

Галузь техніки, до якої відноситься винахід

Даний винахід відноситься до галузі лаків для захисту захищених документів, таких як банкноти, від передчасного шкідливого впливу забруднення та/або вологи при використанні й у часі.

Попередній рівень техніки

У зв'язку з постійним підвищенням якості кольорових фотокопій і друкованих праць, а також у спробі захистити захищені документи, такі як банкноти, цінні документи або карти, проїзні квитки або карти, акцизні марки й етикетки продукції від підробки, фальсифікації або незаконного відтворення, стало звичайною практикою включати у ці документи різні захисні ознаки. Типові приклади захисних ознак включають захисні нитки, вікна, волокна, конфетті, фольгу, наклейки, перевідні картинки, голограми, водяні знаки, захисні ознаки, одержані із захисних фарб, які містять захисні матеріали, такі як магнітні пігменти, здатні до поглинання УФ-випромінювання пігменти, здатні до поглинання ІЧ-випромінювання пігменти, оптично змінні пігменти, світлополярізаційні пігменти, люмінесцентні пігменти, провідні пігменти та частинки для спектроскопії раманівського розсіювання, посиленого поверхнею.

Відомим є створення захищених документів, зокрема банкнот, із брудовідштовхувальними захисними покриттями для продовження їхнього терміну служби та придатності для обігу. Захисні покриття являють собою захисні шари, звернені до навколишнього середовища документа, які одержують зі здатних до твердіння під впливом тепла (які містять розчинник) лаків, здатних до твердіння під впливом випромінювання лаків або їхніх комбінацій.

У публікації європейської патентної заявки під номером EP0256170A1 передбачено захисний шар, що складається по суті з естеру целюлози або етеру целюлози, для покриття паперу для виготовлення грошових знаків, надрукованого фарбою, що містить 1-10 мас. % мікронізованого воску. Захисний шар одержують шляхом нанесення на поверхню паперу для виготовлення грошових знаків лаку, що містить розчинник, шляхом розпилення, занурення або нанесення валиком і твердіння вказаного лаку струмом гарячого повітря.

Зростаюча заклопотаність населення проблемами навколишнього середовища, а також необхідна відповідна реакція хімічної промисловості на екологічні норми спонукали промисловість розробити здатні до твердіння під впливом випромінювання захисні лаки (тобто лаки, які тверднуть під впливом або світлового випромінювання в УФ і видимій області, або електронно-променевого випромінювання), які не містять або містять значно зменшену кількість органічного розчинника (летких органічних компонентів, VOC). Здатні до твердіння під впливом випромінювання захисні лаки є не лише більш безпечними для навколишнього середовища, ніж захисні лаки, що містять розчинник, але й дозволяють виготовляти захисні покриття, що мають підвищену хімічну та фізичну стійкість та здатні швидше твердіти, тим самим скорочуючи строки виготовлення захищених документів, покритих здатним до твердіння під впливом випромінювання захисним лаком.

Здатні до твердіння під впливом вільнорадикального УФ-випромінювання покриття, які твердіють за допомогою вільнорадикальних механізмів, що складаються із активації одного або більше вільнорадикальних фотоініціаторів, здатних вивільняти вільні радикали під дією випромінювання, зокрема УФ-випромінювання, які, у свою чергу, ініціюють полімеризацію здатних до радикального твердіння мономерів та/або олігомерів, з утворенням стверділого шару, страждають від недостатніх адгезійних властивостей, обмеженої фізичної стійкості та небажаного високого рівня усадки під час твердіння. Здатні до катіонного твердіння під впливом УФ-випромінювання покриття, які твердіють за допомогою катіонних механізмів, що складаються із активації за допомогою випромінювання в УФ і видимій області одного або більше катіонних фотоініціаторів, які вивільняють катіонні частинки, такі як кислоти, які, у свою чергу, ініціюють полімеризацію здатних до катіонного твердіння мономерів, з утворенням стверділого зв'язуючого, проявляють підвищену адгезію та механічну стійкість у порівнянні зі здатними до твердіння під впливом вільнорадикального УФ-випромінювання покриттями. Гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-випромінювання покриття, тобто покриття, що містять як здатні до катіонного твердіння мономерів, так і здатні до радикального твердіння мономерів та/або олігомерів, проявляють властивості адгезії та механічної стійкості, порівняні з властивостями здатних до катіонного твердіння під впливом УФ-випромінювання покриттів, і, крім того, мають перевагу більш високої швидкості твердіння у порівнянні зі здатними до катіонного твердіння під впливом УФ-випромінювання покриттями.

Використання гібридного здатного до твердіння під впливом випромінювання в УФ і видимій області захисного лаку, що містить здатні до катіонного твердіння сполуки, здатні до радикального твердіння сполуки, катіонний фотоініціатор, вільнорадикальний фотоініціатор і фторовані сполуки, для надання захищеному документу стійкості до забруднення, розкрито у публікації міжнародної патентної заявки під номером WO2014067715A1. Гібридний здатний до твердіння під впливом випромінювання в УФ і видимій області захисний лак наносять трафаретним друком або флексографічним друком і його твердіння забезпечують впливом УФ-випромінювання, емітованого стандартною ртутною УФ-лампю.

Ртутні лампи споживають велику кількість енергії, потребують ефективних і дорогих систем відведення тепла, схильні до утворення озону та мають обмежений термін служби. З метою

забезпечення рішень, що є менш дорогими, потребують меншого втручання та є більш безпечними для навколишнього середовища, були розроблені лампи та системи на основі УФ-світлодіодів для твердіння фарб і лаків. На відміну від ртутних ламп середнього тиску, смуги емісії яких знаходяться у діапазонах УФ-А, УФ-В й УФ-С електромагнітного спектра, УФ-світлодіодні лампи емітують випромінювання у діапазоні УФ-А. Більш того, сучасні УФ-світлодіодні лампи емітують квазімонохроматичне випромінювання, тобто емітують лише на одній довжині хвилі, такий як 365 нм, 385 нм, 395 нм або 405 нм.

Ефективність твердіння під впливом УФ-випромінювання лаку або шару фарби залежить, серед іншого, від перекриття спектра емісії джерела випромінювання, використовуваного для вказаного твердіння, та спектра поглинання фотоініціатора, що міститься у вказаному лаку або фарбі. Відповідно, твердіння гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-випромінювання покриття або шарів фарби, що містять зазвичай використовувані катіонні та вільнорадикальні фотоініціатори, за допомогою УФ-світлодіодних ламп страждає від зниженої ефективності твердіння у результаті поганого перекриття спектра емісії УФ-світлодіодної лампи з поглинанням зазвичай використовуваних фотоініціаторів, що приводить до повільного або поганого твердіння або дефектів твердіння.

У літературі описано гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання композиції. Вказані гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання композиції містять вільнорадикальний фотоініціатор, катіонний фотоініціатор і фотосенсибілізатор, який поглинає енергію світла, емітованого УФ-світлодіодною лампою, і діє як донор, передаючи енергію катіонному фотоініціаторові. У публікації китайської патентної заявки під номером CN107011768A розкрито гібридне глянцеве масло з матовим покриттям і високим ступенем захисту від обростання, здатне до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання. Гібридне глянцеве масло з матовим покриттям і високим ступенем захисту від обростання містить 60 мас. % циклоаліфатичного епоксиду, 18 мас. % оксетану, 5 мас. % аліфатичного епоксидиакрилату, 3 мас. % 4,4'-диметилдифенілйодонію гексафторфосфату, 0,5 мас. % 1-(біфеніл-4-іл)-2-метил-2-морфолінілпропан-1-ону та 0,5 мас. % 1-хлор-4-пропокситіоксантону (CPTX). Завдяки системі фотоініціювання, використовуваній у гібридному здатному до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання глянцевому маслі з матовим покриттям і високим ступенем захисту від обростання, відомому у даній галузі техніки, та, зокрема, кількості сенсибілізатору CPTX, необхідного для досягнення гарного твердіння, гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання композиції, відомі у даній галузі техніки, проявляють високу флуоресценцію при збудженні УФ-випромінюванням, зокрема при збудженні УФ-випромінюванням, що має довжину хвилі 254 нм або 366 нм.

Добре відомо, що збуджувані УФ-випромінюванням люмінесцентні захисні ознаки широко використовуються у галузі захищених документів, зокрема для банкнот, для додання вказаним захищеним документам додаткових прихованих захисних ознак, при цьому захист вказаних захищених документів від підробки та незаконного відтворення заснований на концепції, що для виявлення таких ознак, як правило, необхідно спеціальне обладнання та знання. Збуджувані УФ-випромінюванням люмінесцентні захисні ознаки включають, наприклад, збуджувані УФ-випромінюванням люмінесцентні волокна, збуджувані УФ-випромінюванням люмінесцентні нитки, збуджувані УФ-випромінюванням люмінесцентні наклейки, смуги або фольгу (при цьому щонайменше частина вказаних наклейок, смуг або фольги демонструє люмінесценцію при збудженні УФ-випромінюванням) і надруковані збуджувані УФ-випромінюванням люмінесцентні ознаки. Вказані надруковані збуджувані УФ-випромінюванням люмінесцентні ознаки включають люмінесцентну нумерацію (надруковану методом високого друку), надруковані наклейки (надруковані методом набору букв), а також люмінесцентні ознаки, надруковані методом офсетного друку. Оскільки захищені документи, як правило, містять збуджувані УФ-випромінюванням люмінесцентні захисні ознаки, які покриті захисним покриттям, одержаним із захисного лаку, системи фотоініціювання, відомі у даній галузі техніки, є неприйнятними для використання у захисних лаках для захищених документів, оскільки при збудженні УФ-випромінюванням з довжиною хвилі 254 нм або 366 нм, високі рівні флуоресценції, що проявляються захисним покриттям, погіршують машинне виявлення та/або розпізнавання людиною збуджуваних УФ-випромінюванням люмінесцентних захисних ознак.

Таким чином, зберігається потреба у гібридному здатному до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку для забезпечення на високій швидкості (тобто промисловій швидкості) захисного покриття для захищених документів, яке продовжує їхній термін служби та придатність для обігу, при цьому вказаний гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання лак проявляє оптимальні властивості твердіння та після твердіння має низьку флуоресценцію у відповідь на збудження з довжиною хвилі 254 нм і збудження з довжиною хвилі 366 нм, що не погіршує машинне виявлення та/або розпізнавання людиною збуджуваних УФ-випромінюванням люмінесцентних захисних ознак, зокрема УФ-випромінюванням з довжиною хвилі 254 нм або 366 нм, що містяться у захищених документах з покриттям.

Короткий опис винаходу

Відповідно, метою даного винаходу є створення гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку для нанесення покриття на високій швидкості (тобто промисловій швидкості) на захищені документи для продовження їхнього терміну служби та придатності для обігу, при цьому вказаний гібридний здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання лак проявляє оптимальні властивості твердіння та після твердіння має низьку флуоресценцію у відповідь на збудження УФ-випромінюванням, як, наприклад, на збудження з довжиною хвилі 366 нм і збудження з довжиною хвилі 254 нм. Цього досягають за допомогою гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, заявленого у даному документі, при цьому вказаний захисний лак містить:

а) від приблизно 60 мас. % до приблизно 85 мас. % або циклоаліфатичного епоксиду, або суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду;

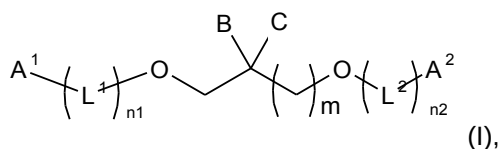
б) від приблизно 3 мас. % до приблизно 15 мас. %, переважно від приблизно 6 мас. % до приблизно 10 мас. %, більш переважно приблизно 8 мас. %, одного або більше здатних до радикального твердіння мономерів та/або олігомерів;

с) від приблизно 1 мас. % до приблизно 6 мас. %, переважно від приблизно 2 мас. % до приблизно 4 мас. %, більш переважно приблизно 2,5 мас. %, диарилйодонієвої солі;

д) від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 3 мас. %, переважно від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. %, більш переважно приблизно 1,5 мас. %, вільнорадикального фотоініціатора, вибраного із групи, що складається з альфа-гідроксикетонів, альфа-алкоксикетонів, бензилдикеталей, етерів бензоїну, фосфіноксидів, фенілглюксилатів і їхніх сумішей;

е) від приблизно 0,01 мас. % до приблизно 5 мас. % неіоногенної поверхнево-активної речовини; та

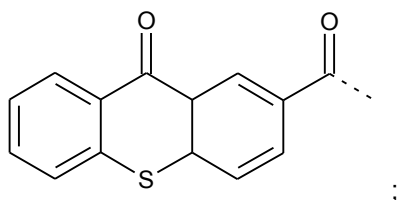
ф) фотосенсибілізатор загальної формули (I)



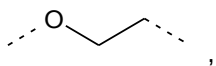
де у загальній формулі (I)

або

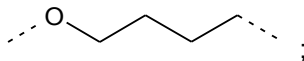
i) A^1 та A^2 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури



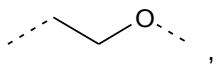
- L^1 - вибраний з



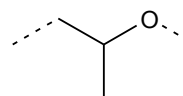
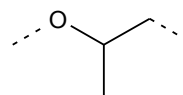
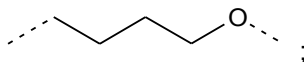
та



- L^2 - вибраний з



та



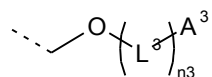
$n1$ та $n2$ є цілими числами, які вище або дорівнюють 0;

та

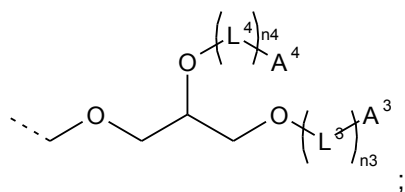
або

m дорівнює 0;

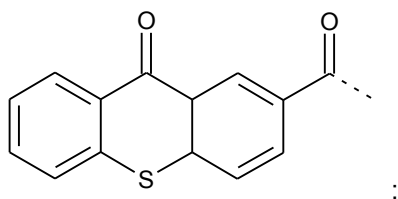
B являє собою водень;



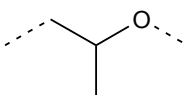
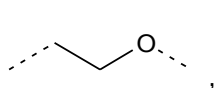
Ta



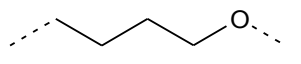
A^3 та A^4 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



$-L^3$ - та $-L^4$ - незалежно один від одного вибрані з

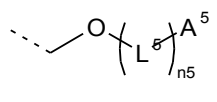


Ta

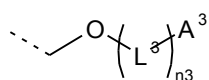
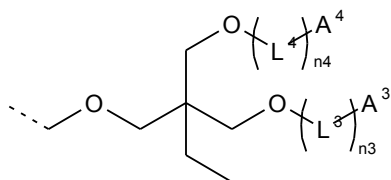


та n_3 та n_4 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де
сума n_1+n_2 становить у діапазоні від 2 до 8;
сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12; та
сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;
або
 m дорівнює 1;

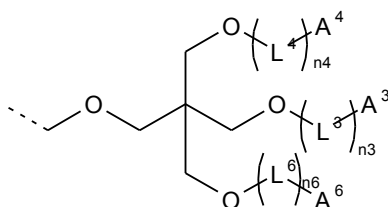
В вибраний з етилу та



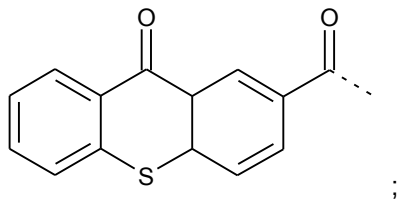
С вибраний з



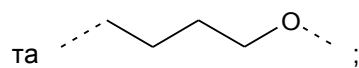
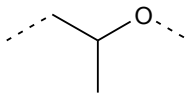
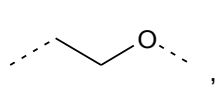
Ta



A^3 , A^4 , A^5 та A^6 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



$-L^3$ -, $-L^4$ -, $-L^5$ - та $-L^6$ - незалежно один від одного вибрані з



та n_3 , n_4 , n_5 та n_6 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де

сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;

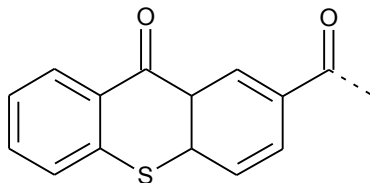
сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_6$ становить у діапазоні від 5 до 15;

сума $n_1+n_2+n_3+n_5$ становить у діапазоні від 4 до 16;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5$ становить у діапазоні від 5 до 15;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5+n_6$ становить у діапазоні від 6 до 18;

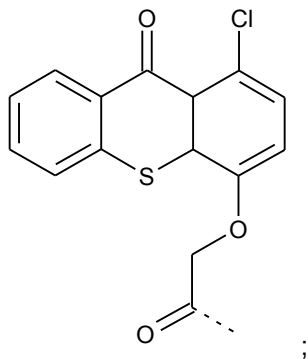
при цьому здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак



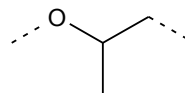
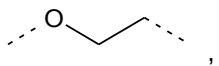
містить концентрацію фрагмента , присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 3,2 ммоль вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку;

або

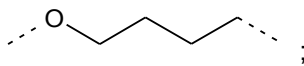
ii) A^1 та A^2 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури



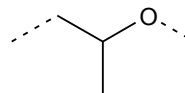
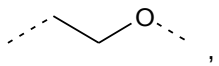
$-L^1$ - вибраний з



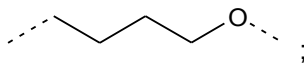
та



$-L^2$ - вибраний з



та



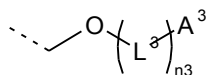
n_1 та n_2 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0;

та

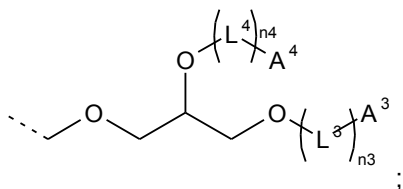
або

m дорівнює 0;
В являє собою водень;

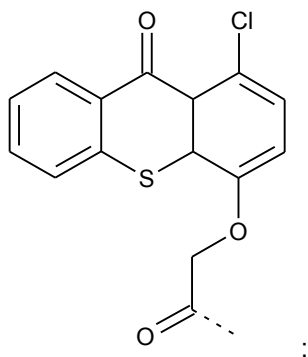
С вибраний з водню,



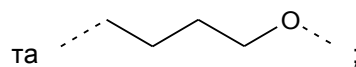
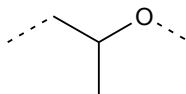
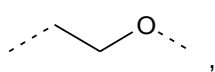
та



A³ та A⁴ незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:

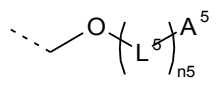


-L³- та -L⁴- незалежно один від одного вибрані з

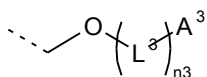
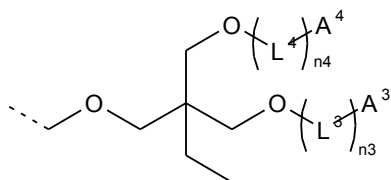


та n₃ та n₄ є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де
сума n₁+n₂ становить у діапазоні від 2 до 8;
сума n₁+n₂+n₃ становить у діапазоні від 3 до 12; та
сума n₁+n₂+n₃+n₄ становить у діапазоні від 4 до 16;
або
m дорівнює 1;

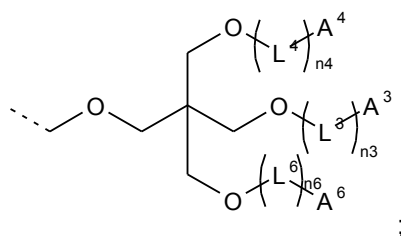
В вибраний з етилу та



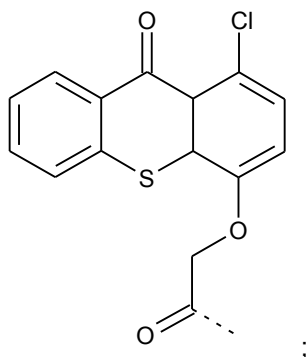
С вибраний з



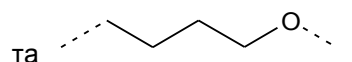
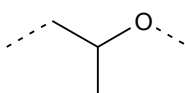
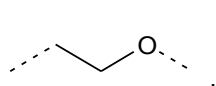
та



A³, A⁴, A⁵ та A⁶ незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



-L³-, -L⁴-, -L⁵- та -L⁶- незалежно один від одного вибрані з



та n₃, n₄, n₅ та n₆ є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де

сума n₁+n₂+n₃ становить у діапазоні від 3 до 12;

сума n₁+n₂+n₃+n₄ становить у діапазоні від 4 до 16;

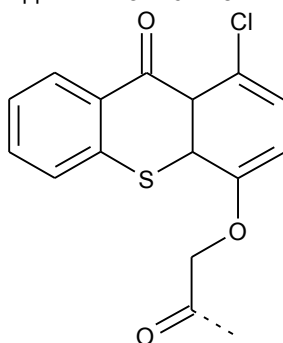
сума n₁+n₂+n₃+n₄+n₆ становить у діапазоні від 5 до 15;

сума n₁+n₂+n₃+n₅ становить у діапазоні від 4 до 16;

сума n₁+n₂+n₃+n₄+n₅ становить у діапазоні від 5 до 15;

сума n₁+n₂+n₃+n₄+n₅+n₆ становить у діапазоні від 6 до 18;

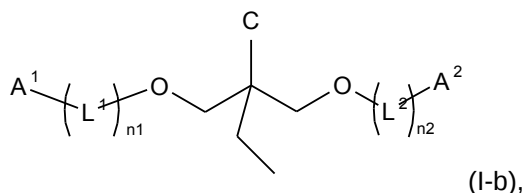
при цьому здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак



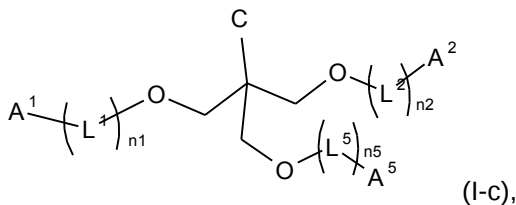
містить концентрацію фрагмента , присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 2,6 ммоль вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку;

при цьому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

Переважно, фотосенсибілізатор, що міститься у гібридному здатному до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку згідно із даним винаходом, являє собою сполуку загальної формули (I-b)



де A¹, A², C, n₁, n₂, -L¹- та -L²- мають значення, визначені у даному документі, або сполуку загальної формули (I-c)



де A^1 , A^2 , A^5 , C, n_1 , n_2 , n_5 , $-L^1$, $-L^2$ - та $-L^5$ - мають значення, визначені у даному документі.

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, здатний тверднути під впливом УФ-випромінювання, переважно під впливом однієї або більше довжин хвиль у діапазоні від приблизно 365 нм до приблизно 405 нм, більш переважно під впливом УФ-випромінювання з довжиною хвилі 365 нм, та/або 385 нм, та/або 395 нм, емітованого УФ-світлодіодним джерелом світла. Отже, інший аспект згідно із даним винаходом спрямований на спосіб нанесення покриття на захищений документ, що містить підкладку й одну або більше захисних ознак, нанесених на частину підкладки або вставлених у неї, при цьому вказаний спосіб включає наступні етапи:

i) нанесення, переважно методом друку, вибраним із флексографічного друку, струменевого друку та трафаретного друку, гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, заявленого й описаного у даному документі, на поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа з утворенням шару лаку; та

ii) твердіння шару лаку під впливом УФ-випромінювання, емітованого УФ-світлодіодним джерелом, з утворенням захисного покриття, що покриває поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа. Процес нанесення покриття згідно із даним винаходом є безпечним для навколишнього середовища та дозволяє виготовляти ефективним способом (тобто із промисловою швидкістю) брудовідштовхувальні захисні покриття для захищених документів, які демонструють прийнятні рівні флуоресценції у відповідь на збудження УФ-випромінюванням, як, наприклад, на збудження з довжиною хвилі 366 нм і на збудження з довжиною хвилі 254 нм.

Додатковий аспект згідно із даним винаходом спрямований на захищений документ, що містить підкладку, одну або більше захисних ознак, нанесених на частину підкладки або вставлених у неї, та захисне покриття, що покриває поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа, при цьому захисне покриття одержане способом нанесення покриття, заявленим і описаним у даному документі.

Докладний опис

Визначення

Для трактування значення термінів, розглянутих в описі та викладених у формулі винаходу, повинні використовуватися наступні визначення.

У контексті даного документа форма однини об'єкта вказує на один об'єкт або більше і необов'язково обмежує об'єкт одністю.

У контексті даного документа термін "приблизно" означає, що зазначена кількість або величина може мати конкретне визначене значення або деяке інше значення, сусіднє з ним. Загалом, термін "приблизно", який означає певне значення, призначений для зазначення діапазону у межах $\pm 5\%$ значення. Як один приклад, фраза "приблизно 100" означає діапазон 100 ± 5 , тобто діапазон від 95 до 105. Переважно, діапазон, позначений терміном "приблизно", означає діапазон у межах $\pm 3\%$ значення, більш переважно - $\pm 1\%$. Загалом, при використанні терміну "приблизно" можна очікувати, що подібні результати або ефекти згідно із даним винаходом можуть бути одержані у діапазоні $\pm 5\%$ зазначеного значення.

У контексті даного документа термін "та/або" означає, що можуть бути присутніми або всі, або лише один з елементів вказаної групи. Наприклад, "А та/або В" означає "лише А або лише В, або як А, так і В". У випадку "лише А" цей термін охоплює також можливість відсутності В, тобто "лише А, але не В".

Термін "який/що містить/включає" у контексті даного документа є невинятковим та таким, що допускає внесення змін. Таким чином, наприклад, розчин, який містить сполуку А, може окрім А містити й інші сполуки. Разом з тим термін "який/що містить/включає" охоплює, як і його конкретний варіант здійснення, також більш виняткові значення "який/що складається по суті з" та "який/що складається з", так що, наприклад, "розчин, який містить А, В та необов'язково С" також може (в основному) складатися з А та В або (в основному) складатися з А, В та С.

Коли даний опис відноситься до "переважних" варіантів здійснення/ознак, комбінації цих "переважних" варіантів здійснення/ознак також слід розглядати як розкриті доти, поки конкретна комбінація "переважних" варіантів здійснення/ознак має значення з технічної точки зору.

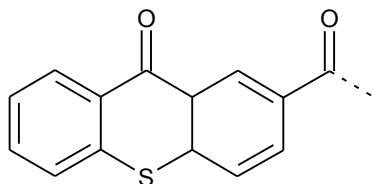
У контексті даного документа термін "один або більше" означає один, два, три, чотири тощо.

Терміни "здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання", "твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання", "здатний до твердіння УФ-світлодіодом" і "твердіння УФ-світлодіодом" відносяться до твердіння під впливом випромінювання шляхом фотополімеризації під впливом одного або більше випромінювань із довжиною хвилі у діапазоні від приблизно 365 нм до приблизно 405 нм, як, наприклад, 365 нм, та/або 385 нм, та/або 395 нм, емітованих одним або більше УФ-світлодіодними джерелами.

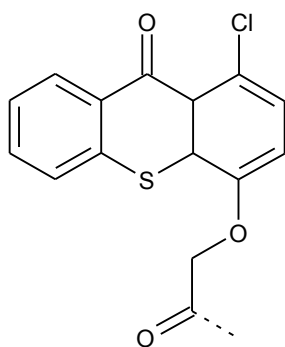
Як добре відомо фахівцю у даній галузі техніки та у контексті даного документа, гібридний лак відноситься до лаку, що містить як здатні до катіонного твердіння мономери, так і здатні до радикального твердіння мономери та/або олігомери.

Термін "гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання лак" позначає лак, що містить здатні до катіонного твердіння мономери та здатні до радикального твердіння мономери та/або олігомери, який твердне за рахунок катіонних механізмів і вільнорадикальних механізмів, активованих одним або більше випромінюваннями з довжиною хвилі у діапазоні від приблизно 365 нм до приблизно 405 нм, як, наприклад, 365 нм, та/або 385 нм, та/або 395 нм, емітованими одним або більше УФ-світлодіодними джерелами.

У контексті даного документа "фрагмент 2-кетотіоксантону" або "2-кетотіоксантен-9-он" відноситься до фрагмента з наступною структурою:



У контексті даного документа "фрагмент 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону" або "1-хлор-4-карбоксиметокси-9Н-тіоксантен-9-он" відноситься до фрагмента з наступною структурою:



Знаючи, було виявлено, що гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить:

a) від приблизно 60 мас. % до приблизно 85 мас. % або циклоаліфатичного епоксиду, або суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відрізняються від циклоаліфатичного епоксиду;

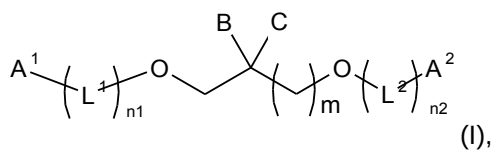
b) від приблизно 3 мас. % до приблизно 15 мас. %, переважно від приблизно 6 мас. % до приблизно 10 мас. %, більш переважно приблизно 8 мас. %, одного або більше здатних до радикального твердіння мономерів та/або олігомерів;

c) від приблизно 1 мас. % до приблизно 6 мас. %, переважно від приблизно 2 мас. % до приблизно 4 мас. %, більш переважно приблизно 2,5 мас. %, диариліодонієвої солі;

d) від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 3 мас. %, переважно від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. %, більш переважно приблизно 1,5 мас. %, вільнорадикального фотоініціатора, вибраного із групи, що складається з альфа-гідроксикетонів, альфа-алкоксикетонів, бензилдикеталей, етерів бензоїну, фосфіноксидів, фенілгліоксилатів і їхніх сумішей;

e) від приблизно 0,01 мас. % до приблизно 5 мас. % неіоногенної поверхнево-активної речовини; та

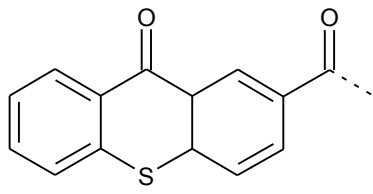
f) фотосенсибілізатор загальної формули (I)



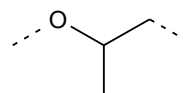
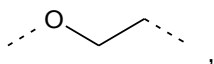
де у загальній формулі (I)

або

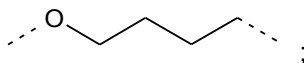
i) A^1 та A^2 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури



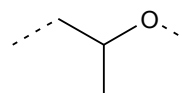
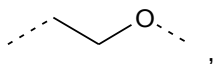
$-L^1-$ вибраний з



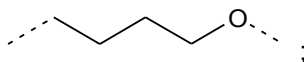
та



$-L^2-$ вибраний з



та



n_1 та n_2 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0;

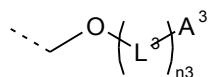
та

або

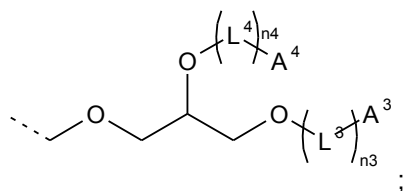
m дорівнює 0;

B являє собою водень;

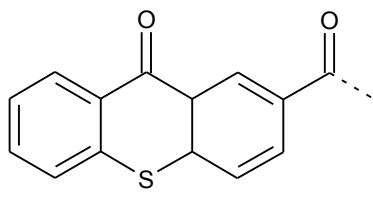
C вибраний з водню,



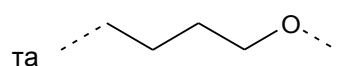
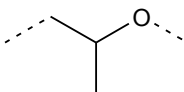
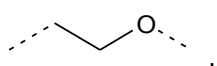
та



A^3 та A^4 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:

