптические свойства защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры E34-E58), в котором композицию краски для струйной печати для заключительного покрытия модифицировали, и в котором катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати содержали пигменты первого типа (P1).

[0163] В таблицах 7А и 7В представлены оптические свойства защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры E59-E63), в котором катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати содержали пигменты второго типа (P2).

[0164] В таблице 8 представлены оптические свойства защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры E64-E66), с различными подложками (фидуциарной хлопчатобумажной подложкой,

фидуциарной хлопчатобумажной подложкой, содержащей грунтовку, описанную в таблице 9, и полимерную подложку).

### **А. Получение пигментов с обработанной поверхностью, содержащих чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку (P1-P2)**

**Таблица 1.** Пигменты с обработанной поверхностью

	Пигменты (поставщик)	Средство для обработки поверхности (поставщик)	Количество [масс. %]
<b>P1</b>	Pyrisma <sup>®</sup> Yellow <sup>a)</sup> T30-20 (Merck)	Fluorolink <sup>®</sup> P54 Перфторполиэфир, функционализированный фосфатными группами (CAS № 200013-65-6) (Solvay)	2
<b>P2</b>	ChromaFlair <sup>®</sup> blue-to-red <sup>b)</sup> (Viavi Solutions)		4

<sup>a)</sup> чешуйки слюды, покрытые оксидом титана/оксидом олова и имеющие значение D50 14-19 мкм,

<sup>b)</sup> 5-слойные Фабри-Перо оптически изменяющиеся чешуйки, имеющие верхний слой из оксида хрома и имеющие значение d50 17-21 мкм.

Поверхность чешуек пигмента подвергали обработке, как описано в настоящем документе выше.

#### Способ 1 (Fluorolink<sup>®</sup> P54 для обработки чешуек Pyrisma<sup>®</sup> Yellow T30-20 (Merck))

[0165] В 50-мл испытательной трубке с полипропиленом 2 г чешуек пигмента добавляли к 17,2 г изопропанола (Brenntag-Schweizer, 99%) при комнатной температуре. Добавляли 0,8 г 10 масс. % раствора Fluorolink<sup>®</sup> P54 (процедура, описанная для способа 1a) и трубку энергично встряхивали в течение 2 минут. После осаждения чешуек пигмента, верхний слой растворителя удаляли с помощью шприца и чешуйки пигмента последовательно промывали дважды 20 г изопропанола (Brenntag-Schweizer, 99%) и один раз – 20 г ацетона (Brenntag-Schweizer, 99%). Полученные таким образом чешуйки пигмента с обработанной

поверхностью сушили на бумажном фильтре при комнатной температуре в течение 30 минут.

Способ 2 (Fluorolink® P54 для обработки чешуек ChromaFlair® (Viavi Solutions))

[0166] Fluorolink® P54 (Solvay, 20 масс. % в воде) растворяли в эквивалентном количестве изопропанола (Brenntag-Schweizer, 99%) с получением на выходе 10 масс. % раствора.

[0167] В 1-литровом стакане с полипропиленом 50 г чешуек пигмента добавляли к 440 г изопропанола (Brenntag-Schweizer, 99%) и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat (LC220-12) в течение 10 минут при 600 об/мин. 10 г указанного 10 масс. % раствора Fluorolink® P54 добавляли к дисперсии и дополнительно диспергировали при комнатной температуре в течение 15 минут при 600 об/мин. Полученную в результате дисперсию выливали на воронку Бюхнера, оснащенную фильтровальной бумагой, в вакууме (водный насос) и промывали трижды 200 г изопропанола (Brenntag-Schweizer, 99%) и последний раз – 200 г ацетона (Brenntag-Schweizer, 99%). Наконец-то, чешуйки пигмента с обработанной поверхностью сушили в вакууме в течение 5 минут.

**В. Получение отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (SP1-SP4) и красок для струйной печати для заключительного покрытия (IJ1-IJ16)**

В1. Катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати (SP1-SP4)

**Таблица 2А.** Ингредиенты связующих отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати

Ингредиент	Коммерческое название (поставщик)	Химическое название (CAS номер)
------------	--------------------------------------	------------------------------------

Циклоалифатический эпоксид	Uvacure <sup>®</sup> 1500 (Allnex)	3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат (2386-87-0)
Виниловый эфир	DVE-2 (BASF)	диэтиленгликольдивиниловый эфир (764-99-8)
Оксетан	Curalite <sup>™</sup> Ox (Perstorp)	3-этилоксетан-3-метанол (3047-32-3)
Тетраакрилат	MIRAMER M4004 (Rahn)	этоксильированные пентаэритриттетраакрилаты (51728-26-8)
Полигидроксисоединение	POLYOL R4631 (Perstorp)	пентаэритрит, этоксильированный и пропоксильированный (30374-35-7)
Катионный фотоинициатор	Omnicat 440 (IGM)	бис(п-толил)иодония гексафторфосфат (60565-88-0)
Свободнорадикальный фотоинициатор	Omnirad 1173 (IGM)	2-гидрокси-2-метилпропиофенон (7473-98-5)
Сенсибилизатор	GENOCURE <sup>®</sup> ITX (Rahn)	2-изопропил-9H-тиоксантен-9-он (5495-84-1)
Наполнитель	Aerosil <sup>®</sup> 200 (Evonik)	диоксид кремния (7631-86-9)
Противовспенивающее вещество	Tego <sup>®</sup> Airex 900 (Evonik)	силоксаны и силиконы, ди-Ме, продукты реакции с диоксидом кремния (67762-90-7)
Растворитель	Пропиленкарбонат (Brenntag-Schweizerhalle)	пропиленкарбонат (108-32-7)

**Таблица 2В.** Композиция (в масс. %) катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (SP1-SP4)

	Ингредиент	SP1 (катионный)	SP2 (катионный)	SP3 (гибридный)	SP4 (гибридный)
Связующее краски	Циклоалифатический эпоксид	57,2	57,2	36,8	36,8
	Виниловый эфир	4,2	4,2	4,2	4,2
	Оксетан	4,2	4,2	4,2	4,2
	Тетраакрилат	-	-	16,6	16,6
	Полигидроксисоединение	8,3	8,3	8,3	8,3
	Катионный фотоинициатор	3,4	3,4	3,4	3,4
	Свободнорадикальный фотоинициатор	-	-	3,8	3,8
	Сенсибилизатор	0,4	0,4	0,4	0,4
	Наполнитель	1,7	1,7	1,7	1,7
	Противовспенивающее вещество	2,1	2,1	2,1	2,1
	Растворитель	1,5	1,5	1,5	1,5
Краска	Пигменты P1	17	-	17	-
	Пигменты P2	-	17	-	17

[0168] Все ингредиенты, за исключением пигментов (т.е. ингредиентов связующего краски), описанные в таблице 2В, смешивали и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat (модель CV-3) в течение 15 минут при 1000-1500 об/мин, чтобы получить 100 г каждого связующего краски. Значения вязкости независимо измеряли на приблизительно 15 г связующего краски при 25°C на вискозиметре Brookfield (модель «DV-I Prime»),



шпиндель S27 при 100 об/мин), и полученные таким образом значения составляли 633 мПа•с и 526 мПа•с, соответственно для SP1-SP2 и SP3-SP4.

