

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202491246 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.07.09

(22) Дата подачи заявки
2022.11.11

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

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

(31) 21209104.5

(32) 2021.11.18

(33) EP

(86) PCT/EP2022/081647

(87) WO 2023/088805 2023.05.25

(71) Заявитель:
СИКПА ХОЛДИНГ СА (CH)

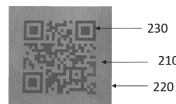
(72) Изобретатель:

Питте Эрве, Вейа Патрик, Берсье
Мелисса (CH)

(74) Представитель:

Абильманова К.С. (KZ)

(57) Настоящее изобретение относится к области способов получения привлекающих внимание явных защитных признаков, проявляющих один или более знаков, в качестве средств против подделки на ценных документах или изделиях, а также в декоративных целях. В частности, в настоящем изобретении предусмотрены способы получения защитных признаков, аутентичность которых можно легко, непосредственно и однозначно подтвердить человеком без какого-либо внешнего устройства или инструмента, при этом указанные защитные признаки содержат отвержденную краску и один или более отвержденных знаков, причем указанная краска содержит отвержденные катионно-отверждаемые соединения или отвержденные гибридные отверждаемые соединения и серебряные нанопластины.



A1

202491246

202491246

A1

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЯВНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПРИЗНАКОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ ОДИН ИЛИ БОЛЕЕ ЗНАКОВ

Область техники, к которой относится изобретение

[001] Настоящее изобретение относится к области способов получения защитных признаков на подложках, в частности на ценных документах или изделиях. В частности, в настоящем изобретении предусмотрены способы получения привлекающих внимание явных защитных признаков, проявляющих первый цвет при рассмотрении в проходящем свете и второй цвет, отличный от первого цвета, при рассмотрении в падающем свете, и проявляющих один или более знаков, в качестве средства защиты от подделки на ценных документах или изделиях, а также в декоративных целях.

Предпосылки создания изобретения

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

[003] Защитные признаки, например, для ценных документов, можно в целом разбить на «скрытые» защитные признаки, с одной стороны, и «явные» защитные признаки, с другой стороны. Защита, обеспечиваемая скрытыми защитными признаками, основывается на концепции, что такие признаки трудно обнаружить, для их обнаружения, как правило, необходимо специальное оборудование и знания, в то время как «явные» защитные признаки основываются на концепции легкого обнаружения невооруженными органами чувств человека, например, такие признаки могут быть видимыми и/или обнаруживаемыми посредством тактильных ощущений и при этом все равно

являются трудными для изготовления и/или копирования. Однако, эффективность явных защитных признаков зависит в большей степени от легкого распознавания их как защитного признака, поскольку большинство пользователей, и особенно те, кто не имеет предварительных знаний о защитных признаках документа или объекта, защищенного ими, лишь тогда действительно будут выполнять проверку защиты, основанную на указанном защитном признаке, если действительно будут знать об их существовании и характере.

[004] Особую роль в защите ценных документов играют дихроичные защитные признаки, проявляющие первый цвет при рассмотрении в проходящем свете и второй цвет, отличный от первого цвета, при рассмотрении в падающем свете. Чтобы обеспечить поразительный эффект и привлечь внимание неспециалиста, первый цвет и второй цвет должны визуально привлекать свое внимание, как, например, будучи синим, металлическим желтым, пурпурным и зеленым, а также иметь значительную контрастность цвета (например, синий/металлический желтый, зеленый/металлический желтый, фиолетовый/металлический желтый).

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

[006] В документе WO 2020/224982 A1 раскрыты композиции, содержащие серебряные нанопластинки, а также покрытия, содержащие указанные нанопластинки и проявляющие синий цвет в пропускании и металлический желтый цвет в отражении.

[007] В документе WO 2020/083794 A1 раскрыты композиции, содержащие серебряные нанопластинки, а также покрытия, содержащие указанные нанопластинки и проявляющие красный или пурпурный цвет в пропускании и зеленовато-металлический цвет в отражении.

[008] В документе WO 2021/213942 A1 раскрыты композиции, содержащие пластинчатые частицы переходного металла, а также покрытия, содержащие указанные частицы и проявляющие бирюзовый или синий цвет в пропускании и желтоватый металлический цвет в отражении или проявляющие красный или пурпурный цвет в пропускании и зеленоватый металлический цвет в отражении.

[009] В документе WO 2021/214244 A1 раскрыты способы изготовления защитного признака для защиты ценного документа, при этом указанный защитный признак проявляет синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете. Раскрытые способы включают этапы: а) печати конкретной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски на прозрачном или частично прозрачном участке подложки ценного документа; б) нагревания слоя краски, полученного на этапе а), при температуре от приблизительно 55°C до приблизительно 100°C в течение по меньшей мере одной секунды, чтобы слой краски проявил металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете; и с) отверждения под воздействием излучения в УФ и видимой области слоя краски, полученного на этапе б), для образования защитного признака.

[010] В одновременно находящейся на рассмотрении европейской заявке на патент EP20206794.8 раскрыты отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области защитные краски для получения защитного признака, проявляющего синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, при этом указанная краска содержит серебряные нанопластины, отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области соединения, один или более катионных фотоинициаторов, перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество и сополимер поливинилхлорида.

[011] В документе WO 2021/175907 A1 раскрыты катионно-отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области защитные краски и гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области защитные

краски, содержащие связующее краски и пигменты, содержащие чешуйчатую неметаллическую или металлическую подложку, содержащую один или более по меньшей мере частичных слоев покрытия, по меньшей мере частичный слой обработки поверхности, выполненный из одного или более модификаторов поверхности на основании перфторполиэфиров.

[012] Таким образом, сохраняется необходимость в способах получения привлекающих внимание индивидуальных явных защитных признаков, содержащих серебряные нанопластины и проявляющие синий цвет при рассмотрении в проходящем свете и металлический желтый цвет при рассмотрении в падающем свете, в частности для приложений с высокими требованиями, где необходима высокая устойчивость к подделке и превосходные оптические свойства, при этом указанные способы должны быть надежными, простыми в реализации и способными работать при высокой скорости производства. В частности, существует необходимость в способах использования отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области защитных красок без растворителя или с низким содержанием летучих органических соединений, которые представляют собой катионно-отверждаемые краски или гибридные отверждаемые краски, для получения индивидуальных явных защитных признаков, основанных на серебряных нанопластинах и проявляющих один или более знаков с хорошим разрешением, при этом указанные защитные признаки проявляют легко узнаваемые оптические характеристики, в частности проявляют контрастность цветности, что, тем самым, позволяет человеку легко, непосредственно и однозначно подтверждать аутентичность без какого-либо внешнего устройства или инструмента.

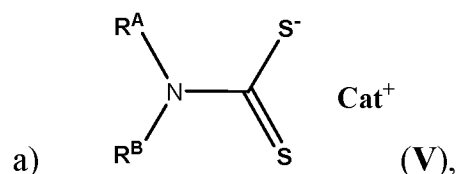
Краткое описание изобретения

[013] Соответственно, целью настоящего изобретения является устранение недостатков предшествующего уровня техники. Этого достигают путем создания способа получения защитного признака на подложке (x20), причем указанный защитный признак проявляет один или более знаков (x30), причем

способ включает следующие этапы:

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

i) от приблизительно 7,5 масс. % до приблизительно 20 масс. % серебряных нанопластинок, несущих стабилизатор поверхности общей формулы (V)



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

остаток R^{B} выбран из C_1 - C_4 алкильной группы и C_2 - C_4 алкильной группы, замещенной гидроксигруппой; и Cat^{\oplus} представляет собой катион аммония общей формулы $^{\oplus}\text{NH}_2\text{R}^{\text{C}}\text{R}^{\text{D}}$,

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

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

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

iii) один или более катионных фотоинициаторов;

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

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

vi) вплоть до приблизительно 25 масс. % одного или более органических растворителей;

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

после этапа а), этап b) нанесения посредством технологии бесконтактного микродозирования жидкости композиции для заключительного покрытия по меньшей мере частично поверх слоя (x10) покрытия, при этом указанную композицию для заключительного покрытия наносят в виде одного или более знаков (x30), при этом осаждение краски указанных одного или более знаков (x30) превышает 0,8 г/м², предпочтительно превышает или равно 1,0 г/м²;

после этапа b), этап с) отверждения слоя (x10) покрытия и одного или более знаков (x30) с помощью одного или более блоков (x50) отверждения,

при этом временной интервал между этапами b) и с) составляет менее 5 секунд, предпочтительно менее приблизительно 4 секунд, и более предпочтительно равен приблизительно 3,5 секунды или составляет менее приблизительно 3,5 секунд.

[014] В одном предпочтительном варианте осуществления этап а) нанесения отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в настоящем документе, осуществляют с помощью процесса печати, выбранного из группы, состоящей из процессов ротационной глубокой печати,

процессов флексографической печати и процессов трафаретной печати, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из процессов трафаретной печати.

[015] В одном предпочтительном варианте осуществления этап b) нанесения композиции для заключительного покрытия осуществляют с помощью процесса струйной печати, предпочтительно с помощью процесса капельно-импульсной струйной печати.

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

[017] Также в настоящем документе описаны способы изготовления ценного документа, ценного изделия или декоративного элемента или объекта, включающие а) предоставление ценного документа, ценного изделия или декоративного элемента или объекта и b) предоставление одного или более защитных признаков, таких как описанные в настоящем документе, в частности таких как получаемые способами, описанными в настоящем документе, так что они содержатся на или в ценном документе, ценном изделии или декоративном элементе или объекте.

[018] В способе, описанном в настоящем документе, преимущественно используют две композиции, при этом указанные две композиции наносят друг на друга во влажном состоянии, т.е. композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, наносят по меньшей мере частично на нанесенную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску, описанную в настоящем документе, пока указанная композиция все еще находится в по меньшей мере частично неполимеризованном состоянии. В частности, способ согласно настоящему изобретению позволяет получать привлекающие внимание явные защитные признаки, проявляющие один или более знаков универсальным образом, его

легко реализовать в промышленном масштабе при высокой скорости производства. Две композиции, используемые в способе, описанном в настоящем документе, содержат в качестве первой композиции отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску, содержащую серебряные нанопластины, описанные в настоящем документе, которую наносят на подложку (x20), описанную в настоящем документе, и композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, в качестве второй композиции, которую наносят по меньшей мере частично поверх отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски и которая по меньшей мере частично перекрывает (т. е. перекрывает в по меньшей мере одной области) указанную композицию и которую наносят в виде одного или более знаков, описанных в настоящем документе, пока указанная отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска все еще находится в по меньшей мере частично неполимеризованном состоянии. После отверждения отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски и композиции для заключительного покрытия в виде одного или более знаков (x30), полученные таким образом явные защитные признаки содержат первую область, выполненную из отвержденного покрытого слоя (x10) без одного или более отвержденных знаков (x30), напечатанных струйной печатью, и вторую область с хорошим разрешением, выполненную из комбинации отвержденного покрытого слоя (x10) и одного или более отвержденных знаков (x30), напечатанных струйной печатью, причем указанные первая и вторая области проявляют разные оптические характеристики в отношении цветности, что, тем самым, позволяет человеку легко, непосредственно и однозначно подтверждать аутентичность явного защитного признака без какого-либо внешнего устройства или инструмента.

Краткое описание чертежей

На **фиг. 1А** показано изображение подложки (120), содержащей защитный признак, при этом указанный признак содержит отвержденный знак (130), напечатанный струйной печатью, в форме названия «SICPA» с

уменьшающимися размерами шрифта, причем указанный защитный признак получен способом согласно настоящему изобретению. Защитный признак содержит первую область, выполненную из отвержденного покрытого слоя (110) без отвержденного знака (130), напечатанного струйной печатью, и вторую область, выполненную из комбинации отвержденного покрытого слоя (110) и отвержденного знака (130), напечатанного струйной печатью, и наблюдается в условиях рассеянного освещения под углом приблизительно 0° .

На **фиг. 1В** для сравнения показано изображение подложки (120), содержащей первую область, выполненную из отвержденного покрытого слоя (110), на котором напечатан тот же самый знак (130), как описано для фиг. 1А, при этом указанный знак напечатан с помощью лазерного печатающего устройства с разрешением 600 точек на дюйм (dpi) вместо струйной печати.

На **фиг. 2** показано изображение подложки (220), содержащей защитный признак, при этом указанный признак содержит отвержденный знак (230), напечатанный струйной печатью, в форме QR-кода, причем указанный защитный признак получен способом согласно настоящему изобретению. Защитный признак содержит первую область, выполненную из отвержденного покрытого слоя (210) без отвержденного знака (230), напечатанного струйной печатью, и вторую область, выполненную из комбинации отвержденного покрытого слоя (210) и отвержденного знака (230), напечатанного струйной печатью, и наблюдается в условиях рассеянного освещения под углом приблизительно 0° .

На **фиг. 3А** показана таблица с осаждениями краски для струйной печати для заключительного покрытия, как определено и рассчитано экспериментальным путем, а на **фиг. 3В** проиллюстрирована линия линейной регрессии, полученная из осаждений краски для струйной печати в г/м^2 (измерено по массе) в зависимости от осаждения краски для струйной печати для заключительного покрытия в dpr (капель на точку), а также линейная функция и значение R^2 .

Подробное описание

Определения

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

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

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

[022] 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.

[023] 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».

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

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

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

[027] Термины «ценный документ» и «ценное изделие» относятся к документу/изделию, который обычно защищен от подделки или фальсификации по меньшей мере одним защитным признаком.

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

[029] 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.

[030] Способ, описанный в настоящем документе, позволяет получать защитные признаки, проявляющие один или более знаков (x30) и выполненные с помощью отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в настоящем документе, и с помощью композиции для заключительного покрытия, описанной в настоящем документе, способом, описанным в настоящем документе. Как упомянуто в настоящем документе выше, защитные признаки, выполненные способом, описанным в настоящем документе, содержат первую область, выполненную из отвержденного покрытого слоя (x10) без одного или более отвержденных знаков (x30), напечатанных струйной печатью, и вторую область, выполненную из комбинации отвержденного покрытого слоя (x10) и одного или более отвержденных знаков (x30), напечатанных струйной печатью, при этом между указанными областями достигается контрастность от удовлетворительной до отличной, и при этом первая область проявляет синий цвет при рассмотрении в проходящем свете, т. е. в пропускании, и проявляет металлический желтый цвет или золотой цвет при рассмотрении в падающем свете, т. е. в отражении, тогда как один или более знаков (x30) проявляют коричневый цвет.

[031] Для целей настоящего изобретения рассмотрение в проходящем свете означает, что защитный признак освещается с одной стороны, например, при удерживании указанного защитного признака против дневного света или перед источником света, и рассматривается с противоположной стороны. Независимо от того, с какой стороны смотреть на защитный признак в проходящем свете, наблюдается синий цвет. Для целей настоящего изобретения область, проявляющая синий цвет, относится к области, проявляющей синий цвет, характеризующийся значением цветности C^* (что соответствует показателю интенсивности цвета или насыщенности цвета) свыше 20. Синий цвет от интенсивного до очень интенсивного характеризуется значением цветности C^*

свыше 30. Значение цветности C^* вычисляется из значений a^* и b^* согласно цветовому пространству CIELAB (1976), где

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

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

[033] В настоящей патентной заявке термины «металлический желтый цвет» и «золотой цвет» используются взаимозаменяемо. Для целей настоящего изобретения «рассмотрение в падающем свете» означает, что защитный признак освещается со стороны, содержащей слой (x10) покрытия и один или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, и рассматривается с той же стороны. Для целей настоящего изобретения область, проявляющая металлический желтый цвет или золотой цвет, относится к области, проявляющей желтый цвет, характеризующийся значением цветности C^* (что соответствует показателю интенсивности цвета или насыщенности цвета) свыше 20, как вычислено из значений a^* и b^* согласно цветовому пространству CIELAB (1976), где

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

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

[034] Способ, описанный в настоящем документе, включает этап а) нанесения на поверхность подложки (x20), описанную в настоящем документе, отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, содержащей серебряные нанопластинки, описанные в настоящем документе, с образованием слоя (x10) покрытия, описанного в настоящем документе, причем

указанная композиция находится в первом жидком состоянии, что позволяет наносить ее в виде слоя, и композиция находится в еще не отвержденном (т. е. влажном) состоянии. Поскольку отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску, описанную в настоящем документе, следует наносить на поверхность подложки (x20), отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска содержит одно или более отверждаемых соединений и серебряные нанопластины, описанные в настоящем документе, при этом указанная композиция находится в форме, которая позволяет обрабатывать ее на требуемом оборудовании для печати или нанесения покрытия. Предпочтительно, указанный этап а) осуществляют с помощью процесса печати, более предпочтительно выбранного из группы, состоящей из процессов трафаретной печати, процессов ротационной глубокой печати и процессов флексографической печати, и еще более предпочтительно процессов трафаретной печати. Соответственно, предпочтительно, отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска выбрана из группы, состоящей из красок для трафаретной печати, красок для ротационной глубокой печати и красок для флексографической печати, и более предпочтительно красок для трафаретной печати, поскольку указанные краски особенно применимы для промышленного изготовления защитных признаков на ценных документах, потому что это позволяет печатать при очень высокой скорости защитные признаки толщиной от приблизительно 2 мкм до приблизительно 12 мкм, предпочтительно от приблизительно 3 мкм до приблизительно 11, и более предпочтительно от приблизительно 3,5 мкм до приблизительно 10 мкм.

[035] Предпочтительно, отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска характеризуется вязкостью, составляющей от приблизительно 100 мПа•с до приблизительно 500 мПа•с при 25°C, предпочтительно от приблизительно 150 мПа•с до приблизительно 350 мПа•с при 25°C, как измерено с использованием вискозиметра Brookfield (модель «DV-I Prim»), оснащенного шпинделем S21 при 100 об/мин для измерения значений вязкости, равных или менее 500 мПа•с. Отверждаемая под воздействием излучения УФ и видимой области композиция для покрытия для трафаретной

печати, описанная в настоящем документе, характеризуется вязкостью, составляющей от приблизительно 100 мПа•с до приблизительно 500 мПа•с при 25°C, предпочтительно от приблизительно 150 мПа•с до приблизительно 350 мПа•с при 25°C.

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

[037] Предпочтительно, в способах флексографической печати используют блок с ракельной камерой, анилоксовым валиком и формным цилиндром. Преимущественно, анилоксовый валик имеет небольшие ячейки, объем и/или плотность которых определяет степень нанесения краски или лака. Ракельная камера расположена напротив анилоксового валика, заполняя ячейки и одновременно снимая избыточную краску или лак. Анилоксовый валик переносит краску на формный цилиндр, который в конечном счете переносит краску на подложку. Формные цилиндры могут быть выполнены из полимерных или эластомерных материалов. Полимеры, главным образом, используются в качестве фотополимера в печатных формах и иногда в качестве бесшовного

покрытия на валу. Фотополимерные печатные формы выполнены из светочувствительных полимеров, которые затвердевают под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения. Фотополимерные печатные формы нарезают до необходимого размера и размещают в блок воздействия УФ-излучения. Одну сторону печатной формы полностью подвергают воздействию УФ-излучения для затвердевания или отверждения основания печатной формы. Затем печатную форму переворачивают, обратную сторону заготовки устанавливают поверх неотвержденной стороны, и печатную форму далее подвергают воздействию УФ-излучения. Это обеспечивает затвердевание печатной формы в областях с изображением. Затем печатную форму обрабатывают для удаления незатвердевшего фотополимера из областей без изображения, что уменьшает поверхность печатной формы в этих областях без изображения. После обработки печатную форму высушивают и подвергают воздействию дополнительной дозы УФ-излучения для отверждения всей печатной формы. Получение формных цилиндров для флексографической печати описано в *Printing Technology*, J. M. Adams и P.A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5^о издание, страницы 359-360.

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

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

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

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

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

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

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

[044] Способ, описанный в настоящем документе, включает этап с) отверждения слоя (x10) покрытия и одного или более знаков (x30); другими

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

[045] Подходящие катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски описаны в одновременно находящейся на рассмотрении европейской заявке на патент EP20206794.8.

[046] Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанные в настоящем документе, содержат от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 80 масс. % либо циклоалифатического эпоксида, либо смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений. Одно или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений могут содержать один или более катионно-отверждаемых мономеров (катионно-отверждаемые краски) или содержать один или более катионно-отверждаемых и один или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров (гибридные краски). Если отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанные в настоящем документе, содержат от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 80 масс. % смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более катионно-отверждаемых мономеров, предпочтительно, чтобы соотношение общего массового процентного содержания (масс. %) одного или более катионно-отверждаемых мономеров и массового процентного содержания (масс. %) циклоалифатического эпоксида составляло менее 1,4:1, предпочтительно менее 1:1, более предпочтительно менее 0,9:1.

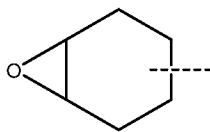
[047] Если одно или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений содержат одно или более радикально-отверждаемых соединений (т. е. состоят из гибридной краски), то отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанные в настоящем документе, дополнительно содержат один или более свободнорадикальных фотоинициаторов.

[048] Альтернативный предпочтительный вариант осуществления направлен на отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску (т. е. краску, содержащую как катионно-отверждаемые мономеры, так и радикально-отверждаемые мономеры/олигомеры) для получения защитного признака, описанного в настоящем документе, причем указанная краска содержит от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 80 масс. % смеси

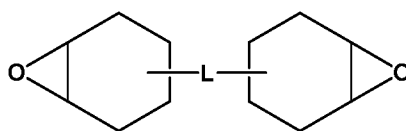
циклоалифатического эпоксида и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров; или от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 80 масс. %, предпочтительно от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 65 масс. %, смеси циклоалифатического эпоксида, одного или более катионно-отверждаемых мономеров и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров. Если гибридная краска, описанная в настоящем документе, содержит от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 80 масс. % смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров, соотношение общего массового процентного содержания (масс. %) одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров и массового процентного содержания (масс. %) циклоалифатического эпоксида составляет предпочтительно менее 1,6:1, более предпочтительно менее 1:1, и еще более предпочтительно менее 0,5:1. Если гибридная краска, описанная в настоящем документе, содержит от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 80 масс. % смеси циклоалифатического эпоксида, одного или более катионно-отверждаемых мономеров и одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров, соотношение общего массового процентного содержания (масс. %) одного или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров и суммы массового процентного содержания (масс. %) циклоалифатического эпоксида и общего массового процентного содержания (масс. %) одного или более катионно-отверждаемых мономеров предпочтительно составляет менее 1,6:1, более предпочтительно менее 1:1, и еще более предпочтительно менее 0,5:1, и соотношение массового процентного содержания (масс. %) одного или более катионно-отверждаемых мономеров и массового процентного содержания (масс. %) циклоалифатического эпоксида предпочтительно составляет менее 1,4:1, более предпочтительно менее 1:1, и еще более предпочтительно менее 0,9:1.

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

эпоксициклогексильный остаток:



[050] Один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе, могут быть дифункциональными или полифункциональными. Предпочтительно, один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе, содержат по меньшей мере одно циклогексановое кольцо и по меньшей мере две эпоксидные группы. Более предпочтительно, циклоалифатический эпоксид представляет собой соединение общей формулы (I):



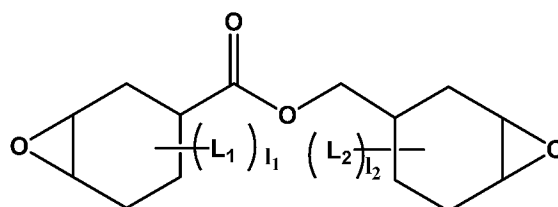
(I)

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

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

[052] В общей формуле (I) двухвалентная группа $-L-$ может представлять собой двухвалентную алициклическую углеводородную группу или циклоалкиденовую группу, такую как 1,2-циклопентиленовая группа, 1,3-циклопентиленовая группа, циклопентилиденовая группа, 1,2-циклогексиленовая группа, 1,3-циклогексиленовая группа, 1,4-циклогексиленовая группа и циклогексилиденовая группа.

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



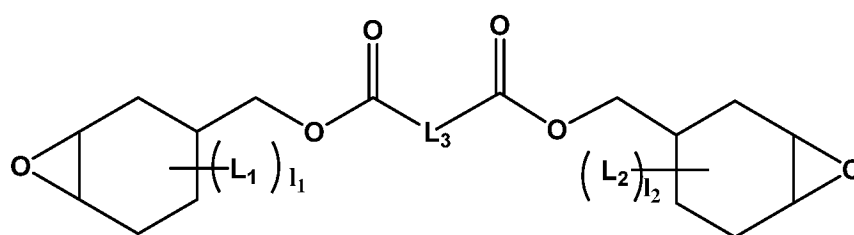
(II-a)

где

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

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

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



(II-b)

где

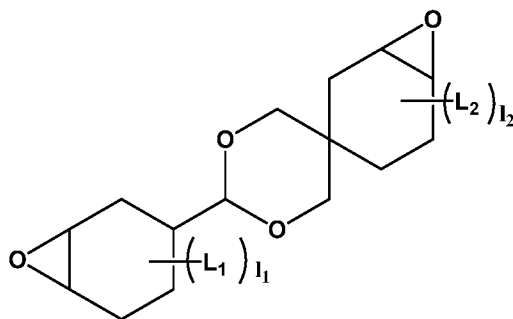
L^1 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, *n*-пропил, *изо*-пропил, *n*-бутил, *изо*-бутил, *втор*-бутил, *трет*-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно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

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

I_1 и I_2 независимо друг от друга являются целыми числами в диапазоне от 0 до

9, предпочтительно в диапазоне от 0 до 3;

–L³– представляет собой одинарную связь или линейную или разветвленную двухвалентную углеводородную группу, содержащую от одного до десяти атомов углерода, и предпочтительно содержащую от трех до восьми атомов углерода, такую как алкиленовые группы, включающие триметиленовую, тетраметиленовую, гексаметиленовую и 2-этилгексиленовую, и циклоалкиленовые группы, такие как 1,2-циклогексиленовая группа, 1,3-циклогексиленовая группа и 1,4-циклогексиленовая группа и циклогексидиеновая группа;



(II-c)

где

L¹ в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до трех атомов углерода, такой как метил, этил, *n*-пропил и *изо*-пропил;

L² в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до трех атомов углерода, такой как метил, этил, *n*-пропил и *изо*-пропил; и

11 и 12 независимо друг от друга являются целыми числами в диапазоне от 0 до 9, предпочтительно в диапазоне от 0 до 3.