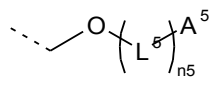


$-L^3-$ та $-L^4-$ незалежно один від одного вибрані з

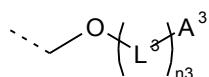
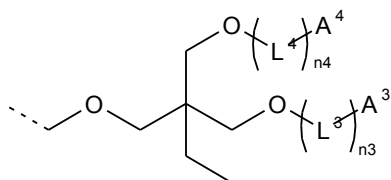


та n_3 та n_4 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де
сума n_1+n_2 становить у діапазоні від 2 до 8;
сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12; та
сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;
або
 m дорівнює 1;

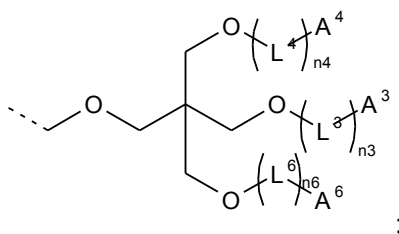
В вибраний з етилу та



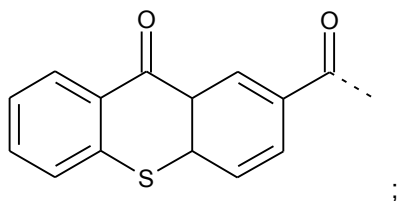
С вибраний з



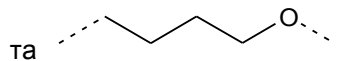
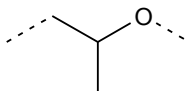
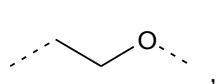
та



A^3 , A^4 , A^5 та A^6 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



$-L^3-$, $-L^4-$, $-L^5-$ та $-L^6-$ незалежно один від одного вибрані з



та n_3 , n_4 , n_5 та n_6 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де

сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;

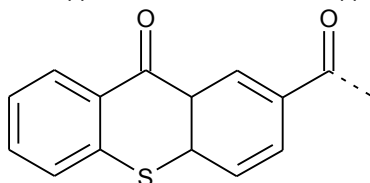
сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_6$ становить у діапазоні від 5 до 15;

сума $n_1+n_2+n_3+n_5$ становить у діапазоні від 4 до 16;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5$ становить у діапазоні від 5 до 15;

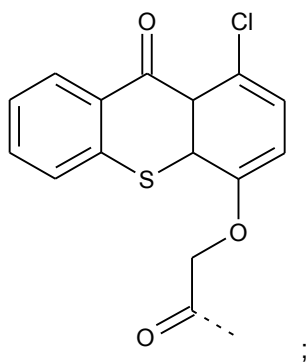
сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5+n_6$ становить у діапазоні від 6 до 18;

при цьому здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак



містить концентрацію фрагмента , присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 3,2 ммоль вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку;
або

ii) A^1 та A^2 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури

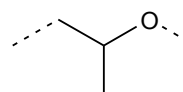
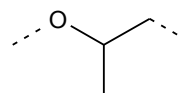
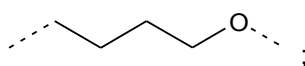
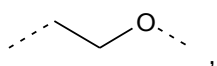
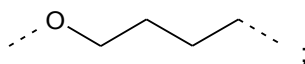
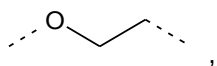


-L¹- вибраний з

та

-L²- вибраний з

та



n₁ та n₂ є цілими числами, які вище або дорівнюють 0;

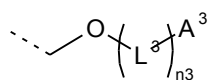
та

або

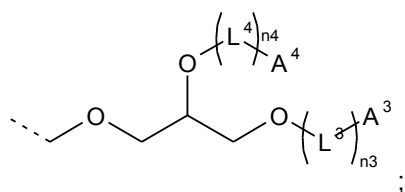
m дорівнює 0;

B являє собою водень;

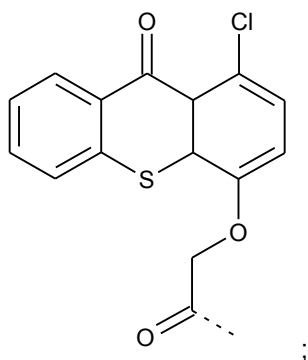
C вибраний з водню,



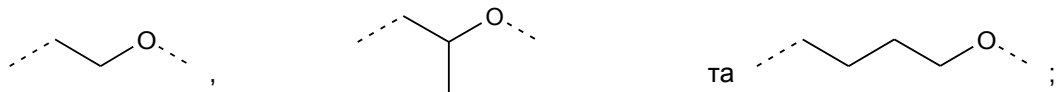
та



A³ та A⁴ незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:

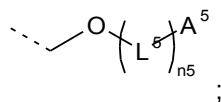


-L³- та -L⁴- незалежно один від одного вибрані з

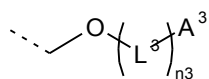
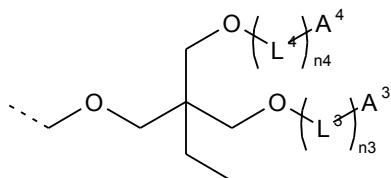


та n_3 та n_4 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де
сума n_1+n_2 становить у діапазоні від 2 до 8;
сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12; та
сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;
або
 m дорівнює 1;

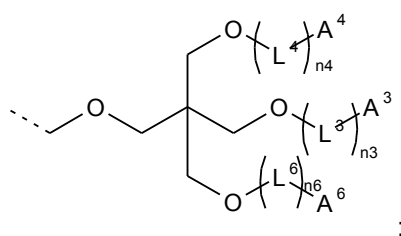
В вибраний з етилу та



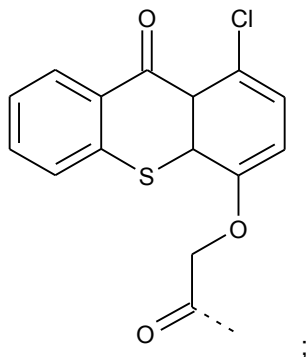
С вибраний з



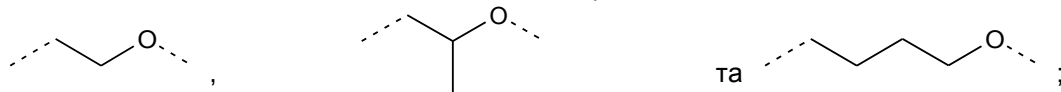
та



A^3 , A^4 , A^5 та A^6 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:

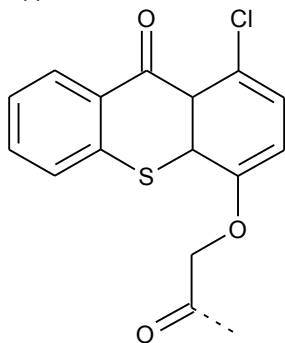


$-L^3-$, $-L^4-$, $-L^5-$ та $-L^6-$ незалежно один від одного вибрані з



та n_3 , n_4 , n_5 та n_6 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де
сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12;
сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;
сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_6$ становить у діапазоні від 5 до 15;
сума $n_1+n_2+n_3+n_5$ становить у діапазоні від 4 до 16;
сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5$ становить у діапазоні від 5 до 15;
сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5+n_6$ становить у діапазоні від 6 до 18;

при цьому здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак



містить концентрацію фрагмента , присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 2,6 ммоль вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку; при цьому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, проявляє оптимальні властивості твердіння та після твердіння демонструє рівні флуоресценції у відповідь на збудження УФ-випромінюванням, як, наприклад, на збудження з довжиною хвилі 366 нм і на збудження з довжиною хвилі 254 нм, є прийнятним у галузі захищених документів.

Використання системи фотоініціювання, що містить вільнорадикальний фотоініціатор, вибраний із групи, що складається з альфа-гідроксикетонів, альфа-алкоксикетонів, бензилдикеталей, етерів бензоїну, фосфіноксидів, фенілгліоксилатів і їхніх сумішей, диарилйодонієву сіль як катіонний фотоініціатор і фотосенсибілізатор загальної формули (I), що містить або

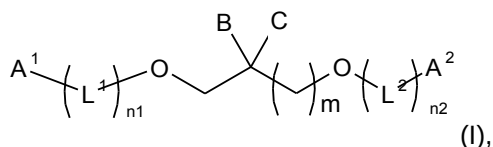
i) один або більше фрагментів 2-кетотіоксантону, при цьому концентрація фрагмента 2-кетотіоксантону, присутнього у (тобто що міститься) фотосенсибілізаторі загальної формули (I), у гібридному здатному до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку становить від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 3,2 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 3,10 ммоль, більш переважно від приблизно 1,65 ммоль до приблизно 2,96 ммоль, вказаного фрагмента 2-кетотіоксантону на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку,

або

ii) один або більше фрагментів 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону, при цьому концентрація фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону, присутнього у (тобто що міститься) фотосенсибілізаторі загальної формули (I), становить від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 2,6 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 2,45 ммоль, більш переважно від приблизно 1,66 ммоль до приблизно 2,31 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, забезпечує те, що гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак проявляє оптимальні властивості твердіння та забезпечує захисні покриття з рівнями флуоресценції у відповідь на збудження УФ-випромінюванням, як, наприклад, на збудження з довжиною хвилі 366 нм і на збудження з довжиною хвилі 254 нм, прийнятним для галузі захищених документів.

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, містить

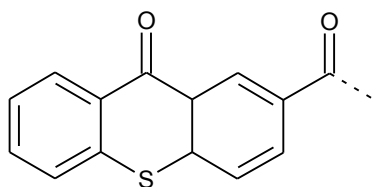
f) фотосенсибілізатор загальної формули (I)



де у загальній формулі (I)

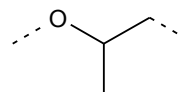
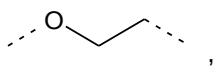
або

i) A^1 та A^2 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури

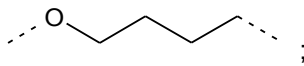


(тобто фрагмента 2-кетотіоксантону);

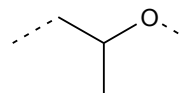
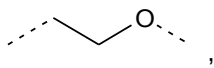
-L¹- вибраний з



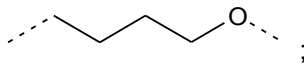
та



-L²- вибраний з



та



n₁ та n₂ є цілими числами, які вище або дорівнюють 0;

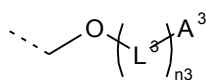
та

або

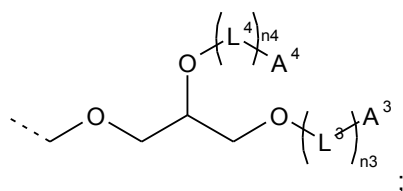
m дорівнює 0;

В являє собою водень;

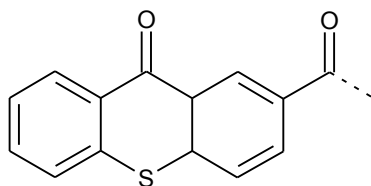
C вибраний з водню,



та

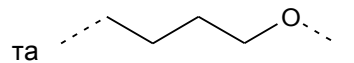
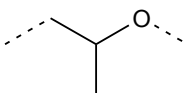
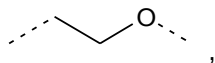


A³ та A⁴ незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



(тобто фрагмента 2-кетотіоксантону);

-L³- та -L⁴- незалежно один від одного вибрані з



та n₃ та n₄ є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де

сума n₁+n₂ становить у діапазоні від 2 до 8;

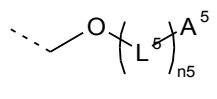
сума n₁+n₂+n₃ становить у діапазоні від 3 до 12; та

сума n₁+n₂+n₃+n₄ становить у діапазоні від 4 до 16;

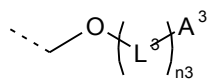
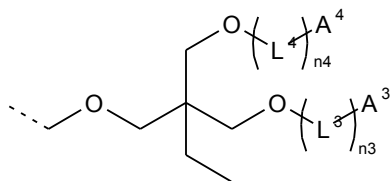
або

m дорівнює 1;

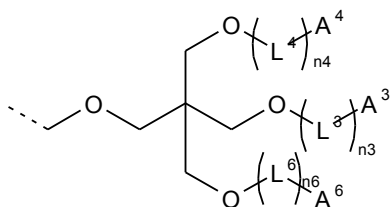
В вибраний з етилу та



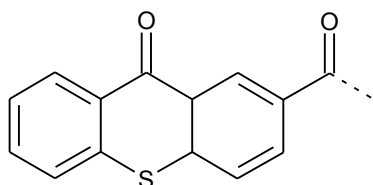
С вибраний з



та

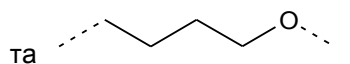
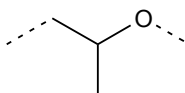
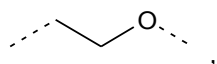


A^3 , A^4 , A^5 та A^6 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



(тобто фрагмента 2-кетотіоксантону);

$-L^3-$, $-L^4-$, $-L^5-$ та $-L^6-$ незалежно один від одного вибрані з



та

та n_3 , n_4 , n_5 та n_6 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де

сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;

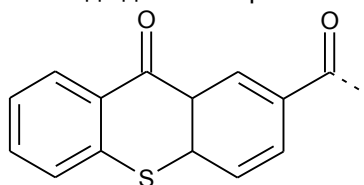
сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_6$ становить у діапазоні від 5 до 15;

сума $n_1+n_2+n_3+n_5$ становить у діапазоні від 4 до 16;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5$ становить у діапазоні від 5 до 15;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5+n_6$ становить у діапазоні від 6 до 18;

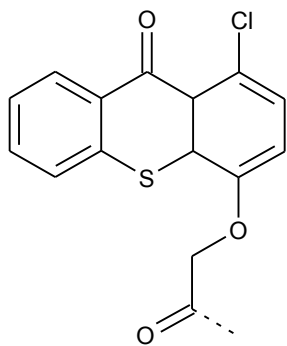
при цьому здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак



містить концентрацію фрагмента 2-кетотіоксантону , присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 3,2 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 3,10 ммоль, більш переважно від приблизно 1,65 ммоль до приблизно 2,96 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку;

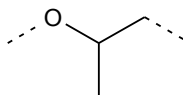
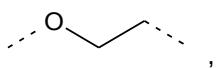
або

ii) A^1 та A^2 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури

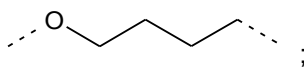


(тобто фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону);

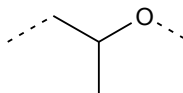
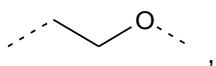
-L¹- вибраний з



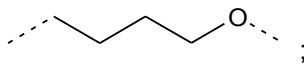
та



-L²- вибраний з



та



n₁ та n₂ є цілими числами, які вище або дорівнюють 0;

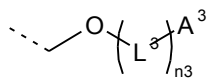
та

або

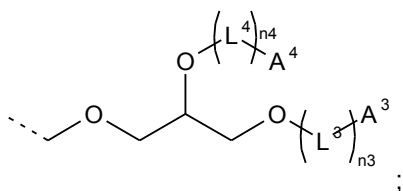
m дорівнює 0;

B являє собою водень;

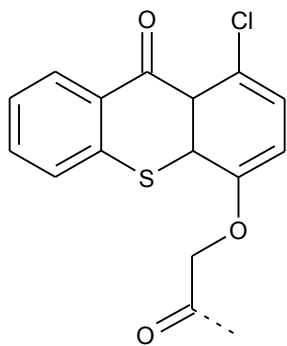
C вибраний з водню,



та

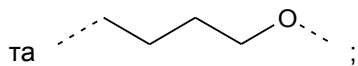
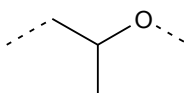
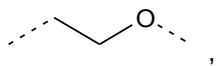


A³ та A⁴ незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



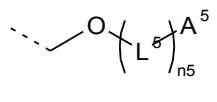
(тобто фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону);