[0169] 17 масс. % пигментов (P1/P2) независимо добавляли к 83 масс. % соответствующего связующего краски и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat (модель CV-3) в течение 5 минут при 800-1000 об/мин, чтобы получить 20 г каждой из катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (SP1-SP4).

## **B2. Получение красок для струйной печати для заключительного покрытия (I1-I16)**

**Таблица 3А.** Ингредиенты красок для струйной печати для заключительного покрытия (I1-I16)

<b>Ингредиент</b>	<b>Коммерческое название (поставщик)</b>	<b>Химическое название (CAS номер)</b>
Глицидиловый эфир	Araldite <sup>®</sup> DY-E (Hunstmann)	C12-C14 моноглицидиловый эфир (68609-97-2)
Циклоалифатический эпоксид	UVACURE <sup>®</sup> 1500 (Allnex)	3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат (2386-87-0)
Виниловый эфир	DVE-2 (BASF)	диэтиленгликольдивиниловый эфир (764-99-8)
Виниловый эфир	DVE-3 (BASF)	триэтиленгликольдивиниловый эфир (765-12-8)
Оксетан	Curalite <sup>™</sup> Ox (Perstorp)	3-этилоксетан-3-метанол (3047-32-3)
Оксетан	UviCure S140 (Lambson)	3-этил-3-[(фенилметокси)метил]оксетан (18933-99-8)

Модифицированный виниловый эфир	VEEA (Nippon Shokubai)	2-(2-Винилоксиэтокси)этилакрилат (86273-46-3)
Моноакрилат	GENOMER 1120 (Rahn)	3,3,5-триметилциклогексилакрилат (86178-38-3)
Диакрилат	SR341 (Sartomer)	3-метил-1,5-пентандиилдиакрилат (64194-22-5)
Диакрилат	MIRAMER M282 (Rahn)	поли(окси-1,2-этандиил), $\alpha$ -(1-оксо-2-пропен-1-ил)- $\omega$ -[(1-оксо-2-пропен-1-ил)окси]- (26570-48-9)
Триакрилат	MIRAMER M3190 (Rahn)	этоксированный (EO3) триметилпропантриакрилат (28961-43-5)
Тетраакрилат	MIRAMER M4004 (Rahn)	этоксированные пентаэритриттетраакрилаты (51728-26-8)
Растворитель	DOWANOL DPM (Brenntag-Schweizerhalle)	(2-метоксиметилэтокси)пропанол (34590-94-8)
Растворитель	UCAR ESTER EEP (Brenntag-Schweizerhalle)	этил-3-этоксипропионат (763-69-9)
Растворитель	Пропиленкарбонат (Brenntag-Schweizerhalle)	пропиленкарбонат (108-32-7)
Растворитель	Этанол (Brenntag-Schweizerhalle)	этанол (64-17-5)

Фотоинициатор	Omnirad 1173 (IGM)	2-гидрокси-2-метилпропиофенон (7473-98-5)
---------------	-----------------------	--

**Таблица 3В.** Краски для струйной печати для заключительного покрытия (IJ1-IJ16)

	<b>Композиция</b>	<b>Вязкость [мПа•с]</b>
<b>IJ1</b>	Araldite® DY-E	4
<b>IJ2</b>	UviCure S140	8
<b>IJ3</b>	Curalite™ Oх	13
<b>IJ4</b>	DVE-3	4
<b>IJ5</b>	25 масс. % UVACURE® 1500 + 75 масс. % DVE-3	6
<b>IJ6</b>	VEEA	4
<b>IJ7</b>	GENOMER 1120	5
<b>IJ8</b>	SR341	6
<b>IJ9</b>	MIRAMER M282	25
<b>IJ10</b>	60 масс. % GENOMER 1120 + 40 масс. % MIRAMER M4004	11
<b>IJ11</b>	60 масс. % GENOMER 1120 + 40 масс. % MIRAMER M3190	13
<b>IJ12</b>	DOWANOL DPM	5
<b>IJ13</b>	Этил-3-этоксипропионат	1
<b>IJ14</b>	Пропиленкарбонат	3
<b>IJ15</b>	Этанол	1
<b>IJ16</b>	95,4 масс. % GENOMER 1120 + 4,6 масс. % Omnirad 1173	5

[0170] Краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащие несколько ингредиентов (IJ5, IJ10, IJ11 и IJ16), независимо получали путем

смешивания ингредиентов в течение 10 минут при комнатной температуре и 1000 об/мин с использованием Dispermat CV-3. Вязкость красок для струйной печати для заключительного покрытия определяли при  $1000 \text{ с}^{-1}$  и  $25^\circ\text{C}$  с использованием ротационного вискозиметра DHR-2 (TA Instruments), имеющего геометрию «конус-плоскость» и диаметр 40 мм.

[0171] В примерах использовали следующие подложки:

- примеры E1-E63 и E66, сравнительные примеры C1-C11: полимер BOPP (Guardian® от компании CCL Secure);
- пример E64: бумага для изготовления фидуциарных денег (Louisenthal BNP  $100 \text{ г/м}^2$ );
- пример E65: бумага для изготовления фидуциарных денег (Louisenthal BNP  $100 \text{ г/м}^2$ ) со слоем грунтовки, описанным в таблице 9.

### **С. Получение и оценка защитных признаков**

#### С-1. Получение защитных признаков (E1-E66 и C1-C11)

[0172] Этап а): катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати (SP1-SP4) независимо наносили вручную на кусочек подложки, описанной в настоящем документе выше, размером 60 мм x 60 мм (x20), с использованием трафарета 90T (230 меш) с получением слоя (x10), напечатанного трафаретной печатью, имеющего толщину приблизительно 20 мкм и образующего квадрат со следующими размерами: 40 мм x 40 мм.

[0173] После этапа а), этап б): краски для струйной печати для заключительного покрытия (IJ1-IJ16) независимо наносили с помощью процесса капельно-импульсной (DOD) струйной печати с использованием печатающей головки для струйной печати KM1024i (от компании Konica Minolta) на слои (x10), напечатанные трафаретной печатью, с получением знака, имеющего форму квадрата со следующим размером: 25 мм x 25 мм, причем указанный знак

находится приблизительно по центру квадрата, образованного слоем (x10), напечатанным трафаретной печатью, полученным после этапа а).

[0174] После этапа b), этап с): слой (x10), напечатанный трафаретной печатью, полученный после этапа а), и знак (x30), напечатанный струйной печатью, полученный после этапа b), подвергали отверждению под воздействием УФ-светодиодной лампы от компании Phoseon (тип FireLine 125 x 20 мм, 395 нм, 8 Вт/см<sup>2</sup>) в течение приблизительно 0,5 секунды.

[0175] Этот процесс позволил получать защитные признаки, содержащие первую область, выполненную из отвержденного слоя (x10), напечатанного трафаретной печатью, не содержащую отвержденный знак (x30), напечатанный струйной печатью, и вторую область, выполненную из комбинации слоя (x10), напечатанного трафаретной печатью, и отвержденного знака (x30), напечатанного струйной печатью. Как показано на фиг. 1А-С, фиг. 2А-С, фиг. 3А-С и фиг. 4А-С, первая область соответствует окружающей зоне шириной приблизительно 7,5 мм защитного признака, тогда как вторая область соответствует центральной зоне со следующим размером: 25 мм x 25 мм.

