

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202490457 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.04.09

(22) Дата подачи заявки
2022.08.18

(51) Int. Cl. *C09D 11/50* (2014.01)
C09D 11/322 (2014.01)
C09D 11/36 (2014.01)
C09D 11/10 (2014.01)
B41M 3/14 (2006.01)

(54) ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ЗАЩИТНАЯ КРАСКА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ
СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

(31) 21192480.8

(32) 2021.08.20

(33) EP

(86) PCT/EP2022/073044

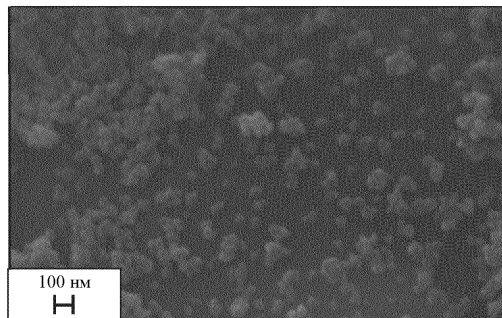
(87) WO 2023/021126 2023.02.23

(71) Заявитель:
СИКПА ХОЛДИНГ СА (CH)

(72) Изобретатель:
Лапорт Сесиль (CH), Филиппон Пьер-
Сильвен (FR), Картезио Сальваторе
(IT), Байлель Микаэль (FR), Руггерон
Риккардо (CH)

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

(57) В настоящем изобретении предусмотрена фотолюминесцентная защитная краска для непрерывной струйной печати, где вязкость указанной краски составляет от приблизительно 1,5 мПа·с до приблизительно 6 мПа·с при 25°C, и указанная краска содержит: а) от приблизительно 4 мас.% до приблизительно 6 мас.% незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$; б) от приблизительно 1,5 мас.% до приблизительно 10 мас.% диспергатора; с) от приблизительно 80 мас.% до приблизительно 90 мас.% органического растворителя; и d) от приблизительно 0,1 мас.% до приблизительно 1 мас.% проводящей соли, а также способ получения указанной краски и способ изготовления фотолюминесцентного защитного признака на изделии или ценном документе с помощью указанной краски.



100kX

202490457
A1

202490457
A1

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ЗАЩИТНАЯ КРАСКА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области фотолюминесцентных защитных красок для непрерывной струйной печати и способам получения таких фотолюминесцентных защитных красок.

Предпосылки создания изобретения

Поддельные изделия могут нанести существенный экономический и иной ущерб как производителю аутентичных неподдельных изделий, так и потребителю поддельных изделий. Поддельные ценные документы также могут нанести экономический и/или иной ущерб. Одним из способов предотвращения подделки изделий и/или документов является печать защитного признака на ценном документе, на упаковке и/или этикетке изделия или непосредственно на изделии с использованием специальной защитной краски, аутентичность которой может быть позже подтверждена. Поддельные изделия/ценные документы не будут иметь защитного признака, выполненного с помощью этой специальной защитной краски, и, следовательно, их аутентичность не может быть признана.

Хорошо известным из уровня техники является использование фотолюминесцентных материалов (т. е. материалов, которые способны испускать обнаруживаемые количества излучения в инфракрасном (ИК), видимом (ВИД) и/или ультрафиолетовом (УФ) спектре при возбуждении внешним электромагнитным излучением) в области защитных красок. Защитные краски, содержащие фотолюминесцентный материал, позволяют создавать как полуоткрытые/полускрытые, так и скрытые защитные признаки. Аутентичность как полуоткрытых/полускрытых, так и скрытых защитных признаков нельзя подтвердить невооруженным глазом, и их трудно обнаружить без

предварительной подготовки и знаний. Помимо подготовки и знаний, для аутентификации таких защитных признаков необходимо специальное оборудование, такое как осветительные устройства для полуоткрытых/полускрытых защитных признаков и устройства для считывания/обнаружения для скрытого защитного признака.

Известно, что материалы на основе легированных редкоземельными элементами фторида иттрия натрия (NaYF_4) и фторида гадолиния натрия (NaGdF_4) демонстрируют апконверсионную люминесценцию из ближнего ИК-диапазона в видимый диапазон и/или даунконверсионную люминесценцию из ближнего ИК-диапазона в ближний ИК-диапазон и являются интересными вариантами для получения защитных красок, предназначенных для изготовления полуоткрытых/полускрытых и скрытых защитных признаков.

Например, в публикации международной патентной заявки под номером WO2015137995A1 описана апконвертирующая защитная краска, содержащая нанокристаллы, которые содержат по меньшей мере два лантаноида и блокированы органическим лигандом, полимером и растворителем, способным растворять полимер. Синтезированные таким образом нанокристаллы имеют на своей поверхности органический лиганд, такой как олеиновая кислота, действующий как блокирующий агент, который обеспечивает их диспергирование как в неполярных, так и в слабополярных органических растворителях. Чтобы изменить растворимость синтезированных таким образом нанокристаллов, необходимо провести кропотливый, но обязательный этап замены блокирующего агента на поверхности нанокристаллов. Краски, проиллюстрированные в WO2015137995A1, содержат 1 масс. % или 2 масс. % $\beta\text{-NaYF}_4:3\%\text{Er},17\%\text{Yb}$ нанокристаллов, блокированных олеиновой кислотой, и 1 масс. % поли(метилметакрилата) в соотношении объемов 90:10 смеси растворителей толуол/метилбензоат и могут быть напечатаны методом прямой печати. Помимо того, что для красок, описанных в WO2015137995A1, необходимы суровые, дорогие и длительные условия изготовления, которые затрудняют масштабирование процесса изготовления на промышленном уровне,

указанные краски содержат вредные для здоровья и окружающей среды растворители, которых следует избегать в промышленной среде, и не подходят для высокоскоростной промышленной печати.

Струйная печать — широко известная технология бесконтактной печати, которая позволяет на высокой скорости (более 100 метров в секунду) печатать фиксированную и переменную информацию практически на любой поверхности, в том числе неровной и хрупкой. Струйная печать хорошо подходит для печати в промышленном и офисном секторах. В зависимости от механизма, используемого для создания капель, можно выделить два различных метода струйной печати: непрерывная струйная печать (CIJ) и капельно-импульсная печать (DOD).

В публикации международной патентной заявки под номером WO2016186706A1 описана апконвертирующая краска для DOD струйной печати на водной основе, содержащая апконвертирующий пигмент, включающий кристалл β -NaYF₄, легированный по меньшей мере одним из эрбия, иттербия или тулия; диспергатор; увлажнитель и воду. Диспергаторы включают один или более акриловых полимеров, щелочные соли сульфированных конденсатов нафталинформальдегида, лигнин или производные лигнина, такие как лигносульфонат, продукты реакции с сульфитом щелочного металла и формальдегидом или другие блок-сополимеры с пигментоаффинными группами. Апконвертирующую краску для DOD струйной печати получают путем предварительного смешивания апконвертирующего пигмента, диспергатора и воды; образования дисперсии апконвертирующего пигмента путем измельчения смеси до тех пор, пока размер частиц апконвертирующего пигмента не достигнет желаемого размера частиц; и добавления увлажнителя к дисперсии апконвертирующего пигмента. Процесс изготовления, проиллюстрированный в WO2016186706A1, включает этапы измельчения во влажной среде продолжительностью около восьми часов для получения апконвертирующего пигмента со средним размером частиц, который меньше или равен приблизительно 150 нм. Помимо затрат времени и энергии, процессы

измельчения обычно приводят к дефектам поверхности частиц, которые очень вредны для люминесцентных свойств частиц, что приводит к снижению выхода люминесценции и/или нестабильным спектральным свойствам люминесценции.

Ввиду таких причин, как увеличенное расстояние проецирования и производительность краски (например, быстрое высыхание), CIJ печать больше подходит для прямой маркировки изделий и ценных документов, чем DOD печать. Благодаря своей универсальности с точки зрения пористой и непористой подложки для печати (например, бумага, пластмасса, стекло, керамика, металл, сплавы), ее способности печатать переменную информацию с высокой скоростью и удобным для пользователя этапам обработки, CIJ струйная печать идеально подходит для защиты при печати изделий и ценных документов от подделок в промышленных условиях.

В данной области техники сохраняется потребность в защитных красках для непрерывной струйной печати, содержащих материалы на основе легированного редкоземельными элементами фторида иттрия натрия (NaYF_4) или на основе легированного редкоземельными элементами фторида гадолиния натрия (NaGdF_4), для получения полускрытых/полуоткрытых и скрытых защитных признаков для ценных документов и изделий, а также для экономичных и экономически выгодных процессов, которые можно масштабировать в промышленном производстве таких защитных красок для непрерывной струйной печати.

Краткое описание изобретения

Соответственно, целью настоящего изобретения является создание фотолюминесцентной защитной краски для непрерывной струйной печати, где вязкость указанной краски составляет от приблизительно 1,5 мПа•с до приблизительно 6 мПа•с при 25°C, предпочтительно от приблизительно 1,5 мПа•с до приблизительно 4,5 мПа•с при 25°C, и указанная краска содержит:

a) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 5 масс. %, незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$,

где

X выбран из группы, состоящей из Y^{3+} (катион трехвалентного иттрия) и Gd^{3+} (катион трехвалентного гадолиния);

Z выбран из группы, состоящей из Er^{3+} (катион трехвалентного эрбия), Tm^{3+} (катион трехвалентного тулия) и Ho^{3+} (катион трехвалентного гольмия);

$0 < y + z \leq 0,4$, и

$0 \leq z \leq 0,1$,

и где средний диаметр незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ составляет от приблизительно 30 нм до приблизительно 70 нм, как измерено сканирующей электронной микроскопией;

b) от приблизительно 1,5 масс. % до приблизительно 10 масс. % диспергатора, выбранного из группы, состоящей из поливинилацетальной смолы, сополимера винилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, полиуретановой смолы, нитроцеллюлозной смолы, сложноэфирной целлюлозной смолы, алкил(мет)акрилатного полимера и их смесей;

c) от приблизительно 80 масс. % до приблизительно 90 масс. % органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей; и

d) от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 1 масс. %, предпочтительно от приблизительно 0,3 масс. % до приблизительно 1 масс. %, более предпочтительно от приблизительно 0,5 масс. % до приблизительно 1 масс. %, и наиболее предпочтительно приблизительно 0,5 масс. %, проводящей соли, где

массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.

Фотолюминесцентная защитная краска для струйной печати, заявленная в настоящем документе, может дополнительно содержать:

e) вплоть до 7 масс. % реологического модификатора, выбранного из группы, состоящей из сополимера поливинилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, целлюлозной смолы, и их смесей, где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.

Также заявленным и описанным в настоящем документе является способ получения фотолюминесцентной защитной краски для непрерывной струйной печати, заявленной в настоящем документе, включающий этапы:

i) предоставление незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ либо в виде порошка, либо в виде суспензии, где X , Z , y и z имеют значения, определенные в настоящем документе, и где средний диаметр незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ составляет от приблизительно 30 нм до приблизительно 70 нм, как измерено сканирующей электронной микроскопией;

ii) предоставление раствора диспергатора в органическом растворителе, где диспергатор выбран из группы, состоящей из поливинилацетальной смолы, сополимера винилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, полиуретановой смолы, нитроцеллюлозной смолы, сложноэфирной целлюлозной смолы, алкил(мет)акрилатного полимера и их смесей, и органический растворитель выбран из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей;

iii) диспергирование незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в растворе, предоставленном на этапе ii), для получения дисперсии; и

iv) добавление к дисперсии, полученной на этапе iii),

проводящей соли от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 1 масс. % исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски,

необязательно органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей,

необязательно вплоть до 7 масс. % исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски реологического модификатора, выбранного из сополимера поливинилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, целлюлозной смолы и их смесей, и

необязательно окрашивающего вещества для получения фотолюминесцентной защитной краски для непрерывной струйной печати.

Другой аспект настоящего изобретения направлен на способ изготовления фотолюминесцентного защитного признака на изделии или ценном документе, при этом указанный способ включает этапы:

- нанесение посредством непрерывной струйной печати фотолюминесцентной защитной краски, заявленной и описанной в настоящем документе, на поверхность изделия или подложки ценного документа с образованием слоя фотолюминесцентной защитной краски, и
- высушивание слоя фотолюминесцентной защитной краски для получения фотолюминесцентного защитного признака.

Дополнительный аспект согласно настоящему изобретению относится к изделию или ценному документу, на который нанесен фотолюминесцентный защитный признак, полученный способом, заявленным и описанным в настоящем документе.

Краткое описание чертежей

На **фиг. 1a** показано снимок SEM незаблокированных наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ (NP1) согласно настоящему изобретению, снятый при увеличении 100 кХ.

На **фиг. 1b** показано снимок SEM незаблокированных наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ (NP1) согласно настоящему изобретению, снятый при увеличении 200 кХ.

На **фиг. 2** показаны наложенные спектры испускания фотолюминесценции защитных признаков, полученных с помощью защитной краски для непрерывной струйной печати согласно настоящему изобретению (защитный признак, полученный с помощью краски E-I4), непосредственно после получения защитной краски для непрерывной струйной печати (спектр в момент t_0) и через месяц после получения указанной краски (спектр в момент t_1) соответственно: ось x – длина волны испускания, ось y – интенсивность сигнала фотолюминесценции.