-L³- та -L⁴- незалежно один від одного вибрані з

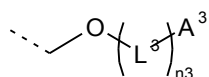
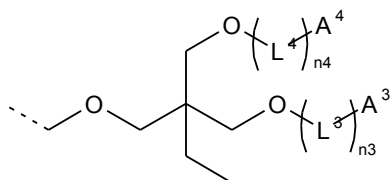


та n_3 та n_4 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де
сума n_1+n_2 становить у діапазоні від 2 до 8;
сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12; та
сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;
або
 m дорівнює 1;

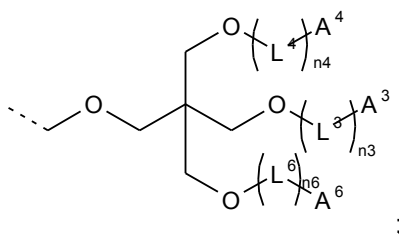
В вибраний з етилу та



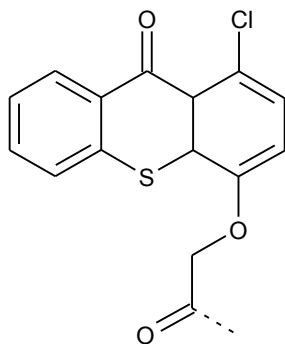
С вибраний з



та

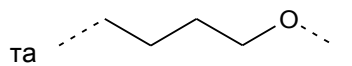
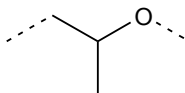
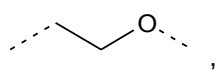


A^3 , A^4 , A^5 та A^6 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



(тобто фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону);

$-L^3-$, $-L^4-$, $-L^5-$ та $-L^6-$ незалежно один від одного вибрані з



та

та n_3 , n_4 , n_5 та n_6 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де

сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;

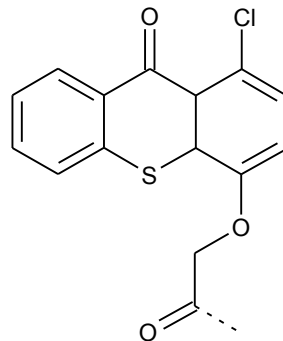
сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_6$ становить у діапазоні від 5 до 15;

сума $n_1+n_2+n_3+n_5$ становить у діапазоні від 4 до 16;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5$ становить у діапазоні від 5 до 15;

сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_5+n_6$ становить у діапазоні від 6 до 18;

при цьому здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак містить концентрацію

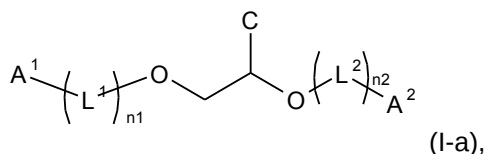


фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону, присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 2,6 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 2,45 ммоль, більш переважно від приблизно 1,66 ммоль до приблизно 2,31 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку;

при цьому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

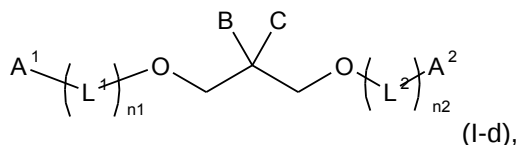
Оскільки гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак містить або i) концентрацію фрагмента 2-кетотіоксантону, присутнього у фотосенсибілізаторі, від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 3,2 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 3,10 ммоль, більш переважно від приблизно 1,65 ммоль до приблизно 2,96 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, або ii) концентрацію фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону, присутнього у фотосенсибілізаторі, від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 2,6 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 2,45 ммоль, більш переважно від приблизно 1,66 ммоль до приблизно 2,31 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, відповідну кількість (мас. % розрахований виходячи із загальної маси гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку) фотосенсибілізатора загальної формули (I), що міститься у вказаному лаку, можна легко розрахувати виходячи з молярної концентрації фрагмента 2-кетотіоксантону у фотосенсибілізаторі загальної формули (I) (ммоль фрагмента 2-кетотіоксантону / г фотосенсибілізатора загальної формули (I)), або виходячи з молярної концентрації фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону у фотосенсибілізаторі загальної формули (I) (ммоль фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону/г фотосенсибілізатора загальної формули (I)). Молярна концентрація фрагмента 2-кетотіоксантону у фотосенсибілізаторі загальної формули (I) (ммоль фрагмента 2-кетотіоксантону/г фотосенсибілізатора), а також молярна концентрація фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону у фотосенсибілізаторі загальної формули (I) (ммоль фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону/г фотосенсибілізатора загальної формули (I)) дорівнює молярній концентрації сірки у вказаному фотосенсибілізаторі загальної формули (I) (ммоль сірки/г фотосенсибілізатора), що можна визначити за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу з енергетичною дисперсією (ED-XRF) з використанням сигналу атома сірки, що міститься у фрагменті 2-кетотіоксантону та фрагменті 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону, відповідно. Вимірювання ED-XRF можна проводити з використанням методу додавання внутрішнього стандарту за допомогою спектрометра Spectro XEPOS з використанням 9H-тіоксантен-9-ону (тіоксантону), що містить сполуку відомої структури, наприклад, 2-ізопропіл-9H-тіоксантен-9-он (ITX), як внутрішній стандарт.

У переважному варіанті здійснення згідно із даним винаходом m дорівнює 0 та B являє собою водень. Таким чином, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-a)



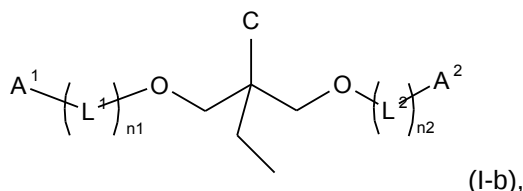
де A¹, A², C, n₁, n₂, -L¹- та -L²- мають значення, визначені у даному документі, є переважним.

В альтернативному переважному варіанті здійснення згідно із даним винаходом m дорівнює 1. Отже, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, може містити фотосенсибілізатор загальної формули (I-d)



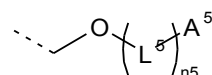
де A^1 , A^2 , B, C, $-L^1-$, $-L^2-$, $n1$ та $n2$ мають значення, визначені у даному документі.

Особливо переважний варіант здійснення згідно із даним винаходом відноситься до гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, як заявлено й описано у даному документі, де m дорівнює 1 та B являє собою етил. Отже, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-b)

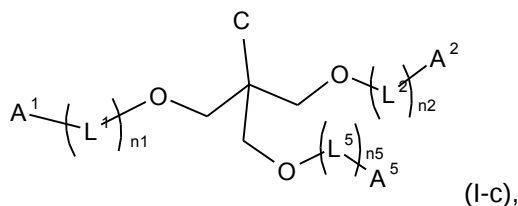


де A^1 , A^2 , C, $n1$, $n2$, $-L^1-$ та $-L^2-$ мають значення, визначені у даному документі, є особливо переважним.

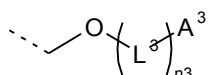
Додатковий переважний варіант здійснення згідно із даним винаходом відноситься до гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, як заявлено й



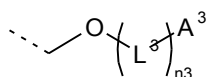
описано у даному документі, де m дорівнює 1 та B являє собою $-CH_2CH_2-$, де $-L^5-$, $n5$ та A^5 мають значення, визначені у даному документі. Отже, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-c)



де A^1 , A^2 , A^5 , C, $n1$, $n2$, $n5$, $-L^1-$, $-L^2-$ та $-L^5-$ мають значення, визначені у даному документі, також є переважним.

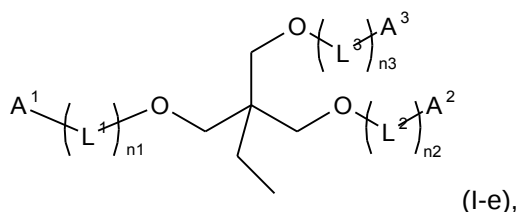


Переважно, C являє собою $-CH_2CH_2-$, де $-L^3-$, $n3$ та A^3 мають значення, визначені у даному документі. Таким чином, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I), (I-a), (I-b), (I-c) або (I-d), де C являє собою

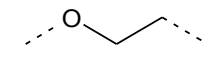
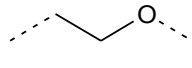
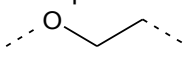
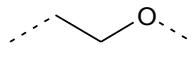


та $-L^3-$, $n3$ та A^3 мають значення, визначені у даному документі, є переважним.

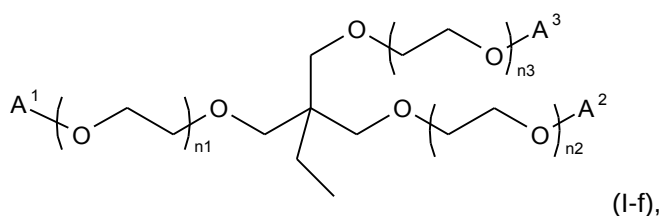
Особливо переважним є гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-e)



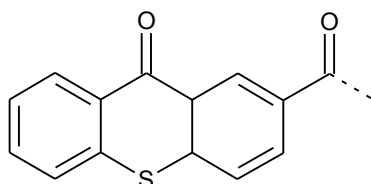
де A^1 , A^2 , A^3 , $-L^1$, $-L^2$, $-L^3$, n_1 , n_2 та n_3 мають значення, визначені у даному документі.

Переважно $-L^1$ являє собою , та $-L^2$, $-L^3$, $-L^4$, $-L^5$ та $-L^6$ являють собою . Таким чином, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d) або (I-e), де $-L^1$ являє собою  та $-L^2$, $-L^3$, $-L^4$, $-L^5$ та $-L^6$ являють собою , є переважним.

Особливо переважний варіант здійснення згідно із даним винаходом спрямований на гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-f)

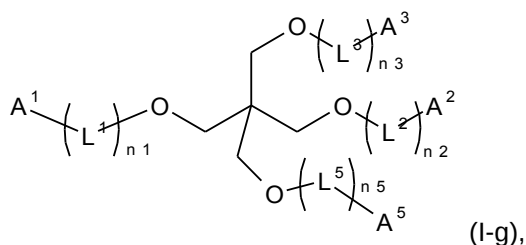


де A^1 , A^2 , A^3 , n_1 , n_2 та n_3 мають значення, визначені у даному документі. У загальній формулі (I-f) один або більше, переважно два або більше із A^1 , A^2 та A^3 , являють собою фрагмент 2-кетотіоксантону наступної структури:



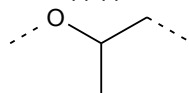
Особливо переважний гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак згідно із даним винаходом містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-f), де A^1 , A^2 та A^3 являють собою фрагменти 2-кетотіоксантону, та/або фотосенсибілізатор загальної формули (I-f), де A^1 та A^2 являють собою фрагменти 2-кетотіоксантону, та A^3 являє собою водень, та/або фотосенсибілізатор загальної формули (I-f), де A^1 являє собою фрагмент 2-кетотіоксантону, та A^2 та A^3 являють собою водень, і характеризується концентрацією фрагмента 2-кетотіоксантону від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 3,2 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 3,10 ммоль, більш переважно від приблизно 1,65 ммоль до приблизно 2,96 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

Також особливо переважним є гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-g)

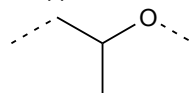


де A¹, A², A³, A⁵, -L¹-, -L²-, -L³-, -L⁵-, n₁, n₂, n₃ та n₅ мають значення, визначені у даному документі.

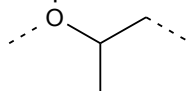
У додатковому переважному варіанті здійснення згідно із даним винаходом -L¹- являє собою



, та -L²-, -L³-, -L⁴-, -L⁵- та -L⁶- являють собою

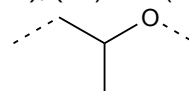


Таким чином, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e) або (I-g),

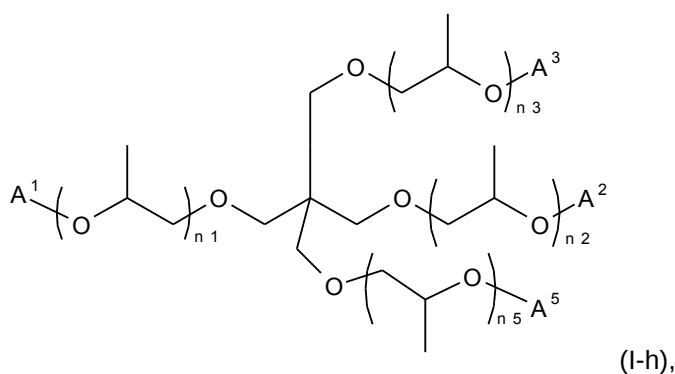


де -L¹- являє собою також є переважним.

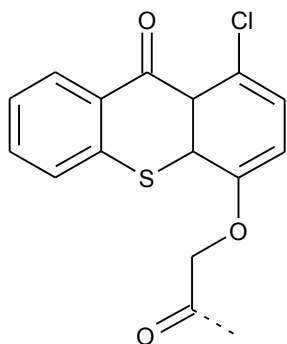
та -L²-, -L³-, -L⁴-, -L⁵- та -L⁶- являють собою



Особливо переважний варіант здійснення згідно із даним винаходом спрямований на гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-h)



де A¹, A², A³, A⁵, n₁, n₂, n₃ та n₅ мають значення, визначені у даному документі. У загальній формулі (I-h) один або більше, переважно два або більше із A¹, A², A³ та A⁵, являють собою фрагмент 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону наступної структури:



Особливо переважний гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак згідно із даним винаходом містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-h), де A¹, A², A³ та A⁵ являють собою фрагменти 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону, та/або фотосенсибілізатор загальної формули (I-h), де A¹, A² та A³ являють собою фрагменти 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону, та A⁵ являє собою водень, та/або фотосенсибілізатор загальної формули (I-h), де A¹ та A² являють собою фрагменти 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону, та A³ та A⁵

являють собою водень, та/або фотосенсибілізатор загальної формули (I-h), де A¹ являє собою фрагмент 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону, та A², A³ та A⁵ являють собою водень, і характеризується концентрацією фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 2,6 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 2,45 ммоль, більш переважно від приблизно 1,66 ммоль до приблизно 2,31 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак може містити суміш фотосенсибілізаторів загальної формули (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e), (I-f) або (I-h), за умови що лак містить або

i) концентрацію фрагмента 2-кето-тіоксантону від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 3,2 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 3,10 ммоль, більш переважно від приблизно 1,66 ммоль до приблизно 2,96 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку,

або

ii) концентрацію фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 2,6 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 2,45 ммоль, більш переважно від приблизно 1,66 ммоль до приблизно 2,31 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

Середньомасова молекулярна маса (M_w) фотосенсибілізатора загальної формули (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e), (I-f), (I-h) та (I-g) переважно вище або дорівнює приблизно 700 г/моль екв. PS, більш переважно вище або дорівнює 900 г/моль екв. PS, при цьому вказана середньомасова молекулярна маса визначена за допомогою гель-проникаючої хроматографії (GPC) згідно з методом випробувань OECD (Організація економічного співробітництва та розвитку) 118, у якому використовується Malvern Viskotek GPCmax і в якому устанавлюється калібрована крива (log(молекулярна маса) = f(утримуваний об'єм)) з використанням шести стандартів полістиролу (з молекулярними масами у діапазоні від 472 до 512000 г/моль). Пристрій оснащений ізократичним насосом, дегазатором, автосамплером і потрійним детектором TDA 302, що містить диференціальний рефрактометр, віскозиметр і детектор двокутового світлорозсіювання (7° та 90°). Для цього конкретного вимірювання використовують лише диференціальний рефрактометр. Дві колонки Viskotek TM4008L (довжина колонки 30,0 см, внутрішній діаметр 8,0 мм) послідовно з'єднували. Нерухолива фаза складалася зі співполімеру стиролу та дивінілбензолу з розміром частинок 6 мкм і максимальним розміром пор 3000 Å. Під час вимірювань температуру фіксували на рівні 35 °C, і зразки містили 10 мг/мл аналізованої сполуки, розчиненої у THF (Acros, 99,9 %, безводний). Як описано у прикладах нижче, зразки незалежно вводили зі швидкістю 1 мл/хв. Молекулярну масу сполуки розраховували за хроматограмою як середньомасову молекулярну масу, еквівалентну полістиролу (PS екв. M_w), з рівнем вірогідності 95 % і середнім значенням трьох вимірювань того самого розчину за наступною формулою:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n H_i M_i}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

де H_i - це рівень сигналу детектора від базової лінії для утримуваного об'єму V_i, M_i - це молекулярна маса частинки полімеру при утримуваному об'ємі V_i та n - це число точок даних. Omnisec 5.12, що поставляється із пристроєм, використовували як програмне забезпечення.