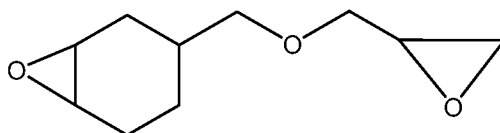
[054] Предпочтительные циклоалифатические эпоксиды общей формулы (II-a) включают, но не ограничиваются ими, 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-

эпоксициклогексанкарбоксилат, 3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-6-метилциклогексанкарбоксилат, 3,4-эпокси-2-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-2-метилциклогексанкарбоксилат и 3,4-эпокси-4-метилциклогексилметил-3,4-эпокси-4-метилциклогексанкарбоксилат.

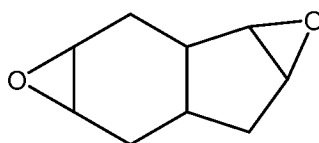
[055] Предпочтительные циклоалифатические эпоксиды общей формулы (II-b) включают, но не ограничиваются ими, бис(3,4-эпоксициклогексилметил)адипат, бис(3,4-эпокси-6-метилциклогексилметил)адипат, бис(3,4-эпоксициклогексилметил)оксалат, бис(3,4-эпоксициклогексилметил)пимелат и бис(3,4-эпоксициклогексилметил)себацинат.

[056] Предпочтительный циклоалифатический эпоксид общей формулы (II-c) представляет собой 2-(3,4-эпоксициклогексил-5,5-спиро-3,4-эпокси)циклогексанметадиоксан.

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



(III-a)



(III-b)

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

[059] Предпочтительно, одно или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений, представляющих собой катионно-отверждаемые мономеры, описанные в настоящем документе, выбраны из группы, состоящей из виниловых эфиров, пропениловых эфиров, циклических эфиров, отличных от циклоалифатического эпоксида, лактонов, циклических тиоэфиров, виниловых тиоэфиров, пропениловых тиоэфиров, гидроксилсодержащих соединений и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из виниловых эфиров, циклических эфиров, отличных от циклоалифатического эпоксида, и их смесей. Циклические эфиры, отличные от циклоалифатического эпоксида, включают эпоксиды, отличные от циклоалифатического эпоксида, оксетаны и тетрагидрофураны. Предпочтительно, соотношение общего массового процентного содержания (масс. %) одного или более катионно-отверждаемых мономеров и массового процентного содержания (масс. %) циклоалифатического эпоксида составляет менее 1,4:1, более предпочтительно менее 1:1, наиболее предпочтительно менее 0,9:1, и особенно предпочтительно менее 0,8:1.

[060] Из уровня техники известно, что виниловые эфиры ускоряют отверждение и уменьшают липкость, тем самым ограничивая риск блокировки и перетиснения, когда отпечатанные листы укладывают в стопки сразу после печати и отверждения. Они также улучшают физическую и химическую стойкость напечатанных защитных признаков и повышают гибкость напечатанного и отвержденного слоя краски и его адгезию к подложке, что особенно преимущественно для печати на пластмассовых и полимерных подложках. Виниловые эфиры также помогают снизить вязкость краски при сильной сополимеризации с указанной краской. Примеры предпочтительных

виниловых эфиров для использования в защитной краске, описанной в настоящем документе, включают метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир, *n*-пропилвиниловый эфир, *n*-бутилвиниловый эфир, *изо*-бутилвиниловый эфир, этилгексилвиниловый эфир, октадецилвиниловый эфир, додецилвиниловый эфир, изопропилвиниловый эфир, *трет*-бутилвиниловый эфир, *трет*-амилвиниловый эфир, циклогексилвиниловый эфир, циклогександиметанолмоновиниловый эфир, циклогександиметанолдивиниловый эфир, 4-(винилоксиметил)циклогексилметилбензоат, фенилвиниловый эфир, метилфенилвиниловый эфир, метоксифенилвиниловый эфир, 2-хлорэтилвиниловый эфир, 2-гидроксиэтилвиниловый эфир, 4-гидроксибутилвиниловый эфир, 1,6-гександиолмоновиниловый эфир, этиленгликольдивиниловый эфир, этиленгликольмоновиниловый эфир, 1,4-бутандиолдивиниловый эфир, 1,6-гександиолдивиниловый эфир, 4-(винилокси)бутилбензоат, бис[4-(винилокси)бутил]адипат, бис[4-(винилокси)бутил]сукцинат, бис[4-(винилоксиметил)циклогексилметил]глутарат, 4-(винилокси)бутилстеарат, триметилпропантривиниловый эфир, пропениловый эфир пропиленкарбоната, диэтиленгликольмоновиниловый эфир, диэтиленгликольдивиниловый эфир, этиленгликольбутилвиниловый эфир, дипропиленгликольдивиниловый эфир, триэтиленгликольдивиниловый эфир, триэтиленгликольметилвиниловый эфир, триэтиленгликольмонобутилвиниловый эфир, тетраэтиленгликольдивиниловый эфир, поли(тетрагидрофуран)дивиниловый эфир, метилвиниловый эфир полиэтиленгликоля-520, дивиниловый эфир плюриол-E200, трис[4-(винилокси)бутил]тримеллитат, 1,4-бис(2-винилоксиэтокси)бензол, 2,2-бис(4-винилоксиэтоксифенил)пропан, бис[4-(винилокси)метил]циклогексил]метил]терефталат, бис[4-(винилокси)метил]циклогексил]метил]изофталат. Подходящие виниловые эфиры реализуются компанией BASF под названиями EVE, IBVE, DDVE, ODVE, BDDVE, DVE-2, DVE-3, CHVE, CHDM-di, HBVE. Один или более виниловых эфиров, описанных в настоящем документе, могут быть

модифицированы гидроксигруппой или модифицированы (мет)акрилатом (например, VEEA, 2-(2-винилоксиэтокси)этилакрилат от компании Nippon Shokubai (CAS: 86273-46-3)).

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

[062] Тщательно подобранный баланс одного или более виниловых эфиров, описанных в настоящем документе, и одного или более оксетанов, описанных в настоящем документе, в указанном диапазоне помогает оптимизировать желаемые свойства защитных признаков, выполненных из отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в настоящем документе, в частности, простоту обработки (оптимальная вязкость, быстрое отверждение, отсутствие перетиснения, отсутствие блокировки) и высокую химическую и физическую стойкость. Кроме того, поскольку виниловые эфиры и оксетаны обычно дешевле, чем циклоалифатические эпоксидные соединения, они также помогают улучшить экономическую эффективность.

[063] Использование эпоксидов в отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красках, описанных в настоящем документе, способствует ускорению отверждения и уменьшению липкости, а также снижению вязкости краски при сильной сополимеризации с указанной краской. Предпочтительные примеры эпоксида, отличного от циклоалифатического эпоксида, как описано в настоящем документе, включают, но не ограничиваются ими, циклогександиметанолдиглицидиловый эфир, поли(этиленгликоль)диглицидиловый эфир, поли(пропиленгликоль)диглицидиловый эфир, бутандиолдиглицидиловый эфир, гександиолдиглицидиловый эфир, диглицидиловый эфир на основе бисфенол-А, неопентилгликольдиглицидиловый эфир, триметилпропантриглицидиловый эфир, глицеринтриглицидиловый эфир, пентаэритриттетраглицидиловый эфир, бутилглицидиловый эфир, *n*-третбутилфенилглицидиловый эфир, гексадецилглицидиловый эфир, 2-этилгексилглицидиловый эфир, октилглицидиловый эфир, децилглицидиловый эфир, додецилглицидиловый эфир, тетрадецилглицидиловый эфир, C₁₂/C₁₄-алкилглицидиловый эфир, C₁₃/C₁₅-алкилглицидиловый эфир и их смеси. Подходящие эпоксиды, отличные от циклоалифатического эпоксида, реализуются компанией EMS Griltech под торговой маркой Grilonit® (например, Grilonit® V51-63 или RV 1806).

[064] Предпочтительно, радикально-отверждаемые мономеры, описанные в настоящем документе, выбраны из группы, состоящей из моно(мет)акрилатов, ди(мет)акрилатов, три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей. Термин «(мет)акрилат» в контексте настоящего изобретения относится к акрилату, а также к соответствующему метакрилату.

[065] Предпочтительные примеры моно(мет)акрилатов включают 2-(2-этоксизтокси)этил(мет)акрилат, 2-феноксизтил(мет)акрилат, C₁₂/C₁₄ алкил(мет)акрилат, C₁₆/C₁₈ алкил(мет)акрилат, капролактон(мет)акрилат, циклический триметилпропанформаль(мет)акрилат, нонилфенол(мет)акрилат,

изоборнил(мет)акрилат, изодецил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, стеарил(мет)акрилат, октилдецил(мет)акрилат, тридецил(мет)акрилат, метоксиполи(этиленгликоль)(мет)акрилат, полипропиленгликоль(мет)акрилат, тетрагидрофурфурил(мет)акрилат, 1,3-бутиленгликольди(мет)акрилат, 1,4-бутандиолди(мет)акрилат, 1,6-гександиолди(мет)акрилат, 3-метил-1,5-пентандиолди(мет)акрилат, алкоксилированный ди(мет)акрилат, сложный эфирдиолди(мет)акрилат, а также их смеси.

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

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

[068] Предпочтительные примеры тетра(мет)акрилатов включают дитриметилпропантетра(мет)акрилаты, пентаэритриттетра(мет)акрилаты, алкоксилированные (такие как, например, этоксилированные и пропоксилированные) пентаэритриттетра(мет)акрилаты и их смеси,

предпочтительно выбранные из группы, состоящей из дитриметилпропантетра(мет)акрилатов, алкоксилированных пентаэритриттетра(мет)акрилатов, а также их смесей.

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

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

[071] Для вариантов осуществления, в которых отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, описанная в настоящем документе,

представляет собой катионно-отверждаемую краску (т. е. полностью катионно-отверждаемую краску, не содержащую радикально-отверждаемых соединений), предпочтительно, указанная композиция, описанная в настоящем документе, содержит от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 10 масс. %, более предпочтительно от приблизительно 1,1 масс. % до приблизительно 8 масс. %, и еще более предпочтительно от приблизительно 1,1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, одного или более катионных фотоинициаторов (также упоминаемых в данной области техники как генераторы фотокислоты), причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски. Один или более катионных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе, представляют собой ониевые соли, предпочтительно выбранные из группы, состоящей из азониевых солей, оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, более предпочтительно выбранные из группы, состоящей из оксониевых солей, иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, и еще более предпочтительно выбранные из группы, состоящей из сульфониевых солей, иодониевых солей и их смесей.

[072] Одна или более иодониевых солей, описанных в настоящем документе, имеют катионный фрагмент и анионный фрагмент, где анионный фрагмент предпочтительно представляет собой BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- или CF_3SO_3^- , более предпочтительно SbF_6^- или PF_6^- , еще более предпочтительно PF_6^- , и где катионный фрагмент предпочтительно представляет собой ароматический иодониевый ион, более предпочтительно иодониевый ион, содержащий две арильные группы, при этом две арильные группы могут быть независимо замещены одной или более алкильными группами (такими как, например, метил, этил, изобутил, третбутил и т. д.), одной или более алкоксигруппами, одной или более нитрогруппами, одной или более галогенсодержащими группами, одной или более гидроксигруппами или их комбинацией.

[073] Особенно подходящие иодониевые соли для настоящего изобретения коммерчески доступны под названиями DEUTERON UV 1240, DEUTERON UV 1242, DEUTERON UV 2257, DEUTERON UV 1250 и DEUTERON UV 3100, все они доступны от DEUTERON, Omnicat 250, Omnicat 440 и Omnicat 445, все доступны от компании IGM Resins, SpeedCure 937, SpeedCure 938 и SpeedCure 939, все доступны от компании Arkema (в прошлом Lambson).

[074] Одна или более сульфониевых солей, описанных в настоящем документе, имеют катионный фрагмент и анионный фрагмент, где анионный фрагмент предпочтительно представляет собой BF_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, PF_6^- , $(\text{PF}_{6-h}(\text{C}_j\text{F}_{2j-1})_h)^-$ (где h является целым числом от 1 до 5, и j является целым числом от 1 до 4), AsF_6^- , SbF_6^- , CF_3SO_3^- , перфторалкилсульфонат или пентафторгидроксиантимонат, более предпочтительно SbF_6^- , и где катионный фрагмент предпочтительно представляет собой ароматический сульфониевый ион, более предпочтительно сульфониевый ион, содержащий две или более арильных групп, при этом две или более арильных групп могут быть независимо замещены одной или более алкильными группами (такими как, например, метил, этил, изобутил, третбутил и т. д.), одной или более алкоксигруппами, одной или более арилоксильными группами, одной или более галогенсодержащими группами, одной или более гидроксигруппами или их комбинацией. Подходящие примеры сульфониевых ионов, содержащих две или более арильных групп, включают без ограничения триарилсульфониевые ионы, дифенил[4-(фенилтио)фенил]сульфониевый ион, бис[4-(дифенилсульфонио)фенил]сульфониевый ион, трифенилсульфониевые ионы и трис[4-(4-ацетилфенил)сульфанилфенил]сульфониевый ион. Особенно подходящие примеры сульфониевых солей для настоящего изобретения коммерчески доступны под названиями SpeedCure 976, SpeedCure 976D, SpeedCure 976S и SpeedCure 992, все доступны от компании Arkema (в прошлом Lambson), Esacure 1187, Omnicat 270, Omnicat 320, Omnicat 432 и Omnicat 550, все доступны от компании IGM Resins, DoubleCure 1176, DoubleCure 1190 и DoubleCure 1172, все доступны от компании DoubleBond.

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

[076] Для вариантов осуществления, в которых отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, описанная в настоящем документе, представляет собой гибридную отверждаемую краску (т. е. краску, содержащую как катионно-отверждаемые мономеры, так и радикально-отверждаемые мономеры), указанная композиция, описанная в настоящем документе, содержит один или более свободнорадикальных фотоинициаторов. Предпочтительно, количество одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов в гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске, описанной в настоящем документе, составляет от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 6 масс. %, причем процентное содержание рассчитано исходя из общей массы гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски.

[077] Предпочтительно, один или более свободнорадикальных фотоинициаторов выбраны из группы, состоящей из гидроксикетонов (например, альфа-гидроксикетонов), алкоксикетонов (например, альфа-алкоксикетонов), ацетофенонов, бензофенонов, кетосульфонов, бензилкеталей, простых эфиров бензоина, фосфиноксидов, фенилглиоксилатов, тиоксантонов и их смесей, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из фосфиноксидов, гидроксикетонов, тиоксантонов и их смесей.

[078] Подходящие примеры альфа-гидроксикетонов включают без ограничения (1-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]-2-гидрокси-2-метил-1-пропан-1-он), 1-гидроксициклогексилфенилкетон, 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-он, 2-гидрокси-2-метил-1-(4-трет-бутил)фенилпропан-1-он, 2-гидрокси-1-[4-[[4-(2-

гидрокси-2-метилпропаноил)фенил]метил]фенил]-2-метилпропан-1-он, 2-гидрокси-1-[4-[4-(2-гидрокси-2-метилпропаноил)феноксифенил]-2-метилпропан-1-он и олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанон].

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

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

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

[082] Подходящие бензилкетали включают без ограничения 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон.

[083] Подходящие простые эфиры бензоина включают без ограничения 2-этоксидифенилэтанон, 2-изопропоксидифенилэтанон, 2-изобутоксидифенилэтанон, 2-бутоксидифенилэтанон, 2,2-диметоксидифенилэтанон и 2,2-диэтоксацетофенон.

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

гидрокси-2-метилпропиофенона, смесь этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона и смесь фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и этилфенил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината.

[085] Подходящие тиоксантоны включают без ограничения 2-метилтиоксантон, 2,4-диэтилтиоксантон, 2-изопропилтиоксантон, 1-хлор-4-пропокситиоксантон и полимерные производные тиоксантона.

[086] Подходящие фенилглиоксилаты включают без ограничения метилбензоилформиат, 2-[2-оксо-2-фенилацетоксиэтокси]этила 2-оксо-2-фенилацетат и смесь 2-[2-оксо-2-фенилацетоксиэтокси]этила 2-оксо-2-фенилацетата и оксифенилуксусной кислоты сложного 2-[2-гидроксиэтокси]-этилового эфира.

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

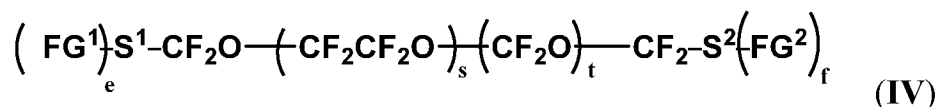
[088] Чтобы повысить реакционную способность и/или улучшить обращение (например, путем замены твердых фотоинициаторов жидкой смесью), можно использовать любые смеси свободнорадикальных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе, при этом указанные смеси включают, например, смеси 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксида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

Resins под торговой маркой Omnirad 2100; смеси 2-гидрокси-2-метилпропиофенона и 1-гидроксициклогексилфенилкетона, реализуемые, например, компанией IGM Resins под торговой маркой Omnirad 1000; смеси олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанона] и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, реализуемые, например, компанией IGM Resins под торговой маркой Esacure KIP100F; смеси 2-гидрокси-2-метилпропиофенона), этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината и олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанона], реализуемые компанией IGM Resins под торговой маркой Omnirad BL 723; и смеси 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанона], этил(2,4,6-триметилбензоила) и 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтан-1-она, реализуемые компанией IGM Resins под торговой маркой Omnirad BL 724.

[089] Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, описанная в настоящем документе, содержит перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, предпочтительно двумя или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила. Перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, функционализированное одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, содержит перфторполиэфирную основную цепь и одну или более, предпочтительно две или более, концевых функциональных групп, выбранных из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, и характеризуется средней молекулярной массой (M_n) ниже приблизительно 2000 [г/моль]. В контексте настоящего документа перфторполиэфирная основная цепь обозначает остаток перфторполиэфирного полимера, содержащего случайным образом распределенные повторяющиеся звенья, выбранные из перфторметиленокси (-CF₂O-) и перфторэтиленокси (-CF₂-CF₂O-). Остаток перфторполиэфира соединен с концевой функциональной группой непосредственно или через спейсер,

выбранный из метилен(оксиэтилена), 1,1-дифторэтилен(оксиэтилена), метиленди(оксиэтилена), 1,1-дифторэтиленди(оксиэтилена), метилентри(оксиэтилена), 1,1-дифторэтилентри(оксиэтилена), метилентетра(оксиэтилена), 1,1-дифторэтилентетра(оксиэтилена), метиленпента(оксиэтилена), 1,1-дифторэтиленпента(оксиэтилена), и линейной или разветвленной углеводородной группой, необязательно фторированной по атому углерода, соединяющему спейсер с остатком перфторполиэфиром, содержащей одну или более уретановых групп, или одну или более амидных групп, и необязательно одну или более циклических групп, включая насыщенные циклические фрагменты (такие как циклогексилен) и ароматические циклические фрагменты (такие как фенилен). Предпочтительно, перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество функционализировано одной или более гидроксильными функциональными группами.

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



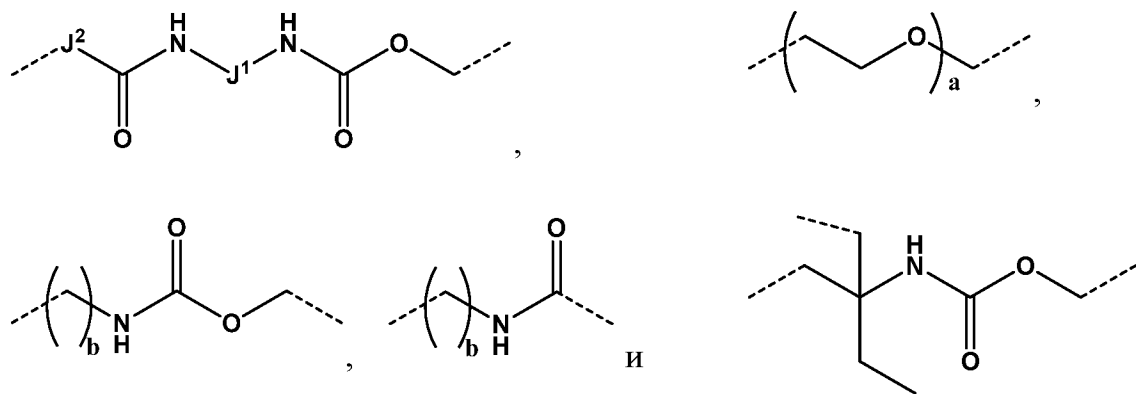
где

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

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

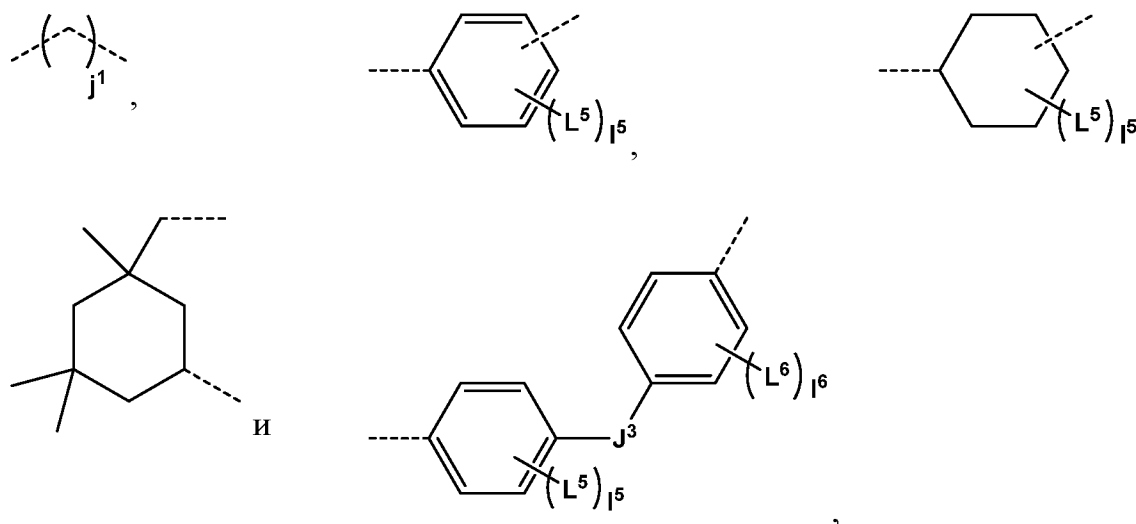
R²⁰ представляет собой C₁-C₄алкильную группу;

$-S^1$ - представляет собой одинарную связь или спейсер, выбранный из:



где

$-J^1$ - выбран из



где

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

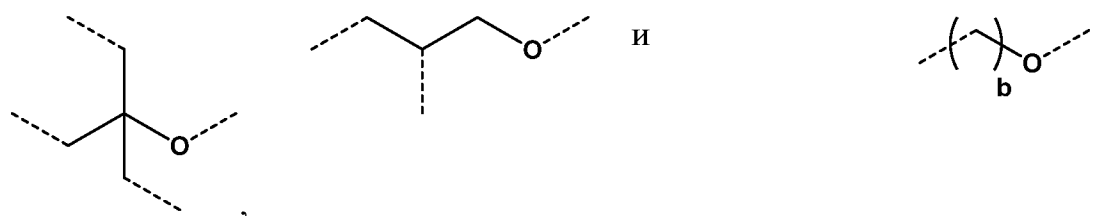
L^5 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, *n*-пропил, *изо*-пропил, *n*-бутил, *изо*-бутил, *втор*-бутил, *трет*-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно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