Подробное описание

Определения

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

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

В контексте настоящего документа термин «приблизительно» означает, что указанное количество или значение может иметь конкретное определенное значение или некоторое иное значение, соседнее с ним. В целом, термин «приблизительно», обозначающий определенное значение, предназначен для обозначения диапазона в пределах $\pm 5\%$ значения. В качестве одного примера,

фраза «приблизительно 100» обозначает диапазон 100 ± 5 , т. е. диапазон от 95 до 105. Предпочтительно, диапазон, обозначенный термином «приблизительно», означает диапазон в пределах $\pm 3\%$ значения, более предпочтительно, $\pm 1\%$. В целом, при использовании термина «приблизительно» можно ожидать, что подобные результаты или эффекты согласно настоящему изобретению могут быть получены в диапазоне в пределах $\pm 5\%$ указанного значения.

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

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

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

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

Неожиданно, было обнаружено, что композиция, вязкость которой составляет от приблизительно $1,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ до приблизительно $6 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ при 25°C ,

предпочтительно от приблизительно 1,5 мПа•с до приблизительно 4,5 мПа•с при 25°C, и которая содержит:

a) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 5 масс. %, незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$,

где

X выбран из группы, состоящей из Y^{3+} (катион трехвалентного иттрия) и Gd^{3+} (катион трехвалентного гадолиния);

Z выбран из группы, состоящей из Er^{3+} (катион трехвалентного эрбия), Tm^{3+} (катион трехвалентного тулия) и Ho^{3+} (катион трехвалентного гольмия);

$0 < y + z \leq 0,4$, и

$0 \leq z \leq 0,1$, и

где средний диаметр незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ составляет от приблизительно 30 нм до приблизительно 70 нм, как измерено сканирующей электронной микроскопией;

b) от приблизительно 1,5 масс. % до приблизительно 10 масс. % диспергатора, выбранного из группы, состоящей из поливинилацетальной смолы, сополимера винилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, полиуретановой смолы, нитроцеллюлозной смолы, сложноэфирной целлюлозной смолы, алкил(мет)акрилатного полимера и их смесей;

c) от приблизительно 80 масс. % до приблизительно 90 масс. % органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей; и

d) от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 1 масс. %, предпочтительно от приблизительно 0,3 масс. % до приблизительно 1 масс. %, более

предпочтительно от приблизительно 0,5 масс. % до приблизительно 1 масс. %, и наиболее предпочтительно приблизительно 0,5 масс. %, проводящей соли, где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы композиции, подходит для непрерывной струйной печати, отвечает требованиям промышленной печати защитных признаков как с точки зрения стабильности срока годности, так и качества печати, и позволяет получать защитные признаки, демонстрирующие апконверсионную фотолюминесценцию из ближнего ИК-диапазона в видимый диапазон и/или даунконверсионную фотолюминесценцию из ближнего ИК-диапазона в ближний ИК-диапазон. Такие защитные признаки особенно применимы для защиты изделий и ценных документов от подделок и незаконного воспроизведения.

Как хорошо известно специалисту в данной области техники, фотолюминесцентная краска относится к краске, содержащей фотолюминесцентные материалы, т. е. материалы, которые способны испускать обнаруживаемые количества излучения в инфракрасном (ИК), видимом (ВИД) и/или ультрафиолетовом (УФ) спектре при возбуждении внешним электромагнитным излучением. Незаблокированные наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, описанные в настоящем документе, демонстрируют апконверсионную фотолюминесценцию из ближнего ИК-диапазона в видимый диапазон и/или даунконверсионную фотолюминесценцию из ближнего ИК-диапазона в ближний ИК-диапазон. Как хорошо известно специалисту в данной области техники, термин «апконверсионная фотолюминесценция» относится к испусканию света, длина волны которого короче длины волны возбуждения (например, видимое испускание с длиной волны 540 нм в ответ на возбуждение с длиной волны 980 нм в ближнем инфракрасном диапазоне), тогда как термин «даунконверсионная фотолюминесценция» относится к испусканию света, длина волны которого превышает длину волны возбуждения (например, видимое испускание с длиной волны 540 нм в ответ на возбуждение УФ с длиной волны 350 нм).

Как хорошо известно специалисту в данной области техники и используется в настоящем документе, термин «непрерывная струйная печать» или «CIJ печать» относится к процессу струйной печати, в котором насос направляет жидкую краску из резервуара в сопло для создания непрерывного потока капель краски, которые подвергаются воздействию контролируемого и переменного электростатического поля и, таким образом, заряжаются по мере образования капель согласно изменяющемуся электростатическому полю. Заряженные капли отклоняются в нужное место, проходя через другое электростатическое поле, чтобы напечатать желаемый рисунок на подложке, или возвращаются обратно в резервуар для будущего использования.

Фотолюминесцентная защитная краска, заявленная и описанная в настоящем документе, характеризуется вязкостью, составляющей от приблизительно 1,5 мПа•с до приблизительно 6 мПа•с при 25°C, предпочтительно от приблизительно 1,5 мПа•с до приблизительно 4,5 мПа•с при 25°C, как измерено с использованием вискозиметра Brookfield (модель LV (низкая вязкость)), оснащенного шпинделем 00 при 60 об/мин.

Фотолюминесцентная защитная краска, заявленная и описанная в настоящем документе, содержит:

а) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 5 масс. %, незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$,

где

X выбран из группы, состоящей из Y^{3+} (катион трехвалентного иттрия) и Gd^{3+} (катион трехвалентного гадолиния);

Z выбран из группы, состоящей из Er^{3+} (катион трехвалентного эрбия), Tm^{3+} (катион трехвалентного тулия) и Ho^{3+} (катион трехвалентного гольмия);

$0 < y + z \leq 0,4$, и

$0 \leq z \leq 0,1$, и

где средний диаметр незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ составляет от приблизительно 30 нм до приблизительно 70 нм, как измерено сканирующей электронной микроскопией.

В контексте настоящего документа термин «незаблокированные наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ » относится к наночастицам $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, которые не имеют ковалентно связанного блокирующего агента на своей поверхности для обеспечения дисперсии наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в растворителе. Как хорошо известно специалисту в данной области техники, блокирующий агент представляет собой амфифильную молекулу, имеющую полярную головную группу, которая обеспечивает связывание блокирующего агента через координационную ковалентную связь с поверхностью наночастицы, и неполярный углеводородный хвост, который взаимодействует с окружающей средой растворителя, тем самым обеспечивая дисперсию наночастицы в указанном растворителе. Примеры блокирующего агента включают органическую кислоту, описанную в публикации международной заявки на патент под номером WO2015137995A1. Описанные в настоящем документе незаблокированные наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ представляют собой неорганические наночастицы, выполненные из или состоящие из материала на основе $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, где X , Z , y и z имеют значения, описанные в настоящем документе, и которые не имеют ковалентно связанного блокирующего агента, такого как органический лиганд, на своей поверхности. Следовательно, фотолюминесцентная защитная краска, заявленная и описанная в настоящем документе, не содержит блокирующих агентов.

В контексте настоящего документа термин «диаметр незаблокированной наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ » соответствует максимальному размеру указанной незаблокированной наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, что можно обнаружить на снимке сканирующей электронной микроскопии (SEM). Термин «средний диаметр» в контексте настоящего документа относится к среднему диаметру,

определенному сканирующей электронной микроскопией (SEM) на основе диаметра, измеренного по меньшей мере для 100 случайно выбранных незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, где диаметр незаблокированной наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ соответствует максимальному размеру указанной наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, что можно обнаружить на снимке сканирующей электронной микроскопии (SEM). Анализ сканирующей электронной микроскопии (SEM) проводили с использованием второго электронного детектора Evedart-Thornley от компании ZEISS для анализа и топографии поверхности.

Незаблокированные наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, описанные в настоящем документе, предпочтительно имеют кубическую (α -) фазу.

В общей формуле $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ предпочтительно, чтобы сумма y и z превышала 0,001, т. е. $0,001 \leq y+z \leq 0,4$.

В общей формуле $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ более предпочтительно, чтобы $0,1 \leq y+z \leq 0,4$ и $0 \leq z \leq 0,1$.

В общей формуле $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ еще более предпочтительно, чтобы $0,1 \leq y \leq 0,35$, где X , Z и z имеют значения, описанные в настоящем документе.

В предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению Z представляет собой Er^{3+} (катион трехвалентного эрбия), $0,01 \leq z \leq 0,1$, и $y \geq z$. Таким образом, предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на фотолюминесцентную защитную краску для непрерывной струйной печати, как заявлено и описано в настоящем документе, содержащую:

а) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 5 масс. %, незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Er}_z$, где $0,01 \leq z \leq 0,1$, $y \geq z$ и необязательно $0,1 \leq y \leq 0,35$, предпочтительно $0,1 \leq y \leq 0,3$. Наночастицы общей формулы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Er}_z$, где $0,01 \leq z \leq 0,1$, $y \geq z$ и необязательно $0,1 \leq y \leq 0,35$, предпочтительно $0,1 \leq y \leq 0,3$,

демонстрируют сильную интенсивность фотолюминесценции как в апконверсии, так и в даунконверсии, и особенно применимы для получения фотолюминесцентной защитной краски для СИУ для изготовления скрытых и полуоткрытых/полускрытых защитных признаков.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению **Z** представляет собой Tm^{3+} (катион трехвалентного тулия), $0,01 \leq z \leq 0,05$, и $y \geq z$. Таким образом, предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на фотолюминесцентную защитную краску для непрерывной струйной печати, как заявлено и описано в настоящем документе, содержащую:

а) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 5 масс. % незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yTm_z$, где $0,01 \leq z \leq 0,05$, $y \geq z$, и необязательно $0,1 \leq y \leq 0,35$. Наночастицы общей формулы $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yTm_z$, где $0,01 \leq z \leq 0,05$, $y \geq z$ и необязательно $0,1 \leq y \leq 0,35$, демонстрируют сильную интенсивность фотолюминесценции как в апконверсии, так и в даунконверсии, и особенно применимы для получения фотолюминесцентных защитных красок для СИУ для изготовления скрытых и полуоткрытых/полускрытых защитных признаков.

Предпочтительно, в общей формуле $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$ **X** представляет собой Y^{3+} (катион трехвалентного иттрия). Следовательно, фотолюминесцентная защитная краска для непрерывной струйной печати, как заявлено и описано в настоящем документе, содержащая:

а) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 5 масс. %, незаблокированных наночастиц $NaY_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$, где

$$0 < y + z \leq 0,4,$$

$$\text{и } 0 \leq z \leq 0,1, \text{ и}$$

где средний диаметр незаблокированных наночастиц $\text{NaY}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ составляет от приблизительно 30 нм до приблизительно 70 нм, как измерено сканирующей электронной микроскопией, является предпочтительной. Также предпочтительной является фотолюминесцентная защитная краска для непрерывной струйной печати, как заявлено и описано в настоящем документе, содержащая либо

а) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 5 масс. %, незаблокированных наночастиц $\text{NaY}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Er}_z$, где $0,01 \leq z \leq 0,1$, $y \geq z$, и необязательно $0,1 \leq y \leq 0,35$, предпочтительно $0,1 \leq y \leq 0,3$, либо

а) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, предпочтительно от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 5 масс. % незаблокированных наночастиц $\text{NaY}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Tm}_z$, где $0,01 \leq z \leq 0,05$, $y \geq z$, и необязательно $0,1 \leq y \leq 0,35$.

Фотолюминесцентная защитная краска для непрерывной струйной печати, заявленная и описанная в настоящем документе, содержит:

б) от приблизительно 1,5 масс. % до приблизительно 10 масс. % диспергатора, выбранного из группы, состоящей из поливинилацетальной смолы, сополимера винилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, полиуретановой смолы, нитроцеллюлозной смолы, сложноэфирной целлюлозной смолы, алкил(мет)акрилатного полимера и их смесей.

Диспергатор, описанный в настоящем документе, гарантирует, что незаблокированные наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, где X , Z , y и z имеют значения, определенные в настоящем документе, равномерно диспергируются в фотолюминесцентной защитной краске, не осаждаются и/или собираются в фотолюминесцентной защитной краске, и что указанная краска является стабильной в течение всего срока годности.

Предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на фотолюминесцентную защитную краску для непрерывной струйной печати, как заявлено и описано в настоящем документе, где диспергатор выбран из группы, состоящей из поливинилацетальной смолы, сополимера винилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, алкил(мет)акрилатного полимера и их смесей, и присутствует в фотолюминесцентной защитной краске для струйной печати в количестве от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 10 масс. %, где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.