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, містить

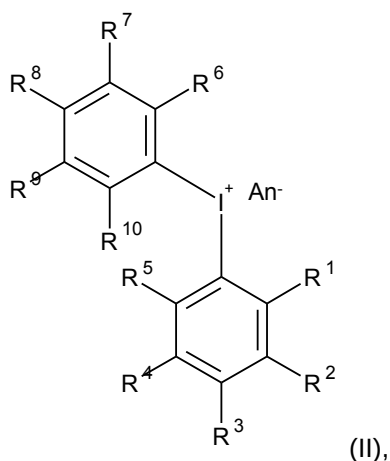
с) від приблизно 1 мас. % до приблизно 6 мас. %, переважно від приблизно 2 мас. % до приблизно 4 мас. %, більш переважно приблизно 2,5 мас. %, диарилйодонієвої солі.

У контексті даного документа термін "диарилйодонієва сіль" відноситься до катіонного фотоініціатора, що містить диарилйодоній як катіонний фрагмент і будь-який придатний аніонний фрагмент, що включає, але не обмежується ними, BF₄⁻ (тетрафторборат, CAS № 14874-70-5), B(C₆F₅)₄⁻ (тетракіс(пентафторфеніл)борат, CAS № 47855-94-7), PF₆⁻ (гексафторфосфат, CAS № 16919-18-9), AsF₆⁻ (гексафторарсенат, CAS № 16973-45-8), SbF₆⁻ (гексафторантимонат, CAS № 17111-95-4), CF₃SO₃⁻ (трифторметансульфонат, CAS № 37181-39-8), (CH₃C₆H₄)SO₃⁻ (4-метилбензолсульфонат, CAS № 16722-51-3), (C₄F₉)SO₃⁻ (1,1,2,2,3,3,4,4,4-нонафтор-1-бутансульфонат, CAS № 45187-15-3), (CF₃)CO₂⁻ (трифторацетат, CAS № 14477-72-6), (C₄F₉)CO₂⁻ (2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафтор-1-пентаноат, CAS № 45167-47-3) та (CF₃SO₂)₃C⁻ (трис(трифторметилсульфоніл)метид, CAS № 130447-45-9).

Дві арильні групи катіонного фрагмента диарилйодонію можуть бути незалежно одна від одної заміщені однією або більше лінійними або розгалуженими алкільними групами (такими як, наприклад, метил, етил, ізопропіл, ізобутил, третбутил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил тощо), які необов'язково заміщені одним або більше галогенами та/або однією або більше гідроксигрупами; однією або більше алкілоксигрупами, які необов'язково заміщені одним або більше галогенами та/або

однією або більше гідроксигрупами; однією або більше нітрогрупами; одним або більше галогенами; однією або більше гідроксигрупами; або їхньою комбінацією. Приклади катіонного фрагмента диарилйодонію, як описано у даному документі, включають біс(4-додецилфеніл)йодоній (CAS № 71786-69-1), біс[4-(1,1-диметилетил)феніл]йодоній (CAS № 61267-44-5), (4-ізопропілфеніл)(4-метилфеніл)йодоній (CAS № 178233-71-1), біс(4-метилфеніл)йодоній (CAS № 46449-56-3), (4-метилфеніл)[4-(2-метилпропіл)феніл]йодоній (CAS № 344562-79-4), біс(2,4-диметилфеніл)йодоній (CAS № 78337-07-2), біс(3,4-диметилфеніл)йодоній (CAS № 66482-57-3), (4-метилфеніл)(2,4,6-триметилфеніл)йодоній (CAS № 758629-51-5), біс[4-(2-метилпропіл)феніл]йодоній (CAS № 157552-66-4), біс(4-бутилфеніл)йодоній (CAS № 76310-29-7), біс(2,4,6-триметилфеніл)йодоній (CAS № 94564-97-3), біс(4-гексилфеніл)йодоній (CAS № 249300-48-9), біс(4-децилфеніл)йодоній (CAS № 137141-44-7), (4-децилфеніл)(4-ундецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-83-3), біс(4-ундецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-61-7), біс(4-тридецилфеніл)йодоній (CAS № 124053-08-3), біс(4-тетрадецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-63-9), біс(4-гексадецилфеніл)йодоній (CAS № 137141-41-4), біс(4-гептадецилфеніл)йодоній (CAS № 144095-91-0), біс(4-октадецилфеніл)йодоній (CAS № 202068-75-5), (4-децилфеніл)(4-додецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-67-3), (4-децилфеніл)(4-тридецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-77-5), (4-децилфеніл)(4-тетрадецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-81-1), (4-додецилфеніл)(4-ундецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-71-9), (4-додецилфеніл)(4-тридецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-69-5), (4-додецилфеніл)(4-тетрадецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-65-1), (4-тридецилфеніл)(4-ундецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-73-1), (4-тетрадецилфеніл)(4-ундецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-79-7), (4-тетрадецилфеніл)(4-тридецилфеніл)йодоній (CAS № 167997-75-3), п-(октилоксифеніл)фенілйодоній (CAS № 121239-74-5), [4-[(2-гідрокситетрадецил)окси]феніл]фенілйодоній (CAS № 139301-14-7), феніл[3-(трифторметил)феніл]йодоній (CAS № 789443-26-1), біс(4-фторфеніл)йодоній (CAS № 91290-88-9); (4-нітрофеніл)фенілйодоній (CAS № 46734-23-0) та (4-нітрофеніл)(2,4,6-триметилфеніл)йодоній (CAS № 1146127-10-7).

Переважно, диарилйодонієва сіль являє собою сполуку загальної формули (II)



де

$R^1 - R^{10}$ незалежно один від одного вибрані з водню, C_1 - C_{18} -алкільної групи та C_1 - C_{12} -алкілоксигрупи; та

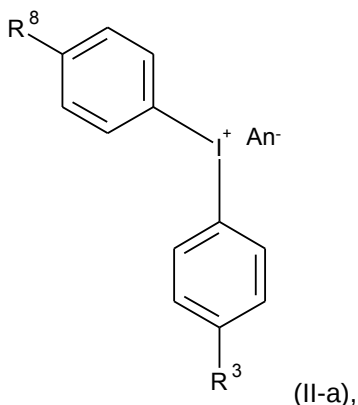
An^- являє собою аніон, вибраний з BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $CF_3SO_3^-$, $(CH_3C_6H_4)SO_3^-$, $(C_4F_9)SO_3^-$, $(CF_3)CO_2^-$, $(C_4F_9)CO_2^-$ та $(CF_3SO_2)_3C^-$, переважно вибраний з BF_4^- , $B(C_6F_5)_4^-$, PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- та $CF_3SO_3^-$.

Термін " C_1 - C_{18} алкільна група" у контексті даного документа відноситься до насиченого одновалентного вуглеводневого радикала із прямим або розгалуженим ланцюгом, що містить від одного до вісімнадцяти атомів вуглецю (C_1 - C_{18}). Приклади C_1 - C_{18} -алкільних груп включають, але не обмежуються ними, метил (Me, $-CH_3$), етил (Et, $-CH_2CH_3$), 1-пропіл (н-Pr, н-пропіл, $-CH_2CH_2CH_3$), 2-пропіл (ізо-Pr, ізо-пропіл, $-CH(CH_3)_2$), 1-бутил (н-Bu, н-бутил, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2-метил-1-пропіл (ізо-Bu, ізо-бутил, $-CH_2CH(CH_3)_2$), 2-бутил (втор-Bu, втор-бутил, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$), 2-метил-2-пропіл (трет-Bu, трет-бутил, $-C(CH_3)_3$), 1-пентил (н-пентил, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2-пентил ($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$), 3-пентил ($-CH(CH_2CH_3)_2$), 2-метил-2-бутил ($-C(CH_3)_2CH_2CH_3$), 3-метил-2-бутил ($-CH(CH_3)CH(CH_3)_2$), 3-метил-1-бутил ($-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$), 2-метил-1-бутил ($-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$), 1-гексил ($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2-гексил ($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$), 3-гексил ($-CH(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)$), 2-метил-2-пентил ($-C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$), 3-метил-2-пентил ($-CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$), 4-метил-2-пентил ($-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$), 3-метил-3-пентил ($-C(CH_3)(CH_2CH_3)_2$), 2-метил-3-пентил ($-CH(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$), 2,3-диметил-2-бутил ($-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$), 3,3-диметил-2-бутил ($-$

CH(CH₃)C(CH₃)₃), 1-гептил (-CH₂(CH₂)₅CH₃), 1-октил (-CH₂(CH₂)₆CH₃), 1-ноніл (-CH₂(CH₂)₇CH₃), 1-децил (-CH₂(CH₂)₈CH₃), 1-ундецил (-CH₂(CH₂)₉CH₃) та 2-додецил (-CH₂(CH₂)₁₀CH₃).

Термін "C₁-C₁₂-алкілокси" означає C₁-C₁₂-алкільну групу (тобто насичений одновалентний вуглеводневий радикал з прямим або розгалуженим ланцюгом, що містить від одного до дванадцяти атомів вуглецю (C₁-C₁₂)), яка пов'язана з іншою частиною молекули за допомогою атома кисню.

Переважно, у загальній формулі (II) замісники R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁹ та R¹⁰ являють собою водень. Отже, переважний катіонний фотолінійний ініціатор являє собою сполуку загальної формули (II-a)



де

An⁻ має значення, визначене у даному документі; та

R³ та R⁸ незалежно один від одного вибрані з водню, C₁-C₁₈-алкільної групи та C₁-C₁₂-алкілоксигрупи, переважно вибрані з водню та C₁-C₁₈-алкільної групи, більш переважно вибрані з водню та C₁-C₁₂-алкільної групи, й особливо переважно вибрані з C₁-C₄-алкільної групи, такої як метил (Me, -CH₃), етил (Et, -CH₂CH₃), 1-пропіл (n-Pr, н-пропіл, -CH₂CH₂CH₃), 2-пропіл (ізо-Pr, ізо-пропіл, -CH(CH₃)₂), 1-бутил (n-Bu, н-бутил, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-метил-1-пропіл (ізо-Bu, ізо-бутил, -CH₂CH(CH₃)₂), 2-бутил (втор-Bu, втор-бутил, -CH(CH₃)CH₂CH₃), 2-метил-2-пропіл (трет-Bu, трет-бутил, -C(CH₃)₃).

Переважно, у загальних формулах (II) та (II-a) аніон An⁻ являє собою PF₆⁻.

Особливо придатні диарилйодонієві солі загальної формули (II) та (II-a) є комерційно доступними за назвами DEUTERON UV 1240 (CAS № 71786-70-4), DEUTERON UV 1242 (суміш CAS № 71786-70-4 та CAS № 68609-97-2), DEUTERON UV 2257 (суміш CAS № 60565-88-0 та CAS № 108-32-7), DEUTERON UV 1250 (суміш розгалуженого біс-((C₁₀-C₁₃)алкілфеніл)йодонію гексафторантимонату та CAS № 68609-97-2) та DEUTERON UV 3100 (суміш розгалуженого біс-((C₇-C₁₀)алкілфеніл)йодонію гексафторфосфату та CAS № 68609-97-2), всі доступні від компанії DEUTERON, OMNICAT 250 (CAS № 344562-80-7), OMNICAT 440 (CAS № 60565-88-0) та OMNICAT 445 (суміш CAS № 60565-88-0 та CAS № 3047-32-3), всі доступні від компанії IGM Resins, SpeedCure 937 (CAS № 71786-70-4), SpeedCure 938 (CAS № 61358-25-6) та SpeedCure 939 (CAS № 178233-72-2), всі доступні від компанії Lambson.

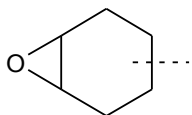
Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак згідно із даним винаходом містить

а) від приблизно 60 мас. % до приблизно 85 мас. %, переважно від приблизно 65 мас. % до приблизно 80 мас. %, більш переважно від приблизно 70 мас. % до приблизно 80 мас. %, або циклоаліфатичного епоксиду, або суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду.

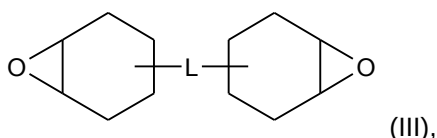
Переважно, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, містить від приблизно 60 мас. % до приблизно 85 мас. %, більш переважно від приблизно 65 мас. % до приблизно 80 мас. %, особливо переважно від приблизно 70 мас. % до приблизно 80 мас. %, суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду. Більш переважно, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, що містить суміш циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду, містить щонайменше 60 мас. % циклоаліфатичного епоксиду, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

Як відомо фахівцеві у даній галузі техніки, циклоаліфатичний епоксид являє собою здатний до катіонного твердіння мономер, що містить щонайменше заміщений або незаміщений

епоксициклогексильовий залишок:



Переважно, циклоаліфатичний епоксид, описаний у даному документі, містить щонайменше одне циклогексанове кільце та щонайменше дві епоксидні групи. Більш переважно, циклоаліфатичний епоксид являє собою сполуку загальної формули (III):

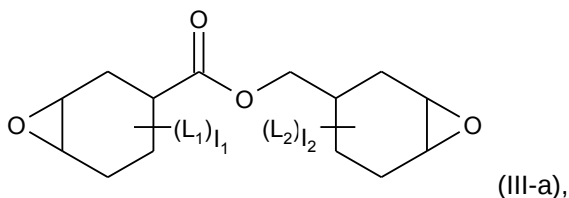


де –L– являє собою одинарний зв'язок або двовалентну групу, що містить один або більше атомів. Циклоаліфатичний епоксид загальної формули (III) необов'язково заміщений одним або більше лінійними або розгалуженими алкільними радикалами, що містять від одного до десяти атомів вуглецю (такими як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містять від одного до трьох атомів вуглецю (такими як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл).

У загальній формулі (III) двовалентна група –L– може являти собою алкіленову групу із прямим або розгалуженим ланцюгом, що містить від одного до вісімнадцяти атомів вуглецю. Приклади вказаної алкіленової групи із прямим або розгалуженим ланцюгом включають без обмеження метиленову групу, метилметиленову групу, диметилметиленову групу, етиленову групу, пропіленову групу та триметиленову групу.

У загальній формулі (III) двовалентна група –L– може являти собою двовалентну аліциклічну вуглеводневу групу або циклоалкіденову групу, таку як 1,2-циклопентиленова група, 1,3-циклопентиленова група, циклопентиліденова група, 1,2-циклогексиленова група, 1,3-циклогексиленова група, 1,4-циклогексиленова група та циклогексиліденова група.