[0176] Краски для струйной печати для заключительного покрытия независимо наносили в форме знака (квадрата) частично поверх слоев (x10), напечатанных трафаретной печатью, с получением примеров, полученных согласно сравнительным способам (С1-С9), и примеров, полученных согласно настоящему изобретению (Е1-Е27), причем значение изменяющегося осаждения краски варьирует от приблизительно 3 до приблизительно 17 г/м<sup>2</sup>, тогда как промежуток времени между этапом b) и этапом с) фиксировали на уровне 0,5 секунды.

[0177] Определение осаждения краски знака, выполненного из краски для струйной печати для заключительного покрытия, нанесенной на вторую область, осуществляли, как описано в настоящем документе, для примера, полученного согласно сравнительному способу (С2), и примеров, полученных согласно настоящему изобретению (Е4-Е6). Для каждого примера определение проводили

по трем образцам, а осаждение краски рассчитывали как среднее значение указанных трех образцов. Процедура заключалась в следующем.

- гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для трафаретной печати SP1 наносили на полимерные подложки (x20), как описано в настоящем документе выше, на этапе а) для получения слоя (x10), напечатанного трафаретной печатью, причем каждую из полимерных подложек (x20), содержащую указанный слой (x10), напечатанный трафаретной печатью, затем независимо взвешивали с использованием аналитических весов (Mettler Toledo XS64),
- краску для струйной печати для заключительного покрытия IJ2 наносили в форме знака частично поверх указанного слоя (x10), напечатанного трафаретной печатью, согласно этапу b) четырьмя разными осаждениями краски, и полимерную подложку (x20), содержащую указанный слой (x10), напечатанный трафаретной печатью, и знак (x30), напечатанный струйной печатью, затем независимо взвешивали с использованием аналитических весов,
- абсолютное осаждение краски для струйной печати для заключительного покрытия рассчитывали для каждого образца путем вычитания из массы, полученной после этапа b) (подложка (x20), несущая слой (x10), напечатанный трафаретной печатью, и знак (x30), напечатанный струйной печатью), массу, полученную после этапа а) (подложка (x20), несущая слой (x10), напечатанный трафаретной печатью, и
- осаждение краски для струйной печати в  $[г/м^2]$ , как представлено в таблице 4А для примеров E4-E6 и сравнительного примера C2, получали путем деления абсолютного осаждения краски для струйной печати на известную напечатанную площадь (25 x 25 мм, или 0,000625 м<sup>2</sup>).

[0178] Осаждения краски для всех других примеров непосредственно взяты из результатов, полученных с помощью процедуры, описанной в настоящем документе выше для примеров E4-E6 и сравнительного примера C2 (с

использованием фиксированных настроек печати для каждого осаждения краски).

[0179] Тот же способ, описанный в настоящем документе выше, использовали для получения сравнительных примеров C10-C11 и примеров E28-E33, за исключением того, что промежуток времени между этапом b) и этапом c) варьировался от приблизительно 0,5 секунды до приблизительно 60 секунд, тогда как осаждение краски для струйной печати фиксировали на уровне приблизительно 9,4 г/м<sup>2</sup>.

[0180] Тот же способ, описанный в настоящем документе выше, использовали для получения примеров E34-E63 со значением осаждения краски, составляющим приблизительно 9,4 г/м<sup>2</sup>, тогда как промежуток времени между этапом b) и этапом c) фиксировали на уровне 0,5 секунды.

[0181] Тот же способ, описанный в настоящем документе выше, использовали для получения примеров E64-E66, за исключением того, что меняли подложку (фидуциарная хлопчатобумажная бумага (E56), фидуциарная хлопчатобумажная бумага, покрытая грунтовкой (E65), и прозрачное окно полимерной подложки (E66)).

## C-2. Оценка оптических свойств

[0182] Оптические свойства полученных таким образом защитных признаков оценивали не только визуально, но и с использованием гониоспектрометра (гониоспектрометр Codec WI-10 5&5 от компании Phyma GmbH Austria). Визуальная оценка направлена на воспроизведение того, как обычные люди на улице наблюдают за защитным признаком, в то время как оценка с использованием гониоспектрометра точно имитирует обнаружение машиной с использованием специального устройства (например, в высокоскоростных сортировочных машинах).

[0183] Визуальную оценку проводили следующим образом:

контраст наблюдали в условиях рассеянного освещения (например, при свете, проникающем через окно без прямого солнечного света), причем подложку (X20), несущую защитный признак, удерживали вертикально напротив источника рассеянного света, а угол обзора выбирали таким образом, чтобы рассеянный свет не блокировался головой наблюдателя (имеется в виду под вертикальным углом, составляющим от приблизительно 70° до приблизительно 20°). Наблюдатель сообщил, как контраст увеличивается от приблизительно 70° до приблизительно 45° и снова уменьшается от приблизительно 45° до приблизительно 20°. Использовали следующую шкалу: отлично, хорошо, удовлетворительно, неудовлетворительно, где неудовлетворительный контраст относится к защитным признакам, которые наблюдатель не может легко оценить и которые являются непригодными в качестве защитных признаков.

[0184] Оценку с использованием гониоспектрометра проводили следующим образом:

- эталонные образцы (обозначенные как R1-R4 в таблицах 4-8) получали для каждой из катионно- или гибридных отверждаемых в УФ и видимой области красках для трафаретной печати (SP1-SP4) с использованием того же способа, как описано в настоящем документе выше, в рамках этапа а) и с) (т. е. пропуская этап b) струйной печати). Другими словами, каждый из эталонных образцов (R1-R4) состоял из подложки (x20), описанной в настоящем документе выше, содержащей отвержденные слои (x10), напечатанные трафаретной печатью, с размером, указанным в настоящем документе выше, и не содержащей знака (x30), напечатанного струйной печатью);
- значения  $L^*a^*b^*$  эталонных образцов (R1-R4) определяли под углом 45° к нормали в условиях освещения под углом 45° (в таблицах обозначены как 45°/45°). Значение  $C^*$  (цветность или насыщенность цвета) рассчитывали на основе значений  $a^*$  и  $b^*$  согласно цветовому пространству CIELAB (1976), где:

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



представленные значения  $C^*$  эталонных образцов (R1-R4) соответствуют цветности первой области, выполненной из отвержденного слоя (x10), напечатанного трафаретной печатью (обозначаемой  $C^*$  (первая область) в таблицах); представленные значения  $C^*$  сравнительных примеров, полученных согласно сравнительным способам (C1-C11), и примеров, полученных согласно настоящему изобретению (E1-E66), соответствуют цветности второй области, выполненной из комбинации слоя (x10), напечатанного трафаретной печатью, и отвержденного знака (x30), напечатанного струйной печатью (обозначаемой  $C^*$  (вторая область) в таблицах);

- исходя из обоих значений  $C^*$ , значение контраста в % (обозначаемое как контраст [%] в таблицах) получали по следующей формуле:

$$\text{Контраст [\%]} = \frac{C^* (\text{первая область}) - C^* (\text{вторая область})}{C^* (\text{первая область})} * 100$$

при этом контраст приблизительно 5%, как известно, обнаруживается специальным устройством и, следовательно, соответствует пороговому значению для применения в целях обеспечения безопасности. Соответственно, контраст от приблизительно 5% до приблизительно 15% считался удовлетворительным, контраст от приблизительно 15% до приблизительно 30% считался хорошим, а контраст выше 30% считался отличным для машинного обнаружения защитных признаков.