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

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

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

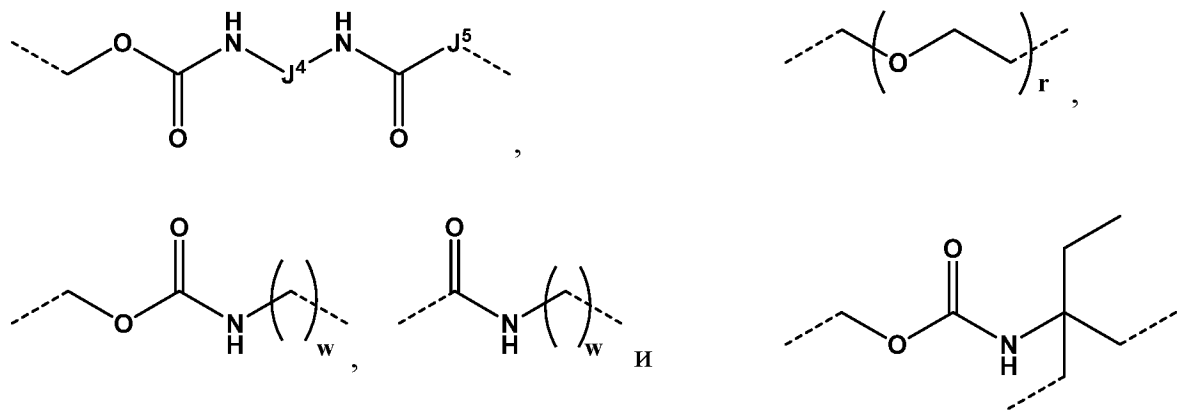
$-J^2$ - выбран из



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

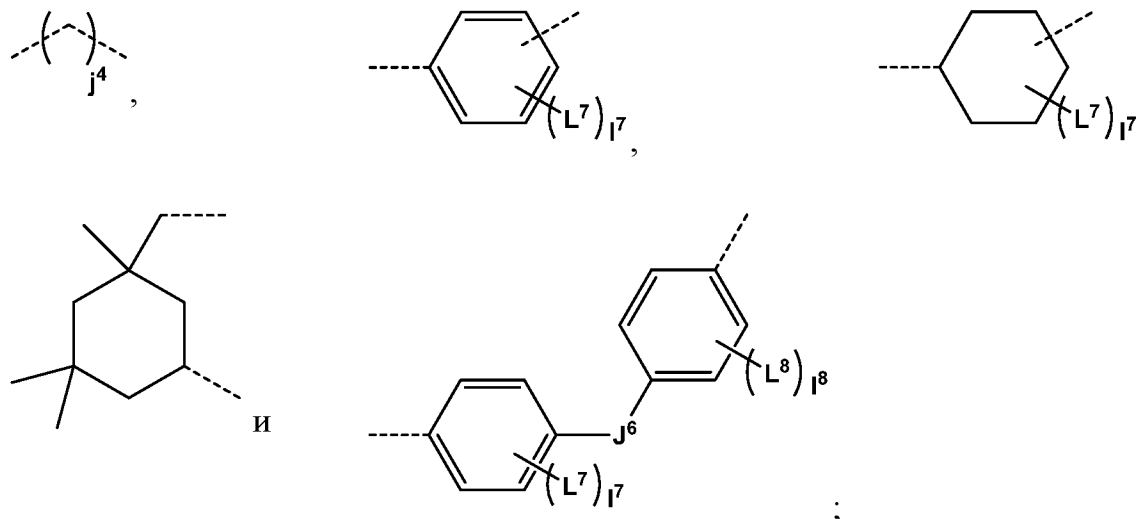
b является целым числом в диапазоне от 1 до 6, предпочтительно от 2 до 4;

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



где

$-J^4$ - выбран из



где

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

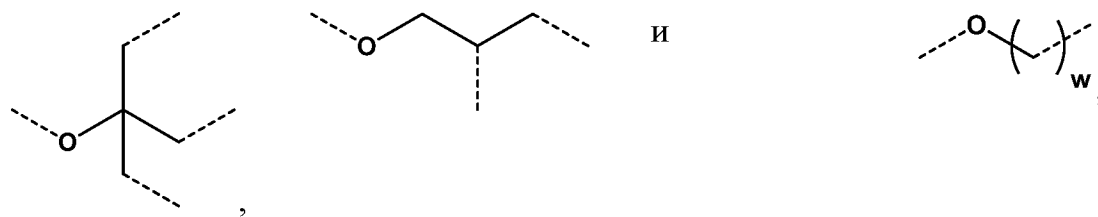
L^7 в каждом случае может быть одинаковым или разным и представляет собой линейный или разветвленный алкильный радикал, содержащий от одного до десяти атомов углерода (такой как метил, этил, *n*-пропил, *изо*-пропил, *n*-бутил, *изо*-бутил, *втор*-бутил, *трет*-бутил, гексил, октил и децил), и предпочтительно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

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

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

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

J^5 - выбран из

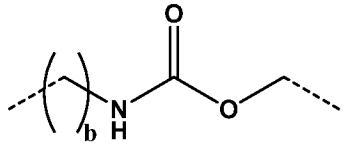


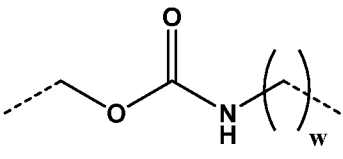
где r является целым числом в диапазоне от 1 до 6, предпочтительно от 1 до 3; и

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

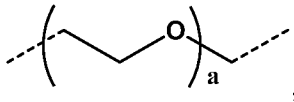
и где s и t являются целыми числами, выбранными таким образом, что средняя молекулярная масса соединения общей формулы (IV) составляет от приблизительно 1200 [г/моль] до приблизительно 2000 [г/моль].

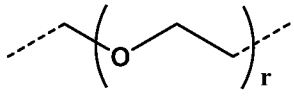
[091] Предпочтительно, в общей формуле (IV) FG^1 и FG^2 независимо друг от друга представляют собой $-OC(O)CH=CH_2$ или $-OC(O)C(CH_3)=CH_2$;

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

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

Также предпочтительно, в общей формуле (IV) FG^1 и FG^2 представляют собой -OH;

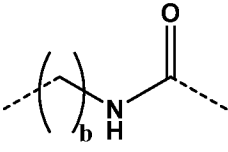
$-S^1-$ представляет собой одинарную связь или , где a имеет значение, определенное в настоящем документе;

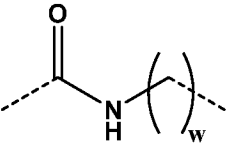
$-S^2-$ представляет собой одинарную связь или , где r имеет

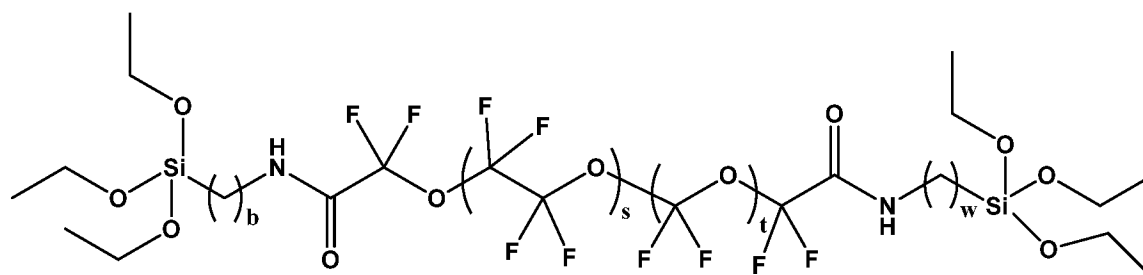
значение, определенное в настоящем документе; и сумма o и r составляет в диапазоне от 3 до 9.

[092] Также предпочтительно, в общей формуле (IV) FG^1 и FG^2 представляют собой $-Si(OR^{20})_3$;

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

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

$-S^2$ - представляет собой , где w имеет значение, определенное в настоящем документе. Таким образом, предпочтительное перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество представляет собой соединение общей формулы (IV-a)



(IV-a)

где

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

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

q является целым числом в диапазоне от 2 до 4.

[093] Особенно подходящие примеры перфторполиэфирного поверхностно-активного вещества, функционализированного одной или более функциональными группами, выбранными из группы, состоящей из гидроксила, акрилата, метакрилата и триалкоксисилила, для настоящего изобретения коммерчески доступны под названиями Fluorolink® E10H, Fluorolink® MD700, Fluorolink® AD1700, Fluorolink® E-series и Fluorolink® S10 от компании Solvay.

[094] Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, описанная в настоящем документе, содержит от приблизительно 3 масс. % до приблизительно 12 масс. % сополимера поливинилхлорида, содержащего по меньшей мере 60 масс. % винилхлорида, предпочтительно по меньшей мере 63 масс. % винилхлорида. Предпочтительно, чтобы сополимер поливинилхлорида содержал не более 90 масс. % винилхлорида. Предпочтительно, сополимер поливинилхлорида, содержащий по меньшей мере 60 масс. % винилхлорида, присутствует в краске, описанной в настоящем документе, в количестве от приблизительно 4,9 масс. % до приблизительно 11,6 масс. %, и наиболее предпочтительно от приблизительно 6 масс. % до приблизительно 8,6 масс. %, при этом массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски.

[095] Предпочтительно, сополимер поливинилхлорида выбран из группы, состоящей из сополимера винилхлорида и винилацетата, сополимера винилхлорида и гидроксиалкилакрилата, такого как сополимер винилхлорида и 2-гидроксипропилакрилата, и сополимера винилхлорида, гидроксиакрилата и Z-алкилендиоевой кислоты, сополимера сложного диалкилового эфира, такого как сополимер винилхлорида, 2-гидроксипропилакрилата, 2-бутендиоевой кислоты (Z)-, сополимера сложного дибутилового эфира. Предпочтительно, средняя молекулярная масса сополимера поливинилхлорида составляет от $3 \cdot 10^4$ г/моль до приблизительно $8 \cdot 10^4$ г/моль, как определено вытеснительной

хроматографией с использованием полистирола в качестве стандарта и тетрагидрофурана в качестве растворителя. Особенно подходящие примеры сополимера поливинилхлорида для настоящего изобретения коммерчески доступны под названиями Vinnol® H14/36, Vinnol® E22/48A, Vinnol® E 15/40 A и Vinnol® H 40/50 от компании Wacker.

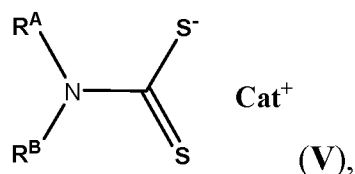
[096] Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, описанная в настоящем документе, может содержать вплоть до приблизительно 25 масс. % одного или более органических растворителей, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски. Точка кипения одного или более растворителей превышает 100°C. Подходящие органические растворители для использования в отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красках, описанных в настоящем документе, включают без ограничения этил-3-этоксипропионат, 2-метокси-1-метилэтилацетат, пропиленгликольмонометиловый эфир, циклопентанон, циклогексанон, *n*-бутанол, циклогексанол, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, бутиленкарбонат и их смеси.

[097] Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, описанная в настоящем документе, может дополнительно содержать один или более фотосенсибилизаторов в сочетании с одним или более фотоинициаторами, описанными в настоящем документе, для достижения эффективного отверждения. Подходящие примеры фотосенсибилизаторов известны специалистам в данной области техники (например, в Industrial Photoinitiators, W. A. Green, CRC Press, 2010, таблица 8.1, стр. 170). Предпочтительными фотосенсибилизаторами являются те, которые способны обеспечить эффективное и быстрое отверждение с помощью источников УФ-светодиодного излучения, такие как производные тиоксанта, производные антрацена, производные нафталина и производные титаноцена (такие как Omnirad 784, реализуемые компанией IGM Resins). Особенно предпочтительными являются производные тиоксанта и производные

антрацена, в том числе без ограничения изопропилтиоксантон (ITX), 1-хлор-2-пропокситиоксантон (CPTX), 2-хлортиоксантон (CTX), 2,4-диэтилтиоксантон (DETX), 9,10-диэтоксиантрацен (реализуемый, например, как Anthracure UVS-1101, реализуемый компанией Kawasaki Kasei Chemicals Ltd) и 9,10-дибутилоксиантрацен (реализуемый, например, как Anthracure UVS-1331, реализуемый компанией Kawasaki Kasei Chemicals Ltd) и их смеси. В качестве альтернативы можно использовать фотосенсибилизаторы тиоксанта в олигомерной или полимерной форме (например, Ompipol TX, реализуемый компанией IGM Resins, Genopol* TX-2, реализуемый компанией Rahn, или Speedcure 7010, реализуемый компанией Arkema (в прошлом Lambson)). При наличии, один или более фотосенсибилизаторов предпочтительно присутствуют в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 2 масс. %, более предпочтительно от приблизительно 0,2 масс. % до приблизительно 1 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски.

[098] Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, описанная в настоящем документе, может дополнительно содержать одно или более противовспенивающих веществ в количестве менее приблизительно 2 масс. %, предпочтительно менее приблизительно 1 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски.

[099] Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанные в настоящем документе, содержат от приблизительно 7,5 масс. % до приблизительно 20 масс. %, предпочтительно от приблизительно 7,5 масс. % до приблизительно 15 масс. %, более предпочтительно от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 13 масс. %, серебряных нанопластинок, при этом указанные серебряные нанопластины несут стабилизатор поверхности общей формулы (V)



где

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

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

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

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

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

[0100] Серебряные нанопластинки, описанные в настоящем документе и несущие стабилизатор поверхности общей формулы (V), легко диспергируются в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске. При печати серебряные нанопластинки, описанные в настоящем документе, мигрируют из массы слоя краски, полученного с помощью отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в настоящем документе, на границе между слоем краски и воздухом и на границе между слоем краски и подложкой, и выравниваются сами по себе для образования тонкого слоя серебряных нанопластинок на указанных границах, тем самым приводя к целесообразному появлению металлического желтого цвета, наблюдаемого в падающем свете. Это свойство отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в настоящем документе, является особенно выгодным, поскольку, с одной стороны, временной интервал, необходимый для появления металлического

желтого цвета, совместим с требованиями высокой скорости для промышленной печати ценных документов, а с другой стороны, оно позволяет получать дихроичные защитные признаки с помощью красок, содержащих серебряные нанопластины в количествах всего 7,5 масс.%, что резко снижает производственные затраты, особенно для дихроичных защитных признаков с большой толщиной, составляющей по меньшей мере приблизительно 4 мкм. В зависимости от толщины получаемого защитного признака и состава краски количество серебряных нанопластинок в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске можно регулировать так, чтобы металлический желтый цвет в отраженном свете быстро появлялся, не влияя на оттенок и цветность синего цвета в проходящем свете.

[0101] Серебряные нанопластины, содержащиеся в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске, могут быть представлены в форме дисков, правильных шестиугольников, треугольников, в особенности равносторонних треугольников и усеченных треугольников, в особенности усеченных равносторонних треугольников или их смесей. Предпочтительно, они представлены в форме дисков, усеченных треугольников, шестиугольников или их смесей.

[0102] Предпочтительно, числовой средний диаметр серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 50–150 нм, более предпочтительно 60–140 нм, еще более предпочтительно 70–120 нм, со стандартным отклонением менее 60%, предпочтительно менее 50%, при этом числовой средний диаметр определяют просвечивающей электронной микроскопией. Диаметр серебряной нанопластины представляет собой самый длинный размер указанной серебряной нанопластины и соответствует максимальному размеру указанной серебряной нанопластины при ориентировании параллельно плоскости изображения, полученного просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ). В контексте настоящего документа термин «числовой средний диаметр серебряных нанопластинок» относится к числовому среднему диаметру, определяемому просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) с

использованием программного обеспечения для анализа изображений (Thorsten Wagner ij-particlesizer v. 1.0.9; DOI: 10.5281/zenodo.820296) на основе измерения по меньшей мере 300, в особенности по меньшей мере 500, случайным образом выбранных серебряных нанопластинок, ориентированных параллельно плоскости изображения, полученного просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ), при этом диаметр серебряной нанопластины представляет собой максимальный размер (максимальный диаметр Фере) указанной серебряной нанопластины, ориентированной параллельно плоскости изображения, полученного просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ). Анализ ТЕМ проводили с использованием прибора EM 910 от компании ZEISS (INST. 109) в режиме светлого поля при напряжении ускорения электронного луча 100 кВ. Дисперсию серебряных нанопластинок в изопропанолe при подходящей концентрации, предпочтительно менее 24,1 масс. %, использовали для проведения анализа ТЕМ.

[0103] Предпочтительно, числовая средняя толщина серебряных нанопластинок составляет в диапазоне от приблизительно 5 нм до приблизительно 30 нм, более предпочтительно от приблизительно 7 нм до приблизительно 25 нм, еще более предпочтительно от приблизительно 8 нм до приблизительно 25 нм, со стандартным отклонением менее 50%, предпочтительно менее 30%, при этом числовую среднюю толщину определяют просвечивающей электронной микроскопией. Толщина серебряной нанопластины представляет собой самый короткий размер указанной нанопластины и соответствует максимальной толщине указанной серебряной нанопластины. В контексте настоящего документа термин «числовая средняя толщина серебряных нанопластинок» относится к числовой средней толщине, определяемой просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) на основе ручного измерения по меньшей мере 50, в особенности 300, случайным образом выбранных серебряных нанопластинок, ориентированных перпендикулярно плоскости изображения ТЕМ, при этом толщина серебряной нанопластины представляет собой максимальную толщину указанной серебряной нанопластины. Анализ ТЕМ проводили с использованием прибора EM 910 от компании ZEISS (INST. 109) в

режиме светлого поля при напряжении ускорения электронного луча 100 кВ. Дисперсию серебряных нанопластинок в изопропанолe при подходящей концентрации, предпочтительно менее 24,1 масс. %, использовали для проведения анализа ТЕМ. Толщину по меньшей мере 300 случайным образом выбранных серебряных нанопластинок можно определить по изображениям ТЕМ поперечного сечения путем подгонки эллипсов к частицам поперечного сечения с помощью программного обеспечения (ParticleSizer). Малая ось (самый короткий диаметр) подобранного эллипса принимается за толщину частицы.

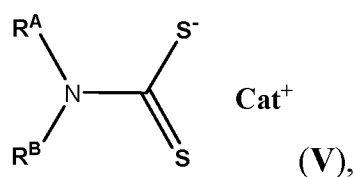
[0104] Предпочтительно, среднее аспектное соотношение серебряных нанопластинок (определяемое как соотношение числового среднего диаметра и числовой средней толщины) превышает приблизительно 2,0, более предпочтительно превышает приблизительно 2,2, и еще более предпочтительно превышает приблизительно 2,5.

[0105] Предпочтительно, числовой средний диаметр серебряных нанопластинок составляет в диапазоне от приблизительно 50 нм до приблизительно 150 нм со стандартным отклонением менее 60%, числовая средняя толщина составляет в диапазоне от приблизительно 5 нм до приблизительно 30 нм со стандартным отклонением менее приблизительно 50%, и среднее аспектное соотношение превышает приблизительно 2,0. Более предпочтительно, числовой средний диаметр серебряных нанопластинок составляет в диапазоне от приблизительно 70 нм до приблизительно 120 нм со стандартным отклонением менее 50%, числовая средняя толщина указанных серебряных нанопластинок составляет в диапазоне от приблизительно 8 нм до приблизительно 25 нм со стандартным отклонением менее 30%, и среднее аспектное соотношение указанных серебряных нанопластинок превышает 2,5.

[0106] Серебряные нанопластинки, используемые в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске, описанной в настоящем документе, характеризуются самым высоким максимумом поглощения при длине волны от 560 нм до 800 нм, предпочтительно от 580 нм

до 800 нм, наиболее предпочтительно от 600 нм до 800 нм. Самый высокий максимум поглощения при длине волны измеряли в воде при концентрации приблизительно $5 \cdot 10^{-5}$ М (моль/л) серебра с использованием спектрофотометра Varian Cary 50 UV-Visible. Максимум поглощения имеет значение полной ширины на половине максимума (FWHM) в диапазоне от 50 нм до 500 нм, предпочтительно от 70 нм до 450 нм, более предпочтительно от 80 нм до 450 нм. Молярный коэффициент экстинкции серебряных нанопластинок, как измерено при самом высоком максимуме поглощения при длине волны, превышает $4000 \text{ л}/(\text{см} \cdot \text{моль}_{\text{Ag}})$, в особенности превышает $5000 \text{ л}/(\text{см} \cdot \text{моль}_{\text{Ag}})$, особенно превышает $6000 \text{ л}/(\text{см} \cdot \text{моль}_{\text{Ag}})$.

[0107] Серебряные нанопластинки, содержащиеся в отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске, описанной в настоящем документе, содержат стабилизатор поверхности общей формулы (V)



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

[0108] Стабилизатор поверхности общей формулы (V) может присутствовать в количестве от приблизительно 0,5% до приблизительно 5%, предпочтительно от приблизительно 0,5% до приблизительно 4%, и более предпочтительно в количестве приблизительно 3%, массового процентного содержания (масс. %) серебряных нанопластинок.

[0109] Термин «C₁-C₄алкильная группа» в контексте настоящего документа относится к насыщенному одновалентному углеводородному радикалу с прямой или разветвленной цепью, содержащему от одного до четырех атомов углерода (C₁-C₄). Примеры C₁-C₄алкильных групп включают метил (Me, -CH₃), этил (Et, -CH₂CH₃), 1-пропил (*n*-Pr, *n*-пропил, -CH₂CH₂CH₃), 2-пропил (*изо*-Pr, *изо*-пропил, -CH(CH₃)₂), 1-бутил (*n*-Bu, *n*-бутил, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-метил-1-пропил (*изо*-Bu, *изо*-бутил, -CH₂CH(CH₃)₂), 2-бутил (*втор*-Bu, *втор*-бутил, -CH(CH₃)CH₂CH₃) и 2-метил-2-пропил (*трет*-Bu, *трет*-бутил, -C(CH₃)₃).

[0110] Термин «C₂-C₄алкильная группа, замещенная гидроксигруппой» относится к линейной или разветвленной алкильной группе, содержащей от двух до четырех атомов углерода, которая замещена гидроксигруппой (-OH). C₂-C₄алкильная группа может быть замещена одной или двумя гидроксигруппами.

[0111] В общей формуле (V) остаток R^A может представлять собой C₂-C₄алкильную группу, замещенную двумя гидроксигруппами, и остаток R^B может представлять собой C₁-C₄ алкильную группу.

[0112] В предпочтительном варианте осуществления остатки R^A и R^B независимо друг от друга представляют собой C₂-C₄алкильную группу, замещенную гидроксигруппой, предпочтительно одной гидроксигруппой. Таким образом, в варианте осуществления остатки R^A и R^B независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из -CH₂CH₂OH, -CH₂CH(OH)CH₃, -CH₂CH₂CH₂OH, -CH(CH₃)(CH₂OH), -CH₂CH(OH)CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH(OH)CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₂OH, -CH(CH₃)CH(OH)CH₃, -CH(CH₂OH)CH₂CH₃, -CH(CH₃)CH₂CH₂OH, -CH₂CH(CH₂OH)CH₃, -CH₂C(CH₃)(OH)CH₃, -CH₂CH(CH₃)CH₂(OH), -CH₂C(OH)(CH₃)₂, -CH₂C(CH₃)(CH₂OH), более

предпочтительно выбраны из группы, состоящей из $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Остатки R^{A} и R^{B} могут быть идентичными или могут отличаться друг от друга.

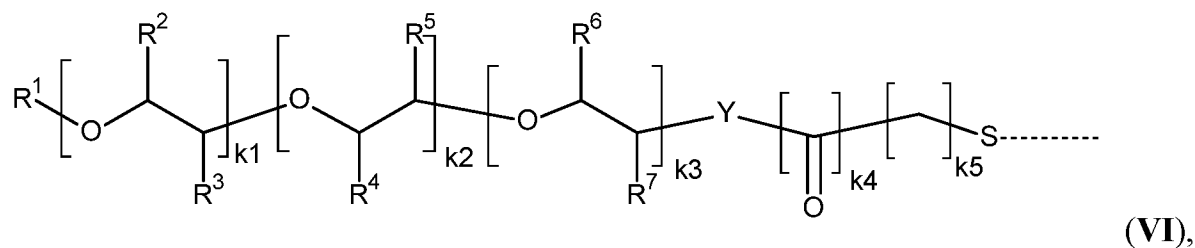
[0113] В общей формуле (V) остаток R^{C} может представлять собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную двумя гидроксигруппами, и остаток R^{D} может представлять собой C_1 - C_4 алкильную группу.

[0114] В предпочтительном варианте осуществления остатки R^{C} и R^{D} независимо друг от друга представляют собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную гидроксигруппой, предпочтительно одной гидроксигруппой. Таким образом, в варианте осуществления остатки R^{C} и R^{D} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OH})$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})$, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Остатки R^{C} и R^{D} могут быть идентичными или могут отличаться друг от друга.

[0115] Предпочтительно, в общей формуле (I) остатки R^{A} , R^{B} , R^{C} и R^{D} независимо друг от друга представляют собой C_2 - C_4 алкильную группу, замещенную одной гидроксигруппой. Более предпочтительно, в общей формуле (I) остатки R^{A} , R^{B} , R^{C} и R^{D} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Еще более предпочтительно, в общей формуле (V) остатки R^{A} , R^{B} , R^{C} и R^{D} представляют собой $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

[0116] Для предотвращения агломерации и осаждения серебряных нанопластинок при хранении, серебряные нанопластины могут нести на своей поверхности дополнительные стабилизаторы поверхности.

[0117] В предпочтительном варианте осуществления серебряные нанопластины содержат на своей поверхности дополнительный стабилизатор поверхности общей формулы (VI)



где

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

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

Y представляет собой O или NR⁸;

R⁸ представляет собой H или C₁-C₈алкил;

k1 является целым числом в диапазоне от 1 до 500;

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

k4 равно 0 или 1; и

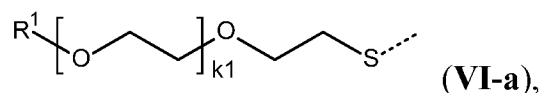
k5 является целым числом в диапазоне от 1 до 5. Предпочтительно, в общей формуле (II) **Y** представляет собой O. Также предпочтительно, в общей формуле (VI) **k4** равно 0.