У загальній формулі (III) –L– може являти собою двовалентну групу, що містить одну або більше кисневмісних груп зв'язку, де вказані кисневмісні групи зв'язку вибрані із групи, що складається з –C(=O)–, –OC(=O)O–, –C(=O)O– та –O–. Переважно, циклоаліфатичний епоксид являє собою циклоаліфатичний епоксид загальної формули (III), де –L– являє собою двовалентну групу, що містить одну або більше кисневмісних груп зв'язку, де вказані кисневмісні групи зв'язку вибрані із групи, що складається з –C(=O)–, –OC(=O)O–, –C(=O)O– та –O–, та більш переважно циклоаліфатичний епоксид загальної формули (III-a), (III-b), або (III-c), як визначено нижче:

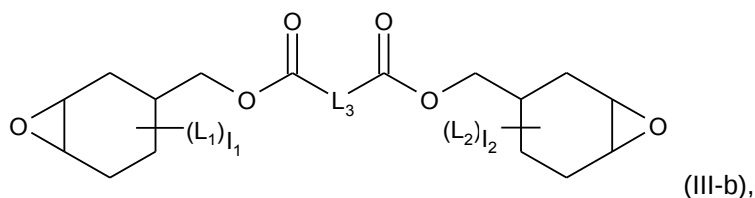


де

L₁ у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до десяти атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного до трьох атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл);

L₂ у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до десяти атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного до трьох атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл); та

I₁ та I₂ незалежно один від одного є цілими числами у діапазоні від 0 до 9, переважно у діапазоні від 0 до 3, і більш переважно 0;



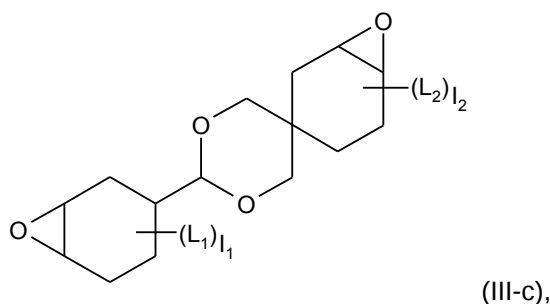
де

L_1 у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до десяти атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного до трьох атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл);

L_2 у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до десяти атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного до трьох атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл); та

I_1 та I_2 незалежно один від одного є цілими числами у діапазоні від 0 до 9, переважно у діапазоні від 0 до 3, і більш переважно 0;

$-L_3-$ являє собою одинарний зв'язок або лінійну або розгалужену двовалентну вуглеводневу групу, що містить від одного до десяти атомів вуглецю, та переважно містить від трьох до восьми атомів вуглецю, таку як алкіленові групи, що включають триметиленову, тетраметиленову, гексаметиленову та 2-етилгексиленову групу, та циклоалкіленові групи, такі як 1,2-циклогексиленова група, 1,3-циклогексиленова група та 1,4-циклогексиленова група та циклогексиліденова група;



де

L_1 у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до трьох атомів вуглецю, такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл;

L_2 у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до трьох атомів вуглецю, такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл; та

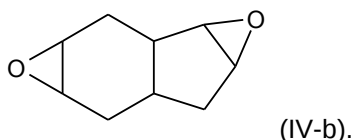
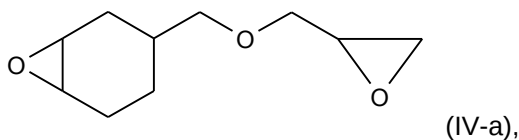
I_1 та I_2 незалежно один від одного є цілими числами у діапазоні від 0 до 9, переважно у діапазоні від 0 до 3, і більш переважно 0.

Переважні циклоаліфатичні епоксиди загальної формули (III-a) включають, але не обмежуються ними, 3,4-епоксициклогексилметил-3,4-епоксициклогексанкарбоксилат (CAS № 2386-87-0), 3,4-епокси-6-метилциклогексилметил-3,4-епокси-6-метилциклогексанкарбоксилат, 3,4-епокси-2-метилциклогексилметил-3,4-епокси-2-метилциклогексанкарбоксилат і 3,4-епокси-4-метилциклогексилметил-3,4-епокси-4-метилциклогексанкарбоксилат.

Переважні циклоаліфатичні епоксиди загальної формули (III-b) включають, але не обмежуються ними, біс(3,4-епоксициклогексилметил)адипат, біс(3,4-епокси-6-метилциклогексилметил)адипат, біс(3,4-епоксициклогексилметил)оксалат, біс(3,4-епоксициклогексилметил)пімелат і біс(3,4-епоксициклогексилметил)себацінат.

Переважний циклоаліфатичний епоксид загальної формули (III-c) являє собою 2-(3,4-епоксициклогексил-5,5-спіро-3,4-епокси)циклогексанметадіоксан.

Додаткові циклоаліфатичні епоксиди включають циклоаліфатичний епоксид загальної формули (IV-a) і циклоаліфатичний епоксид загальної формули (IV-b), які необов'язково заміщені однією або кількома лінійними або розгалуженими алкільними групами, що містять від одного до десяти атомів вуглецю (такими як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містять від одного до трьох атомів вуглецю (такими як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл)



Циклоаліфатичні епоксиди, описані у даному документі, можуть бути модифіковані гідроксигрупою або модифіковані (мет)акрилатом. Приклади є комерційно доступними за назвами Cyclomer A400 (CAS: 64630-63-3) і Cyclomer M100 (CAS номер: 82428-30-6) від компанії Daicel Corp., або TTA 15 і TTA16 46 від компанії TetraChem/Jiangsu.

Один або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду, описаних у даному документі, вибрані із групи, що складається з вінілових етерів, пропенілових етерів, циклічних етерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду, що включають епоксиди, відмінні від циклоаліфатичного епоксиду, оксетани та тетрагідрофуран, лактонів, циклічних тіоетерів, вінілових тіоетерів, пропенілових тіоетерів, гідроксилвмісних сполук і їхніх сумішей, переважно із групи, що складається з вінілових етерів, циклічних етерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду, особливо оксетанів, і їхніх сумішей.

З рівня техніки відомо, що вінілові етери прискорюють твердіння та зменшують липкість, тим самим обмежуючи ризик блокування та відмарювання, коли аркуші з покриттям укладають у стопки відразу після нанесення покриття. Вони також поліпшують фізичну та хімічну стійкість захисного покриття та підвищують його гнучкість і адгезію до підкладки, що особливо корисно для покриття пластикових і полімерних підкладок. Вінілові етери також допомагають знизити в'язкість лаку при сильній співполімеризації зі зв'язуючим лаку. Приклади переважних вінілових етерів для використання у гібридному здатному до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку, заявленому у даному документі, включають метилвініловий етер, етилвініловий етер, н-пропілвініловий етер, н-бутилвініловий етер, ізо-бутилвініловий етер, етилгексилвініловий етер, октадецилвініловий етер, додецилвініловий етер, ізопропілвініловий етер, трет-бутилвініловий етер, трет-амілвініловий етер, циклогексилвініловий етер, циклогександиметанолмоновініловий етер, циклогександиметанолдивініловий етер, 4-(вінілоксиметил)циклогексилметилбензоат, фенілвініловий етер, метилфенілвініловий етер, метоксифенілвініловий етер, 2-хлоретилвініловий етер, 2-гідроксietилвініловий етер, 4-гідроксибутилвініловий етер, 1,6-гександіолмоновініловий етер, етиленглікольдивініловий етер, етиленглікольмоновініловий етер, 1,4-бутандіолдивініловий етер, 1,6-гександіолдивініловий етер, 4-(вінілокси)бутилбензоат, біс[4-(вінілокси)бутил]адипат, біс[4-(вінілокси)бутил]сукцинат, біс[4-(вінілоксиметил)циклогексилметил]глутарат, 4-(вінілокси)бутилстеарат, триметилпропантривініловий етер, пропеніловий етер пропіленкарбонату, діетиленглікольмоновініловий етер, діетиленглікольдивініловий етер, етиленглікольбутилвініловий етер, дипропіленглікольдивініловий етер, триетиленглікольдивініловий етер, триетиленглікольметилвініловий етер, триетиленглікольмонобутилвініловий етер, тетраетиленглікольдивініловий етер, полі(тетрагідрофуран)дивініловий етер, метилвініловий етер поліетиленгліколю-520, дивініловий етер плюріол-E200, трис[4-(вінілокси)бутил]тримелітат, 1,4-біс(2-вінілоксиетокси)бензол, 2,2-біс(4-вінілоксиетоксифеніл)пропан, біс[4-(вінілокси)метил]циклогексил[метил]терефталат, біс[4-(вінілокси)метил]циклогексил[метил]ізофталат. Придатні вінілові етери реалізуються компанією BASF за назвами EVE, IBVE, DDVE, ODVE, BDDVE, DVE-2, DVE-3, CHVE, CHDM-di, HBVE. Один або більше вінілових етерів, описаних у даному документі, можуть бути модифіковані гідроксигрупою або модифіковані (мет)акрилатом (наприклад, VEEA, 2-(2-вінілоксиетокси)етилакрилат від компанії Nippon Shokubai (CAS: 86273-46-3)).

Використання епоксидів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду, у гібридному здатному до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку, заявленому й описаному у даному документі, сприяє прискоренню твердіння та зменшенню липкості, а також зниженню в'язкості лаку при сильній співполімеризації зі зв'язуючим лаку. Переважні приклади епоксиду, відмінного від циклоаліфатичного епоксиду, як описано у даному документі, включають, але не обмежуються ними, циклогександиметанолдигліцидиловий етер, полі(етиленгліколь)дигліцидиловий етер, полі(пропіленгліколь)дигліцидиловий етер, бутандіолдигліцидиловий етер, гександіолдигліцидиловий етер, дигліцидиловий етер на основі бісфенол-А, неопентилглікольдигліцидиловий етер, триметилпропантригліцидиловий етер, гліцеринтригліцидиловий етер, пентаеритриттетрагліцидиловий етер, бутилгліцидиловий етер, п-третбутилфенілгліцидиловий етер,

гексадецилгліцидиловий етер, 2-етилгексилгліцидиловий етер, октилгліцидиловий етер, децилгліцидиловий етер, додецилгліцидиловий етер, тетрадецилгліцидиловий етер, C₁₂/C₁₄-алкілгліцидиловий етер, C₁₃/C₁₅-алкілгліцидиловий етер і їхні суміші. Придатні епоксиди, відмінні від циклоаліфатичного епоксиду, реалізуються компанією EMS Griltech під торговельною маркою Grilonit® (наприклад, Grilonit® V51-63 або RV 1806).

Переважний варіант здійснення згідно із даним винаходом спрямований на гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить:

а) від приблизно 60 мас. % до приблизно 85 мас. %, переважно від приблизно 65 мас. % до приблизно 80 мас. %, більш переважно від приблизно 70 мас. % до приблизно 80 мас. %, суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше оксетанів.

З рівня техніки відомо, що оксетани прискорюють твердіння та зменшують липкість, тим самим обмежуючи ризик блокування та відмарювання, коли видрукувані аркуші укладають у стопки відразу після нанесення покриття. Вони також допомагають знизити в'язкість лаку при сильній співполімеризації зі зв'язуючим лаку. Приклади оксетанів включають, але не обмежуються ними, триметиленоксид, 3,3-диметилоксетан (CAS № 6921-35-3), 3-етилоксетан-3-метанол (CAS № 3047-32-3), 3-етил-3-[(2-етилгексилокси)метил]оксетан (CAS № 298695-60-0), 3-етил-3-феноксиметилоксетан (CAS № 3897-65-2), біс([1-етил(3-оксетаніл)]метил)етер (CAS № 18934-00-4), 1,4-біс[3-етил-3-оксетанілметокси]метил]бензол (CAS № 142627-97-2), 3,3-диметил-2(4-метоксифеніл)оксетан (CAS № 74267-45-1), 4,4-біс(3-етил-3-оксетаніл)метоксиметил]біфеніл (CAS № 358365-48-7) і (3-етил-3-оксетаніл)метилметакрилат (CAS № 37674-57-0). Переважні оксетани являють собою 3-етил-3-гідроксиметилоксетан (реалізований компанією Perstorp під торговельною маркою Curalite™ Ox), біс([1-етил(3-оксетаніл)]метил)етер (реалізований компанією Perstorp під торговельною маркою Curalite™ OxPlus), 3-етил-3-феноксиметилоксетан (реалізований компанією Lambson під торговельною маркою UviCure S140), 1,4-біс[3-етил-3-оксетанілметокси]метил]бензол (реалізований компанією Lambson під торговельною маркою UviCure S150), 4,4-біс(3-етил-3-оксетаніл)метоксиметил]біфеніл (реалізований компанією Lambson під торговельною маркою UviCure S160) та (3-етил-3-оксетаніл)метилметакрилат (реалізований компанією Lambson під торговельною маркою UviCure S170).

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, містить

б) від приблизно 3 мас. % до приблизно 15 мас. %, переважно від приблизно 6 мас. % до приблизно 10 мас. %, більш переважно приблизно 8 мас. %, одного або більше здатних до радикального твердіння мономерів та/або олігомерів.

Здатний до радикального твердіння мономер, описаний у даному документі, вибраний із групи, що складається з моно(мет)акрилатів, ди(мет)акрилатів, три(мет)акрилатів, тетра(мет)акрилатів і їхніх сумішей, переважно із групи, що складається із ди(мет)акрилатів, три(мет)акрилатів і їхніх сумішей.

Термін "(мет)акрилат" у контексті даного винаходу відноситься до акрилату, а також до відповідного метакрилату.

Переважні приклади моно(мет)акрилатів включають 2(2-етоксиетокси)етил(мет)акрилат, 2-феноксиетил(мет)акрилат, C₁₂/C₁₄ алкіл(мет)акрилат, C₁₆/C₁₈ алкіл(мет)акрилат, капролактон(мет)акрилат, циклічний триметилпропанформаль(мет)акрилат, нонілфенол(мет)акрилат, ізоборніл(мет)акрилат, ізодецил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, стеарил(мет)акрилат, октилдецил(мет)акрилат, тридецил(мет)акрилат, метоксиполі(етиленгліколь)(мет)акрилат, поліпропіленгліколь(мет)акрилат, тетрагідрофурфурил(мет)акрилат, 1,3-бутиленглікольди(мет)акрилат, 1,4-бутандіолди(мет)акрилат, 1,6-гександіолди(мет)акрилат, 3-метил-1,5-пентандіолди(мет)акрилат, алкоксильований ди(мет)акрилат, естердіолди(мет)акрилат, а також їхні суміші.

Переважні приклади ди(мет)акрилатів включають ди(мет)акрилати на основі бісфенол-А, алкоксильовані (такі як, наприклад, етоксильовані та пропоксильовані) ди(мет)акрилат на основі бісфенол-А, дигліцидилетерди(мет)акрилат на основі бісфенол-А, етиленглікольди(мет)акрилат, діетиленглікольди(мет)акрилат, триетиленглікольди(мет)акрилат, тетраетиленглікольди(мет)акрилат, дипропіленглікольди(мет)акрилат, трипропіленглікольди(мет)акрилат, поліетиленглікольди(мет)акрилат, неопентилглікольди(мет)акрилат, трициклодекандиметанолди(мет)акрилат, а також їхні суміші.

Переважні приклади три(мет)акрилатів включають триметилпропантри(мет)акрилати, алкоксильовані (такі як, наприклад, етоксильовані та пропоксильовані) триметилпропантри(мет)акрилати, алкоксильовані (такі як, наприклад, етоксильовані та пропоксильовані) гліцеринтри(мет)акрилати, пентаеритриттри(мет)акрилати, алкоксильовані пентаеритриттри(мет)акрилати, алкоксильовані (такі як, наприклад, етоксильовані та пропоксильовані) пентаеритриттри(мет)акрилати, а також їхні суміші.

Переважні приклади тетра(мет)акрилатів включають дитриметилпропантетра(мет)акрилати, пентаеритриттетра(мет)акрилати, алкоксильовані (такі як, наприклад, етоксильовані та пропоксильовані) пентаеритриттетра(мет)акрилати і їхні суміші.

У контексті даного документа термін "здатний до радикального твердіння олігомер" відноситься до здатного до радикального твердіння (мет)акрилатного олігомеру, який може бути розгалуженим або по суті лінійним, і може мати кінцеву(-і) та/або бічну(-і) (мет)акрилатну(-і) функціональну(-і) групу(-и). Переважно, здатний до радикального твердіння олігомер вибраний із групи, що складається з (мет)акрилових олігомерів, уретан(мет)акрилатних олігомерів, поліестер(мет)акрилатних олігомерів, (мет)акрилатних олігомерів на основі поліетеру, епоксид(мет)акрилатних олігомерів і їхніх сумішей, більш переважно вибраний із групи, що складається з поліестер(мет)акрилатних олігомерів, епоксид(мет)акрилатних олігомерів і їхніх сумішей.