## **D. Результаты**

### D1. Отклонение осаждения краски для струйной печати (C1-C9 и E1-E27)

**Таблица 4А.** Результаты защитных признаков, выполненных из катионно- или гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и красок для струйной печати для заключительного покрытия (C1-C4 и E1-E12)

	Краска для трафаретной печати	Эталонный образец	Краска для струйной печати	Осаждение краски для струйной печати [г/м <sup>2</sup> ]	C* (45°/45°) первая область	C* (45°/45°) вторая область	Контраст [%]	Визуальная оценка
<b>C1</b>	SP1	R1	IJ1	3,0	55	55	0	неудовлетворительно
<b>E1</b>	SP1	R1	IJ1	6,7	55	47	15	хорошо
<b>E2</b>	SP1	R1	IJ1	9,4	55	36	35	хорошо
<b>E3</b>	SP1	R1	IJ1	17	55	22	60	отлично
<b>C2</b>	SP1	R1	IJ2	3,0	55	54	2	неудовлетворительно
<b>E4</b>	SP1	R1	IJ2	6,7	55	50	9	удовлетворительно
<b>E5</b>	SP1	R1	IJ2	9,4	55	44	20	удовлетворительно
<b>E6</b>	SP1	R1	IJ2	17	55	41	25	хорошо
<b>C3</b>	SP1	R1	IJ14	3,0	55	53	4	неудовлетворительно
<b>E7</b>	SP1	R1	IJ14	6,7	55	46	16	удовлетворительно
<b>E8</b>	SP1	R1	IJ14	9,4	55	42	24	хорошо
<b>E9</b>	SP1	R13	IJ14	17	55	36	35	отлично
<b>C4</b>	SP1	R1	IJ16	3,0	55	53	4	неудовлетворительно
<b>E10</b>	SP1	R1	IJ16	6,7	55	45	18	хорошо
<b>E11</b>	SP1	R1	IJ16	9,4	55	29	47	отлично
<b>E12</b>	SP1	R1	IJ16	17	55	25	55	отлично

**Таблица 4В.** Результаты защитных признаков, выполненных из гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и красок для струйной печати для заключительного покрытия (C5-C9 и E13-E27)

	Краска для трафаретной печати	Эталонный образец	Краска для струйной печати	Осаждение краски для струйной печати [г/м <sup>2</sup> ]	C* (45°/45°) первая область	C* (45°/45°) вторая область	Контраст [%]	Визуальная оценка
C5	SP3	R3	IJ1	3,0	49	47	4	неудовлетворительно
E13	SP3	R3	IJ1	6,7	49	43	12	хорошо
E14	SP3	R3	IJ1	9,4	49	30	39	хорошо
E15	SP3	R3	IJ1	17	49	29	41	отлично
C6	SP3	R3	IJ2	3,0	49	47	4	неудовлетворительно
E16	SP3	R3	IJ2	6,7	49	35	29	удовлетворительно
E17	SP3	R3	IJ2	9,4	49	32	35	хорошо
E18	SP3	R3	IJ2	17	49	24	51	отлично
C7	SP3	R3	IJ6	3,0	49	47	4	неудовлетворительно
E19	SP3	R3	IJ6	6,7	49	42	14	удовлетворительно
E20	SP3	R3	IJ6	9,4	49	37	24	хорошо
E21	SP3	R3	IJ6	17	49	27	45	отлично
C8	SP3	R3	IJ14	3,0	49	47	4	неудовлетворительно
E22	SP3	R3	IJ14	6,7	49	36	27	хорошо
E23	SP3	R3	IJ14	9,4	49	33	33	хорошо
E24	SP3	R3	IJ14	17	49	31	37	хорошо
C9	SP3	R3	IJ7	3,0	49	48	2	неудовлетворительно
E25	SP3	R3	IJ7	6,7	49	42	14	удовлетворительно
E26	SP3	R3	IJ7	9,4	49	32	35	хорошо
E27	SP3	R3	IJ7	17	49	27	45	отлично

[0185] Как показано в таблицах 4А-В, способ согласно настоящему изобретению требует минимального количества осаждения краски для струйной печати, составляющего приблизительно 5 г/м<sup>2</sup>, чтобы получить удовлетворительный контраст между первой и второй областями (указанный контраст оценивают либо визуально, либо с использованием гониоспектрометра) для катионно- или

гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (E1-E27). Как показано в таблицах 4А-В, количество по меньшей мере приблизительно  $9 \text{ г/м}^2$  (E2, E3, E5, E6, E8, E9, E11, E12, E14, E15, E17, E18, E20, E21, E23, E24, E26 и E27) позволяло создавать защитные признаки, проявляющие хороший или отличный контраст как визуально, так и с использованием гониоспектрометра.

[0186] Как проиллюстрировано изображениями, показанными на фиг. 1А-С (изображения защитного признака, наблюдаемого в условиях рассеянного освещения под углами  $70^\circ$  (фиг. 1А),  $45^\circ$  (фиг. 1В) и  $22,5^\circ$  (фиг. 1С), контраст защитного признака, выполненного сравнительным способом С7, нельзя наблюдать невооруженным глазом под углом  $70^\circ$ , он едва увеличивается под углом  $45^\circ$  и не может быть снова обнаружен под углом  $22,5^\circ$ , что делает защитный признак С7, полученный сравнительным способом, нестабильным для применения в целях обеспечения безопасности.

[0187] Как проиллюстрировано изображениями, показанными на фиг. 2А-С, 3А-С и 4А-С (изображения защитного признака, наблюдаемого в условиях рассеянного освещения под углами  $70^\circ$  (фиг. 2-4А),  $45^\circ$  (фиг. 2-4В) и  $22,5^\circ$  (фиг. 2-4С) и в отличие от сравнительного примера С7, показанного на фиг. 1А-С, контраст защитного признака E19, выполненного способом согласно настоящему изобретению, нельзя наблюдать невооруженным глазом под углом  $70^\circ$ , он увеличивается под углом  $45^\circ$  и почти не заметен под углом  $22,5^\circ$ , что делает защитный признак E19, выполненный способом согласно настоящему изобретению, удовлетворительным для применения в целях обеспечения безопасности. Контраст защитного признака E20, выполненного способом согласно настоящему изобретению, нельзя наблюдать невооруженным глазом под углом  $70^\circ$ , он увеличивается под углом  $45^\circ$  и его можно наблюдать под углом  $22,5^\circ$ , что делает защитный признак E20, полученный способом согласно настоящему изобретению, хорошим для применения в целях обеспечения безопасности. Контраст защитного признака E21, выполненного способом согласно настоящему изобретению, нельзя наблюдать невооруженным глазом

под углом  $70^\circ$ , он сильно увеличивается под углом  $45^\circ$  и его можно наблюдать под углом  $22,5^\circ$ , что делает защитный признак E20, полученный способом согласно настоящему изобретению, отличным для применения в целях обеспечения безопасности.