Диспергатор может представлять собой поливинилацетальную смолу, предпочтительно поливинилацетальную смолу, молекулярная масса которой составляет менее приблизительно 100000 г/моль, более предпочтительно поливинилацетальную смолу, молекулярная масса которой составляет менее приблизительно 80000 г/моль, и наиболее предпочтительно поливинилацетальную смолу, молекулярная масса которой составляет менее приблизительно 50000 г/моль, как, например, менее приблизительно 40000 г/моль, или менее 30000 г/моль. Как хорошо известно специалисту в данной области техники, поливинилацетальные смолы получают путем введения поливинилового спирта (PVA) в реакцию с альдегидом, таким как альдегид, содержащий от 2 до 4 атомов углерода. Обычно поливиниловый спирт (PVA), используемый в качестве исходного материала для получения поливинилацетальных смол, содержит остаточные ацетильные группы из-за неполного омыления сложных эфиров ацетата. Таким образом, обычно поливинилацетальные смолы содержат определенное количество ацетильных групп. Поливинилацетальная смола предпочтительно характеризуется средним содержанием ацетала (т. е. от приблизительно 40% до приблизительно 75% гидроксильных групп, происходящих из поливинилового спирта, защищено ацеталем). Предпочтительно, поливинилацетальная смола выбрана из поливинилбутиральной смолы и поливинилацетальной смолы. Более предпочтительно, поливинилацетальная смола представляет собой

поливинилбутиральную смолу, и наиболее предпочтительно поливинилацетальная смола представляет собой поливинилбутиральную смолу, содержание поливинилового спирта которой составляет от приблизительно 11 масс. % до приблизительно 27 масс. %, и содержание поливинилацетата составляет менее приблизительно 8 масс. %. Коммерчески доступные поливинилбутиральные смолы, подходящие для использования в качестве диспергатора в фотолюминесцентной защитной краске согласно настоящему изобретению, включают, но не ограничиваются ими, MOWITAL™ В 14 S, MOWITAL™ В 16 Н, MOWITAL™ В 20 Н, MOWITAL™ В 30 Н, MOWITAL™ В 30 Т, MOWITAL™ В 30 НН, PIOLOFORM® BL 16 от компании Kuraray; S-LEC® BL-10, S-LEC® BL-5, S-LEC® BL-1 и S-LEC® BL-1Н от компании Sekisui Chemical Co. Ltd.

Диспергатор может представлять собой сополимер винилхлорида, содержащий от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, предпочтительно средняя молекулярная масса которого составляет менее приблизительно 100000 г/моль, более предпочтительно менее приблизительно 80000 г/моль, и наиболее предпочтительно менее приблизительно 70000 г/моль, как, например, менее приблизительно 60000 г/моль, или менее 50000 г/моль, где среднюю молекулярную массу определяли эксклюзионной хроматографией с использованием полистирола в качестве стандарта и тетрагидрофурана в качестве растворителя. Предпочтительно, сополимер поливинилхлорида выбран из сополимера винилхлорида и винилацетата, сополимера винилхлорида, винилацетата и винилового спирта, сополимера винилхлорида и гидроксипропилакрилата, такого как сополимер винилхлорида и 2-гидроксипропилакрилата, и сополимера винилхлорида, гидроксипропилакрилата и Z-алкилендиоевой кислоты, сложного диалкилового эфира, такого как сополимер винилхлорида, 2-гидроксипропилакрилата, 2-бутендиоевой кислоты (Z)-, сложного дибутилового эфира. Сополимер винилхлорида содержит предпочтительно по меньшей мере 70 масс. % винилхлорида, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс. % винилхлорида. Коммерчески доступные сополимеры винилхлорида, содержащие от приблизительно

60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, подходящие для использования в качестве диспергатора в фотолюминесцентной защитной краске согласно настоящему изобретению, включают, но не ограничиваются ими, VINNOL® E18/38, VINNOL® E15/45, VINNOL® H14/36, VINNOL® E15/45M, VINNOL® E15/40 A от компании Wacker Chemie; SOLBIN® TA3, SOLBIN® TAO, SOLBIN® CL и SOLBIN® CNL от компании Nissin Chemical Industry Co., Ltd.

Диспергатор может представлять собой полиуретановую смолу, предпочтительно полиуретановую смолу, молекулярная масса которой составляет менее приблизительно 100000 г/моль, более предпочтительно менее приблизительно 80000 г/моль, и наиболее предпочтительно менее приблизительно 50000 г/моль. Как хорошо известно специалисту в данной области техники, полиуретановые смолы получают путем введения полиола в реакцию с соединением, имеющим две или более изоцианатные группы. В контексте настоящего документа термин «полиуретановая смола» включает полиэфирные полиуретаны и сложные полиэфирные полиуретаны. Коммерчески доступные полиуретановые смолы, подходящие для использования в качестве диспергатора в фотолюминесцентной защитной краске согласно настоящему изобретению, включают, но не ограничиваются ими, Surkofilm® 72S и Surkopak® 5244 от компании BIP (Oldbury) Limited.

Диспергатор может представлять собой нитроцеллюлозную смолу (нитрат целлюлозы), предпочтительно нитроцеллюлозную смолу, содержание азота которой составляет от низкого до среднего, т. е. содержание азота составляет от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 11,8 масс. %. Как хорошо известно специалисту в данной области техники, нитроцеллюлозную смолу получают путем введения целлюлозы в реакцию с нитрующей кислотой (т. е. смесью азотной кислоты и серной кислоты). Предпочтительно, вязкость нитроцеллюлозной смолы составляет от приблизительно 20 до 40 с, как измерено по методу Кочиуса с использованием 12 масс. % раствора нитроцеллюлозной смолы в смеси бутанола, этилгликоля, толуола и этанола в

соотношении бутанол:этилгликоль:толуол:этанол, составляющем 1:2:3:4. Коммерчески доступные нитроцеллюлозные смолы, подходящие для использования в фотолюминесцентной защитной краске, заявленной и описанной в настоящем документе, включают, но не ограничиваются ими, WALSRÖDER™ NC CHIPS AM 330, WALSRÖDER™ NC CHIPS A400, WALSRÖDER™ NC CHIPS AM 500, WALSRÖDER™ FF A300, WALSRÖDER™ FF A400, WALSRÖDER™ FF A500, WALSRÖDER™ FF A600 от компании DuPont; нитроцеллюлоза Nitrex LX3/5, LX5/8, LX8/13, MX 8/13, MX 3/5 от компании Nitrex Chemicals India Ltd.; и DLX3-5 от компании Nobel NC.

Диспергатор может представлять собой сложноэфирную целлюлозную смолу, предпочтительно сложноэфирную целлюлозную смолу, среднечисловая молекулярная масса которой составляет менее приблизительно 70000 г/моль, более предпочтительно менее приблизительно 50000 г/моль, и наиболее предпочтительно менее приблизительно 30000 г/моль, как, например, менее приблизительно 20000 г/моль, как определено с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием полистирола в качестве стандарта. Как хорошо известно специалисту в данной области техники, сложноэфирная целлюлозная смола представляет собой смолу, полученную эстерификацией целлюлозы. Сложноэфирная целлюлозная смола предпочтительно выбрана из ацетатцеллюлозной смолы (САС), смолы на основе ацетат-бутирата целлюлозы (САВ) и смолы на основе ацетат-пропионата целлюлозы (САР), более предпочтительно выбрана из смолы на основе ацетат-бутирата целлюлозы (САВ) и смолы на основе ацетат-пропионата целлюлозы (САР), и наиболее предпочтительно выбрана из смолы на основе ацетат-бутирата целлюлозы (САВ), содержание ацетильных групп которой составляет от приблизительно 0,5 масс. % до приблизительно 13,5 масс. %, содержание гидроксильных групп которой составляет от приблизительно 1,3 масс. % до приблизительно 5 масс. %, и содержание бутирильных групп которой составляет от приблизительно 38 масс. % до приблизительно 52 масс. %, и смолы на основе ацетат-пропионата целлюлозы (САР), содержание ацетильных групп которой составляет от приблизительно 0,5 масс. % до приблизительно 13,5 масс. %, содержание

гидроксильных групп которой составляет от приблизительно 1,3 масс. % до приблизительно 5 масс. % и содержание пропионильных групп которой составляет от приблизительно 42 масс. % до приблизительно 45 масс. %. Коммерчески доступная сложноэфирная целлюлозная смола, подходящая для использования в фотолюминесцентной защитной краске, заявленной и описанной в настоящем документе, включает, но не ограничивается ими, САВ 551-0.01, САВ 551-0.2, САВ553-0.4 и САР 482-0.5, доступные от компании Eastman.

Диспергатор может представлять собой алкил(мет)акрилатный полимер, предпочтительно алкил(мет)акрилатный полимер, среднемассовая молекулярная масса которого составляет менее приблизительно 150000 г/моль, более предпочтительно алкил(мет)акрилатный полимер, молекулярная масса которого составляет менее приблизительно 140000 г/моль, и наиболее предпочтительно алкил(мет)акрилатный полимер, молекулярная масса которого составляет менее приблизительно 130000 г/моль. В контексте настоящего документа термин «алкил(мет)акрилатный полимер» включает как алкил(мет)акрилатные гомополимеры, так и алкил(мет)акрилатные сополимеры, такие как сополимер алкилакрилата и алкилметакрилата, сополимеры алкила и алкилакрилата и сополимеры алкила и алкилметакрилата. Термин «алкил(мет)акрилат» относится к алкилакрилатам и алкилметакрилатам, обычно C₁-C₈алкилу, такому как метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, *n*-пропил(мет)акрилат, *изо*-пропил(мет)акрилат, *n*-бутил(мет)акрилат и т. д. Примеры алкил(мет)акрилатного полимера включают без ограничения метилметакрилатный полимер, сополимер метила и *n*-бутилметакрилата и сополимер метилметакрилата и этилакрилата. Предпочтительно, алкил(мет)акрилатный полимер представляет собой сополимер алкилакрилата и алкилметакрилата. Коммерчески доступные алкил(мет)акрилатные полимеры, подходящие для использования в качестве диспергатора в фотолюминесцентной защитной краске согласно настоящему изобретению, включают, но не ограничиваются ими, Elvacite® 4349, Elvacite® 2008C, Elvacite® 2010, Elvacite® 2013 от компании Lucite International; DIANAL BR50, DIANAL BR87, DIANAL

PB 204 от компании Mitsubishi Chemical America; PARALOID™ B-82, PARALOID™ B-48N от компании DSM; NeoCryl® B728, NeoCryl® B814 и NeoCryl® B817 от компании DSM.

Фотолюминесцентная защитная краска, как заявлено и описано в настоящем документе, содержащая от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 10 масс. % диспергатора, выбранного из группы, состоящей из поливинилбутиральной смолы, как описано в настоящем документе, содержание винилового спирта которой составляет от приблизительно 11 масс. % до приблизительно 27 масс. %, и содержание ацетатных групп которой составляет менее приблизительно 8 масс. %, сополимера поливинилхлорида, как описано в настоящем документе, содержащего от приблизительно 80 масс. % до приблизительно 90 масс. % винилхлорида, и сополимера алкилакрилата и алкилметакрилата, как описано в настоящем документе, является особенно предпочтительной. Такая фотолюминесцентная защитная краска проявляет хорошие свойства с точки зрения стабильности и качества печати.

Фотолюминесцентная защитная краска, заявленная и описанная в настоящем документе, содержит:

с) от приблизительно 80 масс. % до приблизительно 90 масс. % органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей. Органический растворитель предпочтительно не содержит органических растворителей, которые запрещены правилами охраны труда и техники безопасности Японии, Европы и/или США.

Предпочтительно, спирт выбран из этанола, *n*-пропанола, *изо*-пропанола, *n*-бутанола и их смесей, более предпочтительно спирт представляет собой этанол.

Предпочтительно, сложный эфир выбран из метилацетата, этилацетата, *n*-пропилацетата, изопропилацетата, *n*-бутилацетата, *трет*-бутилацетата и их смесей.

В предпочтительном варианте осуществления органический растворитель представляет собой кетон. Кетон предпочтительно выбран из ацетона, метилэтилкетона (МЕК), метилпропилкетона (МПК), метилизопропилкетона (МИПК), диэтилкетона (ДК) и их смесей, более предпочтительно выбран из метилэтилкетона (МЕК), метилпропилкетона (МПК), метилизопропилкетона (МИПК) и диэтилкетона (МЕК), и наиболее предпочтительно представляет собой метилэтилкетон (МЕК).

Фотолюминесцентная защитная краска, заявленная и описанная в настоящем документе, содержит:

d) от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 1 масс. %, предпочтительно от приблизительно 0,3 масс. % до приблизительно 1 масс. %, более предпочтительно от приблизительно 0,5 масс. % до приблизительно 1 масс. %, и наиболее предпочтительно приблизительно 0,5 масс. %, проводящей соли которая придает проводимость краске, где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски. Проводящая соль содержит катион, выбранный из катионов щелочных металлов, таких как катион лития (Li^+), катион натрия (Na^+) и катион калия (K^+); катионов щелочноземельных металлов, таких как катион магния (Mg^{2+}) и катион кальция (Ca^{2+}); и катионов четвертичного аммония, таких как тетрабутиламмоний; и анион, выбранный из галогенидов (хлоридов, бромидов, йодидов, фторидов), перхлоратов, нитратов, тиоцианатов, формиатов, ацетатов, сульфатов, сульфонов, пропионатов, трифторацетатов, трифлатов (трифторметансульфонатов), гексафторфосфатов, гексафторантимонатов, тетрафторборатов, пикратов и карбоксилатов. Предпочтительно, проводящая соль выбрана из перхлората лития, нитрата лития, гексафторфосфата калия и их смесей.

Фотолюминесцентная защитная краска, заявленная и описанная в настоящем документе, может дополнительно содержать:

е) вплоть до 7 масс. %, предпочтительно от приблизительно 0,2 масс. % до приблизительно 6,5 масс. %, реологического модификатора, выбранного из группы, состоящей из сополимера поливинилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, как описано в настоящем документе, целлюлозной смолы и их смесей, где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски. Использование реологического модификатора, описанного в настоящем документе, позволяет модифицировать/изменять вязкость фотолюминесцентной защитной краски для непрерывной струйной печати, заявленной и описанной в настоящем документе, без воздействия на способность капельной струи указанной краски.