Придатні приклади епоксид(мет)акрилатного олігомеру включають без обмеження аліфатичні епоксид(мет)акрилатні олігомери, зокрема моно(мет)акрилати, ди(мет)акрилати та три(мет)акрилати, та ароматичні епоксид(мет)акрилатні олігомери. Придатні приклади ароматичних епоксид(мет)акрилатних олігомерів включають (мет)акрилатні олігомери на основі бісфенол-А, такі як моно(мет)акрилати на основі бісфенол-А, ди(мет)акрилати на основі бісфенол-А та три(мет)акрилати на основі бісфенол-А, а також алкоксильовані (такі як, наприклад, етоксильовані та пропоксильовані) (мет)акрилатні олігомери на основі бісфенол-А, такі як, наприклад, алкоксильовані моно(мет)акрилати на основі бісфенол-А, алкоксильовані ди(мет)акрилати на основі бісфенол-А й алкоксильовані три(мет)акрилати на основі бісфенол-А, переважно алкоксильовані ди(мет)акрилати на основі бісфенол-А.

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, містить

d) від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 3 мас. %, переважно від приблизно 1 мас. % до приблизно 2 мас. %, більш переважно приблизно 1,5 мас. %, вільнорадикального фотоініціатора, вибраного із групи, що складається з альфа-гідроксикетонів, альфа-алкоксикетонів, бензилдикеталей, етерів бензоїну, фосфіноксидів, фенілгліоксидів і їхніх сумішей.

Вільнорадикальний фотоініціатор, використовуваний у гібридному здатному до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку, заявленому й описаному у даному документі, вибраний із групи, що складається з альфа-гідроксикетонів, альфа-алкоксикетонів, бензилдикеталей, етерів бензоїну, фосфіноксидів, фенілгліоксидів і їхніх сумішей.

Придатні альфа-гідроксикетони включають без обмеження 2-гідрокси-4'-гідроксиетокси-2-метилпропіофенон (CAS № 106797-53-9), 1-гідроксициклогексилфенілкетон (CAS № 947-19-3), 2-гідрокси-2-метил-1-фенілпропан-1-он (CAS № 7473-98-5), 2-гідрокси-2-метил-1-(4-трет-бутил)фенілпропан-1-он (CAS № 68400-54-4), 2-гідрокси-1-[4-[4-(2-гідрокси-2-метилпропан-1-он)феніл]метил]феніл-2-метилпропан-1-он (CAS № 474510-57-1), 2-гідрокси-1-[4-[4-(2-гідрокси-2-метилпропан-1-он)фенілокси]феніл]-2-метилпропан-1-он (CAS № 71868-15-0), 2-гідрокси-1-[1-[4-(2-гідрокси-2-метилпропан-1-он)феніл]-1,3,3-триметиліндан-5-іл]-2-метилпропан-1-он (CAS № 135452-43-6), полі(окси-1,2-етандіол), α -(1,1-диметил-2-оксо-2-фенілетил)- ω -гідрокси- (CAS № 554449-21-7) й оліго[2-гідрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвініл)феніл]пропанон] (CAS № 163702-01-0).

Придатні бензилдикеталі включають без обмеження 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (CAS № 24650-42-8) та 2,2-диетокси-1-феніл-1-етанон (CAS № 6175-45-7).

Придатні фенілгліоксиди включають без обмеження 2-оксо-2-фенілоцтової кислоти метиловий естер (метилбензоїлформіат, CAS № 15206-55-0), 2-[2-оксо-2-фенілацетоксиетокси]етилу 2-оксо-2-фенілацетат (CAS № 211510-16-6), α -(2-оксо-2-фенілацетил)- ω -[(2-оксо-2-фенілацетил)окси]-полі(окси-1,4-бутандіол) (CAS № 1313205-82-1) та 2-(2-гідроксиетокси)етилу 2-оксо-2-фенілацетат (CAS № 442536-99-4).

Придатні етери бензоїну включають без обмеження 2-етокси-1,2-дифенілетанон (CAS № 574-09-4), 2-ізопропокси-1,2-дифенілетанон (CAS № 6652-28-4), 2-ізобутокси-1,2-дифенілетанон (CAS № 22499-12-3) і 2-бутокси-1,2-дифенілетанон (CAS № 22499-11-2).

Придатні фосфіноксиди включають без обмеження 2,3,6-триметилбензоїлдифенілфосфіноксид (CAS № 144865-32-7), 2,4,6-триметилбензоїлдифенілфосфіноксид (CAS № 75980-60-8), етил(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфінат (CAS № 84434-11-7), етилфеніл(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфінат (CAS № 1539267-56-5), фенілбіс(2,4,6-триметилбензоїл)фосфіноксид (CAS № 162881-26-7), біс(2,6-диметоксибензоїл)-2,4,4-триметилпентилфосфіноксид (CAS № 145052-34-2), а також олігомерні фосфіноксиди, такі як полі(окси-1,2-етандіол), α,α',α'' -1,2,3-пропантриїлтрис[ω -[[феніл(2,4,6-триметилбензоїл)фосфініл]окси]- (CAS № 1834525-17-5) та полі(окси-1,2-етандіол), α -[біс(2,4,6-триметилбензоїл)фосфініл]- ω -метокси- (CAS № 1613725-81-7).

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, може містити суміш вищевказаних вільнорадикальних фотоініціаторів. Такі суміші включають, наприклад, суміш 2,4,6-триметилбензоїлдифенілфосфіноксиду

(CAS № 75980-60-8) та 2-гідрокси-2-метил-1-фенілпропан-1-ону (CAS № 7473-98-5), реалізовану, наприклад, компанією IGM Resins під торговельною маркою Omnirad 4265; суміш фенілбіс(2,4,6-триметилбензоїл)фосфіноксиду (CAS № 162881-26-7), етил(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфіна (CAS № 84434-11-7) та 2-гідрокси-2-метилпропіофенону (CAS № 7473-98-5), реалізовану, наприклад, компанією IGM Resins під торговельною маркою Omnirad 2022; суміш етил(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфіна (CAS № 84434-11-7) та фенілбіс(2,4,6-триметилбензоїл)фосфіноксиду (CAS № 162881-26-7), реалізовану, наприклад, компанією IGM Resins під торговельною маркою Omnirad 2100; суміш 2-гідрокси-2-метилпропіофенону (CAS № 7473-98-5) та 1-гідроксициклогексилфенілкетону (CAS № 947-19-3), реалізовану, наприклад, компанією IGM Resins під торговельною маркою Omnirad 1000; суміш оліго[2-гідрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвініл)феніл]пропанону] (CAS № 163702-01-0) та 2-гідрокси-2-метилпропіофенону (CAS № 7473-98-5), реалізовану, наприклад, компанією IGM Resins під торговельною маркою Esacure KIP100F; суміш 2-гідрокси-2-метилпропіофенону (CAS № 7473-98-5), етил(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфіна (CAS № 84434-11-7) та оліго[2-гідрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвініл)феніл]пропанону] (CAS № 163702-01-0), реалізовану компанією IGM Resins під торговельною маркою Omnirad BL 723; а також суміш 2-гідрокси-2-метилпропіофенону (CAS № 7473-98-5), оліго[2-гідрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвініл)феніл]пропанону] (CAS № 163702-01-0), етил(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфіна (CAS № 84434-11-7) та 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-ону (CAS № 24650-42-8), реалізовану компанією IGM Resins під торговельною маркою Omnirad BL 724.

Переважно, вільнорадикальний фотоініціатор вибраний із групи, що складається з альфа-гідроксикетонів, бензидкеталей, фенілгліоксидів і їхніх сумішей, і більш переважно із групи, що складається з 2-гідрокси-4'-гідроксиетокси-2-метилпропіофенону (CAS № 106797-53-9), 1-гідроксициклогексилфенілкетону (CAS № 947-19-3), метилбензоїлформіату (CAS № 15206-55-0), 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-ону (CAS № 24650-42-8) і їхніх сумішей.

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, містить

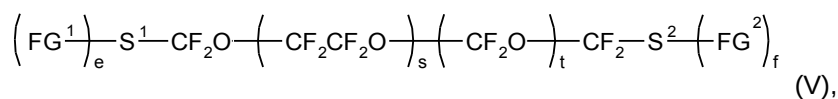
е) від приблизно 0,01 мас. % до приблизно 5 мас. %, переважно від приблизно 0,05 мас. % до приблизно 3 мас. %, більш переважно від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 2 мас. %, навіть більш переважно від приблизно 0,2 мас. % до приблизно 1 мас. %, неіоногенної поверхнево-активної речовини.

Як добре відомо фахівцям у даній галузі техніки, неіоногенна поверхнево-активна речовина містить гідрофільний фрагмент і гідрофобний фрагмент і не несе заряду. Переважно, неіоногенна поверхнево-активна речовина, використовувана у гібридному здатному до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку, заявленому й описаному у даному документі, має молекулярну масу від приблизно 200 г/моль до приблизно 3000 г/моль та/або містить одну або більше функціональних груп, вибраних з гідроксильних і епоксидних груп. Більш переважно, неіоногенна поверхнево-активна речовина вибрана з неіоногенної фторованої поверхнево-активної речовини та неіоногенної силіконової поверхнево-активної речовини.

У контексті даного документа термін "неіоногенна фторована поверхнево-активна речовина" включає неіоногенні перфторполіетерні поверхнево-активні речовини та неіоногенні фторвмісні поверхнево-активні речовини.

У контексті даного документа термін "неіоногенна перфторполіетерна поверхнево-активна речовина" означає неіоногенну поверхнево-активну речовину, що містить перфторполіетерний основний ланцюг і одну або більше, переважно дві або більше, кінцевих функціональних груп, вибраних із групи, що складається з гідроксилу, епоксиду, акрилату, метакрилату та триалкоксисилілу, переважно вибраних із групи, що складається з гідроксилу й епоксиду. Переважно, неіоногенна перфторполіетерна поверхнево-активна речовина характеризується середньою молекулярною масою (M_n) нижче приблизно 2000 [г/моль]. У контексті даного документа перфторполіетерний основний ланцюг позначає залишок перфторполіетерного полімеру, що містить випадковим чином розподілені повторювані ланки, вибрані з перфторметиленокси (-CF₂O-) та перфторетиленокси (-CF₂-CF₂O-). Залишок перфторполіетеру з'єднаний з кінцевою функціональною групою безпосередньо або через спейсер, вибраний з метилен(оксиетилену), 1,1-дифторетилен(оксиетилену), метиленди(оксиетилену), 1,1-дифторетиленди(оксиетилену), метилентри(оксиетилену), 1,1-дифторетилентри(оксиетилену), метилентетра(оксиетилену), 1,1-дифторетилентетра(оксиетилену), метилентри(оксиетилену), 1,1-дифторетилентри(оксиетилену), та лінійною або розгалуженою вуглеводневою групою, необов'язково фторованою по атому вуглецю, що з'єднує спейсер із залишком перфторполіетеру, що містить одну або більше уретанових груп, або одну або більше амідних груп, і необов'язково одну або більше циклічних груп, включаючи насичені циклічні фрагменти (такі як циклогексилен) та ароматичні циклічні фрагменти (такі як фенілен). Переважно, неіоногенна перфторполіетерна поверхнево-активна речовина функціоналізована однією або більше гідроксильними та/або епоксидними функціональними групами.

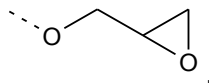
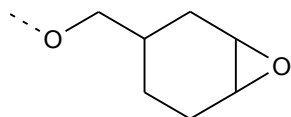
Переважно, неіоногенна перфторполіетерна поверхнево-активна речовина являє собою сполуку загальної формули (V), середня молекулярна маса (M_n) якої становить від приблизно 1200 [г/моль] до приблизно 2000 [г/моль]



де

f та e незалежно один від одного є цілими числами, вибраними з 1, 2 та 3;

FG^1 та FG^2 незалежно один від одного являють собою кінцеві функціональні групи, вибрані із групи, що складається з:

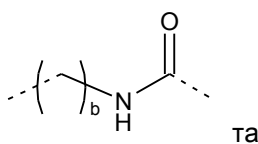
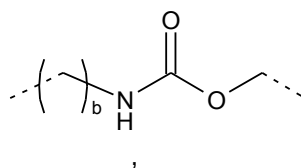
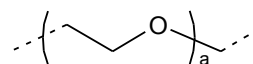
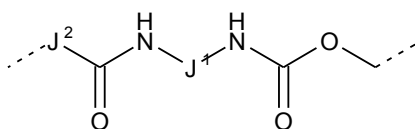


-OH, -OC(O)CH=CH₂,

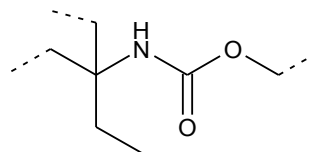
-OC(O)C(CH₃)=CH₂ та -Si(OR²⁰)₃;

R²⁰ являє собою C₁-C₄алкільну групу;

-S¹- являє собою одинарний зв'язок або спейсер, вибраний з:

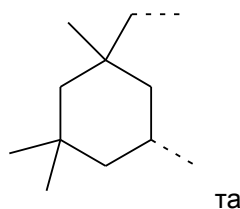
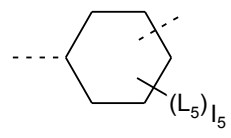
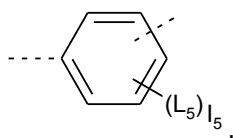
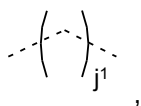


та

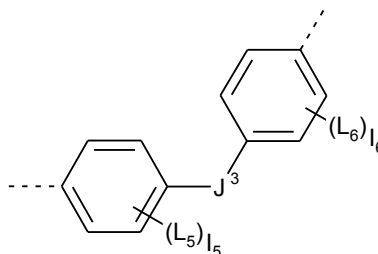


де

-J¹- вибраний з



та



де

j^1 є цілим числом у діапазоні від 1 до 12, переважно від 4 до 10;

L_5 у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до десяти атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного до трьох атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл);

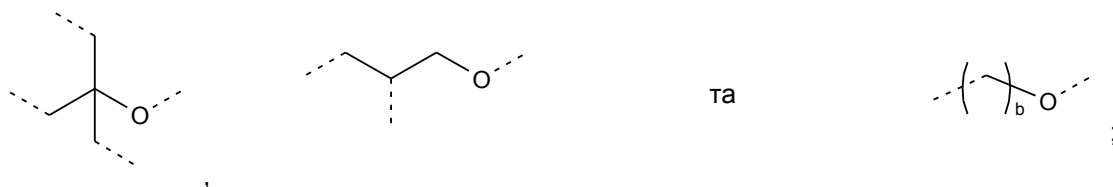
L_6 у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до десяти атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл,

ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного до трьох атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл);

l_5 та l_6 незалежно один від одного є цілими числами у діапазоні від 0 до 4, переважно у діапазоні від 0 до 1; та

- J^3 - вибраний з -O-, -CH₂-, -CH(CH₃)- та -C(CH₃)₂-;