D2. Отклонение промежутка времени (секунд) между этапом b) и этапом c) (C10–C11 и E28–E33)

**Таблица 5.** Результаты защитных признаков, выполненных из катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия (C10-11 и E28–E33)

	Краска для трафаретной печати	Эталонный образец	Краска для струйной печати	Промежуток времени между этапами В и С [секунды]	C* (45°/45°) первая область	C* (45°/45°) вторая область	Контраст [%]	Визуальная оценка
<b>C10</b>	SP1	R1	IJ2	60	55	53	4	неудовлетворительно
<b>E28</b>	SP1	R1	IJ2	10	55	49	11	удовлетворительно
<b>E29</b>	SP1	R1	IJ2	3	55	49	11	удовлетворительно
<b>E30</b>	SP1	R1	IJ2	0,5	55	44	20	хорошо
<b>C11</b>	SP3	R3	IJ2	60	49	47	4	неудовлетворительно
<b>E31</b>	SP3	R3	IJ2	10	49	40	18	удовлетворительно
<b>E32</b>	SP3	R3	IJ2	3	49	39	20	удовлетворительно
<b>E33</b>	SP3	R3	IJ2	0,5	49	32	35	хорошо

[0188] Как показано в таблице 5, контраст защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению с использованием катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати, уменьшается при увеличении промежутка

времени между этапами b) и c). Во время процессов с использованием промышленных печатных машин с ротационной машиной для трафаретной печати в процессе с подачей листов промежутки времени в 1 секунду между этапом b) и этапом c) соответствует приблизительно 3000 листов/час, промежуток времени в 0,5 секунды соответствует приблизительно 6000 листов/минуту, а промежуток времени в 0,3 секунды соответствует приблизительно 9000 листов/минуту. Таким образом, эти промежутки времени полностью совместимы с жесткими требованиями промышленной среды высокоскоростной печати.

D3. Отклонение состава красок для струйной печати для заключительного покрытия (E34-E58)

**Таблица 6A.** Результаты защитных признаков, выполненных из катионно-отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия (E34–E43)

	Краска для трафаретной печати	Эталонный образец	Краска для струйной печати	C* (45°/45°) первая область	C* (45°/45°) вторая область	Контраст [%]	Визуальная оценка
<b>E34</b>	SP1	R1	IJ1	55	36	35	хорошо
<b>E35</b>	SP1	R1	IJ2	55	44	20	хорошо
<b>E36</b>	SP1	R1	IJ3	55	48	13	хорошо
<b>E37</b>	SP1	R1	IJ4	55	42	24	отлично
<b>E38</b>	SP1	R1	IJ5	55	47	15	удовлетворительно
<b>E39</b>	SP1	R1	IJ6	55	40	27	удовлетворительно
<b>E40</b>	SP1	R1	IJ13	55	45	18	хорошо
<b>E41</b>	SP1	R1	IJ14	55	42	24	отлично
<b>E42</b>	SP1	R1	IJ15	55	50	9	хорошо
<b>E43</b>	SP1	R1	IJ16	55	29	47	отлично

[0189] Как показано в таблице 6А, способ, описанный в настоящем документе, в котором используют катионно-отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати, описанные в настоящем документе, вязкость указанной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати составляет от приблизительно 100 до приблизительно 2000 мПа•с при 25°C (как измерено способом, описанным в настоящем документе), осаждение краски для струйной печати составляет по меньшей мере приблизительно 5 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 6 г/м<sup>2</sup>, и более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 9 г/м<sup>2</sup> (как измерено способом, описанным в настоящем документе), вязкость композиции для заключительного покрытия составляет менее приблизительно 30 мПа•с при 1000 с<sup>-1</sup> и 25°C, и промежуток времени между этапами b) и c) составляет менее приблизительно 30 секунд, предпочтительно менее 10 секунд, предпочтительно менее приблизительно 3 секунд, более предпочтительно менее приблизительно 1 секунды, позволяет получать защитные признаки, проявляющие один или более знаков и проявляющие удовлетворительный контраст для применения в целях обеспечения безопасности путем использования композиций для заключительного покрытия, выбранных из группы, состоящей из катионно-отверждаемых композиций для заключительного покрытия (IJ1-IJ5, при этом композиция для заключительного покрытия содержит один или более глицидиловых эфиров, один или более виниловых эфиров, один или более циклоалифатических эпоксидов или их смеси), гибридных отверждаемых композиций для заключительного покрытия (IJ6, при этом композиция для заключительного покрытия содержит один или более модифицированных гидроксигруппой или модифицированных (мет)акрилатом виниловых эфиров), композиций для заключительного покрытия на основе растворителя (IJ13-15, при этом композиция для заключительного покрытия содержит один или более спиртов (в частности этанол), эфиры алкоксикислоты (в частности этил 3-этоксипропионат), алкиленкарбонаты (в частности пропиленкарбонат)), и радикально-отверждаемых композиций для заключительного покрытия,

дополнительно содержащих один или более свободнорадикальных фотоинициаторов (IJ16, при этом композиция для заключительного покрытия содержит одно или более (мет)акрилатных соединений (в частности моноакрилаты) и один или более свободнорадикальных фотоинициаторов (IJ16) (в частности альфа-гидроксикетоны)).

**Таблица 6В.** Результаты защитных признаков, выполненных из гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати и красок для струйной печати для заключительного покрытия (E44–E58)

	Краска для трафаретной печати	Эталонный образец	Краска для струйной печати	C* (45°/45°) первая область	C* (45°/45°) вторая область	Контраст [%]	Визуальная оценка
E44	SP3	R3	IJ1	49	30	39	хорошо
E45	SP3	R3	IJ2	49	32	35	хорошо
E46	SP3	R3	IJ3	49	35	29	отлично
E47	SP3	R3	IJ4	49	35	29	отлично
E48	SP3	R3	IJ5	49	23	53	отлично
E49	SP3	R3	IJ6	49	37	24	удовлетворительно
E50	SP3	R3	IJ7	49	32	35	удовлетворительно
E51	SP3	R3	IJ8	49	35	29	хорошо
E52	SP3	R3	IJ9	49	39	20	удовлетворительно
E53	SP3	R3	IJ10	49	38	22	удовлетворительно
E54	SP3	R3	IJ11	49	36	27	удовлетворительно
E55	SP3	R3	IJ12	49	37	24	хорошо
E56	SP3	R3	IJ13	49	37	24	хорошо
E57	SP3	R3	IJ14	49	33	33	удовлетворительно
E58	SP3	R3	IJ15	49	40	18	хорошо



[0190] Как показано в таблице 6B, способ, описанный в настоящем документе, в котором используют гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати, описанные в настоящем документе, вязкость указанной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати составляет от приблизительно 100 до приблизительно 2000 мПа•с при 25°C (как измерено способом, описанным в настоящем документе), осаждение краски для струйной печати составляет по меньшей мере приблизительно 5 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 6 г/м<sup>2</sup>, и более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 9 г/м<sup>2</sup> (как измерено способом, описанным в настоящем документе), вязкость композиции для заключительного покрытия составляет менее приблизительно 30 мПа•с при 1000 с<sup>-1</sup> и 25°C, и промежуток времени между этапами b) и c) составляет менее приблизительно 30 секунд, предпочтительно менее 10 секунд, предпочтительно менее приблизительно 3 секунд, более предпочтительно менее приблизительно 1 секунды, позволяет получать защитные признаки, проявляющие один или более знаков и проявляющие удовлетворительный контраст для применения в целях обеспечения безопасности путем использования композиций для заключительного покрытия, выбранных из группы, состоящей из катионно-отверждаемых композиций для заключительного покрытия (IJ1-IJ5, при этом композиция для заключительного покрытия содержит один или более глицидиловых эфиров, один или более виниловых эфиров, один или более циклоалифатических эпоксидов или их смеси), гибридных отверждаемых композиций для заключительного покрытия (IJ6, при этом композиция для заключительного покрытия содержит один или более модифицированных гидроксигруппой или модифицированных (мет)акрилатом виниловых эфиров), композиций для заключительного покрытия на основе растворителя (IJ12-15, при этом композиция для заключительного покрытия содержит один или более спиртов (в частности этанол), эфиры (в частности дипропиленгликольметилловый эфир), эфиры алкоксикислоты (в частности этил 3-этоксипропионат), алкиленкарбонаты (в частности пропиленкарбонат)), и радикально-