[0118] Предпочтительно, средняя молекулярная масса (Mn) стабилизатора поверхности общей формулы (II) составляет 1000–20000 [г/моль], и более предпочтительно 1000–10000 [г/моль], наиболее предпочтительно 1000–6000 [г/моль].

[0119] Если стабилизатор поверхности формулы (I) содержит, например, звенья этиленоксида (EO) и звенья пропиленоксида (PO), порядок (EO) и (PO) может быть зафиксирован (блок-сополимеры) или может быть незафиксирован (рандомные сополимеры).

[0120] Предпочтительно, в общей формуле (VI) R^1 представляет собой H или C_{1-18} алкил, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга представляют собой H, CH_3 или C_2H_5 , k_1 является целым числом в диапазоне от 22 до 450, k_2 и k_3 независимо друг от друга равны 0 или являются целыми числами в диапазоне от 1 до 250, k_4 равно 0 или 1, и k_5 является целым числом в диапазоне от 1 до 5. Более предпочтительно, в общей формуле (II) R^1 представляет собой H или C_{1-4} алкил, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 и R^7 независимо друг от друга представляют собой H или CH_3 , k_1 является целым числом в диапазоне 22–450, k_2 и k_3 независимо друг от друга равны 0 или являются целыми числами в диапазоне от 1 до 100, k_4 равно 0, k_5 является целым числом в диапазоне от 1 до 4.

[0121] Наиболее предпочтительный стабилизатор поверхности общей формулы (VI) имеет общую формулу (VI-a)



где

R^1 представляет собой H или C_{1-8} алкильную группу, в особенности H или CH_3 , и

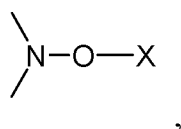
k_1 является целым числом в диапазоне от 22 до 450, в особенности от 22 до 150.

[0122] Предпочтительные стабилизаторы поверхности общей формулы (VI) получены из тиолов MPEG (тиолы поли(этиленгликоль)метилового эфира) со средней молекулярной массой (M_n) от 2000 до 6000, таких как, например, тиол MPEG 2000, тиол MPEG 3000, тиол MPEG 4000, тиол MPEG 5000, тиол MPEG 6000, тиолов PEG (O-(2-меркаптоэтил)-поли(этиленгликоль)) со средней M_n от

2000 до 6000, таких как, например, тиол PEG 2000, тиол PEG 3000, тиол PEG 4000, тиол PEG 5000, тиол PEG 6000.

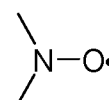
[0123] Серебряные нанопластины, содержащиеся в защитной краске, могут дополнительно нести стабилизатор поверхности, который представляет собой полимер или сополимер, описанный в документе WO 2006/074969A1, который можно получить способом, включающим следующие этапы:

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



где X представляет собой группу с по меньшей мере одним атомом углерода и является таковой, что свободный радикал X•, полученный из X, способен инициировать полимеризацию; или

i-2) полимеризацию на первом этапе одного или более мономеров с этиленовыми двойными связями в присутствии по меньшей мере одного



стабильного свободного нитроксильного радикала и свободнорадикального инициатора;

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

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

[0124] Предпочтительно, мономер на этапе i-1) или i-2) выбран из 4-винилпиридина или пиридиний-иона, 2-винилпиридина или пиридиний-иона, 1-винилимидазола или имидазолиний-иона или соединения формулы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_a)-(\text{C}=\text{Z})-\text{R}_b$, где

R_a представляет собой водород или метил;

R_b представляет собой NH_2 , $\text{O}^-(\text{Me}^+)$, незамещенный C_1 - C_{18} алкокси, C_2 - C_{100} алкокси, прерванный по меньшей мере одним атомом N и/или O, или гидрокси-замещенный C_1 - C_{18} алкокси, незамещенный C_1 - C_{18} алкиламино, незамещенный ди(C_1 - C_{18} алкил)амино, гидрокси-замещенный C_1 - C_{18} алкиламино или гидрокси-замещенный ди(C_1 - C_{18} алкил)амино, $-\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ или $-\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{N}^+\text{HR}^{15}\text{R}^{16}\text{An}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_2)_y\text{NR}^{15}\text{R}^{16}$ или $-\text{N}(\text{CH}_2)_y\text{N}^+\text{HR}^{15}\text{R}^{16}\text{An}^-$,

где

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

y является целым числом от 2 до 10;

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

R^{16} представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1 – 22 атомами углерода;

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

Z представляет собой кислород или серу.

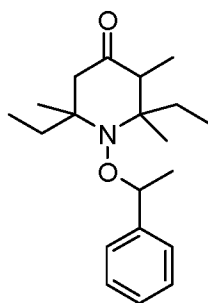
[0125] Предпочтительно, второй этап ii) представляет собой реакцию межмолекулярной переэтерификации. Предпочтительно, на этапе ii) спирт представляет собой этоксилят формулы $\text{R}_c-\text{[O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_c\text{-OH}$, где R_c представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1 – 22 атомами углерода, или алкиларил, или

диалкиларил с вплоть до 24 атомов углерода, и с равно 1–150.

[0126] Предпочтительно, этап i-1) или i-2) осуществляют дважды и получают блок-сополимер, при этом на первом или втором этапе радикальной полимеризации мономер или смесь мономеров содержит от 50% до 100% по массе, исходя из общего количества мономеров, C₁-C₆алкилового сложного эфира акриловой или метакриловой кислоты, и на втором или первом этапе радикальной полимеризации, соответственно, мономер или смесь мономеров с этиленовыми двойными связями содержит по меньшей мере мономер без первичной или вторичной сложноэфирной связи.

[0127] На первом этапе полимеризации мономер или смесь мономеров содержит от 50% до 100% по массе исходя из общего количества мономеров C₁-C₆алкилового сложного эфира акриловой или метакриловой кислоты (первый мономер), и на втором этапе полимеризации мономер или смесь мономеров с этиленовыми двойными связями содержит 4-винилпиридин или пиридиний-ион, 2-винилпиридин или пиридиний-ион, винилимидазол или имидазолиний-ион, 3-диметиламиноэтилакриламид, 3-диметиламиноэтилметакриламид или соответствующий ион аммония, 3-диметиламинопропилакриламид или соответствующий ион аммония, или 3-диметиламинопропилметакриламид или соответствующий ион аммония (второй мономер).

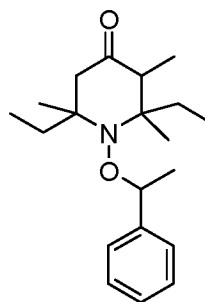
[0128] Предпочтительно, нитроксилэфир имеет следующую структуру



[0129] Предпочтительно, стабилизатор поверхности представляет собой сополимер, который можно получать способом, включающим следующие этапы:

i-2) полимеризацию на первом этапе первого мономера, который представляет

собой C₁-C₆алкиловый или гидроксис C₁-C₆алкиловый сложный эфир акриловой или метакриловой кислоты, и второго мономера, который выбран из 4-винилпиридина или пиридиний-иона, 2-винилпиридина или пиридиний-иона, 1-винилимидазола или имидазолиний-иона, 3-диметиламиноэтилакриламида, 3-диметиламиноэтилметакриламида, 3-диметиламинопропилакриламида и 3-диметиламинопропилметакриламида; в присутствии по меньшей мере одного



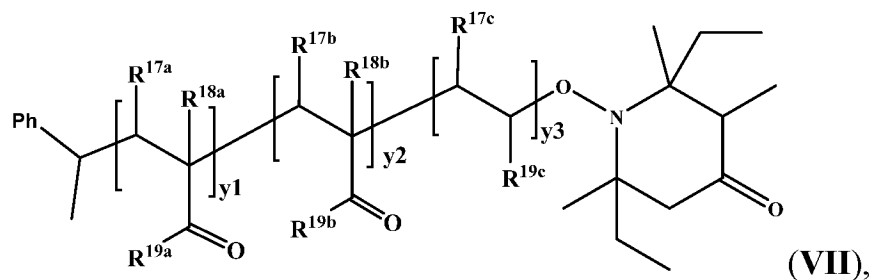
нитроксилэфира со структурным элементом

;

и

ii) второй этап, включающий модификацию полимера или сополимера, полученного в i-1), путем реакции межмолекулярной переэтерификации, при этом спирт на этапе ii) представляет собой этоксилат формулы $R_c-[O-CH_2-CH_2-]_c-OH$, где R_c представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1 – 22 атомами углерода, или алкиларил, или диалкиларил с вплоть до 24 атомов углерода и с равно 1–150.

[0130] Предпочтительно, стабилизатор поверхности, полученный способом, описанным в настоящем документе, представляет собой сополимер следующей формулы (VII)



где

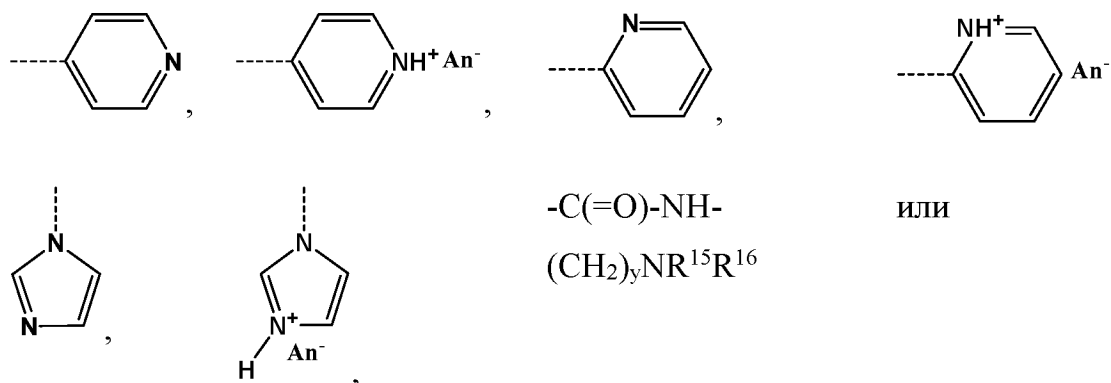
R^{17a} , R^{17b} и R^{17c} независимо друг от друга представляют собой H или метил;

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

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

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

R^{19c} представляет собой



-C(=O)-NH-(CH₂)_yN⁺HR¹⁵R¹⁶An⁻;

где

An⁻ представляет собой анион моновалентной органической или неорганической кислоты;

y является целым числом от 2 до 10;

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

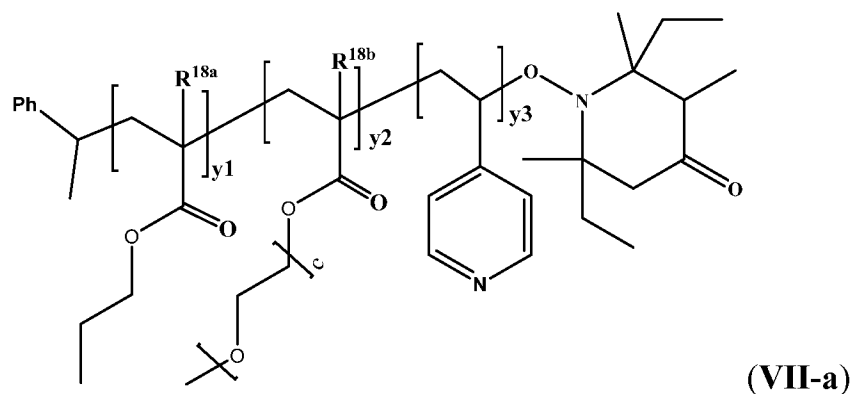
R^{16} представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1 – 22 атомами углерода,

R_c представляет собой насыщенный или ненасыщенный алкил с прямой или разветвленной цепью с 1 – 22 атомами углерода, или алкиларил, или диалкиларил с вплоть до 24 атомов углерода, и с равно 1–150, и

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

[0131] Стабилизаторы поверхности общей формулы (VII) описаны в публикации международной заявки на патент под номером WO 2006/074969A1.

[0132] Предпочтительный стабилизатор поверхности общей формулы (VII) представляет собой соединение общей формулы (VII-a)



где

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

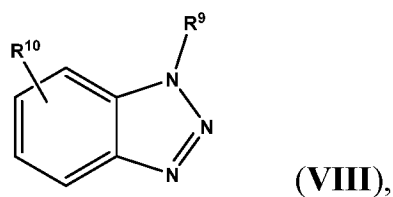
y_1 , y_2 и y_3 независимо друг от друга являются целыми числами от 1 до 200; и

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

[0133] Примерами предпочтительных сополимеров для использования в качестве стабилизаторов поверхности являются сополимеры, описанные в **примере А3** и **примере А6** документа WO 2006/074969A1.

[0134] Для улучшения стабильности оптических свойств серебряных нанопластинок при хранении или тепловом воздействии, указанные серебряные нанопластины могут содержать дополнительный стабилизатор поверхности

общей формулы (VIII)



где

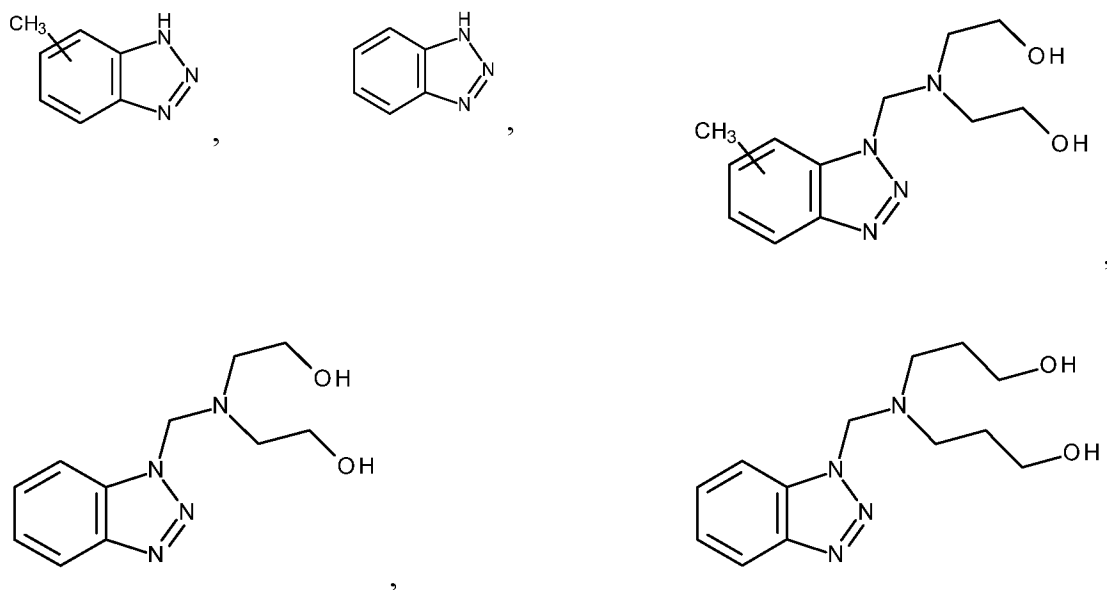
R^9 представляет собой атом водорода или группу формулы $-CHR^{11}-N(R^{12})(R^{13})$;

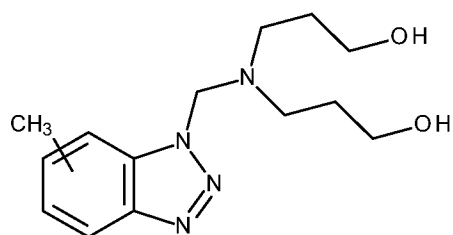
R^{10} представляет собой атом водорода, атом галогена, C_1 - C_8 алкоксигруппу или C_1 - C_8 алкильную группу;

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

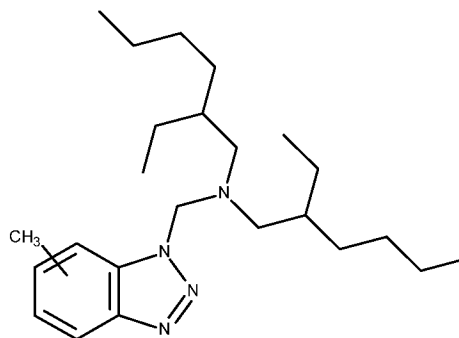
R^{12} и R^{13} независимо друг от друга представляют собой C_1 - C_8 алкил, гидрокси- C_1 - C_8 алкильную группу или группу формулы $-[(CH_2CH_2)-O]_{n1}-CH_2CH_2-OH$, где $n1$ равно от 1 до 5.

[0135] Примеры соединений формулы (VIII) включают, но не ограничиваются ими,



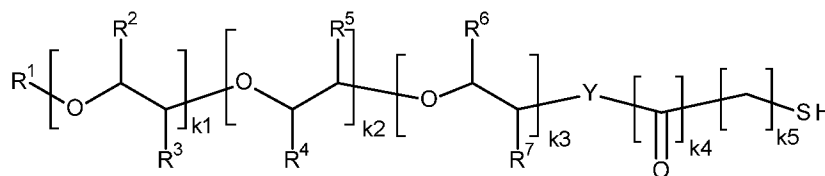


и



[0136] Дисперсию серебряных нанопластинок, используемую для получения отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в настоящем документе, можно получать путем использования способа, включающего следующие этапы:

1) получение раствора, содержащего серебряный предшественник, соединение



формулы (VI)

(VI),

где

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

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

Y представляет собой O или NR^8 ;

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

k_1 является целым числом в диапазоне от 1 до 500;

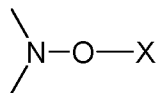
k_2 и k_3 независимо друг от друга равны 0 или являются целыми числами в диапазоне от 1 до 250;

k_4 равно 0 или 1; и

k_5 является целым числом в диапазоне от 1 до 5;

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

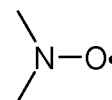
i-1) полимеризацию на первом этапе одного или более мономеров с этиленовыми двойными связями в присутствии по меньшей мере одного



нитроксилэфира со структурным элементом

где X представляет собой группу с по меньшей мере одним атомом углерода и является таковой, что свободный радикал X•, полученный из X, способен инициировать полимеризацию; или

i-2) полимеризацию на первом этапе одного или более мономеров с этиленовыми двойными связями в присутствии по меньшей мере одного



стабильного свободного нитроксильного радикала и свободнорадикального инициатора; при этом по меньшей мере один мономер, используемый на этапах i-1) или i-2), представляет собой C₁-C₆ алкиловый или гидрокси C₁-C₆ алкиловый сложный эфир акриловой или метакриловой кислоты; и необязательно

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

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

3) добавление раствора, полученного на этапе 1), в раствор, полученный на этапе

- 2), и добавление одного или более комплексообразователей;
- 4) добавление раствора перекиси водорода в воде; и
- 5) добавление одного или более стабилизаторов поверхности к смеси, полученной на этапе 4).

[0137] Серебряный предшественник представляет собой соединение серебра(I), выбранное из группы, состоящей из AgNO_3 ; AgClO_4 ; Ag_2SO_4 ; AgCl ; AgF ; AgOH ; Ag_2O ; AgBF_4 ; AgIO_3 ; AgPF_6 ; $\text{R}^{200}\text{CO}_2\text{Ag}$, $\text{R}^{200}\text{SO}_3\text{Ag}$, где R^{200} представляет собой незамещенный или замещенный C_1 - C_{18} алкил, незамещенный или замещенный C_5 - C_8 циклоалкил, незамещенный или замещенный C_7 - C_{18} аралкил, незамещенный или замещенный C_6 - C_{18} арил или незамещенный или замещенный C_2 - C_{18} гетероарил; соли Ag дикарбоновых, трикарбоновых, поликарбоновых кислот, полисульфокилот, Р-содержащих кислот и их смесей, предпочтительно из группы, состоящей из нитрата серебра, ацетата серебра, перхлората серебра, метансульфоната серебра, бензолсульфоната серебра, толуолсульфоната серебра, трифторметансульфоната серебра, сульфата серебра, фторида серебра и их смесей, и более предпочтительно нитрата серебра.

[0138] Восстановитель выбран из группы, состоящей из боргидридов щелочных или щелочноземельных металлов, таких как боргидрид натрия, ацилоксиборгидридов щелочных или щелочноземельных металлов, таких как триацетоксиборгидрид натрия, алкокси- или арилоксиборгидридов щелочных или щелочноземельных металлов, таких как триметоксиборгидрид натрия, арилоксиборанов, таких как катехолборан, и амин-борановых комплексов, таких как диэтиланилинборан, третбутиламинборан, морфолинборан, диметиламинборан, триэтиламинборан, пиридинборан, боран аммония и их смеси. Наиболее предпочтительным является боргидрид натрия.

[0139] Один или более комплексообразователей выбраны из группы хлорсодержащих соединений, которые способны высвободить ионы хлорида в условиях реакции, таких как хлориды металлов, хлориды алкил- или

ариламмония, хлориды фосфония; первичных или вторичных аминов и соответствующих солей аммония, таких как метиламин или диметиламин; аммиака и соответствующих солей аммония; и аминокарбоновых кислот и их солей, таких как этилендиаминтетрауксусная кислота.

[0140] Неограничивающие примеры комплексообразователей включают аммиак, метиламин, диметиламин, этиламин, этилендиамин, диэтилентриамин, этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA); этилендиамин-N,N'-диянтарную кислоту (EDDS); метилглицин-диуксусную кислоту (MGDA); диэтилентриаминпентауксусную кислоту (DTPA); пропилендиаминтетрауксусную кислоту (PDTA); глутаминовой кислоты N,N-диуксусную кислоту (N,N-дикарбоксиметилглутаминовой кислоты тетранатриевую соль (GLDA)); нитрилотриуксусную кислоту (NTA) и любые их соли; N-гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусную кислоту (HEDTA), триэтилентетраамингексауксусную кислоту (ТТНА), N-гидроксиэтилиминодиуксусную кислоту (HEIDA), дигидроксиэтилглицин (DHEG), этилендиаминтетрапропионовую кислоту (EDTP) и их производные, такие как, например, тринатриевая соль метилглициндиуксусной кислоты (Na_3MGDA) и тетранатриевая соль EDTA.

[0141] Пеногаситель представляет собой соединение или композицию, способные подавлять образование пены в реакционной смеси, такие как, например, коммерчески доступный TEGO[®] Foamex 1488, 1495, 3062, 7447, 800, 8030, 805, 8050, 810, 815N, 822, 825, 830, 835, 840, 842, 843, 845, 855, 860, 883, K 3, K 7, K 8, N, Antifoam SE-15 от компании Sigma, Struktol SB-2080 и им подобные. Количество пеногасителя находится в диапазоне от 0,00001% до 5% по массе исходя из общей массы реакционной смеси перед добавлением перекиси водорода, предпочтительно от 0,0001% до 3%, и более предпочтительно от 0,001% до 2% по массе.

[0142] Пеногаситель можно добавлять в раствор, полученный на этапе 1), и/или в раствор, полученный на этапе 2).

[0143] Реакцию образования серебряных нанопластинок осуществляют путем постепенного добавления раствора серебряного предшественника в раствор восстановителя, при этом температура обоих растворов находится в диапазоне от -3°C до 40°C , и постепенное добавление завершается в течение от 15 минут до 24 ч времени.

[0144] Серебряные нанопластины, полученные на этапе 4) и/или 5), можно подвергать дополнительным методам очистки и/или изоляции, таким как декантация, (ультра)фильтрация, (ультра)центрифугирование, обратимая или необратимая агломерация, фазовый перенос с органическим растворителем и их комбинации. Дисперсия серебряных нанопластинок может содержать вплоть до приблизительно 99 масс. % серебряных нанопластинок, предпочтительно от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 99 масс. % серебряных нанопластинок, более предпочтительно от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 90 масс. % серебряных нанопластинок, причем масс. % рассчитано исходя из общей массы дисперсии.

[0145] Исходя из серебряных нанопластинок, полученных очисткой и/или изоляцией, серебряные нанопластины, несущие стабилизатор поверхности общей формулы (V), можно получать путем:

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

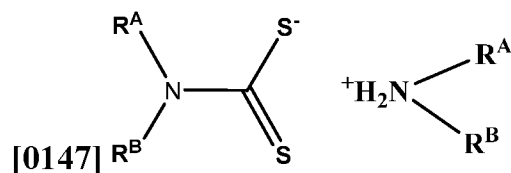
или

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

[0146] Серебряные нанопластины, содержащие дитиокарбамат общей формулы (V), где R^{A} идентичен R^{C} и R^{B} идентичен R^{D} , можно получать из серебряных нанопластинок, подвергаемых методам очистки и/или изоляции:

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

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



который затем вводят в реакцию с серебряными нанопластинками.

[0148] Серебряные нанопластинки, описанные в настоящем документе, раскрыты в заявке на европейский патент под номером 20206698.1 с названием «Compositions, comprising silver nanoplatelets», поданной BASF SE 10 ноября 2020 г.