Реологический модификатор может представлять собой целлюлозную смолу. Целлюлозная смола предпочтительно выбрана из сложноэфирной целлюлозной смолы, как описано в настоящем документе, нитроцеллюлозной смолы, как описано в настоящем документе, и эфирной целлюлозной смолы, и более предпочтительно представляет собой эфирную целлюлозную смолу.

Как хорошо известно специалисту в данной области техники, эфирная целлюлозная смола представляет собой смолу, полученную этерификацией целлюлозы. Вязкость эфирной целлюлозной смолы предпочтительно составляет от приблизительно 3 до приблизительно 110 мПа•с при 25°C, более предпочтительно от приблизительно 3 до приблизительно 11 мПа•с при 25°C, при этом вязкость измеряли с использованием 5 масс. % эфирной целлюлозной смолы в смеси толуола и этанола (соотношение толуола:этанола = 80:20) и вискозиметра Ubbelohde. Эфирная целлюлозная смола предпочтительно выбрана из этилцеллюлозной смолы, метилцеллюлозной смолы, карбоксиметилцеллюлозной смолы, гидроксипропилцеллюлозной смолы и гидроксипропилцеллюлозной смолы, более предпочтительно выбрана из этилцеллюлозной смолы и метилцеллюлозной смолы, и наиболее предпочтительно представляет собой этилцеллюлозную смолу, содержание этоксигрупп которой составляет от приблизительно 44 масс. % до

приблизительно 50 масс. %. Коммерчески доступные эфирные целлюлозные смолы, подходящие для использования в фотолюминесцентной защитной краске, заявленной и описанной в настоящем документе, включают, но не ограничиваются ими, ETHOCEL™ Standard 4, ETHOCEL™ Standard 7, ETHOCEL™ Standard 10, ETHOCEL™ Standard 20 и ETHOCEL™ Standard 100 от компании DuPont.

Реологический модификатор предпочтительно выбран из группы, состоящей из сополимера поливинилхлорида, содержащего от приблизительно 80 масс. % до приблизительно 90 масс. % винилхлорида, как описано в настоящем документе, этилцеллюлозной смолы, как описано в настоящем документе, и их смесей.

Для придания цвета защитному признаку, выполненному с помощью фотолюминесцентной защитной краски, заявленной и описанной в настоящем документе, указанная краска может содержать окрашивающее вещество, такое как краситель или пигмент.

Краситель, используемый в фотолюминесцентной защитной краске, заявленной и описанной в настоящем документе, предпочтительно выбран из группы, состоящей из кислотных красителей, основных красителей, реактивных красителей, красителей на основе растворителя, дисперсных красителей, протравливающих красителей и их смесей. Удобно, что краситель не препятствует фотолюминесценции, проявляемой наночастицами $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Y}_b\text{Z}_z$ (т. е. не уменьшает интенсивность фотолюминесценции на одной или более заданных длинах волн в видимом и/или ближнем ИК-диапазоне спектра и/или видимую и/или ближнюю ИК-интегральную фотолюминесценцию, проявляемую наночастицами $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Y}_b\text{Z}_z$), и не поглощает в диапазоне от приблизительно 850 нм до приблизительно 1100 нм.

Краситель может присутствовать в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 3 масс. %, предпочтительно от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 1 масс. %, более предпочтительно от приблизительно

0,1 масс. % до приблизительно 0,5 масс. %, где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.

Предпочтительно, краситель представляет собой краситель на основе растворителя, который не препятствует фотолюминесценции, проявляемой наночастицами $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ (т. е. не уменьшает интенсивность фотолюминесценции на одной или более заданных длинах волн в видимом и/или ближнем ИК-диапазоне спектра и/или видимую и/или ближнюю ИК-интегральную фотолюминесценцию, проявляемую наночастицами $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$), и не поглощает в диапазоне от приблизительно 850 нм до приблизительно 1100 нм. Примеры красителей на основе растворителя включают, но не ограничиваются ими, нафтоловые красители, азокрасители, металлокомплексные красители, антрахиноновые красители, хиноиминовые красители, индигоидные красители, бензохиноновые красители, карбониевые красители, нафтохиноновые красители, нафталимидные красители, фталоцианиновые красители и периленовые красители.

Краска согласно настоящему изобретению может дополнительно содержать одну или более добавок, таких как пластификаторы, поверхностно-активные вещества, пеногасители, усилители адгезии и их смеси. Добавка предпочтительно смешивается с краской и не отделяется от остального состава краски в течение срока годности.

Примеры пластификаторов, которые подходят для использования в вариантах осуществления настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются ими, PLASTICIZER #8®, доступный от компании RIT-CHEM® Co., Inc. Добавка в виде пластификатора может присутствовать в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 5 масс. %, или предпочтительно от приблизительно 0,3 масс. % до приблизительно 3 масс. %, где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.

Примеры поверхностно-активных веществ, которые можно использовать, включают, но не ограничиваются ими, фторсодержащие поверхностно-активные вещества, силоксаны, силиконы, силанолы, полиоксиалкиленамины, пропоксилированные (поли(оксипропилен)) диамины, алкилэфирамины, нонилфенолэтоксилаты, этоксилированные амины жирных кислот, кватернизованные сополимеры винилпирролидона и диметиламиноэтилметакрилата, фторированные диэтаноламиновые соли органической кислоты, алкоксилированные этилендиамины, полиэтиленоксиды, полиоксиалкиленполиалкиленполиаминовые амины, полиоксиалкиленполиалкиленполиимины, смеси алкилфосфатэтоксилата, производные полиоксиалкилена пропиленгликоля и полиоксиэтилированные спирты жирных кислот, а также их смеси. Предпочтительным конкретным примером подходящего полимерного поверхностно-активного вещества является SILWET® L7622, доступный от компании GENERAL ELECTRIC®, который представляет собой силиконовое поверхностно-активное вещество. Добавка в виде поверхностно-активного вещества может присутствовать в количестве от приблизительно 0,01 масс. % до приблизительно 1,0 масс. %, или предпочтительно от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 1,0 масс. %, где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.

Краска также может содержать усилитель адгезии. Подходящим усилителем адгезии является силан, такой как SILQUEST® WETLINK 78, который представляет собой глицидоксипропилдиэтоксиметилсилан, SILQUEST® A-186 SILANE, который представляет собой бета-(3,4-эпоксициклогексил)этилтриметоксисилан, и SILQUEST® A-187 SILANE, который представляет собой гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан, все доступные от компании GENERAL ELECTRIC®. Усилитель адгезии может присутствовать в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 2 масс. %, предпочтительно от приблизительно 0,2 масс. % до приблизительно 1,0 масс. %, и более предпочтительно приблизительно 0,5 масс. %, где массовое

процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.

Другой аспект согласно настоящему изобретению направлен на способ получения фотолюминесцентной защитной краски для непрерывной струйной печати, заявленной в настоящем документе, при этом указанный способ включает, предпочтительно состоит из, следующие этапы:

i) предоставление незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ либо в виде порошка, либо в виде суспензии, где X , Z , y и z имеют значения, определенные в настоящем документе, и где средний диаметр незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ составляет от приблизительно 30 нм до приблизительно 70 нм, как измерено сканирующей электронной микроскопией;

ii) предоставление раствора диспергатора в органическом растворителе, где диспергатор выбран из группы, состоящей из поливинилацетальной смолы, сополимера винилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, полиуретановой смолы, нитроцеллюлозной смолы, сложноэфирной целлюлозной смолы, алкил(мет)акрилатного полимера и их смесей; и органический растворитель выбран из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей;

iii) диспергирование незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в растворе, предоставленном на этапе ii), для получения дисперсии; и

iv) добавление к дисперсии, полученной на этапе iii),

проводящей соли от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 1 масс. % исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски,

необязательно органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей,

необязательно вплоть до 7 масс. % исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски реологического модификатора, выбранного из группы,

состоящей из сополимера поливинилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, целлюлозной смолы и их смесей, и

необязательно окрашивающее вещество, предпочтительно краситель, выбранный из группы, состоящей из кислотных красителей, основных красителей, реактивных красителей, красителей на основе растворителя, дисперсных красителей, протравливающих красителей и их смесей, для получения фотолюминесцентной защитной краски для непрерывной струйной печати согласно настоящему изобретению.

Способ изготовления, заявленный в настоящем документе, является промышленно масштабируемым и позволяет экономично и с минимальными затратами времени получать различные фотолюминесцентные защитные краски.

В контексте настоящего документа термины «порошок», «незаблокированные наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в виде порошка» и «порошок незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ » относятся к описанным в настоящем документе незаблокированным наночастицам $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в сухом виде. В контексте настоящего документа термины «суспензия», «незаблокированные наночастицы $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в виде суспензии» и «суспензия незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ » относятся к суспензии описанных в настоящем документе незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в описанном в настоящем документе органическом растворителе. Для изготовления фотолюминесцентной защитной краски согласно настоящему изобретению удобно использовать как порошок описанных в настоящем документе незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, так и суспензию описанных в настоящем документе незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$.

Предпочтительно, этап i) способа изготовления, заявленного в настоящем документе, включает следующие этапы, проводимые в порядке i-1)–i-3):

i-1) смешивание первого раствора фторида аммония в этиленгликоле со вторым раствором, содержащим хлорид натрия, $X(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$, и необязательно $Z(NO_3)_3$, в этиленгликоле, где **X** и **Z** имеют значения, определенные в настоящем документе, для образования смеси;

i-2) перемешивание смеси, полученной на этапе **i-1)**, при температуре от приблизительно 120°C до приблизительно 170°C в течение по меньшей мере двух часов для образования незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$; и

i-3) изолирование незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$ в виде порошка или в виде суспензии.

Этапы **i-1)** и **i-2)** способа изготовления, заявленного в настоящем документе, обеспечивают незаблокированные наночастицы $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$, средний диаметр которых составляет от приблизительно 30 нм до приблизительно 70 нм, как измерено сканирующей электронной микроскопией. Это особенно выгодно, поскольку синтезированные таким образом наночастицы $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$ не имеют ковалентно связанного блокирующего агента на своей поверхности и могут непосредственно диспергироваться в различных диспергаторах, как описано в настоящем документе, для получения стабильных фотолюминесцентных защитных красок, и более того, размер указанных наночастиц хорошо подходит для непрерывной струйной печати. Удобно, что способ изготовления, заявленный в настоящем документе, не включает ни этапов измельчения, которые требуют много времени и энергии и обычно оказывают негативное влияние на фотолюминесцентные свойства, ни этапов модификации поверхности для удаления/замены блокирующего агента на поверхности наночастиц, которые обычно суровы, дороги и занимают много времени.

В способе изготовления, заявленном и описанном в настоящем документе, предпочтительно этап **i-3)** включает следующие этапы:

i-4) добавление воды, предпочтительно деионизированной воды, с последующим центрифугированием, для образования надосадочной жидкости и для осаждения незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, и последующее декантирование надосадочной жидкости; и

либо

i-5) высушивание незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ для получения на выходе незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в виде порошка, и необязательно подвергание порошка термической обработке при температуре от приблизительно 250°C до приблизительно 350°C в течение приблизительно 1–3 часов;

либо

i-6) диспергирование незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в органическом растворителе, выбранном из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей, с последующим центрифугированием для образования надосадочной жидкости и для осаждения незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, и последующее декантирование надосадочной жидкости для получения на выходе незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в виде суспензии.

Необязательная термическая обработка порошка незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ при температуре от приблизительно 250°C до приблизительно 350°C в течение приблизительно от 1 до 3 часов преимущественно приводит к увеличению интенсивности сигнала фотолюминесценции, проявляемого указанными незаблокированными наночастицами $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$.

В способе получения, заявленном в настоящем документе, этап **i-4)** предпочтительно проводят по меньшей мере дважды, более предпочтительно по меньшей мере трижды и/или этап **i-6)** предпочтительно проводят по меньшей мере дважды, более предпочтительно по меньшей мере трижды.

В предпочтительном варианте осуществления согласно настоящему изобретению этап **i)** способа изготовления, заявленного в настоящем документе, включает, предпочтительно состоит из, следующие этапы:

i-1) смешивание первого раствора фторида аммония в этиленгликоле со вторым раствором, содержащим хлорид натрия, $X(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$, и необязательно $Z(NO_3)_3$, в этиленгликоле, где **X** и **Z** имеют значения, определенные в настоящем документе, для образования смеси;

i-2) перемешивание смеси, полученной на этапе **i-1)**, при температуре от приблизительно $120^\circ C$ до приблизительно $170^\circ C$ в течение по меньшей мере двух часов для образования незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$;

i-4) добавление воды, предпочтительно деионизированной воды, с последующим центрифугированием, для образования надосадочной жидкости и для осаждения незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$, и последующее декантирование надосадочной жидкости; и

i-5) высушивание незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$ для получения незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$ в виде порошка, и необязательно подвергание порошка термической обработке при температуре от приблизительно $250^\circ C$ до приблизительно $350^\circ C$ в течение приблизительно 1–3 часов; при этом этап **i-4)** предпочтительно проводят по меньшей мере дважды, более предпочтительно по меньшей мере трижды.