отверждаемых композиций для заключительного покрытия (IJ7-IJ11, при этом композиция для заключительного покрытия содержит одно или более (мет)акрилатных соединений (в частности моноакрилаты, диакрилаты или их смеси с триакрилатами и/или тетраакрилатами).

#### D4. Отклонение чешуек пигмента с обработанной поверхностью (E59-E63)

**Таблица 7А.** Результаты защитных признаков, выполненных из катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия (E59)

	Краска для трафаретной печати	Эталонный образец	Краска для струйной печати	C* (45°/45°) первая область	C* (45°/45°) вторая область	Контраст [%]	Визуальная оценка
<b>E59</b>	SP2	R2	IJ2	48	34	29	удовлетворительно

**Таблица 7В.** Результаты защитных признаков, выполненных из гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати и красок для струйной печати для заключительного покрытия (E60-E63)

	Краска для трафаретной печати	Эталонный образец	Краска для струйной печати	C* (45°/45°) первая область	C* (45°/45°) вторая область	Контраст [%]	Визуальная оценка
<b>E60</b>	SP4	R4	IJ2	42	19	55	хорошо
<b>E61</b>	SP4	R4	IJ6	42	38	10	хорошо

<b>E62</b>	SP4	R4	IJ13	42	35	17	отлично
<b>E63</b>	SP4	R4	IJ11	42	36	14	хорошо

[0191] Как показано в предыдущих таблицах и в таблицах 7А-В, способ, описанный в настоящем документе, в котором используют катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати, вязкость указанной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати составляет от приблизительно 100 до приблизительно 2000 мПа•с при 25°C (как измерено способом, описанным в настоящем документе), осаждение краски для струйной печати составляет по меньшей мере приблизительно 5 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 6 г/м<sup>2</sup>, и более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 9 г/м<sup>2</sup> (как измерено способом, описанным в настоящем документе), вязкость композиции для заключительного покрытия составляет менее приблизительно 30 мПа•с при 1000 с<sup>-1</sup> и 25°C, и промежуток времени между этапами b) и c) составляет менее приблизительно 30 секунд, предпочтительно менее 10 секунд, предпочтительно менее приблизительно 3 секунд, более предпочтительно менее приблизительно 1 секунды, позволяет получать защитные признаки, проявляющие один или более знаков и проявляющие удовлетворительный контраст для применения в целях обеспечения безопасности, при этом пигменты с обработанной поверхностью содержат чешуйчатую неметаллическую подложку (P1) или многослойную подложку (P2).

#### D5. Отклонение подложки (E64–E66)

**Таблица 8.** Результаты защитных признаков, выполненных из гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия на разных подложках (E64-E66)

	Краска для трафаретной печати	Эталонный образец	Краска для струйной печати	Подложки	C* (45°/45°) первая область	C* (45°/45°) вторая область	Контраст [%]	Визуальная оценка
E64	SP4	R4	IJ5	Фидуциарная хлопчатобумажная подложка (Louisenthal BNP)	49	23	53	отлично
E65	SP4	R4	IJ5	Фидуциарная хлопчатобумажная подложка, покрытая грунтовкой*	49	22	55	отлично
E66	SP4	R4	IJ5	Прозрачное окно полимера (Guardian от компании CCL Secure)	49	22	55	отлично

\* фидуциарная хлопчатобумажная подложка (Louisenthal BNP) покрыта гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области грунтовочной композицией, чтобы сгладить поверхность подложки, уменьшить количество краски для трафаретной печати, поглощаемой подложкой, и улучшить оптические свойства защитного признака, причем указанная гибридная отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области грунтовочная композиция содержит ингредиенты, представленные таблице 9, и ее наносят вручную трафаретной печатью с использованием трафарета T90 (230 меш) и подвергают отверждению под воздействием УФ-излучения (две лампы: ртутная лампа, легированная железом 200 Вт/см<sup>2</sup> + ртутная лампа 200 Вт/см<sup>2</sup> от компании IST Metz GmbH; 2 прохода в течение 100 м/мин), с получением грунтовки толщиной приблизительно 20 мкм.

**Таблица 9.** Гибридная отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области грунтовочная композиция

<b>Ингредиенты грунтовочной композиции</b>	<b>масс. %</b>
UviCure S105ES 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилат (Lambson) [CAS № 2386-87-0]	46,05
VINNOL® H14/36 (Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG) (CAS № не доступен)	6,2
Диэтиленгликольдивиниловый эфир (BASF) [CAS № 764-99-8]	18,8
EBECRYL® 2959 (эпоксиакрилатный олигомер) (Allnex) (CAS № не доступен)	3,8
MIRAMER M4004 пентаэритрита (EO) <sub>n</sub> тетраакрилат (Rahn) [CAS № 51728-26-8]	3,8
TEGO® Airex 900 противовспенивающее вещество (Evonik) [CAS № 67762-90-7]	0,2
GENORAD* 16 ингибитор полимеризации (Rahn) (CAS № не доступен)	0,5
AEROSIL® R972 коллоидный диоксид кремния, обработанный после диметилдихлорсиланом (Evonik) [CAS № 68 911-44-9]	1,9
АСЕМАТТ® ОК 607 высокоэффективный диоксид кремния (Evonik) [CAS № 11 2926-008-8]	5,4
SilForce* UV9388С бис(4-третбутилфенил)йодония гексафторфосфат (Momentive) [CAS № 61358-25-6]	1,7
Omnirad 1173 -гидрокси-2-метилпропиофенон (IGM) [CAS № 7473-98-5]	2,3
SpeedCure CPTX 1-Хлор-4-пропоксиитиоксантон (Lambson) [CAS № 142770-42-1]	0,15
Этил-3-этоксипропионат [CAS № 763-69-9]	1,6

Тератан 1000 (Invista) [CAS № 25190-06-1]	5,7
Бутанол [CAS № 71-36-3]	1,9
<b>Вязкость / Па•с</b>	0,4

[0192] Как показано в таблице 8, разные подложки, на которые наносят гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для трафаретной печати и краску для струйной печати для заключительного покрытия для получения защитных признаков способом согласно настоящему изобретению, не оказывают существенного влияния на контраст, как измерено гониоспектрометром. Визуально защитные признаки примеров E65-66 выглядят более плавными, и легче заметить контраст.