[0149] Согласно варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска представляет собой катионно-отверждаемую композицию, содержащую серебряные нанопластинки, описанные в настоящем документе; один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе (предпочтительно согласно формуле (I) или (II), описанной в настоящем документе); один или более катионных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе (предпочтительно выбранных из группы, состоящей из иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, описанных в настоящем документе); один или более виниловых эфиров, один или более оксетанов, описанных в настоящем документе, или эпоксиды, отличные от циклоалифатического эпоксида, описанного в настоящем документе; перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, описанное в настоящем документе (предпочтительно перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества, функционализированные одной или более гидроксильными функциональными группами, описанными в настоящем документе); сополимер поливинилхлорида,

описанный в настоящем документе, необязательно один или более фотосенсибилизаторов, описанных в настоящем документе (предпочтительно тиоксантоны, описанные в настоящем документе); и необязательно один или более органических растворителей, описанных в настоящем документе, предпочтительно в количествах, описанных в настоящем документе. Согласно варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска представляет собой катионно-отверждаемую композицию, содержащую серебряные нанопластины, описанные в настоящем документе; один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе (предпочтительно согласно формуле (I) или (II), описанной в настоящем документе); один или более катионных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе (предпочтительно выбранных из группы, состоящей из иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, описанных в настоящем документе); перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, описанное в настоящем документе (предпочтительно перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества, функционализированные одной или более гидроксильными функциональными группами, описанными в настоящем документе); сополимер поливинилхлорида, описанный в настоящем документе, необязательно один или более фотосенсибилизаторов, описанных в настоящем документе (предпочтительно тиоксантоны, описанные в настоящем документе); и один или более органических растворителей, описанных в настоящем документе, предпочтительно в количествах, описанных в настоящем документе.

[0150] Согласно варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска представляет собой гибридную отверждаемую композицию, содержащую серебряные нанопластины, описанные в настоящем документе; один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе (предпочтительно согласно формуле (I) или (II), описанной в настоящем документе); один или более катионных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе (предпочтительно выбранных из группы, состоящей из иодониевых солей,

сульфониевых солей и их смесей, описанных в настоящем документе); один или более виниловых эфиров, один или более оксетанов, описанных в настоящем документе, или эпоксиды, отличные от циклоалифатического эпоксида, описанного в настоящем документе; одно или более радикально-отверждаемых соединений, описанных в настоящем документе (в частности акрилатные олигомеры и акрилатные мономеры, описанные в настоящем документе, предпочтительно (мет)акрилаты, описанные в настоящем документе), один или более свободнорадикальных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе (фосфиноксиды, описанные в настоящем документе); перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, описанное в настоящем документе (предпочтительно перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества, функционализированные одной или более гидроксильными функциональными группами, описанными в настоящем документе); сополимер поливинилхлорида, описанный в настоящем документе, необязательно один или более фотосенсибилизаторов, описанных в настоящем документе (предпочтительно антрацены, описанные в настоящем документе); и необязательно один или более органических растворителей, описанных в настоящем документе, предпочтительно в количествах, описанных в настоящем документе. Согласно варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска представляет собой гибридную отверждаемую композицию, содержащую серебряные нанопластины, описанные в настоящем документе; один или более циклоалифатических эпоксидов, описанных в настоящем документе (предпочтительно согласно формуле (I) или (II), описанной в настоящем документе); один или более катионных фотоинициаторов, описанных в настоящем документе (предпочтительно выбранных из группы, состоящей из иодониевых солей, сульфониевых солей и их смесей, описанных в настоящем документе); одно или более радикально-отверждаемых соединений, описанных в настоящем документе (в частности акрилатные олигомеры и акрилатные мономеры, описанные в настоящем документе, предпочтительно (мет)акрилаты, описанные в настоящем документе), один или более свободнорадикальных

фотоинициаторов, описанных в настоящем документе (фосфиноксиды, описанные в настоящем документе); перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество, описанное в настоящем документе (предпочтительно перфторполиэфирные поверхностно-активные вещества, функционализированные одной или более гидроксильными функциональными группами, описанными в настоящем документе); сополимер поливинилхлорида, описанный в настоящем документе, необязательно один или более фотосенсибилизаторов, описанных в настоящем документе (предпочтительно антрацены, описанные в настоящем документе); и один или более органических растворителей, описанных в настоящем документе, предпочтительно в количествах, описанных в настоящем документе.

[0151] Способ, описанный в настоящем документе, дополнительно включает после этапа а), описанного в настоящем документе, этап b) нанесения композиции для заключительного покрытия, описанной в настоящем документе, по меньшей мере частично поверх слоя (x10) покрытия, описанного в настоящем документе. Композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, наносят в виде одного или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, и она частично перекрывает (т. е. перекрывает в по меньшей мере одной области) слой (x10) покрытия, описанный в настоящем документе, при этом отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска, содержащая слой (x10) покрытия, все еще находится во влажном и непалимеризованном состоянии.

[0152] В контексте настоящего документа под терминами «знак»/«знаки» следует понимать непрерывный(-е) и прерывистый(-е) слой/слои, состоящие из отличительной(-ых) маркировки/маркировок, или знака/знаков, или рисунка/рисунков. Предпочтительно, один или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, выбраны из группы, состоящей из кодов, символов, буквенно-цифровых символов, орнаментов, геометрических рисунков (например, кругов, треугольников и правильных или неправильных многоугольников), букв, слов, названий, чисел, логотипов, графических

изображений, портретов и их комбинаций. Примеры кодов включают кодированные метки, такие как кодированные буквенно-цифровые данные, одномерный штрих-код, двухмерный штрих-код, QR-код, DataMatrix и ИК-считываемые коды. Один или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, могут быть сплошными знаками и/или растровыми знаками.

[0153] Композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, наносят в виде одного или более знаков, описанных в настоящем документе (x30), с помощью процесса нанесения, предпочтительно процесса бесконтактного микродозирования жидкости, более предпочтительно процесса, выбранного из группы, состоящей из нанесения покрытия распылением, аэрозольной струйной печати, электрогидродинамической печати, нанесения покрытия с использованием щелевой экструзионной головки и струйной печати, еще более предпочтительно с помощью процесса струйной печати, при этом указанные процессы бесконтактного микродозирования жидкости представляют собой методы печати изменяющейся информации, что позволяет уникальным образом получать один или более знаков (x30) на или в защитных признаках, описанных в настоящем документе. Процесс нанесения выбран в зависимости от дизайна и разрешения одного или более знаков, которые должны быть созданы.

[0154] Композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, наносят так, как описано в настоящем документе, причем осаждение краски превышает приблизительно $0,8 \text{ г/м}^2$, предпочтительно превышает или равно $1,0 \text{ г/м}^2$, причем указанное осаждение краски измеряют так, как описано в настоящем документе далее, в экспериментальной части в [0209] и [0210].

[0155] Нанесение покрытия распылением представляет собой метод, включающий проталкивание композиции через сопло, в результате чего образуется мелкодисперсный аэрозоль. Можно задействовать газ-носитель и электростатический заряд, чтобы помочь направить аэрозоль на поверхность, подлежащую печати. Печать распылением позволяет наносить точки и линии. Вязкость подходящих композиций для печати распылением, как правило,

составляет от приблизительно 10 мПа•с до приблизительно 1 Па•с (25°C, 1000 с⁻¹, как описано в настоящем документе выше). Разрешение печати нанесения покрытия распылением лежит в миллиметровом диапазоне. Печать распылением описана, например, в F. C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2009), 93, страница 407.

[0156] Аэрозольная струйная печать (AJP) — это развивающийся метод бесконтактной прямой записи, направленный на создание мелкодисперсных признаков на широком спектре подложек. AJP совместима с широким диапазоном материалов и напылением произвольной формы, обеспечивает высокое разрешение (порядка приблизительно 10 микрометров) в сочетании с относительно большим расстоянием отстояния (например, 1-5 мм), в дополнение к независимости от ориентации. Технология включает создание аэрозоля с использованием либо ультразвукового, либо пневматического распылителя для создания аэрозоля из композиций, вязкость которых, как правило, составляет от приблизительно 1 мПа•с до приблизительно 1 Па•с (25°C, 1000 с⁻¹, как описано в настоящем документе выше). Аэрозольная струйная печать описана, например, в N. J. Wilkinson *et al.*, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* (2019) 105:4599–4619.

[0157] Электрогидродинамическая струйная печать представляет собой технологию струйной печати с высоким разрешением. В технологии электрогидродинамической струйной печати используются электрические поля, приложенные извне, для управления размерами капель, частотой выброса и их размещением на подложке для получения более высокого разрешения, чем при обычной струйной печати, при сохранении высокой скорости производства. Разрешение электрогидродинамической струйной печати приблизительно на два порядка выше, чем у обычной технологии струйной печати; таким образом, ее можно использовать для ориентирования нано- и микромасштабных рисунков. Электрогидродинамическую струйную печать можно использовать как в режиме DOD, так и в непрерывном режиме. Вязкость композиций для электрогидродинамической струйной печати, как правило, составляет от 1 мПа•с

до приблизительно 1 Па•с (25°C, 1000 с⁻¹, как описано в настоящем документе выше). Технология электрогидродинамической струйной печати описана, например, P.V. Raje and N.C. Murmu, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, (2014), 4(5), страницы 174-183.

[0158] Нанесение покрытия с использованием щелевой экструзионной головки представляет собой метод одномерного нанесения покрытия. Нанесение покрытия с использованием щелевой экструзионной головки позволяет наносить полосы материала, что хорошо подходит для изготовления многослойного покрытия с полосами из разных материалов, наложенными друг на друга. Выравнивание рисунка получают путем перемещения головки для нанесения покрытия в направлении, перпендикулярном направлению движения полотна. Щелевая экструзионная головка для нанесения покрытия содержит шаблон, который определяет щели в головке для нанесения покрытия, через которые распределяется краска для нанесения покрытия посредством щелевой экструзионной головки. Пример щелевой экструзионной головки для нанесения покрытия проиллюстрирован в F.C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2009), 93, страница 405-406. Вязкость подходящих композиций для нанесения покрытия с использованием щелевой экструзионной головки, как правило, составляет от 1 мПа•с до приблизительно 20 мПа•с (25°C, 1000 с⁻¹, как описано в настоящем документе выше).

[0159] Согласно одному варианту осуществления композицию для заключительного покрытия, описанную в настоящем документе, печатают в виде одного или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, с помощью процесса струйной печати, предпочтительно процесса непрерывной струйной печати (CI) или процесса капельно-импульсной (DOD) струйной печати, более предпочтительно процесса капельно-импульсной (DOD) струйной печати. Капельно-импульсная (DOD) печать - это процесс бесконтактной печати, при котором капли образуются только тогда, когда это необходимо для печати, и, как правило, с помощью механизма выброса, а не путем дестабилизации струи. В зависимости от механизма, используемого в печатающей головке для создания

капель, DOD печать делится на пьезоимпульсную, термоструйную, вентильную (вязкость составляет от 1 мПа•с до приблизительно 50 мПа•с (25°C, 1000 с⁻¹, как описано в настоящем документе выше) и электростатический процесс.

[0160] Согласно предпочтительному варианту осуществления композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, представляет собой DOD композицию для заключительного покрытия, предпочтительно вязкость которой составляет менее приблизительно 40 мПа•с, более предпочтительно вязкость которой составляет от приблизительно 0,5 мПа•с до приблизительно 30 мПа•с, и еще более предпочтительно вязкость которой составляет от приблизительно 0,5 мПа•с до приблизительно 20 мПа•с, при 25°C и 1000 с⁻¹ с использованием ротационного вискозиметра DHR-2 от компании TA Instruments, имеющего геометрию «конус-плоскость» и диаметр 40 мм.

[0161] Согласно одному варианту осуществления для катионно-отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок, описанных в настоящем документе, композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, может содержать одно или более катионно-отверждаемых соединений, одно или более гибридных отверждаемых соединений, один или более растворителей, смесь одного или более радикально-отверждаемых соединений и одного или более радикальных фотоинициаторов или их смесь;

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

группы, состоящей из виниловых эфиров, глицидиловых эфиров, оксетанов и их смесей, таких как описанные в настоящем документе; при этом глицидиловые эфиры выбраны из группы, состоящей из моноглицидиловых эфиров (включая, например, алкиловые (такие как, например, метиловые, этиловые, пропиловые, изопропиловые, бутиловые, трет-бутиловые, 2-этилгексиловые и C8-C18 (используемые отдельно или в их смесях)) моноглицидиловые эфиры, циклоалкиловые (такие как, например, циклопропиловые, циклобутиловые, циклопентиловые и циклогексиловые) моноглицидиловые эфиры, алкениловые (такие как, например, аллиловые и кротиловые) моноглицидиловые эфиры, алкиниловые (такие как, например, пропаргиловые) моноглицидиловые эфиры, фениловые (такие как, например, фениловые, крезилловые, третбутилфениловые и нонилфениловые) моноглицидиловые эфиры) и фурфурилмоноглицидиловые эфиры), диглицидиловых эфиров (включая, например, диглицидиловый эфир, 1,2-пропандиолдиглицидиловый эфир, 1,3-пропандиолдиглицидиловый эфир, 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир, 1,6-гександиолдиглицидиловый эфир, неопентилгликольдиглицидиловый эфир, циклогександиметанолдиглицидиловый эфир, 4,4'-дигидроксифенил-2,2-пропандиглицидиловый эфир, резорциндиглицидиловый эфир, диглицидиловый эфир на основе бисфенол-А, диглицидиловый эфир на основе бисфенол-Е, полиэтиленгликольдиглицидиловый эфир, полипропиленгликольдиглицидиловый эфир и полигликольдиглицидиловый эфир), триглицидиловых эфиров (включая, например, глицеринтриглицидиловый эфир, триметилолэтантриглицидиловый эфир, триметилолпропантриглицидиловый эфир, трифенилолметантриглицидиловый эфир, триглицидиловый эфир касторового масла, пропокселированный глицеринтриглицидиловый эфир), тетраглицидиловых эфиров (включая, например, пентаэритриттетраглицидиловый эфир и 1,1,2,2-тетракис(гидроксифенил)этантетраглицидиловый эфир), полиглицидиловых эфиров (включая, например, сорбитполиглицидиловый эфир и полифенолполиглицидиловый эфир) и их смесей; если вязкость одного или более глицидиловых эфиров не подходит для струйной печати, композиция для

заклучительного покрытия, описанная в настоящем документе, содержит указанные один или более глицидиловых эфиров в комбинации с одним или более моноглицидиловыми эфирами, и/или одним или более диглицидиловыми эфирами, и/или одним или более растворителями для снижения вязкости; при этом одно или более гибридных отверждаемых соединений представляют собой модифицированные гидроксигруппой или модифицированные (мет)акрилатом виниловые эфиры, в частности VEEA, 2-(2-винилоксиэтокси)этилакрилат от компании Nippon Shokubai и метил 2-((аллилокси)метил)акрилат (АОМА™) от компании Nippon Shokubai ;

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

при этом одно или более радикально-отверждаемых соединений выбраны из группы, состоящей из моно(мет)акрилатов, ди(мет)акрилатов, три(мет)акрилатов, таких как описанные в настоящем документе, тетра(мет)акрилатов, таких как описанные в настоящем документе, и их смесей, и одного или более свободнорадикальных фотоинициаторов, таких как описанные в настоящем документе (в частности альфа-гидроксикетонов, такие как описанные в настоящем документе), при этом подходящие моно(мет)акрилаты могут быть выбраны из группы, состоящей из алкил(мет)акрилатов, циклоалкил(мет)акрилатов (таких как, например, 3,3,5-триметилциклогексилакрилат и изоборнилакрилат), бензил(мет)акрилатов, фенил(мет)акрилатов (включая феноксиалкил(мет)акрилаты, такие как феноксиэтилакрилат), циклических триметилпропанформальакрилата, тетрагидрофурфурилакрилата, алифатических уретан(мет)акрилатов и их алкоксиллированных (в частности этоксиллированных или пропоксиллированных)

соединений, и подходящие ди(мет)акрилаты включают этиленгликольдиакрилат, гликольдиметакрилат, бутандиолди(мет)акрилат, 2-метил-1,3-пропандиолдиакрилат, 3-метил-1,5-пентандиолдиакрилат, 2-бутил-2-этил-1,3-пропандиолдиакрилат, 1,6-гександиолди(мет)акрилат, неопентилгликольди(мет)акрилат, 1,9-нонандиолди(мет)акрилат, 1,10-декаандиолди(мет)акрилат, алкоксилированные (в частности этоксилированные и пропоксилированные) 1,6-гександиолдиакрилаты, пропоксилированный неопентилгликольдиакрилат, этоксилированный 2-метил-1,3-пропандиолдиакрилат, трициклодекандиметанолдиакрилат, диэтиленгликольди(мет)акрилат, дипропиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольди(мет)акрилат, трипропиленгликольди(мет)акрилат, тетраэтиленгликольди(мет)акрилат и ди(мет)акрилаты полиэтиленгликоля 200/400/600, и при этом несколько свободнорадикальных фотоинициаторов выбраны из группы, состоящей из гидроксикетонов (например, альфа-гидроксикетонов), бензилкеталей, эфиров бензоина, фосфиноксидов, фенилглиоксилатов и их смесей, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из фосфиноксидов, гидроксикетонов, фенилглиоксилатов и их смесей, еще более предпочтительно гидроксикетонов (например, альфа-гидроксикетонов).

[0162] Необязательно, и с целью повышения эффективности отверждения катионно-отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок, описанных в настоящем документе, композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, может дополнительно содержать один или более катионных фотоинициаторов.

[0163] Согласно одному варианту осуществления для гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в настоящем документе, композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, может содержать одно или более катионно-отверждаемых соединений, одно или более гибридных отверждаемых соединений, один или

более растворителей, одно или более радикально-отверждаемых соединений или их смесь;

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

при этом одно или более гибридных отверждаемых соединений представляют собой модифицированные гидроксигруппой или модифицированные (мет)акрилатом виниловые эфиры, в частности VEEA, 2-(2-винилоксиэтокси)этилакрилат от компании Nippon Shokubai и метил 2-((аллилокси)метил)акрилат (АОМАTM) от компании Nippon Shokubai;

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

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

[0164] Необязательно, и с целью повышения эффективности отверждения гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в настоящем документе, композиция для заключительного покрытия, описанная в настоящем документе, может дополнительно содержать один или более катионных фотоинициаторов и/или один или более свободнорадикальных фотоинициаторов, таких как описанные в настоящем документе.

[0165] Для вариантов осуществления, в которых композицию для заключительного покрытия наносят с помощью процесса струйной печати, указанная композиция для заключительного покрытия может дополнительно содержать традиционные добавки и ингредиенты, такие как, например, реакционноспособные разбавители, смачивающие вещества, противовспенивающие средства, которые используются в области струйной печати с отверждением под воздействием излучения.

[0166] Способ, описанный в настоящем документе, дополнительно включает после этапа b) этап c) отверждения слоя (x10) покрытия и одного или более знаков (x30), описанных в настоящем документе, с помощью одного или более блоков (x50) отверждения, описанных в настоящем документе. Предпочтительно, этап отверждения c), описанный в настоящем документе, осуществляют с помощью одного или более блоков (x50) отверждения (также упоминаемых в данной области техники как источники света), выбранных из группы, состоящей из ртутных ламп (предпочтительно ртутных ламп среднего давления), УФ-светодиодных ламп и их последовательностей. Типичные последовательности включают использование одной или более УФ-светодиодных ламп на первом этапе для по меньшей мере частичного отверждения отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски и одного или более знаков (x30) и одной или более ртутных ламп среднего давления на втором этапе. Предпочтительно, ртутные лампы испускают в широком диапазоне длин волн в диапазоне УФ-А, УФ-В и УФ-С. Соответственно, предусмотрен большой выбор фотоинициаторов или

комбинаций фотоинициатор/фотосенсибилизатор, спектр поглощения которых совпадает по меньшей мере с одной из полос испускания ртутной лампы. УФ-светодиоды имеют более ограниченный диапазон длин волн, так что при промышленной скорости печати достаточно эффективным является только ограниченный выбор фотоинициаторов или комбинации фотоинициатор/фотосенсибилизатор. С другой стороны, УФ-светодиоды менее затратны, требуют меньше энергии (в частности, им нужны гораздо менее требовательные системы отвода тепла), не склонны к образованию озона и имеют гораздо более длительный срок службы.

[0167] Временной интервал между этапом b), описанным в настоящем документе, и этапом c), описанным в настоящем документе, составляет менее 5 секунд, предпочтительно менее приблизительно 4 секунд, более предпочтительно равен приблизительно 3,5 или составляет менее приблизительно 3,5 секунды.

[0168] В настоящем изобретении предусмотрены способы, описанные в настоящем документе, для получения защитных признаков, проявляющих один или более знаков (x30), на подложках (x20), описанных в настоящем документе, и подложки (x20), содержащие один или более защитных признаков, получаемых с их помощью, и защитные признаки, проявляющие один или более знаков (x30), описанных в настоящем документе и получаемых способами, описанными в настоящем документе. Форма защитных признаков, описанных в настоящем документе, может быть непрерывной или прерывистой. Согласно одному варианту осуществления форма слоя (x10) покрытия представляет собой одно или более из знаков, точек и/или линий, при этом указанные знаки могут иметь ту же форму, что и один или более знаков (x30), выполненных из композиции для заключительного покрытия, описанной в настоящем документе, или могут иметь разную форму.

[0169] Предпочтительно, отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску, описанную в настоящем документе, наносят на

прозрачный или частично прозрачный участок подложки способами, описанными в настоящем документе. В контексте настоящего документа «прозрачный или частично прозрачный участок подложки» относится к участку подложки, при этом указанный участок характеризуется средним коэффициентом пропускания в видимом диапазоне по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 70%, более предпочтительно по меньшей мере 90%. Прозрачный или частично прозрачный участок подложки и остальной участок подложки могут быть выполнены как из одного материала, так и из разных материалов. Исключение одного или более слоев в многослойной структуре или нанесение прозрачного или частично прозрачного материала на отверстие в подложке, выполненной из материала, отличного от прозрачного или частично прозрачного материала, позволяет получать подложки для ценных документов, при этом прозрачный или частично прозрачный участок подложки и остальной участок подложки выполнены из разных материалов.

[0170] Материалы для подложек для ценного документа или ценного изделия включают без ограничения бумагу или другие волокнистые материалы, такие как целлюлоза, содержащие бумагу материалы, пластмассы и полимеры, композиционные материалы и их смеси или комбинации. Типичные бумажные, бумагоподобные или иные волокнистые материалы выполнены из самых разных волокон, включая без ограничения манильскую пеньку, хлопчатобумажное волокно, льняное волокно, древесную массу и их смеси. Как хорошо известно специалистам в данной области техники, для банкнот предпочтительными являются хлопчатобумажное волокно и смеси хлопчатобумажного/льняного волокна, в то время как для защищенных документов, не являющихся банкнотами, обычно используется древесная масса. Типичные примеры пластмасс и полимеров включают полистирол, поликарбонат, полиолефины, такие как полиэтилен (PE) и полипропилен (PP), включая двухосноориентированный полипропилен (BOPP), полиамиды (PA), сложные полиэфиры, такие как поли(этилентерефталат) (PET), модифицированный гликолем полиэтилентерефталат (PETG), включая поли(этиленгликоль-ко-1,4-циклогександиметанолтерефталат), поли(1,4-бутилентерефталат) (PBT) и

поли(этилен-2,6-нафтоат) (PEN), а также поливинилхлориды (PVC). Типичные примеры композиционных материалов включают без ограничения многослойные структуры или слоистые материалы из бумаги и по меньшей мере одного пластмассового или полимерного материала, такого как описанные в настоящем документе выше. Подходящие материалы для прозрачного или частично прозрачного участка подложки включают, но не ограничиваются ими, полистирол, поликарбонат, полиолефины, такие как полиэтилен (PE) и полипропилен (PP), включая двухосноориентированный полипропилен (BOPP), полиамиды (PA), сложные полиэфиры, такие как поли(этилентерефталат) (PET), модифицированный гликолем полиэтилентерефталат (PETG), включая поли(этиленгликоль-ко-1,4-циклогександиметанолтерефталат), поли(1,4-бутилентерефталат) (PBT) и поли(этилен-2,6-нафтоат) (PEN), а также поливинилхлориды (PVC). Прозрачный или частично прозрачный участок подложки ценного документа может нести на себе слой грунтовки, поверх которого печатается отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска. Слой грунтовки можно получать с помощью отверждения под воздействием излучения в УФ и видимой области лака, содержащего все ингредиенты отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски, описанной в настоящем документе, за исключением серебряных нанопластинок.

[0171] Также в настоящем документе описаны способы изготовления ценного документа, ценного изделия или декоративного элемента или объекта, включающие а) предоставление ценного документа, ценного изделия или декоративного элемента или объекта, и б) предоставление одного или более защитных признаков, описанных в настоящем документе, в частности таких как получаемые способом, описанным в настоящем документе, так что они содержатся в ценном документе, ценном изделии или декоративном элементе или объекте.

[0172] В настоящем изобретении дополнительно предусмотрены ценные документы и ценные изделия, содержащие защитный признак, описанный в

настоящем документе, или ценные документы и ценные изделия, содержащие несколько защитных признаков, описанных в настоящем документе. В настоящем изобретении дополнительно предусмотрены ценные документы и ценные изделия, содержащие подложку, описанную в настоящем документе, и защитный признак, описанный в настоящем документе, или ценные документы и ценные изделия, содержащие несколько защитных признаков, описанных в настоящем документе.

[0173] Предпочтительно, ценный документ выбран из банкнот, юридических документов, билетов, чеков, ваучеров, гербовых марок, соглашений, документов, удостоверяющих личность, таких как паспорта, удостоверения личности, визы, водительские удостоверения, банковских карт, кредитных карт, транзакционных карт, документов или карт для доступа, входных билетов, билетов на проезд в общественном транспорте, аттестата о высшем образовании и ученых званий. Более предпочтительно, ценный документ представляет собой банкноту. Отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску, описанную в настоящем документе, можно также использовать для получения защитного признака непосредственно на ценном изделии, в том числе ценных коммерческих товарах. Термин «ценный коммерческий товар» относится к упаковочному материалу, в частности для фармацевтической, косметической, электронной или пищевой промышленности, который может быть защищен от подделки и/или незаконного воспроизведения, для гарантирования подлинности содержимого упаковки, как, например, подлинных лекарственных средств. В качестве альтернативы, защитные признаки, описанные в настоящем документе, можно наносить на вспомогательную подложку, такую как, например, защитная нить, защитная полоска, фольга, переводная картинка, окно или этикетка, а затем на отдельном этапе переносить на ценный документ или ценное изделие.