В альтернативном варианте осуществления согласно настоящему изобретению этап **i)** способа изготовления, заявленного в настоящем документе, включает, предпочтительно состоит из, следующие этапы:

i-1) смешивание первого раствора фторида аммония в этиленгликоле со вторым раствором, содержащим хлорид натрия, $X(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$, и необязательно $Z(NO_3)_3$, в этиленгликоле, где **X** и **Z** имеют значения, определенные в настоящем документе, для образования смеси;

i-2) перемешивание смеси, полученной на этапе **i-1)**, при температуре от приблизительно 120°C до приблизительно 170°C в течение по меньшей мере двух часов для образования незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$;

i-4) добавление воды, предпочтительно деионизированной воды, с последующим центрифугированием, для образования надосадочной жидкости и для осаждения незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, и последующее декантирование надосадочной жидкости; и

i-6) диспергирование незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в органическом растворителе, выбранном из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей, с последующим центрифугированием для образования надосадочной жидкости и для осаждения незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$, и последующее декантирование надосадочной жидкости для получения на выходе незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в виде суспензии (т. е. суспензии описанных в настоящем документе незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в описанном в настоящем документе органическом растворителе); при этом этап **i-4)** и/или этап **i-6)** предпочтительно проводят по меньшей мере дважды.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления этап **i-2)** способа изготовления включает перемешивание смеси, полученной на этапе **i-1)**, при температуре приблизительно 120°C в течение приблизительно двух часов для образования незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$.

В предпочтительном варианте осуществления этап **i-5)** включает:

- нагревание незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в течение 12–24 часов при температуре от приблизительно 80°C до приблизительно 100°C;

- деагломерацию незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$;

- и необязательно подвергание порошка термической обработке при температуре от 250°C до приблизительно 350°C в течение приблизительно 1–3 часов.

Предпочтительно, органический растворитель, используемый на этапе i-б), выбран из кетона, как описано в настоящем документе, спирта, как описано в настоящем документе, и их смесей, и более предпочтительно выбран из метилэтилкетона (МЕК), этанола и их смесей.

Другой аспект согласно настоящему изобретению относится к способу изготовления фотолюминесцентного защитного признака на изделии или ценном документе, при этом указанный способ включает этапы:

- нанесение с помощью непрерывной струйной печати фотолюминесцентной защитной краски, заявленной и описанной в настоящем документе, на поверхность изделия или подложки ценного документа с образованием слоя фотолюминесцентной защитной краски, и
- высушивание слоя фотолюминесцентной защитной краски для получения фотолюминесцентного защитного признака.

Удобно, что фотолюминесцентные защитные краски, заявленные в настоящем документе, прилипают как к гладким, так и к шероховатым поверхностям. Следовательно, поверхность, на которую наносят фотолюминесцентную защитную краску с помощью непрерывной струйной печати, не имеет каких-либо ограничений с точки зрения гладкости/шероховатости.

Этап высушивания может быть любым этапом, на котором повышают вязкость краски, так что образуется по существу твердый материал, прилипающий к изделию/подложке. Этап высушивания может включать физический процесс, основанный на испарении летучего компонента, такого как растворитель (т. е. физическое высушивание). В данном случае можно использовать горячий воздух, инфракрасное излучение или сочетание горячего воздуха и инфракрасного излучения.

Дополнительный аспект согласно настоящему изобретению направлен на изделие или ценный документ, на который нанесен фотолюминесцентный

защитный признак, полученный способом, заявленным и описанным в настоящем документе.

Термин «защитный признак» обозначает элемент или признак на изделии или ценном документе с целью определения его аутентичности и защиты от подделок и незаконного воспроизведения. Термин «защитный признак» используется для обозначения знака, который можно использовать в целях аутентификации. В контексте настоящего документа термин «знак» обозначает непрерывный или прерывистый слой, полученный из фотолюминесцентной защитной краски, заявленной и описанной в настоящем документе, при этом указанный слой состоит из отличительных маркировок, или знаков, или рисунков. Предпочтительно, знак, описанный в настоящем документе, выбран из группы, состоящей из кодов, символов, буквенно-цифровых символов, орнаментов, геометрических рисунков (например, кругов, треугольников и правильных или неправильных многоугольников), букв, слов, чисел, логотипов и их комбинаций. Примеры кодов включают кодированные метки, такие как кодированные буквенно-цифровые данные, одномерный штрих-код, двухмерный штрих-код, QR-код и DataMatrix.

Фотолюминесцентный защитный признак, описанный в настоящем документе, демонстрирует апконверсионную фотолюминесценцию из ближнего ИК-диапазона в видимый диапазон и/или даунконверсионную фотолюминесценцию из ближнего ИК-диапазона в ближний ИК-диапазон, и представляет собой отличное средство для верификации аутентичности изделий и ценных документов, на которые нанесен указанный фотолюминесцентный защитный признак.

Термин «изделие» в контексте настоящего документа охватывает все изделия, которые должны быть защищены от подделки и/или незаконного воспроизведения, чтобы гарантировать их содержимое, и включает без ограничения косметические изделия, нутрицевтические изделия, фармацевтические изделия, алкогольные и безалкогольные напитки, табачные

изделия, пищевые продукты, электротехнические/электронные изделия, ткани, автомобильные запчасти, конструкционные материалы, агрохимикаты, предметы роскоши и ювелирные изделия.

Изделия можно защитить от подделки и/или незаконного воспроизведения путем нанесения защитного признака либо непосредственно на изделие (прямая маркировка), либо на упаковку и/или этикетку изделия. Защитный признак можно печатать непосредственно на поверхности изделия (например, ювелирных изделий, автомобильных запчастей, электротехнических/электронных изделий) или на поверхности контейнера/резервуара защищаемого изделия (например, фармацевтических изделий, пищевых продуктов, агрохимикатов, алкогольных и безалкогольных напитков). Изделие или контейнер/резервуар, вмещающий указанное изделие, может быть выполнен из пористого, полупористого или непористого материала. Материал предпочтительно выбран из стекла, металла, керамики, пластмасс и полимеров, композиционных материалов, дерева, кожи, тканей и их комбинаций. Типичные примеры металлов включают без ограничения алюминий, хром, медь, золото, серебро, их сплавы и их комбинации. 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) и поли(этилен-2,6-2,4-нафтоат) (PEN), а также поливинилхлориды (PVC).

Термин «ценный документ» относится к документу, имеющему ценность, что делает его потенциально подверженным попыткам подделки или незаконного воспроизведения, и который обычно защищен от подделки или фальсификации по меньшей мере одним защитным признаком. Предпочтительно, ценный документ выбран из банкнот, юридических документов, билетов, чеков, ваучеров, гербовых марок, этикеток, соглашений, документов, удостоверяющих личность, документов для получения доступа и упаковочного материала для косметических изделий,нутрицевтических изделий, фармацевтических изделий,

алкогольных и безалкогольных напитков, табачных изделий, пищевых продуктов, электротехнических/электронных изделий, тканей, автомобильных запчастей, конструкционных материалов, агрохимикатов, предметов роскоши или ювелирных изделий.

Подложка ценного документа, описанного в настоящем документе, может быть пористой, полупористой или непористой и предпочтительно выбрана из бумаги или других волокнистых материалов (включая тканые и нетканые волокнистые материалы), таких как целлюлоза, бумагосодержащие материалы, пластмассы и полимеры, композиционные материалы и их комбинации. Типичные бумажные, бумагоподобные или иные волокнистые материалы выполнены из самых разных волокон, включая без ограничения манильскую пеньку, хлопчатобумажное волокно, льняное волокно, древесную массу и их смеси. Как хорошо известно специалистам в данной области техники, для банкнот предпочтительными являются хлопчатобумажное волокно и смеси хлопчатобумажного/льняного волокна, в то время как для 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) и поли(этилен-2,6-2,4-нафтоат) (PEN), а также поливинилхлориды (PVC). В качестве подложки также можно использовать олефиновые волокна, формованные с эжектированием высокоскоростным потоком воздуха, такие как продаваемые под товарным знаком Tyvek®. 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.

Примеры

Настоящее изобретение будет далее описано более подробно со ссылкой на неограничивающие примеры.

Общая часть

Нитрат иттрия [$Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$], нитрат иттербия [$Yb(NO_3)_3 \cdot nH_2O$], нитрат эрбия [$Er(NO_3)_3 \cdot nH_2O$] и нитрат тербия [$Tb(NO_3)_3 \cdot nH_2O$] приобретали у компании Treibacher Industrie. Нитрат гадолиния [$Gd(NO_3)_3 \cdot nH_2O$] приобретали у компании PIDC. Нитрат тулия [$Tm(NO_3)_3 \cdot nH_2O$] приобретали у компании Strem Chemicals. Хлорид натрия приобретали у компании Acros Organics. Фторид аммония (NH_4F) приобретали у компании Merck. Этиленгликоль (99,5%) приобретали у компании Brenntag.

Дисперсионные смолы, используемые для получения дисперсий наночастиц, перечислены в таблице 1 с указанием их соответствующего поставщика и номера CAS, если таковой имеется.

Все химические вещества использовали в том виде, в каком они были получены.

I. Синтез незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Y_bZ_z$

I.1.1 Синтез незаблокированных наночастиц $NaYF_4:Yb_{0,18},Er_{0,02}$ (NP1) в виде порошка

30,64 г нитрата иттрия (80 ммоль), 8,41 г нитрата иттербия (18 ммоль), 0,89 г нитрата эрбия (2 ммоль), 5,84 г NaCl (100 ммоль) и 500 мл этиленгликоля (EG) смешивали при комнатной температуре в трехгорлой колбе. Смесь перемешивали в атмосфере аргона магнитной мешалкой при температуре 80°C в течение 10 мин до полного растворения всех солей (раствор А).

14,81 г NH_4F (400 ммоль) добавляли к 500 мл этиленгликоля в стакане и смесь

перемешивали магнитной мешалкой при 80°C в течение 15 мин до полного растворения NH₄F (раствор В).

Раствор В добавляли к раствору А. После перемешивания в течение 10 мин в атмосфере аргона при 80°C температуру смеси повышали до 160°C и перемешивание продолжали в течение 2 часов.

После охлаждения смеси до комнатной температуры полученные незаблокированные наночастицы NaYF₄:Yb_{0,18},Er_{0,02} дестабилизировали добавлением 1000 мл деионизированной воды. Смесь центрифугировали при 4750 об/мин в течение 10 минут (центрифуга Allegra® X-15R от компании BECKMAN COULTER). После центрифугирования надосадочную жидкость удаляли, а осажденные наночастицы промывали 200 мл деионизированной воды и выделяли центрифугированием при 4750 об/мин в течение 10 минут с последующим удалением надосадочной жидкости. Цикл промывки/центрифугирования повторяли два раза. Конечный продукт сушили при 80°C в течение 24 ч в печи. После деагломерации полученного кека пестиком в ступке порошок NaYF₄:Yb_{0,18},Er_{0,02} нагревали до 350°C в течение 3 ч в печи.

I.1.2 Синтез незаблокированных наночастиц NaYF₄:Yb_{0,10},Er_{0,10} (NP2) в виде порошка

Наночастицы NaYF₄:Yb_{0,10},Er_{0,10} (NP2) получали по той же методике и в тех же условиях, что и для NP1 в пункте I.1.1, используя 30,64 г нитрата иттрия (80 ммоль), 4,67 г нитрата иттербия (10 ммоль), 4,43 г нитрата эрбия (10 ммоль), и в тех же количествах NaCl, NH₄F и этиленгликоля, что и для синтеза порошка незаблокированных наночастиц NP1.

I.1.3 Синтез незаблокированных наночастиц NaYF₄:Yb_{0,35},Tm_{0,01} (NP3) в виде порошка

Наночастицы NaYF₄:Yb_{0,35},Tm_{0,01} (NP3) получали по той же методике и в тех же условиях, что и для NP1 в пункте I.1.1, используя 24,51 г нитрата иттрия

(64 ммоль), 16,35 г нитрата иттербия (35 ммоль), 0,46 г нитрата тулия (1 ммоль), и в тех же количествах NaCl, NH₄F и этиленгликоля, что и для синтеза порошка незаблокированных наночастиц NP1.

I.1.4 Альтернативный синтез незаблокированных наночастиц NaYF₄:Yb_{0,18},Er_{0,02} (NP1) в виде порошка

30,64 г нитрата иттрия (80 ммоль), 8,41 г нитрата иттербия (18 ммоль), 0,89 г нитрата эрбия (2 ммоль), 5,84 г NaCl (100 ммоль) и 500 мл этиленгликоля (EG) смешивали при комнатной температуре в трехгорлой колбе. Смесь перемешивали в атмосфере аргона магнитной мешалкой при температуре 80°C в течение 10 мин до полного растворения всех солей (раствор А).

14,81 г NH₄F (400 ммоль) добавляли к 500 мл этиленгликоля в стакане и смесь перемешивали магнитной мешалкой при 80°C в течение 15 мин до полного растворения NH₄F (раствор В).

Раствор В добавляли к раствору А. После перемешивания в течение 10 мин в атмосфере аргона при 80°C температуру смеси повышали до 120°C и перемешивание продолжали в течение 4 часов.