[0193] Получали еще один пример, который показан на фиг. 5A-C (изображения защитного признака, наблюдаемого в условиях рассеянного освещения под углами 70° (фиг. 5A), 45° (фиг. 5B) и 22,5° (фиг. 5C), при этом указанный защитный признак получали путем нанесения гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати SP1 вручную на кусочек подложки (полимер BOPP Guardian® от компании CCL Secure, размер: 70 мм x 90 мм)) (520) с использованием трафарета 90T (230 меш) с получением слоя (510), напечатанного трафаретной печатью, толщиной приблизительно 20 мкм, и образованием квадрата со следующими размерами: 50 мм x 50 мм, путем нанесения поверх слоя (510), напечатанного трафаретной печатью, краски для струйной печати для заключительного покрытия IJ5 с помощью процесса капельно-импульсной (DOD) струйной печати с использованием печатающей головки для струйной печати KM1024i (Konica Minolta, осаждение краски: 9,4 г/м<sup>2</sup>) на слой (510), напечатанный трафаретной печатью, с получением знака (530), имеющего форму названия «SICPA» (размер: 37,5 мм x 10 мм). После указанного этапа струйной печати слой (510), напечатанный трафаретной печатью, и знак (530), напечатанный струйной печатью, подвергали отверждению под воздействием УФ-светодиодной лампы от компании Phoseon (тип FireLine 125 x 20 мм, 395 нм,

8 Вт/см<sup>2</sup>) в течение приблизительно 0,5 секунды, тогда как промежуток времени между этапом струйной печати и этапом отверждения фиксировали на уровне 0,5 секунды. Как показано на фиг. 5, контраст защитного признака, выполненного способом согласно настоящему изобретению, едва заметен невооруженным глазом под углом 70°, сильно увеличивается под углом 45° и может наблюдаться под углом 22,5°, что делает указанный защитный признак, полученный способом согласно настоящему изобретению, отличным для применения в целях обеспечения безопасности.

### Формула изобретения

1. Способ получения защитного признака, проявляющего один или более знаков (x30), на подложке (x20), включающий:

этап а) нанесения на поверхность подложки (x20) отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия, причем указанная отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия находится в первом, жидком состоянии, с образованием слоя (x10) покрытия,

причем указанная отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области композиция для покрытия содержит:

i) от приблизительно 75 масс. % до приблизительно 99 масс. % связующего краски, вязкость которого составляет от приблизительно 100 до приблизительно 2000 мПа•с при 25°C, содержащего:

а) а1) от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 75 масс. % одного или более циклоалифатических эпоксидов и а2) от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. % одного или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, или

б) б1) от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 75 масс. % смеси, содержащей один или более циклоалифатических эпоксидов и одно или более радикально-отверждаемых соединений, выбранных из группы, состоящей из три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей, и б2) от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 15 масс. % смеси одного или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, и одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из альфа-



гидроксикетонов, бензилкеталей, эфиров бензоина, фосфиноксидов, фенилглиоксилатов и их смесей, более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из альфа-гидроксикетонов,

с) причем массовое процентное содержание а) и б) рассчитано исходя из общей массы связующего краски; и

ii) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 25 масс. % пигментов, содержащих чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, при этом указанная неметаллическая или металлическая подложка содержит один или более по меньшей мере частичных слоев покрытия, независимо выполненных из одного или более оксидов металлов, одного или более гидратов оксидов металлов, одного или более субоксидов металлов или смесей этих материалов, и содержит по меньшей мере частичный слой обработки поверхности, обращенный к внешней среде, находящийся в непосредственном контакте с верхним слоем одного или более по меньшей мере частичных слоев покрытия и выполненный из одного или более модификаторов поверхности, выбранных из перфторполиэфиров, причем указанные перфторполиэфиры функционализированы одной или более группами, содержащими фосфор (P), или одной или более группами, содержащими кремний (Si),

причем массовое процентное содержание i) и ii) рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области композиции для покрытия;

после этапа а), этап б) нанесения посредством технологии бесконтактного микродозирования жидкости композиции для заключительного покрытия по меньшей мере частично поверх слоя (x10) покрытия, при этом указанную композицию для заключительного покрытия наносят в виде одного или более знаков (x30), при этом осаждение краски указанных одного или более знаков (x30) составляет по меньшей мере 5 г/м<sup>2</sup>;

после этапа б), этап с) отверждения слоя (x10) покрытия и одного или более

знаков (x30) с помощью одного или более блоков (x50) отверждения,

отличающийся тем, что промежуток времени между этапами b) и c) составляет менее 30 секунд.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что связующее краски дополнительно содержит с) один или более виниловых эфиров в количестве, составляющем менее приблизительно 20 масс. %, или один или более оксетанов в количестве, составляющем менее или равном приблизительно 30 масс. %, или комбинацию одного или более виниловых эфиров и одного или более оксетанов, при этом указанная комбинация присутствует в количестве, составляющем менее или равном приблизительно 15 масс. %, причем массовое процентное содержание а), b) и c) рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что связующее краски дополнительно содержит одно или более полигидроксисоединений, предпочтительно одно или более полигидроксисоединений, содержащих более двух гидроксильных групп, при этом указанные одно или более полигидроксисоединений присутствуют в количестве, составляющем менее или равном приблизительно 25 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

4. Способ по любому из пп. 1–3, отличающийся тем, что связующее краски дополнительно содержит один или более фотосенсибилизаторов, предпочтительно производных тиоксантона, при этом указанные один или более фотосенсибилизаторов присутствуют в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 10 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

5. Способ по любому из пп. 1–4, отличающийся тем, что связующее краски содержит от 45 до приблизительно 75 масс. % смеси, содержащей один или более циклоалифатических эпоксидов и одно или более радикально-отверждаемых соединений, выбранных из группы, состоящей из

три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей, при этом указанные одно или более радикально-отверждаемых соединений присутствуют в количестве, составляющем менее или равном 35 масс. %, предпочтительно составляющем менее или равном 30 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы связующего краски.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что композиция для заключительного покрытия содержит одно или более катионно-отверждаемых соединений, одно или более гибридных отверждаемых соединений, один или более растворителей, одно или более радикально-отверждаемых соединений или их смесь.

7. Способ по любому из пп. 1–4, отличающийся тем, что связующее краски содержит один или более циклоалифатических эпоксидов, предпочтительно циклоалифатических эпоксидов, содержащих несколько циклогексановых эпоксидных групп, один или более виниловых эфиров, один или более оксетанов, одно или более полигидроксисоединений по п. 3 и один или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой ониевые соли, предпочтительно одну или более солей, выбранных из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, и предпочтительно иодониевых солей, необязательно один или более фотосенсибилизаторов по п. 4, предпочтительно производных тиоксантона, и необязательно один или более наполнителей.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что композиция для заключительного покрытия содержит одно или более катионно-отверждаемых соединений, одно или более гибридных отверждаемых соединений, один или более растворителей, смесь одного или более радикально-отверждаемых соединений и одного или более радикальных фотоинициаторов или их смесь.

9. Способ по любому из пп. 1–8, отличающийся тем, что один или более циклоалифатических эпоксидов, предпочтительно циклоалифатических эпоксидов, содержащих несколько циклогексановых эпоксидных групп, один или более виниловых эфиров, один или более оксетанов, одно или более

полигидроксисоединений по п. 3, один или более катионных фотоинициаторов, представляющих собой иониевые соли, предпочтительно одну или более солей, выбранных из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, и предпочтительно иодониевых солей, одно или более радикально-отверждаемых соединений, выбранных из группы, состоящей из три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей, один или более свободнорадикальных фотоинициаторов, предпочтительно альфа-гидроксикетонов, необязательно один или более фотосенсибилизаторов по п. 4, предпочтительно производных тиоксанта, и необязательно один или более наполнителей.