[0174] С целью дальнейшего повышения уровня безопасности и защищенности от подделки и незаконного воспроизведения ценных документов или ценных изделий, подложка, описанная в настоящем документе, может содержать печатные знаки, знаки с покрытием или маркированные лазером или

перфорированные лазером знаки, водяные знаки, защитные нити, волокна, конфетти, люминесцентные соединения, окна, фольгу, переводные картинки, грунтовки и комбинации двух или более из них.

[0175] С целью повышения долговечности путем повышения стойкости к загрязнению или химической стойкости и чистоты и, таким образом, срока службы ценных документов и ценных изделий или с целью изменения их эстетического внешнего вида (например, оптического глянца), поверх защитных признаков или ценного документа или ценного изделия, описанных в настоящем документе, можно наносить один или более защитных слоев. При наличии, один или более защитных слоев, как правило, выполнены из защитных лаков, которые могут быть прозрачными, или слегка цветными, или тонированными, и могут быть более или менее глянцевыми. Защитные лаки могут представлять собой отверждаемые под воздействием излучения композиции, закрепляющиеся под воздействием тепла композиции или любые их комбинации. Предпочтительно, один или более защитных слоев выполнены из отверждаемых под воздействием излучения, более предпочтительно отверждаемых под воздействием УФ и видимого излучения композиций. Подходящая композиция для одного или более защитных слоев описана в документах WO 2020/234211A1, WO 2013/127715A2 и WO 2014/067715A1.

[0176] Защитные признаки, проявляющие один или более знаков (х30), описанных в настоящем документе, можно наносить непосредственно на подложку, на которой они должны оставаться постоянно (например, для применений в банкнотах). В качестве альтернативы, в производственных целях защитный признак можно также наносить и на временную подложку, с которой защитный признак впоследствии удаляют. Следовательно, после затвердевания/отверждения отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок, описанных в настоящем документе, для получения защитного признака, временную подложку можно удалять с защитного признака.

[0177] В качестве альтернативы, в другом варианте осуществления клеевой слой может быть предусмотрен на защитном признаке или может быть предусмотрен на подложке, содержащей указанный защитный признак, причем указанный клеевой слой предусмотрен на стороне подложки, противоположной стороне, на которой предусмотрен защитный признак, или на той же стороне, что и защитный признак и поверх защитного признака. Следовательно, клеевой слой можно наносить на защитный признак или на подложку, причем указанный клеевой слой наносят после завершения этапа отверждения. Такое изделие можно прикреплять ко всем видам документов или иных изделий или предметов без печати или иных процессов с вовлечением машин и механизмов и довольно высоких трудозатрат. В качестве альтернативы, подложка, описанная в настоящем документе, содержащая защитный признак, описанный в настоящем документе, может быть выполнена в виде переводной фольги, которую можно наносить на документ или на изделие на отдельном этапе переноса. С этой целью подложку выполняют с разделительным покрытием, на котором изготавливают защитный признак, как описано в настоящем документе. Поверх полученного таким образом защитного признака можно наносить один или более клеевых слоев.

[0178] Также в настоящем документе описаны подложки, ценные документы, ценные изделия, в том числе ценные коммерческие товары, декоративные элементы и объекты, содержащие несколько, т. е. два, три, четыре и т. д., защитных признаков, описанных в настоящем документе. Также в настоящем документе описаны изделия, в частности ценные документы, ценные изделия, в том числе ценные коммерческие товары, декоративные элементы и объекты, содержащие защитный признак, описанный в настоящем документе.

[0179] Как упомянуто в настоящем документе выше, защитные признаки, описанные в настоящем документе, можно использовать для защиты и аутентификации ценных документов и ценных изделий, в том числе ценных коммерческих товаров.

[0180] Специалист может внести ряд изменений в пределах сути настоящего изобретения в описанные выше конкретные варианты осуществления. Эти изменения находятся в пределах объема настоящего изобретения.

[0181] В дополнение к этому, все документы, на которые по всему тексту настоящего описания приводятся ссылки, настоящим полностью включены в настоящее описание, как если бы они были полностью изложены в нем.

Примеры

[0182] Настоящее изобретение будет далее описано более подробно со ссылкой на неограничивающие примеры. В приведенных ниже примерах представлена более подробная информация о получении защитных признаков, полученных путем нанесения красок (IJ1-IJ14) для струйной печати для заключительного покрытия в форме одного или более знаков (x30) на слое (x10) покрытия, выполненные из катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати, содержащих серебряные нанопластины (SP1-SP10), и отверждения указанных одного или более знаков (x30) и указанного слоя (x10) покрытия с помощью блока (x50) отверждения.

[0183] В таблицах 1А и 1В представлено описание использованных катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати.

[0184] В таблицах 2А и 2В представлено описание красок (IJ1-IJ14) для струйной печати для заключительного покрытия, наносимых на слой (x10) покрытия, выполненный из красок для трафаретной печати в форме одного или более знаков (x30).

[0185] В таблицах 3А-Н представлены оптические свойства защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры E1-E48) и сравнительными способами (C1-C8), в которых краску для струйной печати для

заклучительного покрытия наносили при разных значениях осаждения краски (г/м^2).

[0186] В таблицах 4А-В представлены оптические свойства защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры Е49-Е68), в котором видоизменяли состав катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати.

[0187] В таблицах 5А-В представлены оптические свойства защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры Е69-Е83), в котором видоизменяли состав красок для струйной печати для заключительного покрытия.

[0188] В таблицах 6А-В представлены оптические свойства защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры Е84-Е91) и сравнительными способами (С9-С28), в которых изменяли временной интервал между нанесением краски для струйной печати для заключительного покрытия в форме одного или более знаков ($\times 30$) частично поверх слоя ($\times 10$) покрытия и отверждением указанных одного или более знаков ($\times 30$) и указанного слоя ($\times 10$) покрытия.

Аналитические методы

А-1. Спектроскопия в УФ и видимой области

[0189] Спектры в УФ и видимой области дисперсий регистрировали на спектрофотометре Varian Cary 50 UV-Visible при такой концентрации дисперсий, чтобы на 1 см оптического пути была достигнута оптическая плотность от 0,3 до 1,5.

А-2. Анализ ТЕМ

[0190] Анализ ТЕМ проводили на дисперсиях, содержащих серебряные нанопластины в изопропанолe, с использованием прибора EM 910 от компании

ZEISS, INST.109, в режиме светлого поля при напряжении ускорения электронного луча 100 кВ. Регистрировали по меньшей мере 2 репрезентативных изображения в масштабе с разным увеличением (5000x, 10000X и 20000X), чтобы охарактеризовать доминирующую морфологию частиц для каждого образца. Числовой средний диаметр частиц определяли по изображениям ТЕМ как максимальный размер нанопластинок, ориентированных параллельно плоскости изображения, с использованием программного обеспечения для анализа изображений (Thorsten Wagner ij-particlesizer v. 1.0.9; DOI: 10.5281/zenodo.820296), на основе измерения по меньшей мере 500 случайным образом выбранных частиц. Числовую среднюю толщину частиц измеряли вручную как максимальный размер нанопластинок, ориентированных перпендикулярно плоскости изображения, из изображения ТЕМ на основе измерения по меньшей мере 300 случайным образом выбранных частиц.

[0191] В частности, часть дисперсии переносили на гладкую фольгу. После высыхания образец заливали в Araldit[®], который сшивали при температуре ниже 60°C. Ультратонкие срезы залитого образца получали перпендикулярно поверхности фольги. Толщину по меньшей мере 300 случайным образом выбранных серебряных нанопластинок определяли по изображениям ТЕМ поперечного сечения (зарегистрированных при увеличении 25000X) путем подгонки эллипсов к частицам поперечного сечения с помощью программного обеспечения (ParticleSizer). Малую ось (самый короткий диаметр) подобранного эллипса принимали за толщину частицы.

Получение и характеристика дисперсий D1 и D2 серебряных нанопластинок

В-1. Синтез сырья

[0192] В 1-литровом двустенном стеклянном реакторе, оснащенном якорной мешалкой, 365 г деионизированной воды охлаждали до +2°C. Добавляли 13,62 г боргидрида натрия и смесь охлаждали до -1°C при перемешивании со скоростью 250 оборотов в минуту (об/мин, раствор А).

[0193] В 0,5-литровом двустенном стеклянном реакторе, оснащенный якорной мешалкой, смешивали 132 г деионизированной воды и 4,8 г MPEG-5000-тиола и смесь перемешивали в течение 10 минут при комнатной температуре. Добавляли 72 г продукта из примера А3 из WO 2006/074969А1 и полученную в результате смесь перемешивали еще 10 минут при комнатной температуре для гомогенизации. Одной порцией добавляли раствор 30,6 г нитрата серебра в 30 г деионизированной воды и смесь перемешивали в течение 10 минут, в результате чего получали вязкий раствор оранжево-коричневого цвета. К этому раствору добавляли 96 г деионизированной воды с последующим добавлением 3 г пеногасителя Struktol SB 2080, предварительно диспергированного в 36 г деионизированной воды. Полученную в результате смесь охлаждали до 0°C при перемешивании со скоростью 250 об/мин (раствор В).

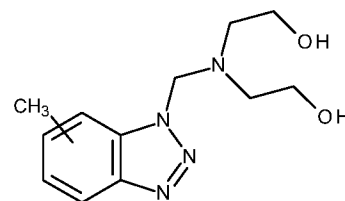
[0194] Затем раствор В дозировали с помощью перистальтического насоса с постоянной скоростью в течение 2 ч в раствор А под поверхностью жидкости через охлаждаемую (0°C) дозирующую трубку, в результате чего получали дисперсию сферических серебряных нанопластинок. Во время перекачки раствор А перемешивали со скоростью 250 об/мин.

[0195] После завершения дозирования реакционную смесь нагревали до +5°C в течение 15 минут и одной порцией добавляли раствор 862 мг KCl в 10 г деионизированной воды с последующим добавлением 4 равных порций 9,6 г этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) с временными интервалами 10 минут.

[0196] После добавления последней порции EDTA реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут при +5°C, затем нагревали до 35°C в течение 30 минут и перемешивали в течение 1 ч при этой температуре. К этому времени завершалось выделение водорода.

[0197] Добавляли 3,0 мл 30% масс./масс. раствора аммиака в воде с последующим добавлением 5,76 г твердого NaOH и смесь перемешивали в течение 15 мин при 35°C. Затем в реакционную смесь под поверхностью

жидкости при перемешивании со скоростью 250 об/мин с помощью перистальтического насоса с постоянной скоростью в течение 4 ч дозировали 180 мл 50% масс./масс. раствора перекиси водорода в воде, поддерживая температуру 35°C. Это приводило к получению дисперсии серебряных нанопластинок темно-синего цвета, которую охлаждали до комнатной



температуры. Добавляли 1,23 г соединения формулы (смесь CAS 80584-88-9 и 80584-89-0) и смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре.

В-2. Изоляция и очистка нанопластинок Ag

В-2а. Первая декантация

[0198] К реакционной смеси добавляли 9,6 г додецилсульфата натрия, а затем порциями добавляли приблизительно 25 г порошка безводного сульфата натрия при перемешивании до изменения цвета пропускания дисперсии с синего на розовый. Затем смесь выдерживали без перемешивания при комнатной температуре в течение 24 ч, позволяя коагулированным нанопластинкам осесть на дно реактора.

[0199] Перистальтическим насосом из реактора откачивали 890 г надосадочной жидкости и добавляли в реактор 890 г деионизированной воды. Смесь в реакторе перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, позволяя коагулированным частицам повторно диспергироваться.

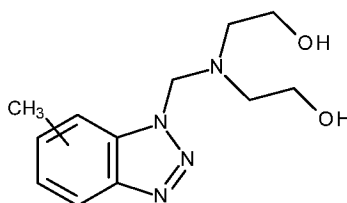
В-2б. Вторая декантация

[0200] Порциями добавляли приблизительно 64 г порошка безводного сульфата натрия при перемешивании до изменения цвета пропускания дисперсии с синего на желтовато-розовый. Затем смесь выдерживали без перемешивания при комнатной температуре в течение 12 ч, позволяя коагулированным

нанопластинкам осесть на дно реактора. Перистальтическим насосом из реактора откачивали 990 г надосадочной жидкости и добавляли в реактор 90 г деионизированной воды. Полученную в результате смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре, позволяя коагулированным частицам повторно диспергироваться.

В-2с. Ультрафильтрация в воде

[0201]Полученную в результате дисперсию нанопластинок Ag подвергали ультрафильтрации с использованием ячейки для ультрафильтрации Millipore Amicon 8400 с мешалкой. Дисперсию разбавляли деионизированной водой до массы 400 г и подвергали ультрафильтрации до конечного объема приблизительно 50 мл с использованием мембраны из полиэфирсульфона (PES) с пороговым значением 300 кДа. Процедуру повторяли в общей сложности 4 раза, чтобы получить 60 г дисперсии нанопластинок Ag в воде. После завершения ультрафильтрации 0,17 г соединения формулы



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

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

В-2d. Ультрафильтрация в изопропанолe

[0202]Дисперсию дополнительно подвергали ультрафильтрации в изопропанолe. 60 г дисперсии нанопластинок Ag, полученной после ультрафильтрации в воде, помещали в ячейку для ультрафильтрации Millipore Amicon 8400 с мешалкой и

разбавляли изопропанолом до массы 300 г. Дисперсию подвергали ультрафильтрации до объема приблизительно 50 мл с использованием мембраны из полиэфирсульфона (PES) с пороговым значением 500 кДа. Процедуру повторяли в общей сложности 4 раза, чтобы получить 72 г дисперсии нанопластинок Ag в изопропаноле.

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

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

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

В-3. Получение дисперсии D1

а) Видоизменение поверхности нанопластинок Ag

[0203] 50 г (12,85 г твердых веществ) дисперсии нанопластинок Ag, полученной, как описано в пункте В-2d, помещали в 250-миллиметровую круглодонную колбу в атмосфере аргона при 23°C. Добавляли 2,05 г 5% масс./масс. раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 2,77 г 5% масс./масс. раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 2,77 г 5% масс./масс. раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

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

б) Замена растворителя

[0204] К дисперсии, полученной на этапе а), добавляли 15,0 г этил-3-этоксипропионата. Полученную в результате смесь концентрировали на роторном испарителе при давлении 40 мбар и температуре бани 40°C до полной отгонки растворителя. Массу полученной дисперсии доводили до 32,1 г добавлением этил-3-этоксипропионата (соответствует расчетному общему содержанию твердых веществ 41,2 масс. %).

В-4 Получение дисперсии D2

а) Видоизменение поверхности нанопластинок Ag

[0205] 50 г (12,85 г твердых веществ) дисперсии нанопластинок Ag, полученной, как описано в пункте В-2d, помещали в 250-миллиметровую круглодонную колбу в атмосфере аргона при 23°C. Добавляли 2,05 г 5% масс./масс. раствора сероуглерода в абсолютном этаноле, и смесь перемешивали в течение 5 мин, с последующим добавлением 2,77 г 5% масс./масс. раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 23°C, затем добавляли 2,77 г 5% масс./масс. раствора диэтанолamina в абсолютном этаноле, и перемешивание продолжали в течение 30 мин.

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

б) Замена растворителя

[0206] К дисперсии, полученной на этапе а), добавляли 15,0 г 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилата (CAS: 2386-87-0). Полученную в результате смесь концентрировали на роторном испарителе при давлении 40 мбар и температуре бани 40°C до полной отгонки растворителя. Массу полученной дисперсии доводили до 32,1 г добавлением 7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилата (CAS: 2386-87-0) (соответствует расчетному общему содержанию твердых веществ 41,2 масс. %).

С. Получение отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (SP1-SP10) и красок для струйной печати для заключительного покрытия (IJ1-IJ14)

С1. Катионно- или гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати (SP1-SP10)

Таблица 1А. Ингредиенты отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (без нанопластинок Ag)

Ингредиенты	Коммерческое название (поставщик)	Химический состав (CAS номер)
Сополимер поливинилхлорида	Vinnol [®] H14/36 (Wacker)	85,6 масс. % PVC + 14,4 масс. % PVAc (9003-22-9)
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure [®] 1500 (Allnex)	7-оксабицикло[4.1.0]гепт-3-илметила 7-оксабицикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилат (2386-87-0)
Виниловый эфир	DVE-3 (BASF)	триэтиленгликольдивиниловый эфир (765-12-8)
Оксетан	Curalite [™] OxPlus (Perstorp)	бис([1-этил(3-оксетанил)]метилового)эфир (18934-00-4)
Эпоксид	Grilonit [®] V51-63 (EMS Griltech)	циклогександиметанолдиглицидиловый эфир (14228-73-0)
Акрилатный олигомер	Ebecryl [®] 2959 (Allnex)	23 масс. % глицерина, пропоксилированного, сложные эфиры с акриловой кислотой (52408-84-1) + 77 масс. % 4,4'-изопропилидендифенола, олигомерные продукты реакции с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном, сложные эфиры с

		акриловой кислотой (55818-57-0)
Акрилатный мономер	TMPTA (Allnex)	2,2- бис(акрилоилоксиметил)бутилакрилат (15625-89-5)
Перфторполиэфирное реакционноспособное поверхностно- активное вещество	Fluorolink [®] E10H (Solvay)	тетрафторэтилен, окисленный, олигомеры, восстановленные, сложные метилловые эфиры, восстановленные, продукты реакции с этиленоксидом (162492-15-1) Средняя молекулярная масса 1700 [г/моль]
Фотоинициатор	Omnicat 250 (IGM Resins)	75% иодония, (4-метилфенил)[4-(2- метилпропил)фенил]-, гексафторфосфата(1-) (1:1) (344562-80- 7) + 25% пропиленкарбоната (108-32- 7)
Фотоинициатор	SpeedCure 976 (Arkema (в прошлом Lambson))	50 масс. % смеси сульфония, дифенил[4-(фенилтио) фенил]-, (OC-6-11)- гексафторантимонат(1-) (1:1) + сульфония, (тиоди-4,1- фенилен)бис[дифенил-, (OC-6-11)- гексафторантимоната(1 -) (1:2) (71449- 78-0 и 89452-37-9) в 50% пропиленкарбоната (108-32-7)
Фотоинициатор	Omnirad 2100 (IGM Resins)	92,5% этилфенил(2,4,6- триметилбензоил)фосфината + 7,5 масс. % фенилбис(2,4,6- триметилбензоил)-фосфинооксида (448- 61-3)
Фотосенсибилизатор	SpeedCure CPTX	1-хлор-4-(н-пропокси)-5-тиоксантен-

	(Arkema (в прошлом Lambson))	10-он (142770-42-1)
Фотосенсибилизатор	ANTHRACURE [®] UVS 1331 (Kawasaki Kasei)	9,10-дибутоксиантрацен (76275-14-4)
Растворитель	UCAR ESTER EEP (Brenntag)	этил-3-этоксипропионат (763-69-9)

Таблица 1В. Состав (в масс. %) катионно- (SP1-SP5) или гибридных (SP6-SP10) отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (SP1-SP10)

Ингредиенты	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5	SP6	SP7	SP8	SP9	SP10
Vinnol [®] H14/36	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
Uvacure [®] 1500	49	49	54,5	37,7	37,7	43,7	31,7	37,2	20,4	20,4
DVE-3	16,8			16,8		4,8			16,8	
Curalite [™] OxPlus		16,8					16,8			
Grilonit [®] V51-63					16,8					16,8
Ebecryl [®] 2959						4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
TMPTA						8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
Fluorolink [®] E10H	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Omnicat 250	5	5	5	5	5					
SpeedCure 976						5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
Omnirad 2100						3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
SpeedCure CPTX	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5					
ANTHRACURE [®] UVS 1331						0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
UCAR ESTER EEP			11,3	11,3	11,3			11,3	11,3	11,3
Дисперсия D1 ^{a)}			20	20	20			20	20	20

Дисперсия D2 ^{b)}	20	20				20	20			
----------------------------	----	----	--	--	--	----	----	--	--	--

a) 41,2 масс. % нанопластинок Ag, стабилизированных 3 масс. % дигидроксиэтилдитиокарбамата диэтаноламмония в этил-3-этоксипропионате (CAS номер 763-69-9)

b) 441,2 масс. % нанопластинок Ag, стабилизированных 3 масс. % дигидроксиэтилдитиокарбамата диэтаноламмония в триэтиленгликольдивиниловом эфире (BASF DVE-3, CAS номер 765-12-8)

[0207] Все ингредиенты, за исключением дисперсий D1/D2, описанных в таблице 1B, смешивали и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat (модель CV-3) в течение 10 минут при 2000 об/мин, чтобы получить 20 г каждого состава.

[0208] 20 масс. % дисперсии (D1/D2) независимо добавляли к 80 масс. % соответственного состава и диспергировали при комнатной температуре с использованием Dispermat (модель CV-3) в течение 5 минут при 800-1000 об/мин, чтобы получить 5 г каждой из катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (SP1-SP10).

C2. Краски для струйной печати для заключительного покрытия (IJ1-IJ14)

Таблица 2A. Ингредиенты красок для струйной печати для заключительного покрытия (IJ1-IJ14)

Ингредиенты	Коммерческое название (поставщик)	Химическое название (CAS номер)
Глицидиловый эфир	Araldite [®] DY-E (Hunstmann)	C12-C14 моноглицидиловый эфир (68609-97-2)
Циклоалифатический эпоксид	Uvacure [®] 1500 (Allnex)	3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат (2386-87-0)

Виниловый эфир	DVE-3 (BASF)	триэтиленгликольдивиниловый эфир (765-12-8)
Оксетан	Curalite™ Ox (Perstorp)	3-этилоксетан-3-метанол (3047-32-3)
Оксетан	UviCure S140 (Arkema (в прошлом Lambson))	3-этил-3- [(фенилметокси)метил]оксетан (18933-99-8)
Модифицированный виниловый эфир	VEEA (Nippon Shokubai)	2-(2-винилоксиэтокси)этилакрилат (86273-46-3)
Моноакрилат	GENOMER 1120 (Rahn)	3,3,5- триметилциклогексилакрилат (86178-38-3)
Диакрилат	SR341 (Sartomer)	3-метил-1,5-пентандиилдиакрилат (64194-22-5)
Диакрилат	MIRAMER M282 (Rahn)	поли(окси-1,2-этандинил), α -(1-оксо-2-пропен-1-ил)- ω -[(1-оксо-2-пропен-1-ил)окси]- (26570-48-9)
Триакрилат	MIRAMER M3190 (Rahn)	этоксированный (EO3) триметилпропантриакрилат (28961-43-5)
Тетраакрилат	MIRAMER M4004 (Rahn)	этоксированные пентаэритриттетраакрилаты (51728-26-8)
Растворитель	UCAR ESTER EEP (Brenntag- Schweizerhalle)	этил-3-этоксипропионат (763-69-9)
Растворитель	пропиленкарбонат (Brenntag- Schweizerhalle)	пропиленкарбонат (108-32-7)

Растворитель	этанол (Brenntag- Schweizerhalle)	этанол (64-17-5)
Фотоинициатор	Omnirad 1173 (IGM)	2-гидрокси-2-метилпропиофенон (7473-98-5)

Таблица 2В. Краски для струйной печати для заключительного покрытия (IJ1-IJ14)

	Состав	Вязкость [мПа•с]
IJ1	DVE-3	4
IJ2	UviCure S140	8
IJ3	Curalite™ Ox	13
IJ4	Araldite® DY-E	4
IJ5	25 масс. % Uvacure® 1500 + 75 масс. % DVE-3	6
IJ6	SR341	6
IJ7	97 масс. % SR341+ 3 масс. % Omnirad 1173	6
IJ8	GENOMER 1120	5
IJ9	60 масс. % GENOMER 1120 + 40 масс. % MIRAMER M4004	11
IJ10	60 масс. % GENOMER 1120 + 40 масс. % MIRAMER M3190	13
IJ11	VEEA	4
IJ12	этанол	4
IJ13	этил-3-этоксипропионат	1
IJ14	пропиленкарбонат	3

[0209] Краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащие несколько ингредиентов (IJ5, IJ7, IJ9 и IJ10), независимо получали путем смешивания ингредиентов в течение 10 минут при комнатной температуре и 1000 об/мин с использованием Dispermat CV-3. Вязкость красок для струйной

печати для заключительного покрытия определяли при 1000 с^{-1} и 25°C с использованием ротационного вискозиметра DHR-2 (TA Instruments), имеющего геометрию «конус-плоскость» и диаметр 40 мм.

Получение и оценка защитных признаков

D1. Получение защитных признаков (E1-E91 и C1-C28)

[0210] Этап а): отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати SP1-SP10, описанные в таблице 1B, независимо наносили вручную на кусочек прозрачного окна полимерной подложки (x20) (Guardian, толщиной 75 мкм, поставляемой CCL Secure, размером 60 мм x 60 мм) с использованием трафарета размером 160 ниток/см, чтобы получить слои (x10) покрытия толщиной 7-10 мкм, образующие квадрат со следующими размерами: 50 мм x 50 мм.