После охлаждения смеси до комнатной температуры полученные наночастицы NaYF₄:Yb_{0,18},Er_{0,02} дестабилизировали добавлением 1000 мл деионизированной воды. Смесь центрифугировали при 4750 об/мин в течение 10 минут (центрифуга Allegra® X-15R от компании BECKMAN COULTER). После центрифугирования надосадочную жидкость удаляли, а осажденные наночастицы промывали 200 мл деионизированной воды и выделяли центрифугированием при 4750 об/мин в течение 10 минут с последующим удалением надосадочной жидкости. Цикл промывки/центрифугирования повторяли два раза. Конечный продукт сушили при 80°C в течение 24 ч в печи. После деагломерации полученного кека пестиком в ступке порошок NaYF₄:Yb_{0,18},Er_{0,02} нагревали до 350°C в течение 3 ч в печи.

I.1.5 Синтез незаблокированных наночастиц $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ (NP4) в виде порошка

36,12 г нитрата гадолиния (80 ммоль), 8,41 г нитрата иттербия (18 ммоль), 0,89 г нитрата эрбия (2 ммоль), 5,84 г NaCl (100 ммоль) и 500 мл этиленгликоля (EG) смешивали при комнатной температуре в трехгорлой колбе. Смесь перемешивали в атмосфере аргона магнитной мешалкой при температуре 80°C в течение 10 мин до полного растворения всех солей (раствор А).

14,81 г NH_4F (400 ммоль) добавляли к 500 мл этиленгликоля в стакане и смесь перемешивали магнитной мешалкой при 80°C в течение 15 мин до полного растворения NH_4F (раствор В).

Раствор В добавляли к раствору А. После перемешивания в течение 10 мин в атмосфере аргона при 80°C температуру смеси повышали до 160°C и перемешивание продолжали в течение 2 часов.

После охлаждения смеси до комнатной температуры полученные наночастицы $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ дестабилизировали добавлением 1000 мл деионизированной воды. Смесь центрифугировали при 4750 об/мин в течение 10 минут (центрифуга Allegra® X-15R от компании BECKMAN COULTER). После центрифугирования надосадочную жидкость удаляли, а осажденные наночастицы промывали 200 мл деионизированной воды и выделяли центрифугированием при 4750 об/мин в течение 10 минут с последующим удалением надосадочной жидкости. Цикл промывки/центрифугирования повторяли два раза. Конечный продукт сушили при 80°C в течение 24 ч в печи. После деагломерации полученного кека пестиком в ступке порошок $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ нагревали до 350°C в течение 3 ч в печи.

I.2.1 Синтез незаблокированных наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ (NP1) в виде суспензии в этаноле

30,64 г нитрата иттрия (80 ммоль), 8,41 г нитрата иттербия (18 ммоль), 0,89 г нитрата эрбия (2 ммоль), 5,84 г NaCl (100 ммоль) и 500 мл этиленгликоля (EG)

смешивали при комнатной температуре в трехгорлой колбе. Смесь перемешивали в атмосфере аргона магнитной мешалкой при температуре 80°C в течение 10 мин до полного растворения всех солей (раствор А).

14,81 г NH_4F (400 ммоль) добавляли к 500 мл этиленгликоля в стакане и смесь перемешивали магнитной мешалкой при 80°C в течение 15 мин до полного растворения NH_4F (раствор В).

Раствор В добавляли к раствору А. После перемешивания в течение 10 мин в атмосфере Ar при 80°C температуру смеси повышали до 160°C и перемешивание продолжали в течение 2 часов.

После охлаждения смеси до комнатной температуры полученные наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ дестабилизировали добавлением 1000 мл деионизированной воды. Смесь центрифугировали при 4750 об/мин в течение 10 минут (центрифуга Allegra® X-15R от компании BECKMAN COULTER). После центрифугирования надосадочную жидкость удаляли, а осажденные наночастицы промывали 200 мл деионизированной воды и выделяли центрифугированием при 4750 об/мин в течение 10 минут с последующим удалением надосадочной жидкости. Цикл промывки/центрифугирования повторяли два раза. Синтезированные влажные наночастицы повторно диспергировали в EtOH и центрифугировали при 4750 об/мин в течение 10 минут (центрифуга Allegra® X-15R от компании BECKMAN COULTER). После центрифугирования надосадочную жидкость удаляли и влажные наночастицы подвергали двум дополнительным циклам промывки/центрифугирования с помощью EtOH. После декантации надосадочной жидкости, незаблокированные наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ получали в виде суспензии в этаноле. Суспензию можно использовать в качестве альтернативы порошку для получения дисперсий и красок, описанных в настоящем документе.

I.2.2 Синтез незаблокированных наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ (NP1) в виде суспензии в метилэтилкетоне

30,64 г нитрата иттрия (80 ммоль), 8,41 г нитрата иттербия (18 ммоль), 0,89 г нитрата эрбия (2 ммоль), 5,84 г NaCl (100 ммоль) и 500 мл этиленгликоля (EG) смешивали при комнатной температуре в трехгорлой колбе. Смесь перемешивали в атмосфере аргона магнитной мешалкой при температуре 80°C в течение 10 мин до полного растворения всех солей (раствор А).

14,81 г NH_4F (400 ммоль) добавляли к 500 мл этиленгликоля в стакане и смесь перемешивали магнитной мешалкой при 80°C в течение 15 мин до полного растворения NH_4F (раствор В).

Раствор В добавляли к раствору А. После перемешивания в течение 10 мин в атмосфере Ar при 80°C температуру смеси повышали до 160°C и перемешивание продолжали в течение 2 часов.

После охлаждения смеси до комнатной температуры полученные наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ дестабилизировали добавлением 1000 мл деионизированной воды. Смесь центрифугировали при 4750 об/мин в течение 10 минут (центрифуга Allegra® X-15R от компании BECKMAN COULTER). После центрифугирования надосадочную жидкость удаляли, а осажденные наночастицы промывали 200 мл деионизированной воды и выделяли центрифугированием при 4750 об/мин в течение 10 минут с последующим удалением надосадочной жидкости. Цикл промывки/центрифугирования повторяли два раза. Синтезированные влажные наночастицы повторно диспергировали в метилэтилкетоне (МЕК) и центрифугировали при 4750 об/мин в течение 10 минут (центрифуга Allegra® X-15R от компании BECKMAN COULTER). После центрифугирования надосадочную жидкость удаляли и влажные наночастицы подвергали двум дополнительным циклам промывки/центрифугирования с помощью МЕК. После декантации надосадочной жидкости, незаблокированные наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}_{0,18},\text{Er}_{0,02}$ получали в виде суспензии в МЕК. Суспензию можно использовать в качестве

альтернативы порошку для получения дисперсий и красок, описанных в настоящем документе.

II. Характеристика наночастиц

Размер, форму и химический состав наночастиц **NP1** – **NP4** характеризовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (EVO HD15 от компании ZEISS), оснащенного двумя детекторами, а именно: а) детектором SE (детектор вторичных электронов Everhart-Thornley от компании ZEISS) для анализа и топографии поверхности; и б) детектором EDS (энергодисперсионная спектроскопия; X-Max® 50 SDD X-ray от компании Oxford Instruments) для микроанализа и химического элементарного анализа.

Диаметр наночастиц измеряли на снимках SEM (программа SMART SEM от компании Zeiss). На **фиг. 1a-b**) показаны снимки SEM незаблокированных наночастиц **NP1**, полученных так, как описано выше в пункте **I.1.1**, снятые при увеличении 100kX (**фиг. 1a**) и 200kX (**фиг. 1b**), соответственно. Средний диаметр незаблокированных наночастиц **NP1** составлял приблизительно 48 нм. Средний диаметр определяли с использованием снимка SEM, снятого при увеличении 200kX на основе диаметра, измеренного для 100 случайно выбранных незаблокированных наночастиц **NP1**, причем диаметр незаблокированной наночастицы **NP1** соответствовал максимальному размеру указанной незаблокированной наночастицы, которую можно обнаружить в снимке сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Средний диаметр незаблокированных наночастиц **NP2** – **NP4** составлял от 30 до 70 нм, причем средний диаметр основан на диаметре, измеренном по меньшей мере для 100 случайно выбранных незаблокированных наночастиц, при этом диаметр незаблокированной наночастицы соответствовал максимальному размеру указанной незаблокированной наночастицы, которую можно обнаружить на снимке сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Анализ XRF и сравнение с эталонными спектрами (Ding et al. Nature (2015), 5,

12745) продемонстрировало, что наночастицы приняли кубическую фазу α - NaYF_4 .

III. Получение красок, содержащих незаблокированные наночастицы

Перед получением фотолюминесцентной защитной краски, заявленной в настоящем документе, изучали совместимость между различными дисперсионными смолами и незаблокированными наночастицами NP1. Таким образом, дисперсии D0, D1 – D14 получали согласно процедуре, описанной ниже. Качество и стабильность указанной дисперсии после центрифугирования оценивали визуально. Стабильность указанных дисперсий во времени оценивали методом динамического рассеяния света. Только дисперсии, продемонстрировавшие хорошее качество и стабильность от хорошей до средней в описанных ниже испытаниях, подходят для получения фотолюминесцентных защитных красок, соответствующих требованиям к сроку годности, предъявляемым в промышленной печати защитных признаков.

III.1.1 Получение дисперсий D1 – D14, содержащих незаблокированные наночастицы NP1 и диспергатор, а также дисперсии D0, не содержащей диспергатора

10 г каждой из дисперсий D1 - D14, состав которых показан в таблице 2, получали путем диспергирования в течение 10 мин с помощью ультразвукового рупора (UP400S, 400 Вт, 24 кГц, цикл 0,5 с, амплитуда 100%, оснащенного соноотродом H3 (3 мм) (Hielscher Ultrasonics Gmb) порошка незаблокированных наночастиц NP1, полученных так, как описано в пункте I.1.1, в растворе, содержащем дисперсионную смолу R1 – R14 (таблица 1) в метилэтилкетоне (МЕК).

В таблице 1 перечислены дисперсионные смолы, которые использовали для получения дисперсий D1 – D14.

10 г дисперсии D0, состав которой показан в таблице 2, получали путем диспергирования в течение 10 мин с помощью ультразвукового рупора (UP400S,

400 Вт, 24 кГц, цикл 0,5 с, амплитуда 100%, оснащенного сонотродом НЗ (3 мм) (Hielscher Ultrasonics Gmb) порошка незаблокированных наночастиц NP1, полученных так, как описано в пункте I.1.1, в метилэтилкетоне (МЕК).

Таблица 1. Дисперсионные смолы, используемые для получения дисперсий D1 - D14

	Коммерческое название	Поставщик CAS	Химическая природа смолы CAS №
R1	S-LEC® B BL 10	Sekisui Chemical Co.,Ltd.	Поливинилбутиральная смола (CAS № 63148-65-2)
R2	Vinnol® E15/40 A	Wacker	Сополимер 2-гидроксипропилакрилата и винилхлорида (CAS № 53710-52-4)
R3	Surkofilm® 72S	BIP (Oldbury) Limited	Полиуретан
R4	WALSRODER™ NC-Chips A 400 ATBC 20%	Dupont	Нитроцеллюлоза
R5	Ethocel™ Standard 7	Dupont	Этиловый эфир целлюлозы (CAS № 9004-57-3)
R6	Paraloid™ B-82	Dow Chemical Company	Сополимер алкилакрилата и алкилметакрилата
R7	CAB-551-0.01	Eastman	Ацетат-бутаноат целлюлозы (CAS № 9004-36-8)
R8	Tego® Variplus TC	Evonik	Кетон-альдегидная конденсационная смола
R9	Tego® Variplus CA	Evonik	Кетон-альдегидная конденсационная смола
R10	Pentalyn™ H-E	Eastman	Сложный эфир

			гидрогенизированной канифоли
R11	Joncryl® HPD 671	BASF	Стирол-акриловый полимер
R12	DYNAPOL® L411	Evonik	Насыщенный сополимер сложного полиэфира
R13	VINNOL® E18/38	Wacker	Сополимер прибл. 82 масс. % винилхлорида и прибл. 18 масс. % винилацетата (CAS № 9003-22-9)
R14	VINNOL® E15/45M	Wacker	Карбоксилатсодержащий терполимер прибл. 84 масс. % винилхлорида, прибл. 15 масс. % винилацетата и прибл. 1 масс. % дикарбоновой кислоты (CAS № 28086-69-3)

III.1.2 Оценка качества и стабильности дисперсий D0, D1 – D14

III.1.2.1 Оценка качества дисперсий D0 и D1 – D14 при визуальном осмотре

Качество дисперсий D0, D1 – D14 оценивали при визуальном осмотре внешнего вида дисперсии после завершения этапа обработки ультразвуком ($t = t_0$). Результаты визуального осмотра, обобщенные в таблице 2B, классифицировали следующим образом:

- **G = хорошее качество:** дисперсия имеет полупрозрачный вид постоянной интенсивности во всем растворе дисперсионной смолы, что указывает на то, что незаблокированные наночастицы равномерно диспергированы в растворе дисперсионной смолы, и дисперсия имеет хорошее качество в момент t_0 ;
- **M = среднее качество:** дисперсия имеет полупрозрачный вид с градиентом интенсивности от верха к низу пробирки, содержащей дисперсию, что указывает

на то, что незаблокированные наночастицы не совсем равномерно диспергированы в растворе дисперсионной смолы, и дисперсия имеет среднее качество в момент t_0 ;

- **P = плохое качество:** дисперсия имеет прозрачный вид в верхней части пробирки, содержащей дисперсию, и наблюдается осаждение незаблокированных наночастиц, что указывает на плохую дисперсию незаблокированных наночастиц в растворе дисперсионной смолы или ее отсутствие, а также на дисперсию плохого качества в момент t_0 .