10. Способ по любому из пп. 1–9, отличающийся тем, что пигменты содержат чешуйчатую металлическую подложку, состоящую из полислоя, содержащего один или более металлических слоев, предпочтительно тонкопленочных интерференционных полислоев, имеющих структуру Фабри-Перо поглотитель/диэлектрик/отражатель/диэлектрик/поглотитель, при этом указанные пигменты содержат одно или более по меньшей мере частичных покрытий, независимо выполненных из одного или более оксидов металлов, или при этом пигменты содержат чешуйчатую неметаллическую подложку, которая выполнена из одного или более материалов, выбранных из группы, состоящей из натуральных слюд, синтетических слюд и стекол.

11. Способ по любому из пп. 1–10, отличающийся тем, что перфторполиэфирные функционализированы одной или более фосфатсодержащими группами или одной или более силансодержащими группами.

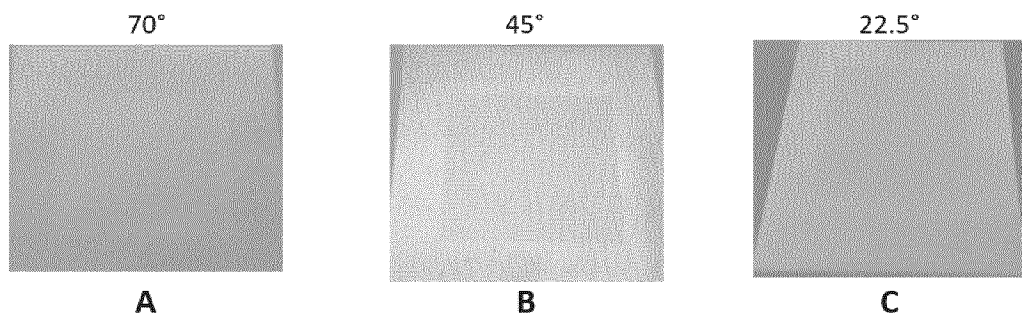
12. Способ по любому из пп. 1–11, отличающийся тем, что этап с) отверждения слоя (x10) покрытия и одного или более знаков (x30) осуществляют с помощью одного или более блоков (x50) отверждения, выбранных из группы, состоящей из ртутных ламп, УФ-светодиодных ламп и их последовательностей.

13. Способ по любому из пп. 1–12, отличающийся тем, что один или более знаков выбраны из группы, состоящей из кодов, символов, буквенно-цифровых символов, орнаментов, геометрических рисунков, букв, слов, чисел, логотипов, графических изображений, портретов и их комбинаций.

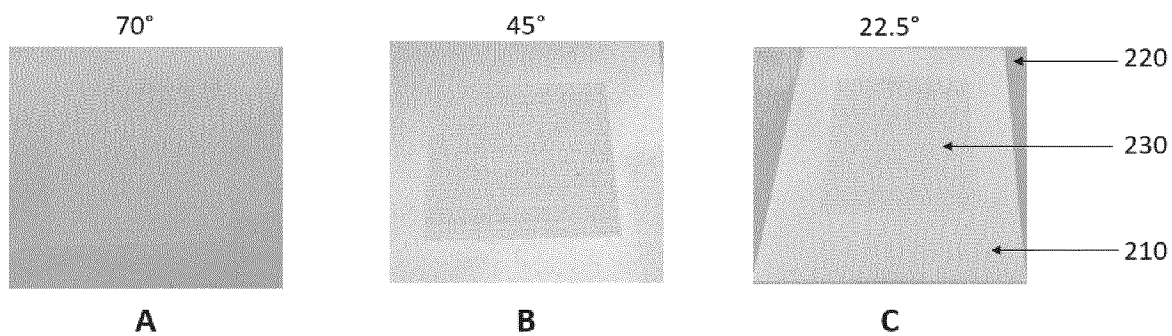
14. Способ по любому из пп. 1–13, отличающийся тем, что этап а) осуществляют с помощью процесса, выбранного из группы, состоящей из процессов ротационной глубокой печати, процессов флексографической печати и процессов трафаретной печати, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из процессов трафаретной печати, и/или этап б) осуществляют с помощью процесса струйной печати, предпочтительно с помощью процесса капельно-импульсной струйной печати.

15. Защитный признак, получаемый способом по любому из пп. 1–14.

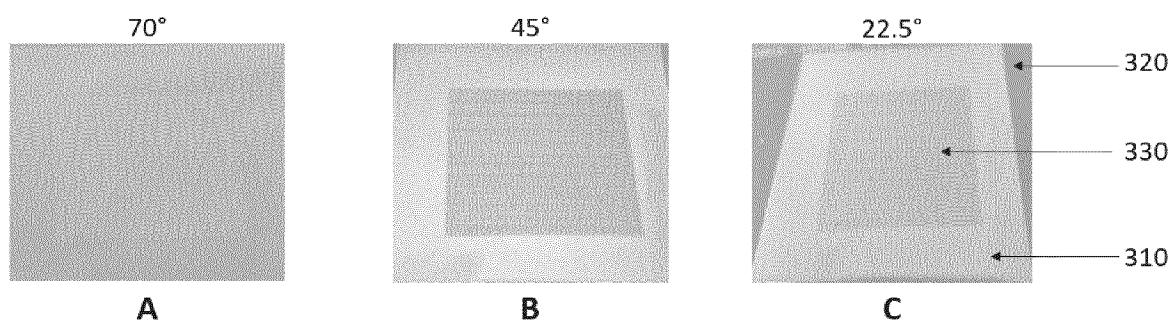
**Фиг. 1**



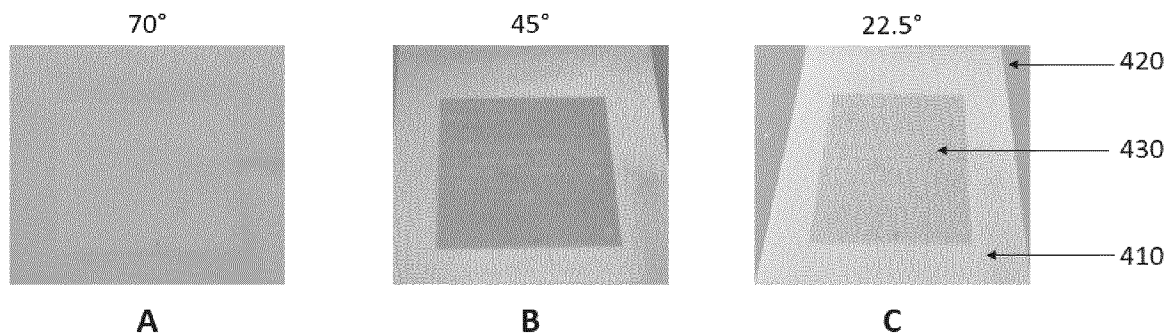
**Фиг. 2**



**Фиг. 3**



**Фиг. 4**



**Фиг. 5**