[0211] После этапа а), этап б): краски для струйной печати для заключительного покрытия IJ1-IJ14, описанные в таблице 2B, независимо наносили с помощью процесса капельно-импульсной (DOD) струйной печати с использованием головки для струйной печати KM1024i (от компании Konica Minolta, 360 dpi) на слои (x10) покрытия, полученные на этапе а), чтобы получить один или более знаков (x30) с формой квадрата со следующим размером: 30 мм x 30 мм, причем указанный знак (x30) находился в центре на квадрате, образованном слоями (x10) покрытия, полученными на этапе а).

[0212] После этапа б), этап с): слои (x10) покрытия, полученные после этапа а), и знаки (x30), напечатанные струйной печатью, полученные после этапа б), одновременно подвергали отверждению под воздействием блока (x50) отверждения, представляющего собой УФ-светодиодную лампу от компании OmniCure® (тип AC4 50 x 25 мм, 385 нм, 8 Вт/см²) в течение приблизительно 0,5 секунды.

[0213] Этот способ позволял получать защитные признаки согласно сравнительным способам (C1-C28) и защитные признаки согласно способу по

настоящему изобретению (E1-E91), в котором каждый защитный признак содержал первую область, выполненную из отвержденного покрытого слоя (x10) без одного или более отвержденных знаков (x30), напечатанных струйной печатью, и вторую область, выполненную из комбинации отвержденного покрытого слоя (x10) и одного или более отвержденных знаков (x30), напечатанных струйной печатью, т. е. первая область соответствует окружающей зоне шириной приблизительно 10 мм защитного признака, тогда как вторая область соответствует центральной зоне со следующим размером: 30 мм x 30 мм.

[0214] Определение осаждения краски одного или более знаков (x30), выполненных из краски для струйной печати для заключительного покрытия, нанесенной на слой (x10) покрытия, осуществляли с использованием метода линейной регрессии. Экспериментальным путем измеряли четыре осаждения краски для струйной печати (точки 1-4 на фиг. 3B), и на основе этих экспериментально полученных осаждений краски для струйной печати устанавливали линию линейной регрессии с нулевой точкой пересечения. Осаждения краски для струйной печати в г/м^2 для всех примеров и сравнительных примеров рассчитывали по линейной функции. Процедура была следующей:

- i) в программное обеспечение головки для струйной печати Konica Minolta, описанной в настоящем документе выше, вводили следующие параметры: разрешение 360 dpi; dpd (капель на точки): 1 для точки 1, 3 для точки 2, 5 для точки 3 и 7 для точки 4; уровень серого: 100%; напечатанная форма: полностью черный квадрат размером 30 мм x 30 мм;
- ii) катионно-отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для трафаретной печати SP1 (таблица 1B) независимо наносили на подложки (x20) (размер = 70 мм x 70 мм), как описано выше на этапе а), для получения слоев (x10) покрытия (размер = 30 мм x 30 мм), каждую подложку (x20), содержащую слой (x10) покрытия, затем независимо

взвешивали с использованием аналитических весов (Mettler Toledo XS64). Получали четыре набора (т. е. один набор для каждой точки от 1 до 4) из трех образцов и рассчитывали среднее значение для каждого набора ($x_{10}+x_{20}$). Средние значения представлены на фиг. 3А;

iii) краску для струйной печати для заключительного покрытия PJ11 (таблица 2В) наносили при 35°C в форме одного или более знаков (x_{30}), описанных в настоящем документе выше (квадрат с размером 30 мм x 30 мм), с уровнем серого изображения 100%, поверх слоев (x_{10}) покрытия, полученных согласно ii), с четырьмя разными значениями dpd 1, 3, 5 и 7 (образуя точки 1, 2, 3 и 4, соответственно, показанные на фиг. 3В); каждую подложку (x_{20}), содержащую указанный слой (x_{10}) покрытия и указанные один или более знаков (x_{30}), затем взвешивали с использованием тех же аналитических весов, которые описаны в настоящем документе выше. Среднее значение трех образцов рассчитывали для каждого набора ($x_{10}+x_{20}+x_{30}$) и оно представлено на фиг. 3А;

iv) среднее значение осаждения краски для струйной печати для заключительного покрытия (x_{30}) рассчитывали путем вычитания из средней массы согласно iii) (т. е. средней массы ($x_{10}+x_{20}+x_{30}$) средней массы, полученной согласно ii) ($x_{10}+x_{20}$); и

v) для каждого набора образцов, соответствующего точкам 1, 2, 3 и 4 (фиг. 3А), осаждение краски для струйной печати в $[г/м^2]$ получали путем деления среднего осаждения краски для струйной печати, полученного согласно iv), на известную напечатанную область (30 x 30 мм, или 0,000900 м²).

vi) Линию линейной регрессии с нулевой точкой пересечения (фиг. 3В) устанавливали со значениями dpd на оси x и осаждениями краски для струйной печати, полученными согласно v), на оси y. Наклон полученной таким образом линейной функции составлял 3,8464, а значение R² составляло 0,9996. График, показанный на фиг. 3В, представляет собой точечную диаграмму значений, полученных в результате измерений массы (от 1 до 7 dpd), линия линейной регрессии соответствует:

взвешенному осаждению краски в $[г/м^2] = f(\text{значение } dpd)$

где полученная таким образом линейная функция и значение R^2 показаны на фиг. 3В, т. е. взвешенному осаждению краски в $[г/м^2] = 3,8464 * \text{значение } dpd$, где R^2 составляло 0,9996. Таблица, показанная на фиг. 3А, раскрывает числовые значения (измерения массы) и значения, рассчитанные на основе линейной функции (последний столбец).

[0215] Осаждения краски (в $г/м^2$) для всех примеров и сравнительных примеров рассчитывали по представленной линейной функции. Для осаждений краски, соответствующих (теоретическому) значению dpd менее 1, уровень серого (в %) изображения, напечатанного струйной печатью, упомянутого в i), был снижен. Значения dpd , уровни серого в % напечатанных изображений и рассчитанные осаждения краски в $г/м^2$ указаны в таблицах.

[0216] Использовали способ, описанный в настоящем документе выше, включающий этапы а) – с), для получения

- примеров согласно сравнительному способу С1-С4 и примеров согласно способу по настоящему изобретению Е1-Е28, в которых катионно-отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для трафаретной печати SP4 (таблица 1В) использовали на этапе а), краски для струйной печати IJ11, IJ1, IJ12 и IJ7 (таблица 2В) использовали на этапе б), временной интервал между этапом б) и этапом с) фиксировали на уровне приблизительно 0,5 секунды, и осаждения краски для струйной печати изменяли на уровне от приблизительно 0,4 $г/м^2$ до приблизительно 26,9 $г/м^2$, оптические результаты полученных защитных признаков указаны в таблицах 3А-Д;

- примеров согласно сравнительному способу С5-С8 и примеров согласно способу по настоящему изобретению Е29-Е48, в которых гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для трафаретной печати SP9 (таблица 1В) использовали на этапе а), краски для струйной печати IJ11, IJ1, IJ12 и IJ6 (таблица 2В) использовали на этапе б),

временной интервал между этапом b) и этапом c) фиксировали на уровне приблизительно 0,5 секунды, и осаждения краски для струйной печати изменяли на уровне от приблизительно 0,4 г/м² до приблизительно 11,5 г/м², оптические результаты полученных защитных признаков указаны в таблице 3E-3H;

- примеров согласно способу по настоящему изобретению E49-E58, в которых катионно-отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати SP1-SP5 (таблица 1B) использовали на этапе a), краску для струйной печати IJ11 (таблица 2B) использовали на этапе b), временной интервал между этапом b) и этапом c) фиксировали на уровне приблизительно 0,5 секунды, и осаждения краски для струйной печати изменяли либо на уровне приблизительно 1,0 г/м², либо на уровне приблизительно 11,5 г/м², оптические результаты полученных защитных признаков указаны в таблице 4A;

- примеров согласно способу по настоящему изобретению E59-E68, в которых гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати SP6-SP10 (таблица 1B) использовали на этапе a), краску для струйной печати IJ11 (таблица 2B) использовали на этапе b), временной интервал между этапом b) и этапом c) фиксировали на уровне приблизительно 0,5 секунды, и осаждения краски для струйной печати изменяли либо на уровне приблизительно 1,0 г/м², либо на уровне приблизительно 11,5 г/м², оптические результаты полученных защитных признаков указаны в таблице 4B;

- примеров согласно способу по настоящему изобретению E69-E74, в которых катионно-отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для трафаретной печати SP4 (таблица 1B) использовали на этапе a), краски для струйной печати IJ2-IJ5 и IJ13-IJ14 (таблица 2B) использовали на этапе b), временной интервал между этапом b) и этапом c) фиксировали на уровне приблизительно 0,5 секунды, и осаждение краски для

струйной печати фиксировали на уровне приблизительно $1,0 \text{ г/м}^2$, оптические результаты полученных защитных признаков указаны в таблице 5А;

- примеров согласно способу по настоящему изобретению E75-E83, в которых гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для трафаретной печати SP9 (таблица 1В) использовали на этапе а), краски для струйной печати IJ2-IJ5, IJ8-IJ10 и IJ13-IJ14 (таблица 2В) использовали на этапе b), временной интервал между этапом b) и этапом с) фиксировали на уровне приблизительно 0,5 секунды, и осаждение краски для струйной печати фиксировали на уровне приблизительно $1,0 \text{ г/м}^2$, оптические результаты полученных защитных признаков указаны в таблице 5В;

- примеров согласно сравнительному способу C9-C18 и примеров согласно способу по настоящему изобретению E84-E87, в которых катионно-отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для трафаретной печати SP4 (таблица 1В) использовали на этапе а), краску для струйной печати IJ11 (таблица 2В) использовали на этапе b), осаждения краски для струйной печати составляли либо приблизительно $1,0 \text{ г/м}^2$, либо приблизительно $11,5 \text{ г/м}^2$, и временной интервал между этапом b) и этапом с) изменяли на уровне от приблизительно 0,5 секунды до приблизительно 100 секунд, оптические результаты полученных защитных признаков указаны в таблице 6А; и

- примеров согласно способу по настоящему изобретению E88-E91 и примеров согласно сравнительному способу C19-C28, в которых гибридную отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для трафаретной печати SP9 (таблица 1В) использовали на этапе а), краску для струйной печати IJ11 (таблица 2В) использовали на этапе b), осаждения краски для струйной печати составляли либо приблизительно $1,0 \text{ г/м}^2$, либо приблизительно $11,5 \text{ г/м}^2$, и временной интервал между этапом b) и этапом с) изменяли на уровне от приблизительно 0,5 секунды до приблизительно

100 секунд. Оптические результаты полученных защитных признаков указаны в таблице 6B.

D-2. Оценка оптических свойств

[0217] Оптические свойства защитных признаков, полученных согласно сравнительному способу (C1-C28) или способу по настоящему изобретению (E1-E91), независимо оценивали в отражении, в пропускании и визуально с использованием процедур, описанных в настоящем документе далее. Визуальные оценки (как в отражении, так и в пропускании) направлены на воспроизведение того, как обычные люди на улице будут наблюдать за защитным признаком, в то время как оценки с использованием конкретных устройств точно имитируют обычное обнаружение машиной, осуществляемое, например, в банкоматах или высокоскоростных сортировочных машинах.

[0218] Оценку в отражении осуществляли с использованием гониоспектрометра (Goniospektrometer Codec WI-10 5&5 от компании Phyma GmbH Austria), согласно следующей процедуре:

- i) для каждой из катионно- или гибридных отверждаемых в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (SP1-SP10), эталонные образцы получали с использованием того же способа, как описано в настоящем документе выше, в рамках этапа a) и c) (т. е. пропуская этап b) струйной печати). Другими словами, каждый из эталонных образцов состоял из подложки (x20), содержащей отвержденный слой (x10) покрытия без одного или более знаков (x30), напечатанных струйной печатью;
- ii) значения $L^*a^*b^*$ эталонных образцов определяли под углом 0° к нормали в условиях освещения под углом $22,5^\circ$. Значение C^* (цветность или насыщенность цвета) рассчитывали на основе значений a^* и b^* согласно цветовому пространству CIELAB (1976), где:

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

предоставленные значения C^* эталонных образцов соответствуют цветности первой области, выполненной из отвержденного слоя (x10) покрытия, и указаны как C^* (22,5°/0°) *первая область* в таблицах, где значение C^* по меньшей мере 20 для первой области соответствует металлическому золотому цвету в отражении.

iii) Для каждого из примеров, полученных согласно сравнительным способам (C1-C28), и примеров, полученных согласно настоящему изобретению (E1-E91), определяли значение C^* одного или более знаков (x30), напечатанных на этапе b). Это соответствовало цветности второй области, выполненной из комбинации покрытого слоя (x10) и одного или более отвержденных знаков (x30), напечатанных струйной печатью (обозначаемой как C^* (22,5°/0°) *вторая область* в таблицах);

iv) исходя из значений C^* как первой, так и второй областей, значение контрастности в % (обозначаемое как [%] *контрастности* в таблицах) получали согласно следующей формуле:

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

при этом контрастность приблизительно 10%, как известно, обнаруживается специальным устройством и, следовательно, соответствует пороговому значению для применения в целях обеспечения безопасности.

[0219] Измерения пропускания осуществляли с использованием спектрофотометра Datascolor 650 (параметры: интегрирующая сфера, рассеянное освещение (импульсный ксенон D65) и угол обзора 8°, анализатор SP2000 с двойной диодной матрицей 256 для диапазона длин волн 360-700 нм, размер апертуры выборки пропускания 22 мм). Значение C^* получали таким же способом, как описано в настоящем документе выше для измерения отражения. Значения C^* отображены как C^* в таблицах.

[0220] Визуальную оценку в отражении осуществляли следующим образом:

контрастность наблюдали в условиях рассеянного освещения (например, при свете, проникающем через окно без прямого солнечного света), причем подложку (x20), несущую защитный признак, удерживали вертикально напротив источника рассеянного света, а угол обзора выбирали таким образом, чтобы рассеянный свет не блокировался головой наблюдателя (имеется в виду под вертикальным углом, составляющим от приблизительно 70° до приблизительно 20°). Наблюдатель сообщал о контрастности, наблюдаемой между первой областью (x10) и второй областью (x10 + x30). Использовали следующую шкалу: отлично, хорошо, удовлетворительно, неудовлетворительно, где неудовлетворительная контрастность относится к защитным признакам, которые наблюдатель не может легко оценить и которые являются непригодными в качестве защитных признаков. Визуальная оценка в отражении указана в таблицах как визуальная *контрастность*.

[0221] Также осуществляли визуальную оценку, наблюдая за каждым защитным признаком невооруженным глазом в пропускании. Следующие цвета наблюдали и были указаны как *визуальный цвет* в таблицах в настоящем документе далее:

- тускло-синий: синяя окраска является от едва заметной до заметной;
- синий: синяя окраска является интенсивной; и
- темно-синий: синяя окраска является очень интенсивной.

Е. Результаты

Е1. Изменчивость осаждения краски для струйной печати (С1-С8 и Е1-Е48) (таблицы 3А-3Н)

Таблица 3А. Результаты защитных признаков, выполненных из катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей гибридный отверждаемый мономер (С1 и Е1-Е7)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами b) и c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [dPd]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (22,5°/0°) первая область	C* (22,5°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
С1	SP4	П11	0,5	1	10	0,4	золотой	29	25	13	неудовлетворительно	41	ТЕМНО-СИНИЙ
Е1	SP4	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	29	21	27	хорошо	39	ТЕМНО-СИНИЙ
Е2	SP4	П11	0,5	1	50	1,9	золотой	29	19	32	отлично	42	ТЕМНО-СИНИЙ
Е3	SP4	П11	0,5	1	100	3,8	золотой	29	15	48	отлично	42	ТЕМНО-СИНИЙ
Е4	SP4	П11	0,5	2	100	7,7	золотой	29	3	89	отлично	43	ТЕМНО-СИНИЙ
Е5	SP4	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	29	3	89	отлично	44	ТЕМНО-СИНИЙ
Е6	SP4	П11	0,5	5	100	19,2	золотой	29	3	90	отлично	45	ТЕМНО-СИНИЙ
Е7	SP4	П11	0,5	7	100	26,9	золотой	29	4	88	отлично	35	СИНИЙ

Таблица 3В. Результаты защитных признаков, выполненных из катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей катионно-отверждаемый мономер (С2 и Е8-Е14)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами b) и c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [dpx]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (2,25°) первая область	C* (2,25°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
С2	SP4	П1	0,5	1	10	0,4	золотой	29	22	23	неудовлетворительно	41	темно-синий
Е8	SP4	П1	0,5	1	25	1,0	золотой	29	20	29	удовлетворительно	39	темно-синий
Е9	SP4	П1	0,5	1	50	1,9	золотой	29	17	41	хорошо	41	темно-синий
Е10	SP4	П1	0,5	1	100	3,8	золотой	29	8	71	отлично	45	темно-синий
Е11	SP4	П1	0,5	2	100	7,7	золотой	29	3	90	отлично	47	темно-синий
Е12	SP4	П1	0,5	3	100	11,5	золотой	29	3	88	отлично	47	темно-синий
Е13	SP4	П1	0,5	5	100	19,2	золотой	29	5	84	отлично	42	темно-синий
Е14	SP4	П1	0,5	7	100	26,9	золотой	29	6	78	отлично	41	темно-синий

Таблица 3С. Результаты защитных признаков, выполненных из катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей растворитель (С3 и E15-E21)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами (b) и (c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [fpd]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (2,25°/0°) первая область	C* (2,25°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
С3	SP4	П12	0,5	1	10	0,38	золотой	29	25	13	неудовлетворительно	43	темно-синий
E15	SP4	П12	0,5	1	25	0,96	золотой	29	19	32	удовлетворительно	39	темно-синий
E16	SP4	П12	0,5	1	50	1,92	золотой	29	18	38	хорошо	38	темно-синий
E17	SP4	П12	0,5	1	100	3,85	золотой	29	4	84	отлично	27	синий
E18	SP4	П12	0,5	2	100	7,69	золотой	29	5	83	отлично	27	синий
E19	SP4	П12	0,5	3	100	11,5	золотой	29	4	87	отлично	26	синий
E20	SP4	П12	0,5	5	100	19,2	золотой	29	6	79	отлично	31	синий
E21	SP4	П12	0,5	7	100	26,9	золотой	29	8	72	отлично	32	синий

Таблица 3D. Результаты защитных признаков, выполненных из катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей смесь радикально-отверждаемого мономера и свободнорадикального фотоинициатора (С4 и E22-E28)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами b) и c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [dpx]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (2,25/0°) первая область	C* (2,25/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
С4	SP4	П7	0,5	1	10	0,4	золотой	29	24	15	неудовлетворительно	44	темно-синий
E22	SP4	П7	0,5	1	25	1,0	золотой	29	22	24	удовлетворительно	41	темно-синий
E23	SP4	П7	0,5	1	50	1,9	золотой	29	20	31	хорошо	39	темно-синий
E24	SP4	П7	0,5	1	100	3,8	золотой	29	14	51	отлично	41	темно-синий
E25	SP4	П7	0,5	2	100	7,7	золотой	29	4	85	отлично	40	темно-синий
E26	SP4	П7	0,5	3	100	11,5	золотой	29	5	84	отлично	38	темно-синий
E27	SP4	П7	0,5	5	100	19,2	золотой	29	4	87	отлично	37	темно-синий
E28	SP4	П7	0,5	7	100	26,9	золотой	29	3	88	отлично	40	темно-синий

Таблица 3Е. Результаты защитных признаков, выполненных из гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей гибридный отверждаемый мономер (С5 и Е29-Е33)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами (b) и (c)	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [bpxd]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (2,25°/0°) первая область	C* (2,25°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
С5	SP9	П11	0,5	1	10	0,4	золотой	27	25	7	неудовлетворительно	39	темно-синий
Е29	SP9	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	27	23	16	удовлетворительно	38	темно-синий
Е30	SP9	П11	0,5	1	50	1,9	золотой	27	22	20	хорошо	36	темно-синий
Е31	SP9	П11	0,5	1	100	3,8	золотой	27	14	48	отлично	37	темно-синий
Е32	SP9	П11	0,5	2	100	7,7	золотой	27	7	74	отлично	37	темно-синий
Е33	SP9	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	27	7	74	отлично	39	темно-синий

Таблица 3F. Результаты защитных признаков, выполненных из гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей катионно-отверждаемый мономер (С6 и E34-E38)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами b) и c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [dpm]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (22,5°0°) первая область	C* (22,5°0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
С6	SP9	П1	0,5	1	10	0,4	золотой	27	22	18	неудовлетворительно	37	темно-синий
E34	SP9	П1	0,5	1	25	1,0	золотой	27	19	30	удовлетворительно	37	темно-синий
E35	SP9	П1	0,5	1	50	1,9	золотой	27	10	62	хорошо	34	темно-синий
E36	SP9	П1	0,5	1	100	3,8	золотой	27	12	57	отлично	37	темно-синий
E37	SP9	П1	0,5	2	100	7,7	золотой	27	5	80	отлично	40	темно-синий
E38	SP9	П1	0,5	3	100	11,5	золотой	27	9	66	отлично	36	темно-синий

Таблица 3G. Результаты защитных признаков, выполненных из гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей растворитель (С7 и E39-E43)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами b) и c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [с/фр]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (22,5°/0°) первая область	C* (22,5°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
С7	SP9	П12	0,5	1	10	0,38	золотой	27	24	11	неудовлетворительно	37	темно-синий
E39	SP9	П12	0,5	1	25	0,96	золотой	27	22	19	удовлетворительно	35	темно-синий
E40	SP9	П12	0,5	1	50	1,92	золотой	27	21	23	хорошо	36	темно-синий
E41	SP9	П12	0,5	1	100	3,85	золотой	27	20	27	отлично	35	темно-синий
E42	SP9	П12	0,5	2	100	7,69	золотой	27	17	37	отлично	31	синий
E43	SP9	П12	0,5	3	100	11,5	золотой	27	10	62	отлично	25	синий

Таблица 3Н. Результаты защитных признаков, выполненных из гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей радикально-отверждаемый мономер (С8 и Е44-Е48)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами (b) и (c)	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [срл]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (22,5°/0°) первая область	C* (22,5°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
С8	SP9	П6	0,5	1	10	0,4	золотой	27	25	9	неудовлетворительно	40	темно-синий
Е44	SP9	П6	0,5	1	25	1,0	золотой	27	22	19	удовлетворительно	40	темно-синий
Е45	SP9	П6	0,5	1	50	1,9	золотой	27	20	28	хорошо	39	темно-синий
Е46	SP9	П6	0,5	1	100	3,8	золотой	27	13	51	отлично	38	темно-синий
Е47	SP9	П6	0,5	2	100	7,7	золотой	27	7	75	отлично	36	темно-синий
Е48	SP9	П6	0,5	3	100	11,5	золотой	27	10	64	отлично	34	синий

[0222] Как показано в таблицах 3А-Н, способ согласно настоящему изобретению позволяет получать высококачественные защитные признаки с точки зрения контрастности и цветовых свойств в отражении и пропускании, что обеспечивает легкое распознавание и требует минимального количества осаждения краски для струйной печати, составляющего приблизительно 0,8 г/м². Как показано предоставленными значениями и свойствами, указанный слой позволяет получать удовлетворительную контрастность между первой и второй областями (указанную контрастность оценивали либо визуально, и/либо с использованием гониоспектрометра) для катионно- или гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для

трафаретной печати (E1-E48). Как показано в таблицах 3A-H, количество по меньшей мере приблизительно $1,0 \text{ г/м}^2$ (E1, E8, E15, E22, E29, E34, E39, E44) позволяло получать защитные признаки, проявляющие контрастность от удовлетворительной до хорошей, и количество по меньшей мере приблизительно $1,9 \text{ г/м}^2$ (E2, E9, E16, E23, E30, E35, E40, E45) позволяло получать защитные признаки, проявляющие контрастность от хорошей до отличной, как визуально, так и с использованием гониоспектрометра.

[0223] Защитные признаки, полученные способом согласно настоящему изобретению, являются золотыми в отражении и имеют цвет от синего до темно-синего в пропускании, причем цвет одного или более знаков ($\times 30$) в отражении является от светло-коричневого до темно-коричневого, в зависимости от количества осаждения краски. На пропускание в видимом диапазоне в значительной степени не влияют один или более знаков, что делает указанные один или более знаков легкими или очень легкими для наблюдения в отражении, но почти невидимыми в пропускании.