III.1.2.2 Оценка стабильности дисперсий D0 и D1 – D14 при визуальном осмотре

Затем образцы центрифугировали (центрифуга Allegra® X-15R от компании BECKMAN COULTER) в течение 10 мин при 4750 об/мин). После завершения этапа центрифугирования (t_1) стабильность дисперсии оценивали при визуальном осмотре внешнего вида надосадочной жидкости. Результаты визуального осмотра, обобщенные в таблице 2B, классифицировали следующим образом:

- **G = хорошая стабильность:** надосадочная жидкость имеет полупрозрачный вид постоянной интенсивности во всем растворе дисперсионной смолы, что указывает на то, что незаблокированные наночастицы равномерно диспергированы в растворе дисперсионной смолы, и дисперсия имеет хорошую стабильность в момент t_0 ;

- **M = средняя стабильность:** надосадочная жидкость имеет полупрозрачный внешний вид с градиентом интенсивности от верха к низу пробирки, содержащей дисперсию, что указывает на то, что незаблокированные наночастицы не совсем равномерно диспергированы в растворе дисперсионной смолы, и дисперсия имеет среднюю стабильность в момент t_0 ;

- **P = плохая стабильность:** надосадочная жидкость имела прозрачный вид и наблюдалось осаждение незаблокированных наночастиц, что указывает на

отсутствие незаблокированных наночастиц и нестабильную дисперсию в момент t_1 .

В **таблице 2** обобщены результаты, полученные посредством визуальной оценки дисперсии в моменты t_0 и t_1 . Как показано в **таблице 2**, дисперсии, содержащие смолу **D11** и **D12**, также дисперсия, не содержащая смолы **D0**, демонстрируют плохое качество в момент t_0 , которое еще больше ухудшается после центрифугирования. Более того, дисперсии, содержащие смолу **D8 – D10**, хотя и демонстрируют хорошее качество в момент t_0 , кинетически нестабильны, о чем свидетельствуют результаты, полученные при визуальном осмотре после центрифугирования. Дисперсии, имеющие низкое качество или оцененные как кинетически нестабильные в описанном выше испытании, не подходят для получения красок для СИ, соответствующих требованиям к сроку годности, предъявляемым в промышленной печати защитных признаков. Неожиданно дисперсии **D1 – D7** и **D13 – D14** продемонстрировали хорошее качество в момент t_0 и кинетическую стабильность от средней до хорошей в испытании, описанном выше.

Сопоставимые результаты получали при использовании дисперсий, полученных на основе суспензий незаблокированных наночастиц **NP1** в EtOH или MEK, изготовленных так, как описано в **пунктах 1.2.1** и **1.2.2**, соответственно, вместо порошка незаблокированных наночастиц **NP1**.

III.1.2.3 Оценка стабильности во времени дисперсий D1– D7 и D13 – D14

Стабильность во времени дисперсий **D1 – D7** и **D13 – D14** оценивали с использованием процедуры, описанной ниже.

После центрифугирования (t_1) и через месяц после центрифугирования (t_2) 50 мг надосадочной жидкости каждой из дисперсий **D1 – D7** и **D13 – D14** индивидуально разбавляли с помощью MEK (450 мг) с получением разбавленного образца, который анализировали немедленно методом динамического рассеяния света (DLS) с использованием Zetasizer Nano ZS (от

компании Malvern) для определения среднего размера частиц (Z_{av}) и индекса полидисперсности (PDI) диспергированных наночастиц. В период между моментами t_1 и t_2 дисперсии хранили в темноте при комнатной температуре. Каждое измерение повторяли трижды.

Отклонение среднего размера частиц (ΔZ_{av}) между средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_2 , и средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_1 , рассчитывали и классифицировали следующим образом:

- **I**: отсутствие или незначительное отклонение среднего размера частиц (Z_{av}) между моментами t_2 и t_1 , соответствующее разнице в абсолютном значении между средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_2 , и средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_1 , составляющей менее 10 нм;

- **M**: среднее отклонение среднего размера частиц (Z_{av}) между моментами t_2 и t_1 , соответствующее разнице в абсолютном значении между средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_2 , и средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_1 , превышающей или равной 10 нм и менее 20 нм;

- **H**: сильное отклонение среднего размера частиц (Z_{av}) между моментами t_2 и t_1 , соответствующее разнице в абсолютном значении между средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_2 , и средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_1 , превышающей или равной 20 нм. Результаты обобщены в **таблице 2**.

Отклонение индекса полидисперсности (ΔPDI) между средним значением, определенным для индекса полидисперсности (PDI) в момент t_2 , и средним значением, определенным для индекса полидисперсности (PDI) в момент t_1 , рассчитывали и классифицировали следующим образом:

- **I**: отсутствие или незначительное отклонение индекса полидисперсности (PDI)

между моментами t_2 и t_1 , соответствующее разнице в абсолютном значении между средним значением, определенным для среднего индекса полидисперсности (PDI) в момент t_2 , и средним значением, определенным для среднего индекса полидисперсности (PDI) в момент t_1 , составляющей менее 0,05 ед.;

- **М**: среднее отклонение индекса полидисперсности (PDI) между моментами t_2 и t_1 , соответствующее разнице в абсолютном значении между средним значением, определенным для среднего индекса полидисперсности (PDI) в момент t_2 , и средним значением, определенным для среднего индекса полидисперсности (PDI) в момент t_1 , превышающей или равной 0,05 ед. и менее 0,1 ед.;

- **Н**: сильное отклонение индекса полидисперсности (PDI) между моментами t_2 и t_1 , соответствующее разнице в абсолютном значении между средним значением, определенным для среднего индекса полидисперсности (PDI) в момент t_2 , и средним значением, определенным для среднего индекса полидисперсности (PDI) в момент t_1 , превышающей или равной 0,1 ед. Результаты обобщены в **таблице 2**.

Незначительное отклонение среднего размера частиц (Z_{av}) между моментами t_2 и t_1 и индекса полидисперсности (PDI) между моментами t_2 и t_1 указывает на хорошую стабильность дисперсии во времени.

Как проиллюстрировано в **таблице 2**, дисперсии **D1 – D4**, **D6 – D7** и **D13 – D14** демонстрировали хорошую стабильность во времени, о чем свидетельствует незначительное отклонение среднего размера частиц и индекса полидисперсности между моментами t_2 и t_1 . Напротив, дисперсия **D5** оказалась нестабильной во времени, о чем свидетельствует сильное отклонение среднего размера частиц и индекса полидисперсности между моментами t_2 и t_1 , и, следовательно, она не подходит для использования для получения фотолюминесцентных защитных красок для СИJ-печати, соответствующих требованиям к сроку годности, предъявляемым в промышленной печати защитных признаков.

Таблица 2. Оценка свойств дисперсии D0 – D14

	Дисперсия														
	D0	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14
NP1 [масс. %]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Смола (Таблица 1) [масс. %]	--	R1 9	R2 9,5	R3 10	R4 5	R5 2	R6 5	R7 2	R8 5	R9 5	R10 5	R11 3	R12 3	R13 5	R14 4
МЕК [масс. %]	95	86	85,5	85	90	93	90	93	90	90	90	92	92	90	91
Дисперсия качество в момент t0 ¹⁾	P	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	P	P	G	G
Стабильность дисперсии в момент t1 ²⁾	P	G	G	G	G	G	M	M	P	P	P	P	P	G	G
ΔZ_{av} ³⁾	n.d.	I	I	I	I	H	I	I	n.d.	n.d.	n.d.-	n.d.	n.d.	I	I
ΔPDI ⁴⁾	n.d.	I	I	I	I	H	I	I	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	I	I

¹⁾ Качество дисперсии в момент t0, оцениваемое при визуальном осмотре дисперсии после этапа обработки ультразвуком: **G** = хорошее качество; **M** = среднее качество; **P** = плохое качество;

²⁾ Стабильность дисперсии в момент t1, оцениваемая при визуальном осмотре надосадочной жидкости после этапа центрифугирования:

G = хорошая стабильность; **M** = средняя стабильность; **P** = плохая стабильность или нестабильная дисперсия;

3) Отклонение среднего размера частиц (ΔZ_{av}) между средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_2 , и средним значением, определенным для среднего размера частиц (Z_{av}) в момент t_1 (ΔZ_{av}), как определено методом динамического рассеяния света: **I**: отсутствие или незначительное отклонение среднего размера частиц (Z_{av}); **M**: среднее отклонение среднего размера частиц (Z_{av}); **H**: сильное отклонение среднего размера частиц (Z_{av});

4) Отклонение индекса полидисперсности (ΔPDI) между средним значением, определенным для индекса полидисперсности (PDI) в момент t_2 , и средним значением, определенным для индекса полидисперсности (PDI) в момент t_1 , как определено методом динамического рассеяния света: **I**: отсутствие или незначительное отклонение индекса полидисперсности (PDI); **M**: среднее отклонение индекса полидисперсности (PDI); **H**: сильное отклонение индекса полидисперсности (PDI).

III.2.1 Получение защитных красок для CIJ E-II - E-III

400 г каждой из дисперсий **D1 – D4**, **D6 – D7** и **D13 – D14**, состав которых показан в **таблице 2**, получали так, как описано в пункте **III.1.1**. Защитные краски для непрерывной струйной печати **E-II – E-III**, состав которых показан в **таблице 3**, получали путем перемешивания в стакане магнитной мешалкой при комнатной температуре в течение приблизительно 1 часа индивидуально каждой из дисперсий **D1 – D4**, **D6 – D7** и **D13 – D14** с компонентами, перечисленными в **таблице 3**. Краски для непрерывной струйной печати **E-II – E-III** фильтровали с помощью нейлонового мембранного фильтра 5 мкм (Titan 3 от компании Thermo Fisher Scientific).

III.2.2 Оценка качества печати и стабильности защитных красок для CIJ

Защитные краски для CIJ из **таблицы 3** печатали на бумажной подложке (белая бумага N2C-2 от компании Leneta) в виде прямоугольника размером 6 мм x 12 мм с использованием устройства для непрерывной струйной печати (A200 от компании Domino Printing Sciences, Великобритания) сразу после их получения (t_0) и через месяц (t_1) для получения слоя из фотолюминесцентной краски, который после испарения растворителя обеспечивает соответствующие фотолюминесцентные защитные признаки. Между двумя испытаниями печати краски хранили при комнатной температуре в темноте.

Вязкость красок в момент t_0 измеряли при 25°C с использованием вискозиметра Brookfield (модель LV (низкая вязкость)), оснащенного шпинделем 00 при 60 об/мин. Результаты обобщены в **таблице 3**.

Качество печати оценивали при осмотре невооруженным глазом фотолюминесцентных защитных признаков, полученных так, как описано выше. Результаты визуальной оценки обобщены в **таблице 3** и их классифицировали следующим образом:

G = хорошее качество печати, соответствующее идеальному расположению точек и оптимальной печати;

М = среднее качество печати, соответствующее небольшому смещению точек и незначительному искажению печати;

Р = плохое качество печати, соответствующее сильному смещению точек и сильному искажению печати.

Сигналы фотолюминесценции защитных признаков, полученные в моменты t_0 и t_1 , как описано в настоящем документе выше, с помощью защитных красок для СИJ из таблицы 3, измеряли с использованием спектрофотометра Fluorolog®-3 (фильтр 900 нм; полоса пропускания 8 нм) (от компании HORIBA SCIENTIFC), оснащенного фотоумножителем R928P (от компании HAMMATSU) после возбуждения с длиной волны 970 нм для оценки стабильности красок в течение одного месяца. На **фиг. 2** проиллюстрированы наложенные спектры испускания фотолюминесценции, зарегистрированные для защитных признаков, полученных с помощью краски E-I4, в моменты t_0 и t_1 , соответственно. Рассчитывали среднюю интенсивность сигнала фотолюминесценции, проявляемого защитным признаком, в диапазоне от 630 нм до 690 нм. Отклонение средней интенсивности сигнала фотолюминесценции между моментами t_0 и t_1 указывает на стабильность краски при хранении. Результаты измерения фотолюминесценции обобщены в **таблице 3** и их классифицировали следующим образом:

Г = хорошая стабильность краски, соответствующая отклонению средней интенсивности сигнала фотолюминесценции между моментами t_0 и t_1 , составляющему менее или равному 10%;

М = средняя стабильность краски, соответствующая отклонению средней интенсивности сигнала фотолюминесценции между моментами t_0 и t_1 , превышающему 10% и составляющему менее или равному 30%;

Р = плохая стабильность краски, соответствующая отклонению средней интенсивности сигнала фотолюминесценции между моментами t_0 и t_1 , превышающему 30%.

Как показано в таблице 3, краски E-I1, E-I2, E-I5, E-I7, E-I9 и E-I11 демонстрируют хорошее качество печати как в момент t_0 , так и в момент t_1 , а также обладают хорошей стабильностью в течение срока годности. Такие краски особенно применимы для получения защитных признаков для изделий и ценных документов, аутентичность которых проверяют путем обнаружения присутствия и количественного определения незаблокированных наночастиц, присутствующих в защитном признаке. К таким изделиям относятся электротехнические/электронные изделия, автомобильные запчасти, предметы роскоши и ювелирные изделия. К таким ценным документам относятся банкноты, юридические документы, билеты, чеки, ваучеры, гербовые марки, этикетки, соглашения, документы, удостоверяющие личность, документы для получения доступа и упаковочный материал для электротехнических/электронных изделий, ткани, автомобильные запчасти, конструкционные материалы, агрохимикаты, предметы роскоши или ювелирные изделия. На качество печати и стабильность красок не влияет присутствие окрашивающего вещества в краске. Краски E-I3, E-I4, E-I6, E-I8 и E-I10 демонстрируют среднее качество печати и стабильность краски от средней до хорошей в течение всего срока годности. Такие краски особенно применимы для получения защитных признаков для таких изделий, как косметические изделия, нутрицевтические изделия, фармацевтические изделия, алкогольные и безалкогольные напитки, табачные изделия и пищевые продукты, для которых простое обнаружение присутствия незаблокированных наночастиц в защитном признаке достаточно для целей аутентификации.

Таблица 3. Защитные краски для непрерывной струйной печати

		E-I1	E-I2	E-I3	E-I4	E-I5	E-I6	E-I7	E-I8	E-I9	E-I10	E-I11
Конденсированные составы красок	Дисперсия [масс. %]	D1 99,5	D2 99	D3 96,5	D4 95,5	D6 93,5	D7 93	D2 98,8	D3 98,3	D2 99,3	D13 98,9	D14 98,9
	Реологический модификатор [масс. %]	--	R2 0,5	R2 3	R2 4	R2 6	R2 6,5	R2 0,5	R5 1,2	R5 0,2	R5 0,6	R5 0,6
	Перхлорат лития [масс. %]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Solvent Red 124 [масс. %]	--	--	--	--	--	--	0,2	--	--	-	-
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Разработанные составы красок	NP1	4,975	4,95	4,83	4,78	4,68	4,65	4,94	4,92	4,97	4,95	4,95
	Перхлорат лития	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Solvent Red 124 Savinyl Fire Red 3GLS (Clariant)	--	--	--	--	--	--	0,2	--	-	-	-
	MEK	85,57	84,65	82,02	85,94	84,14	86,49	84,49	83,55	84,9	89,0	89,99
	R1	8,955	--	--	--	--	--	--	-	-		
	R2	--	9,9	3	4	6	6,5	9,87	-	9,43		
	R3	--	--	9,65	--	--	--	--	9,83	-		
	R4	--	--	--	4,78	--	--	--	--	-		
	R5	--	--	--	--	--	--	--	1,2	0,2	0,6	0,6
	R6	--	--	--	--	4,68	--	--	--			
	R7	--	--	--	--	--	1,86	--	--			
	R13										4,95	
	R14											3,96
Качество печати в момент t ₀ ¹⁾	G	G	M	M	G	M	G	M	G	M	G	

Качество печати в момент t_1 ¹⁾	G	G	M	M	G	M	G	M	G	M	G
Стабильность краски ²⁾	G	G	M	G	G	M	G	M	G	M	G
Вязкость при 25°C (мПа•с) ³⁾	3,05	3,30	1,69	3,18	3,55	2,20	3,35	3,95	4,42	2,52	2,67

¹⁾ Качество печати, оцениваемое при визуальном осмотре фотолюминесцентных защитных признаков, полученных в момент t_0 (сразу после получения красок) и в момент t_1 (через месяц после получения красок), соответственно: **G** = хорошее качество печати; **M** = среднее качество печати; **P** = плохое качество печати.

²⁾ Стабильность состава краски, оцениваемая путем определения отклонения средней интенсивности сигнала фотолюминесценции между моментами t_0 и t_1 : **G** = хорошая стабильность краски; **M** = средняя стабильность краски; **P** = плохая стабильность краски.

³⁾ Вязкость (мПа•с) состава краски, как измерено в момент t_0 .

Формула изобретения

1. Фотолюминесцентная защитная краска для непрерывной струйной печати, где вязкость указанной краски составляет от приблизительно 1,5 мПа•с до приблизительно 6 мПа•с при 25°C, и указанная краска содержит:

а) от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. % незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$,

где

X выбран из группы, состоящей из Y^{3+} и Gd^{3+} ;

Z выбран из группы, состоящей из Er^{3+} , Tm^{3+} и Ho^{3+} ;

$0 < y + z \leq 0,4$;

и $0 \leq z \leq 0,1$,

и где средний диаметр незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ составляет от приблизительно 30 нм до приблизительно 70 нм, как измерено сканирующей электронной микроскопией;

б) от приблизительно 1,5 масс. % до приблизительно 10 масс. % диспергатора, выбранного из группы, состоящей из поливинилацетальной смолы, сополимера винилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, полиуретановой смолы, нитроцеллюлозной смолы, сложноэфирной целлюлозной смолы, алкил(мет)акрилатного полимера и их смесей;

в) от приблизительно 80 масс. % до приблизительно 90 масс. % органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей; и

г) от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 1 масс. % проводящей соли,

где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.

2. Фотолюминесцентная защитная краска по п. 1, где $0,1 \leq y \leq 0,35$.
3. Фотолюминесцентная защитная краска по п. 2, где Z представляет собой Er^{3+} , $0,01 \leq z \leq 0,1$, и $y \geq z$.
4. Фотолюминесцентная защитная краска по п. 2, где Z представляет собой Tm^{3+} , $0,01 \leq z \leq 0,05$, и $y \geq z$.
5. Фотолюминесцентная защитная краска по любому из пп. 1–4, где X представляет собой Y^{3+} .
6. Фотолюминесцентная защитная краска по любому из пп. 1–5, дополнительно содержащая:
 - е) вплоть до 7 масс. % реологического модификатора, выбранного из группы, состоящей из сополимера поливинилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, целлюлозной смолы и их смесей, где массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.
7. Фотолюминесцентная защитная краска по любому из пп. 1–6, где диспергатор выбран из группы, состоящей из поливинилацетальной смолы, сополимера винилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, алкил(мет)акрилатного полимера и их смесей, и присутствует в фотолюминесцентной защитной краске для струйной печати в количестве от приблизительно 4 масс. % до приблизительно 10 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски.
8. Способ получения фотолюминесцентной защитной краски для непрерывной струйной печати по п. 1, включающий этапы:

i) предоставление незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ либо в виде порошка, либо в виде суспензии, где X , Z , y и z имеют значения, представленные в п. 1, и где средний диаметр незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ составляет от приблизительно 30 нм до приблизительно 70 нм, как измерено сканирующей электронной микроскопией;

ii) предоставление раствора диспергатора в органическом растворителе, где диспергатор выбран из группы, состоящей из поливинилацетальной смолы, сополимера винилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, полиуретановой смолы, нитроцеллюлозной смолы, сложноэфирной целлюлозной смолы, алкил(мет)акрилатного полимера и их смесей; и органический растворитель выбран из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей;

iii) диспергирование незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в растворе, предоставленном на этапе ii), для получения дисперсии; и

iv) добавление к дисперсии, полученной на этапе iii),

проводящей соли от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 1 масс. % исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски,

необязательно органического растворителя, выбранного из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей,

необязательно вплоть до 7 масс. % исходя из общей массы фотолюминесцентной защитной краски реологического модификатора, выбранного из группы, состоящей из сополимера поливинилхлорида, содержащего от приблизительно 60 масс. % до приблизительно 95 масс. % винилхлорида, целлюлозной смолы и их смесей, и

необязательно окрашивающего вещества для получения фотолюминесцентной защитной краски для непрерывной струйной печати.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что этап **i)** включает следующие этапы, проводимые в порядке **i-1)–i-3)**:

i-1) смешивание первого раствора фторида аммония в этиленгликоле со вторым раствором, содержащим хлорид натрия, $X(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$, и необязательно $Z(NO_3)_3$, в этиленгликоле, где **X** и **Z** имеют значения, представленные в п. 1, для образования смеси;

i-2) перемешивание смеси, полученной на этапе **i-1)**, при температуре от приблизительно 120°C до приблизительно 170°C в течение по меньшей мере двух часов для образования незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$; и

i-3) изолирование незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$ в виде порошка или в виде суспензии.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что этап **i-3)** включает следующие этапы:

i-4) добавление воды, с последующим центрифугированием, для образования надосадочной жидкости и для осаждения незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$, и последующее декантирование надосадочной жидкости; и либо

i-5) высушивание незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$ для получения на выходе незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$ в виде порошка, и необязательно подвергание порошка термической обработке при температуре от приблизительно 250°C до приблизительно 350°C в течение приблизительно 1–3 часов;

либо

i-6) диспергирование незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$ в органическом растворителе, выбранном из группы, состоящей из кетона, спирта, сложного эфира и их смесей, с последующим центрифугированием для образования надосадочной жидкости и для осаждения незаблокированных наночастиц $NaX_{1-y-z}F_4Yb_yZ_z$, и последующее декантирование надосадочной

жидкости для получения на выходе незаблокированных наночастиц $\text{NaX}_{1-y-z}\text{F}_4\text{Yb}_y\text{Z}_z$ в виде суспензии.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что этап i-4) проводят по меньшей мере дважды, предпочтительно по меньшей мере трижды.

12. Способ изготовления фотолюминесцентного защитного признака на изделии или ценном документе, отличающийся тем, что указанный способ включает этапы:

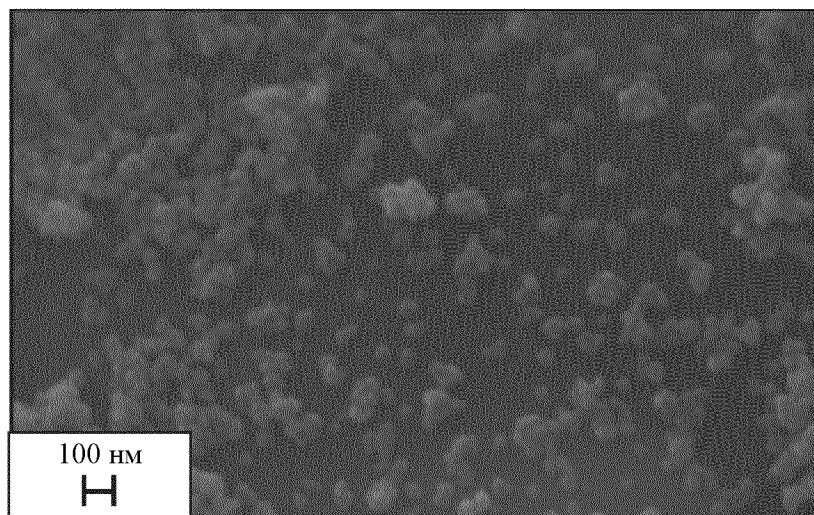
- нанесение посредством непрерывной струйной печати фотолюминесцентной защитной краски по любому из пп. 1–7 на поверхность изделия или подложки ценного документа с образованием слоя фотолюминесцентной защитной краски, и

- высушивание слоя фотолюминесцентной защитной краски для получения фотолюминесцентного защитного признака.

13. Изделие, предпочтительно выбранное из косметических изделий, нутрицевтических изделий, фармацевтических изделий, алкогольных и безалкогольных напитков, табачных изделий, пищевых продуктов, электротехнических/электронных изделий, автомобильных запчастей, предметов роскоши и ювелирных изделий, на которое нанесен фотолюминесцентный защитный признак, полученный способом по п. 12.

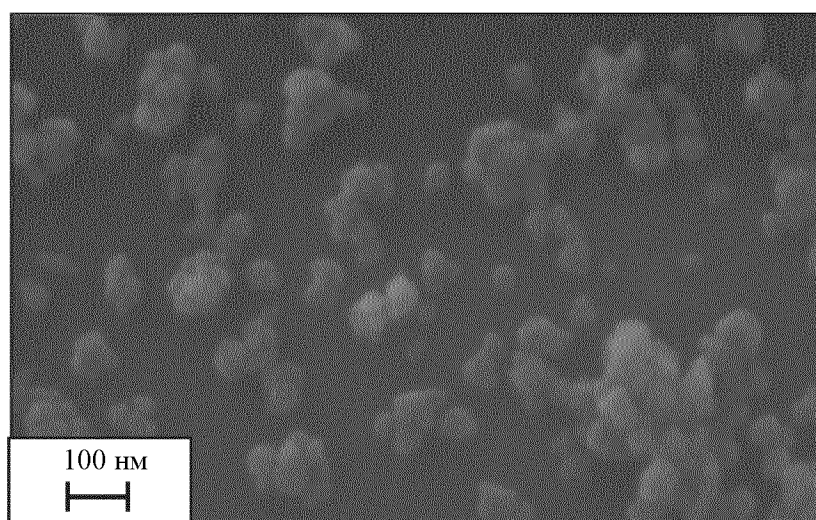
14. Ценный документ, предпочтительно выбранный из банкнот, юридических документов, билетов, чеков, ваучеров, гербовых марок, этикеток, соглашений, документов, удостоверяющих личность, документов для получения доступа и упаковочного материала для косметических изделий, нутрицевтических изделий, фармацевтических изделий, алкогольных и безалкогольных напитков, табачных изделий, пищевых продуктов, электротехнических/электронных изделий, тканей, автомобильных запчастей, конструкционных материалов, агрохимикатов, предметов роскоши или ювелирных изделий, на который нанесен фотолюминесцентный защитный признак, полученный способом по п. 12.

Фиг. 1а



100kX

Фиг. 1б



200kX

Фиг. 2