E2. Изменчивость состава отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати (E49-E68)

Таблица 4А. Результаты защитных признаков, выполненных из катионно-отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей гибридный отверждаемый мономер (E49-E58)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами (b) и (c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [dpcd]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (2,25°) первая область	C* (2,25°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
E49	SP1	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	29	22	25	удовлетворительно	44	ТЕМНО-СИНИЙ
E50	SP2	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	22	18	20	удовлетворительно	40	ТЕМНО-СИНИЙ
E51	SP3	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	21	17	20	удовлетворительно	40	ТЕМНО-СИНИЙ
E52	SP4	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	29	21	27	хорошо	39	ТЕМНО-СИНИЙ
E53	SP5	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	20	15	25	удовлетворительно	38	ТЕМНО-СИНИЙ
E54	SP1	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	29	4	88	отлично	50	ТЕМНО-СИНИЙ
E55	SP2	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	22	6	72	отлично	47	ТЕМНО-СИНИЙ
E56	SP3	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	21	5	76	отлично	37	ТЕМНО-СИНИЙ
E57	SP4	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	29	3	89	отлично	44	ТЕМНО-СИНИЙ
E58	SP5	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	20	3	84	отлично	39	ТЕМНО-СИНИЙ

Таблица 4В. Результаты защитных признаков, выполненных из гибридных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати и краски для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей гибридный отверждаемый мономер (E59-E68)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами b) и c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [dpm]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (2,5°/0°) первая область	C* (2,5°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
E59	SP6	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	24	21	12	удовлетворительно	40	темно-синий
E60	SP7	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	20	15	25	удовлетворительно	38	темно-синий
E61	SP8	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	21	19	11	удовлетворительно	38	темно-синий
E62	SP9	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	27	23	16	удовлетворительно	37	темно-синий
E63	SP10	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	23	18	20	удовлетворительно	35	темно-синий
E64	SP6	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	24	5	79	отлично	40	темно-синий
E65	SP7	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	20	7	66	отлично	33	синий
E66	SP8	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	21	8	61	отлично	36	темно-синий
E67	SP9	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	27	7	74	отлично	38	темно-синий
E68	SP10	П11	0,5	3	100	11,5	золотой	23	3	88	отлично	36	темно-синий

[0224] Как показано в таблицах 4А-В, катионно-отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати (SP1-SP5), содержащие либо циклоалифатический эпоксид, либо смесь циклоалифатического эпоксида и одного или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений, а также

гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати (SP6-SP10), содержащие либо циклоалифатический эпоксид, либо смесь циклоалифатического эпоксида и одного или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений и радикально-отверждаемых соединений, являются подходящими для получения высококачественных защитных признаков способом согласно настоящему изобретению. Указанные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати могут содержать или могут не содержать растворителей. Защитные признаки, полученные способом согласно настоящему изобретению, являются золотыми в отражении и имеют цвет от синего до темно-синего в пропускании, тогда как цвет знаков (x30) является от светло-коричневого до темно-коричневого, в зависимости от количества осаждения краски. На пропускание в видимом диапазоне в значительной степени не влияют один или более знаков, что делает указанные один или более знаков легкими или очень легкими для наблюдения в отражении, но почти невидимыми в пропускании.

Е3. Изменчивость состава красок для струйной печати для заключительного покрытия (Е69-Е83)

Таблица 5А. Результаты защитных признаков, выполненных из катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и красок для струйной печати для заключительного покрытия разных составов (Е69-Е74)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами b) и c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [dpm]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (2,5°/0°) первая область	C* (2,5°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
Е1 ^{а)}	SP4	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	29	21	27	хорошо	39	темно-синий
Е8 ^{а)}	SP4	П1	0,5	1	25	1,0	золотой	29	20	29	удовлетворительно	39	темно-синий
Е15 ^{а)}	SP4	П12	0,5	1	25	1,0	золотой	29	19	32	удовлетворительно	39	темно-синий
Е22 ^{а)}	SP4	П7	0,5	1	25	1,0	золотой	29	24	17	удовлетворительно	41	темно-синий
Е69	SP4	П2	0,5	1	25	1,0	золотой	29	22	24	хорошо	43	темно-синий
Е70	SP4	П3	0,5	1	25	1,0	золотой	29	12	59	отлично	42	темно-синий
Е71	SP4	П4	0,5	1	25	1,0	золотой	29	25	11	удовлетворительно	42	темно-синий
Е72	SP4	П5	0,5	1	25	1,0	золотой	29	25	12	удовлетворительно	41	темно-синий
Е73	SP4	П13	0,5	1	25	1,0	золотой	29	17	40	отлично	46	темно-синий
Е74	SP4	П14	0,5	1	25	1,0	золотой	29	26	10	удовлетворительно	49	темно-синий

^{а)} Примеры Е1, Е8, Е15 и Е22 из таблиц 3А-3Д добавляли в целях сравнения

Таблица 5В. Результаты защитных признаков, выполненных из гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и красок для струйной печати для заключительного покрытия разных составов (E75-E83)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Временной интервал между этапами b) и c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание	
				Осаждение краски для струйной печати [dpm]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	C* (2,5°/0°) первая область	C* (2,5°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C*	Визуальный цвет
E29 ^{a)}	SP9	П11	0,5	1	25	1,0	золотой	27	23	16	удовлетворительно	38	ТЕМНО-СИНИЙ
E34 ^{a)}	SP9	П1	0,5	1	25	1,0	золотой	27	19	30	удовлетворительно	37	ТЕМНО-СИНИЙ
E39 ^{a)}	SP9	П12	0,5	1	25	1,0	золотой	27	22	19	удовлетворительно	35	ТЕМНО-СИНИЙ
E44 ^{a)}	SP9	П6	0,5	1	25	1,0	золотой	27	22	19	удовлетворительно	40	ТЕМНО-СИНИЙ
E75	SP9	П2	0,5	1	25	1,0	золотой	27	20	25	хорошо	37	ТЕМНО-СИНИЙ
E76	SP9	П3	0,5	1	25	1,0	золотой	27	20	25	отлично	39	ТЕМНО-СИНИЙ
E77	SP9	П4	0,5	1	25	1,0	золотой	27	19	31	хорошо	37	ТЕМНО-СИНИЙ
E78	SP9	П5	0,5	1	25	1,0	золотой	27	15	44	хорошо	39	ТЕМНО-СИНИЙ
E79	SP9	П8	0,5	1	25	1,0	золотой	27	19	28	удовлетворительно	36	ТЕМНО-СИНИЙ
E80	SP9	П9	0,5	1	25	1,0	золотой	27	20	26	удовлетворительно	33	ТЕМНО-СИНИЙ
E81	SP9	П10	0,5	1	25	1,0	золотой	27	24	13	удовлетворительно	40	ТЕМНО-СИНИЙ
E82	SP9	П13	0,5	1	25	1,0	золотой	27	20	26	хорошо	38	ТЕМНО-СИНИЙ
E83	SP9	П14	0,5	1	25	1,0	золотой	27	21	21	хорошо	40	ТЕМНО-СИНИЙ

^{a)} Примеры E29, E34, E39 и E44 из таблиц 3E-3H добавляли в целях сравнения

[0225] Как показано в таблицах 5А, катионно-отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати, используемые в сочетании с красками для струйной печати для заключительного покрытия, содержащими один или более катионно-отверждаемых мономеров (I1-5); или один или более радикально-отверждаемых мономеров и один свободнорадикальный фотоинициатор (I7); или один или более гибридных мономеров (I11); или один или более растворителей (I12-I14), являются подходящими для получения высококачественных защитных признаков способом согласно настоящему изобретению. Как показано в таблицах 5В, гибридные отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати, используемые в сочетании с красками для струйной печати для заключительного покрытия, содержащими один или более катионно-отверждаемых мономеров (I1-5); или один или более радикально-отверждаемых мономеров (I6-I10); или один или более гибридных мономеров (I11); или один или более растворителей (I12-I14), являются подходящими для получения высококачественных защитных признаков способом согласно настоящему изобретению.

[0226] Защитные признаки, полученные способом согласно настоящему изобретению, являются золотыми в отражении и имеют цвет от синего до темно-синего в пропускании, тогда как цвет знаков (x30) является от светло-коричневого до темно-коричневого, в зависимости от количества осаждения краски. На пропускание в видимом диапазоне в значительной степени не влияют один или более знаков, что делает указанные один или более знаков легкими или очень легкими для наблюдения в отражении, но почти невидимыми в пропускании.

E4. Изменчивость временного интервала между этапом b) и этапом c) (C9-C28 и E84-E89)

[0227] Как показано в таблицах 6А-6В, временной интервал между этапом b) нанесения красок для струйной печати для заключительного покрытия по

меньшей мере частично поверх слоя (x10) покрытия и этапом с) отверждения слоев (x10) покрытия, выполненных из отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для трафаретной печати, и знаков (x30) изменялся от приблизительно 0,5 секунды до приблизительно 100 секунд.

[0228] В дополнение к измеренным или визуально оцененным оптическим свойствам, как описано в пункте D-2, визуальную оценку полученного разрешения осуществляли для примеров согласно сравнительному способу (C9-C28) и примеров согласно способу по настоящему изобретению (E84-E89), при этом указанные примеры получали так, как описано в настоящем документе выше, за исключением того, что один или более знаков (x30) имеют форму названия «SICPA» с уменьшающимися размерами шрифта вместо квадратов. Как показано на фиг. 1А, получали защитные признаки, имеющие один или более знаков (130), в частности знак, в форме названия «SICPA» (шрифт Arial) разного размера. Общий размер этого знака составлял 30 мм x 20 мм, первая строка «SICPA» была напечатана размером Arial 8 (высота названия: 2,1 мм), вторая строка была напечатана размером 6 (высота названия: 1,7 мм), третья строка была напечатана размером 5 (высота названия: 1,3 мм), четвертая строка была напечатана размером 4 (высота названия: 1,1 мм) и пятая строка была напечатана размером 3 (высота названия: 0,8 мм). Визуальную оценку разрешения производили следующим образом:

- отлично: строка, напечатанная самыми маленькими буквами (Arial 3), является легко читаемой, разрешение близко к разрешению, полученному на обычном лазерном печатающем устройстве (разрешение: 600 dpi) тем же шрифтом и тем же размером шрифта (фиг. 1В)
- хорошо: заметно небольшое увеличение букв, а строка, напечатанная самыми маленькими буквами (Arial 3), все еще является читаемой

- удовлетворительно: четко заметно увеличение букв; строка, напечатанная самыми маленькими буквами (Arial 3), является едва читаемой, а строка, напечатанная буквами чуть большего размера (Arial 4), является легко читаемой.
- неудовлетворительно: буквы настолько увеличены, что кажутся расплывчатыми; строка, напечатанная самими маленькими буквами (Arial 3), является нечитаемой, а строка, напечатанная буквами чуть большего размера (Arial 4), является едва читаемой.

[0229] Известно, что разрешение от хорошего до отличного необходимо для получения защитных признаков, содержащих один или более сложных знаков (таких как портрет, фотография в оттенках серого или геометрическая фигура, содержащая рисунки из замысловатых линий), а также кодов небольшого размера (в том числе, например, одномерные коды или QR-коды), удовлетворительного разрешения достаточно для печати более простых одного или более знаков (например, геометрического рисунка, состоящего из плоской области, цифр, букв или логотипа), а также кодов большего размера. Разрешение, оцененное согласно способу, описанному в настоящем документе выше, наблюдаемое для защитных признаков, полученных способом согласно настоящему изобретению (примеры E84-E91) и сравнительными способами (C9-C28), представлено в таблицах 6A-6B.

Таблица 6А. Результаты защитных признаков, выполненных из катионно-отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и композиции для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей гибридный отверждаемый мономер, и изменчивость временного интервала между этапом b) и этапом с) (С9-С18 и E84-E87)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Промежуток времени между этапами b) и с) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание		Разрешение
				Осаждение краски для струйной печати [dpx]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Визуальный цвет (первая область)	S* (22,5°/0°) первая область	S* (22,5°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	S* (пропускание 8°)	Визуальный цвет	
E84	SP4	U11	0,5	1	25	1,0	золотой	29	21	27	хорошо	39	темно-синий	отлично
E85	SP4	U11	3,5	1	25	1,0	золотой	29	26	10	удовлетворительно	40	темно-синий	отлично
C9	SP4	U11	5	1	25	1,0	золотой	29	27	4	неудовлетворительно	41	темно-синий	-
C10	SP4	U11	10	1	25	1,0	золотой	29	27	5	неудовлетворительно	43	темно-синий	-
C11	SP4	U11	30	1	25	1,0	золотой	29	29	0	неудовлетворительно	44	темно-синий	-
C12	SP4	U11	60	1	25	1,0	золотой	29	29	0	неудовлетворительно	43	темно-синий	-
C13	SP4	U11	100	1	25	1,0	золотой	29	29	0	неудовлетворительно	43	темно-синий	-
E86	SP4	U11	0,5	3	100%	11,5	золотой	29	3	89	отлично	44	темно-синий	отлично
E87	SP4	U11	3,5	3	100%	11,5	золотой	29	3	89	отлично	45	темно-синий	хорошо
C14	SP4	U11	5	3	100%	11,5	золотой	29	3	89	отлично	44	темно-синий	неудовлетворительно
C15	SP4	U11	10	3	100%	11,5	золотой	29	3	89	отлично	46	темно-синий	неудовлетворительно
C16	SP4	U11	30	3	100%	11,5	золотой	29	2	93	отлично	46	темно-синий	неудовлетворительно
C17	SP4	U11	60	3	100%	11,5	золотой	29	2	93	отлично	45	темно-синий	неудовлетворительно
C18	SP4	U11	100	3	100%	11,5	золотой	29	3	89	отлично	47	темно-синий	неудовлетворительно

Таблица 6В. Результаты защитных признаков, выполненных из гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати и композиции для струйной печати для заключительного покрытия, содержащей гибридный отверждаемый мономер, и изменчивость временного интервала между этапом b) и этапом c) (C19-C28 и E88-E91)

	Краска для трафаретной печати	Краска для струйной печати	Промежуток времени между этапами b) и c) [с]	Осаждение краски для струйной печати			Отражение					Пропускание		Разрешение
				Осаждение краски для струйной печати [фрл]	Уровень серого изображения [%]	Осаждение краски [г/м ²]	Цвет (первая область)	C* (22,5°/0°) первая область	C* (22,5°/0°) вторая область	Контрастность [%]	Визуальная контрастность	C* (пропускание 8°)	Цвет (пропускание)	
E88	SP9	Ц11	0,5	1	25	1,0	золотой	27	23	19	удовлетворительно	38	темно-синий	отлично
E89	SP9	Ц11	3,5	1	25	1,0	золотой	27	23	19	удовлетворительно	39	темно-синий	отлично
C19	SP9	Ц11	5	1	25	1,0	золотой	27	26	9	неудовлетворительно	40	темно-синий	-
C20	SP9	Ц11	10	1	25	1,0	золотой	27	26	9	неудовлетворительно	39	темно-синий	-
C21	SP9	Ц11	30	1	25	1,0	золотой	27	28	5	неудовлетворительно	37	темно-синий	-
C22	SP9	Ц11	60	1	25	1,0	золотой	27	27	2	неудовлетворительно	36	темно-синий	-
C23	SP9	Ц11	100	1	25	1,0	золотой	27	30	0	неудовлетворительно	35	темно-синий	-
E90	SP9	Ц11	0,5	3	100	11,5	золотой	27	7	75	отлично	39	темно-синий	отлично
E91	SP9	Ц11	3,5	3	100	11,5	золотой	27	3	89	отлично	42	темно-синий	хорошо
C24	SP9	Ц11	5	3	100	11,5	золотой	27	4	86	отлично	42	темно-синий	неудовлетворительно
C25	SP9	Ц11	10	3	100	11,5	золотой	27	3	89	отлично	42	темно-синий	неудовлетворительно
C26	SP9	Ц11	30	3	100	11,5	золотой	27	6	79	отлично	43	темно-синий	неудовлетворительно
C27	SP9	Ц11	60	3	100	11,5	золотой	27	4	86	отлично	43	темно-синий	неудовлетворительно
C28	SP9	Ц11	100	3	100	11,5	золотой	27	4	86	отлично	43	темно-синий	неудовлетворительно

[0230] Как показано в таблицах 6А-В, способ согласно настоящему изобретению позволяет получать высококачественные защитные признаки с точки зрения контрастности и цветовых свойств в отражении и пропускании, что обеспечивает легкое распознавание, и необходимый временной интервал между этапом b) и этапом с) составляет менее 5 секунд, в частности менее 4 секунд, или равен приблизительно 3,5 секунды, для достижения удовлетворительного разрешения, где осаждение краски для струйной печати составляет приблизительно 11,5 г/м².

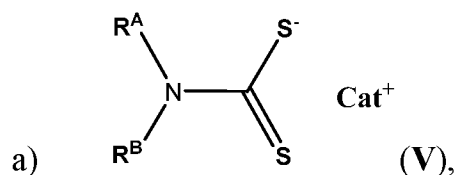
[0231] Получали еще один пример, показанный на фиг. 2, в котором указанный защитный признак получали путем нанесения гибридной отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для трафаретной печати SP3 вручную на кусочек прозрачного окна полимерной подложки (220) (Guardian, толщиной 75 мкм, поставляемой CCL Secure, размером 60 мм x 60 мм) с использованием трафарета размером 160 ниток/см, чтобы получить слой (210) покрытия толщиной 7-10 мкм, образующие квадрат со следующими размерами: 50 мм x 50 мм, путем нанесения поверх слоя (210), напечатанного трафаретной печатью, краски для струйной печати для заключительного покрытия IJ11 с помощью процесса капельно-импульсной (DOD) струйной печати с использованием головки для струйной печати KM1024i (от компании Konica Minolta, 360 dpi)) на слой (210) покрытия с осаждением краски для струйной печати 1 dpd (3,8 г/м²), чтобы получить один или более знаков (230), в частности знак, имеющий форму QR-кода (размер: 24 мм x 24 мм). После указанного этапа струйной печати слой (210), напечатанный трафаретной печатью, и знак (230), напечатанный струйной печатью, подвергали отверждению под воздействием УФ-светодиодной лампы от компании OmniCure® (тип AC4 50 x 25 мм, 385 нм, 8 Вт/см²) в течение приблизительно 0,75 секунды, тогда как временной интервал между этапом струйной печати и этапом отверждения фиксировали на уровне 0,5 секунды.

Формула изобретения

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

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

i) от приблизительно 7,5 масс. % до приблизительно 20 масс. % серебряных нанопластинок, несущих стабилизатор поверхности общей формулы (V)



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

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

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

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

ii) от приблизительно 45 масс. % до приблизительно 80 масс. % либо циклоалифатического эпоксида, либо смеси циклоалифатического эпоксида и одного или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой

области соединений;

iii) один или более катионных фотоинициаторов;

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

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

vi) вплоть до приблизительно 25 масс. % одного или более органических растворителей;

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

после этапа а), этап b) нанесения посредством технологии бесконтактного микродозирования жидкости композиции для заключительного покрытия по меньшей мере частично поверх слоя (x10) покрытия, при этом указанную композицию для заключительного покрытия наносят в виде одного или более знаков (x30), при этом осаждение краски указанных одного или более знаков (x30) превышает $0,8 \text{ г/м}^2$, предпочтительно превышает или равно $1,0 \text{ г/м}^2$;

после этапа b), этап с) отверждения слоя (x10) покрытия и одного или более знаков (x30) с помощью одного или более блоков (x50) отверждения,

отличающийся тем, что временной интервал между этапами b) и с) составляет менее 5 секунд, предпочтительно менее приблизительно 4 секунд, и более предпочтительно равен приблизительно 3,5 секунды или составляет менее приблизительно 3,5 секунд.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что одно или более отверждаемых под

воздействием излучения в УФ и видимой области соединений содержат один или более катионно-отверждаемых мономеров, выбранных из группы, состоящей из виниловых эфиров, пропениловых эфиров, циклических эфиров, отличных от циклоалифатического эпоксида, лактонов, циклических тиоэфиров, виниловых тиоэфиров, пропениловых тиоэфиров, гидроксилсодержащих соединений и их смесей.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что одно или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений содержат один или более катионно-отверждаемых мономеров, выбранных из группы, состоящей из виниловых эфиров, циклических эфиров, отличных от циклоалифатического эпоксида, и их смесей.

4. Способ по любому из пп. 1–3, отличающийся тем, что одно или более отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области соединений содержат один или более радикально-отверждаемых мономеров и/или олигомеров, и отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска дополнительно содержит vii) один или более свободнорадикальных фотоинициаторов.

5. Способ по любому из пп. 1–4, отличающийся тем, что отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска содержит перфторполиэфирное поверхностно-активное вещество в количестве от приблизительно 0,025 масс. % до приблизительно 5 масс. %, при этом массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски.

6. Способ по любому из пп. 1–5, отличающийся тем, что композиция для заключительного покрытия содержит одно или более катионно-отверждаемых соединений, одно или более гибридных отверждаемых соединений, один или более растворителей, одно или более радикально-отверждаемых соединений или их смесь.

7. Способ по п. 6, отличающийся тем, что катионно-отверждаемые соединения выбраны из группы, состоящей из виниловых эфиров, глицидиловых эфиров, оксетанов и их смесей; и/или одно или более гибридных отверждаемых соединений представляют собой модифицированные гидроксигруппой или модифицированные (мет)акрилатом виниловые эфиры; и/или один или более растворителей выбраны из группы, состоящей из спиртов, кетонов, гликолей, простых гликолевых эфиров, сложных эфиров алкоксикислоты, сложных эфиров гликолевых эфиров, алкиленкарбонатов и их смесей, и/или одно или более радикально-отверждаемых соединений выбраны из группы, состоящей из моно(мет)акрилатов, ди(мет)акрилатов, три(мет)акрилатов и их смесей.

8. Способ по любому из пп. 1–7, отличающийся тем, что числовой средний диаметр серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 50–150 нм со стандартным отклонением менее 60%, числовая средняя толщина составляет в диапазоне 5–30 нм со стандартным отклонением менее 50%, и среднее аспектное соотношение превышает 2,0, причем числовой средний диаметр определяют просвечивающей электронной микроскопией, и среднюю толщину определяют просвечивающей электронной микроскопией, предпочтительно при этом числовой средний диаметр серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 70–120 нм со стандартным отклонением менее 50%, числовая средняя толщина серебряных нанопластинок составляет в диапазоне 8–25 нм со стандартным отклонением менее 30%, и среднее аспектное соотношение серебряных нанопластинок превышает 2,5.

9. Способ по любому из пп. 1–8, отличающийся тем, что стабилизатор поверхности общей формулы (V) присутствует в количестве от приблизительно 0,5% до приблизительно 5% массового процентного содержания (масс. %) серебряных нанопластинок i).

10. Способ по любому из пп. 1–9, отличающийся тем, что этап с) отверждения слоя (x10) покрытия и одного или более знаков (x30) осуществляют с помощью

одного или более блоков (x50) отверждения, выбранных из группы, состоящей из ртутных ламп, УФ-светодиодных ламп и их последовательностей.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что этап с) осуществляют с помощью одной или более УФ-светодиодных ламп.

12. Способ по любому из пп. 1–11, отличающийся тем, что один или более знаков (x30) выбраны из группы, состоящей из кодов, символов, буквенно-цифровых символов, орнаментов, геометрических рисунков, букв, слов, чисел, логотипов, графических изображений, портретов и их комбинаций.

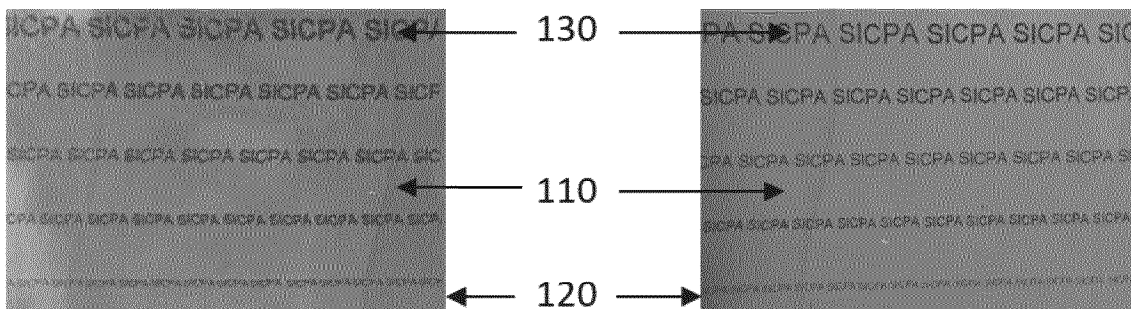
13. Способ по любому из пп. 1–12, отличающийся тем, что этап а) осуществляют с помощью процесса, выбранного из группы, состоящей из процессов ротационной глубокой печати, процессов флексографической печати и процессов трафаретной печати, предпочтительно выбранного из группы, состоящей из процессов трафаретной печати, и/или этап b) осуществляют с помощью процесса струйной печати, предпочтительно с помощью процесса капельно-импульсной струйной печати.

14. Способ по любому из пп. 1–13, отличающийся тем, что отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску наносят на прозрачный или частично прозрачный участок подложки (x20).

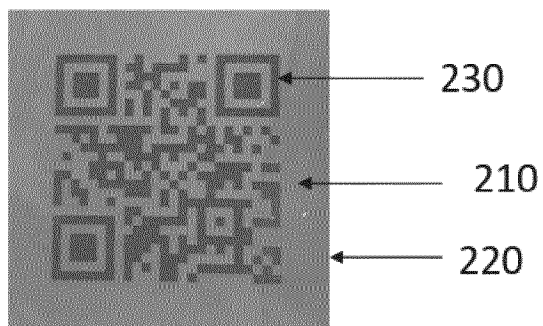
15. Защитный признак, получаемый способом по любому из пп. 1–14.

Фиг. 1А

Фиг. 1В



Фиг. 2



Фиг. 3А

точка	значение dpd	средняя масса (x10+x20) [г]	средняя масса (x10+x20+x30) [г]	измеренное осаждение краски [г/м ²]	рассчитанное осаждение краски [г/м ²]
1	1	0,6101	0,6132	3,4	3,8
2	3	0,6012	0,6113	11,2	11,5
3	5	0,6211	0,6388	19,7	19,2
4	7	0,6184	0,6425	26,8	26,9

Фиг. 3В