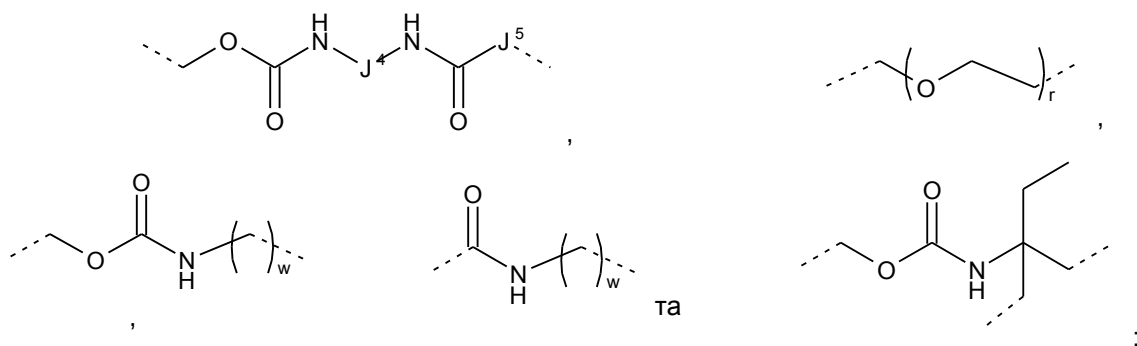
- J^2 - вибраний з



a є цілим числом у діапазоні від 1 до 6, переважно від 1 до 3; та

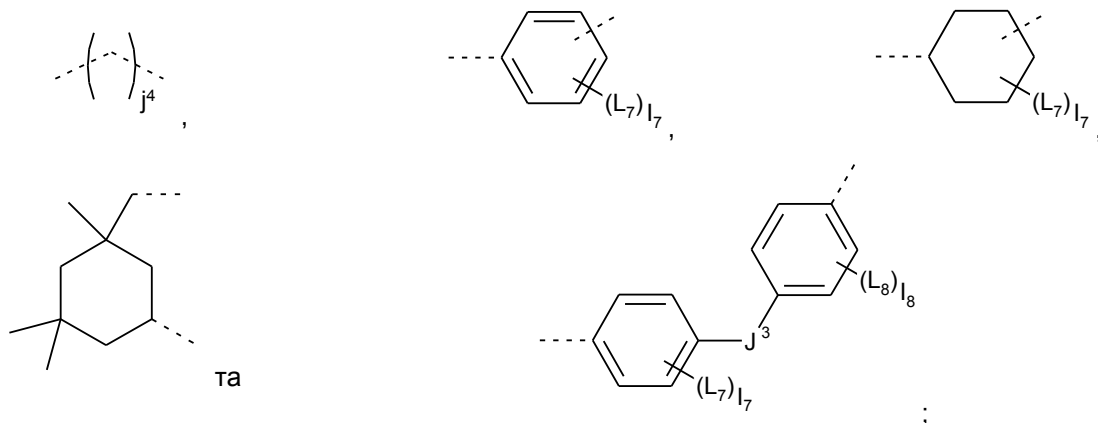
b є цілим числом у діапазоні від 1 до 6, переважно від 2 до 4;

- S^2 - являє собою одинарний зв'язок або спейсер, вибраний з



де

- J^4 - вибраний з



де

j^4 є цілим числом у діапазоні від 1 до 12, переважно від 4 до 10;

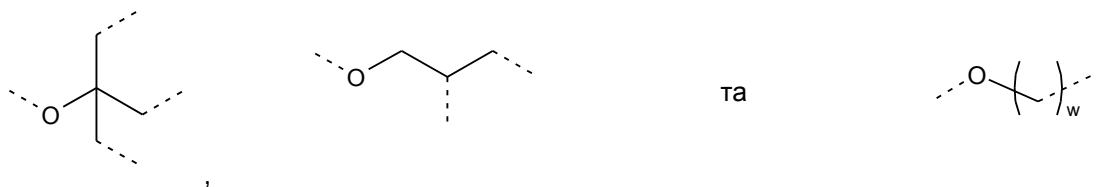
L_7 у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до десяти атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного до трьох атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл);

L_8 у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до десяти атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного до трьох атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл);

l_7 та l_8 незалежно один від одного є цілими числами у діапазоні від 0 до 4, переважно у діапазоні від 0 до 1; та

- J^6 - вибраний з -O-, -CH₂-, -CH(CH₃)- та -C(CH₃)₂-;

-J⁵- вибраний з



де

g є цілим числом у діапазоні від 1 до 6, переважно від 1 до 3; та

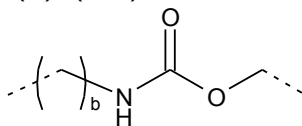
w є цілим числом у діапазоні від 1 до 6, переважно від 2 до 4;

та

де s та t є цілими числами, вибраними таким чином, що середня молекулярна маса (M_n) сполуки загальної формули (V) становить від приблизно 1200 [г/моль] до приблизно 2000 [г/моль].

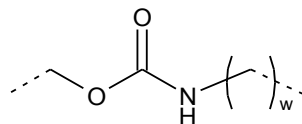
Переважно, у загальній формулі (V) FG^1 та FG^2 незалежно один від одного являють собою - $OC(O)CH=CH_2$ або - $OC(O)C(CH_3)=CH_2$;

- S^1 - являє собою



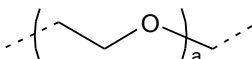
, де b має значення, визначене у даному документі; та

- S^2 - являє собою



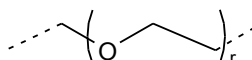
, де w має значення, визначене у даному документі.

Більш переважно, у загальній формулі (V) FG^1 та FG^2 являють собою -OH;



- S^1 - являє собою одинарний зв'язок або даному документі;

, де a має значення, визначене у



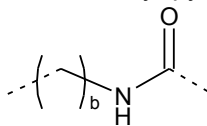
- S^2 - являє собою одинарний зв'язок або даному документі; та сума o та r становить у діапазоні від 3 до 9.

, де r має значення, визначене у

Також переважно, у загальній формулі (V) FG^1 та FG^2 являють собою - $Si(OR^{20})_3$;

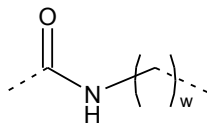
R^{20} являє собою C_1 - C_4 алкільну групу, переважно етильну групу;

- S^1 - являє собою



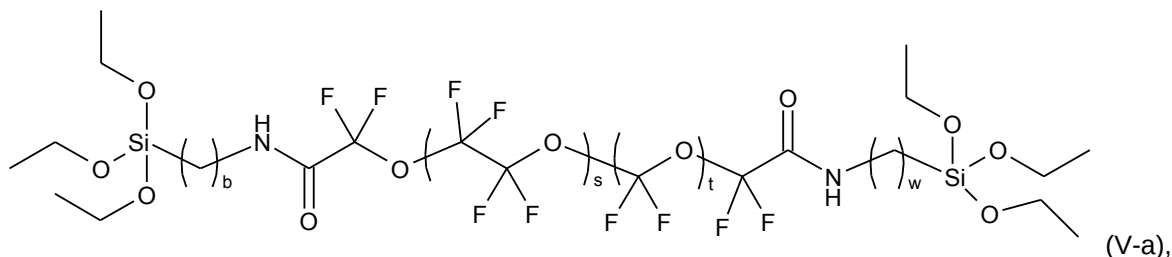
, де b має значення, визначене у даному документі; та

- S^2 - являє собою



, де w має значення, визначене у даному документі. Таким

чином, переважна перфторполіетерна поверхнево-активна речовина являє собою сполуку загальної формули (V-a)



де

b та w є цілими числами у діапазоні від 1 до 6, переважно від 2 до 4;

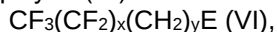
s є цілим числом у діапазоні від 2 до 6; та

q є цілим числом у діапазоні від 2 до 4.

Особливо придатні приклади неіоногенної перфторполіетерної поверхнево-активної речовини є комерційно доступними за назвами Fluorolink® E10H, Fluorolink® MD700, Fluorolink® MD500 Fluorolink® AD1700, Fluorolink® E-series і Fluorolink® S10 від компанії Solvay.

У контексті даного документа термін "неіоногенна фторвмісна поверхнево-активна речовина" відноситься до неіоногенної поверхнево-активної речовини, що містить перфторалкільний ланцюг $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x$, де x є цілим числом у діапазоні від 2 до 18. Переважно, неіоногенна фторвмісна поверхнево-активна речовина характеризується середньою молекулярною масою (M_n) від приблизно 200 [г/моль] до приблизно 2000 [г/моль].

Переважно, неіоногенна фторвмісна поверхнево-активна речовина являє собою сполуку загальної формули (VI)

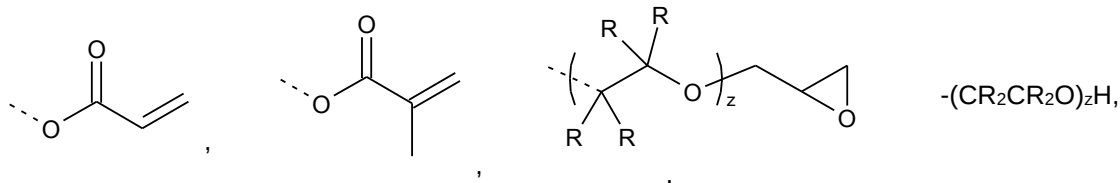


де

x є цілим числом від 2 до 18;

y є цілим числом від 0 до 8; та

E вибраний з



та $-\text{OSi}(\text{OR}^{20})_3$,

де z є цілим числом від 0 до 15;

R у кожному випадку може бути однаковим або різним і вибраний з водню та метилу; та

R^{20} являє собою C_1 - C_4 алкільну групу. У загальній формулі (VI) R переважно являє собою водень.

Неіоногенна фторвмісна поверхнево-активна речовина загальної формули (VI-a)



де

x є цілим числом від 2 до 18;

y є цілим числом від 0 до 8;

z є цілим числом від 0 до 15; та

R у кожному випадку може бути однаковим або різним і вибраний з водню та метилу, переважно особливо переважним є водень. Неіоногенні фторвмісні поверхнево-активні речовини загальної формули (VI-a) є комерційно доступними за назвами CHEMGUARD S550-100 або CHEMGUARD S550, CHEMGUARD S222N, CHEMGUARD S559-100 або CHEMGUARD S559, всі випускаються на ринок компанією CHEMGUARD; Capstone™ FS-31, Capstone™ FS-35, Capstone™ FS-34, Capstone™ FS-30, Capstone™ FS-3100, всі випускаються на ринок компанією Chemours.

Неіоногенна фторвмісна поверхнево-активна речовина загальної формули (VI-b)



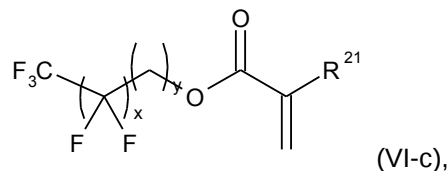
де

x є цілим числом від 2 до 18;

y є цілим числом від 0 до 8; та

R^{20} являє собою C_1 - C_4 алкільну групу, також є переважною. Неіоногенні фторвмісні поверхнево-активні речовини загальної формули (VI-b) є комерційно доступними за назвами Dynasylan F8261 і Dynasylan F8263, що випускаються на ринок компанією Evonik.

Неіоногенна фторвмісна поверхнево-активна речовина загальної формули (VI-c)



де

x є цілим числом від 2 до 18;

y є цілим числом від 0 до 8; та

R²¹ вибраний з водню та метильної групи, також є переважною. Приклади неіоногенних фторвмісних поверхнево-активних речовин загальної формули (VI-с) включають, але не обмежуються ними, 1H,1H,2H,2H-перфтороксилакрилат (Sigma-Aldrich), 1H,1H,2H,2H-перфтороксиполіметакрилат (Sigma-Aldrich), 1H,1H-перфтороксилакрилат (Sigma-Aldrich), 1H,1H-перфтороксиполіметакрилат (Sigma-Aldrich), 1H,1H-перфторгептилакрилат (Sigma-Aldrich) та 1H,1H-перфторгептиліметакрилат (Sigma-Aldrich).

У контексті даного документа неіоногенна силіконова поверхнево-активна речовина відноситься до неіоногенної поверхнево-активної речовини, що містить кремнієвий основний ланцюг, що містить випадковим чином розподілені повторювані ланки, вибрані з ди(метил)силоксану $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ та/або метил- $(\text{C}_2-\text{C}_{10}\text{-алкіл})$ силоксану $-(\text{CH}_3)(\text{C}_2-\text{C}_{10}\text{-алкіл})\text{SiO}-$, де одна або більше метильних груп та/або C_2-C_{10} -алкільних груп можуть бути незалежно одна від одної заміщені арильною групою, поліестером, необов'язково за наявності кінцевої функціональної групи, вибраної з гідроксилу, епоксиду та (мет)акрилату, поліетером, таким як поліалкіленгліколь, що включає поліетиленгліколь і поліпропіленгліколь, необов'язково за наявності кінцевої функціональної групи, вибраної з гідроксилу, епоксиду та (мет)акрилату, гідроксильною групою, епоксидною групою або (мет)акрилатною групою, та/або де кремнієвий основний ланцюг може бути з'єднаний безпосередньо або через спейсер з кінцевою функціональною групою, вибраною з гідроксильної групи, епоксидної групи та (мет)акрилатної групи. Кремнієвий основний ланцюг, описаний у даному документі, може бути з'єднаний з аліфатичним уретанакрилатом або із фторвмісним аліфатичним уретанакрилатом. Переважно, неіоногенна силіконова поверхнево-активна речовина характеризується середньою молекулярною масою нижче приблизно 3000 [г/моль].

Неіоногенні силіконові поверхнево-активні речовини включають, але не обмежуються ними, поліметилалкілсилоксан, такий як ВУК-077 та ВУК-085, що випускаються на ринок компанією ВУК, модифікований поліестером полідиметилсилоксан, такий як ВУК 310, що випускається на ринок компанією ВУК, модифікований поліетером полідиметилсилоксан, такий як ВУК-330, ВУК-377, ВУК-333, ВУК-345, ВУК-346 та ВУК-348, що випускаються на ринок компанією ВУК, модифікований поліестером поліметилалкілсилоксан, такий як ВУК-315, що випускається на ринок компанією ВУК, модифікований поліетером поліметилалкілсилоксан, такий як ВУК-341, ВУК-320 та ВУК-325, що випускаються на ринок компанією ВУК, полідиметилсилоксан з гідроксифункціональними групами, такий як TEGOMER[®] HSI-2311, що випускається на ринок компанією Evonik, модифікований поліестером полідиметилсилоксан з гідроксифункціональними групами, такий як ВУК-370 та ВУК-373, що випускаються на ринок компанією ВУК, модифікований поліетером полідиметилсилоксан з гідроксифункціональними групами, такий як ВУК-308, що випускається на ринок компанією ВУК, модифікований поліетером і поліестером полідиметилсилоксан з гідроксифункціональними групами, такий як ВУК-375, що випускається на ринок компанією ВУК, полідиметилсилоксан з епоксифункціональними групами, такий як TEGOMER[®] E-Si 2330, що випускається на ринок компанією Evonik, полідиметилсилоксан з акрилоксифункціональними групами, такий як TEGOMER[®] V-Si 2250 та TEGO[®] Rad 2700, що випускаються на ринок компанією Evonik, модифікований поліестером полідиметилсилоксан з акриловими функціональними групами, такий як ВУК-371, що випускається на ринок компанією ВУК, модифікований поліетером полідиметилсилоксан з акриловими функціональними групами, такий як TEGO[®] Rad 2100 та TEGO[®] Rad 2500, що випускаються на ринок компанією Evonik, модифікований кремнієм аліфатичний уретанакрилат, такий як SUO-S3000 та SUO-S600NM, що випускаються на ринок компанією Polygon, модифікований кремнієм і фтором аліфатичний уретанакрилат, такий як SUO-FS500, що випускається на ринок компанією Polygon.

Для полегшення зберігання, укладання та хапання захищених документів, зокрема зберігання, укладання та хапання банкнот, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, може містити матуючу речовину, яка забезпечує матове захисне покриття із кращим хапанням. Більш того, перевага матового захисного покриття полягає у збереженні звичного сприйняття користувачами захищених документів на дотик і викликає набагато менше відбиття, ніж глянсове захисне покриття, тим самим, забезпечуючи можливість машинної перевірки й автентифікації захищених документів за допомогою зазвичай використовуваних оптичних датчиків. Матуюча речовина може бути присутньою у кількості від приблизно 1 мас. % до приблизно 12 мас. %, причому масовий відсотковий вміст (мас. %) розрахований виходячи із загальної маси гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

Як добре відомо фахівцеві у даній галузі техніки, слід уникати використання матуючих речовин у гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків, призначених для одержання глянсових захисних покриттів, які можуть бути корисні, наприклад, для захисту поверхні явної захисної ознаки, присутньої у захищеному документі. Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, який не містить матуючих речовин, забезпечує глянсове захисне покриття, яке є помітним і привертає увагу непрофесіонала до захисної ознаки, покритої глянсовим лаком, тим самим

допомагаючи недосвідченим користувачам легко знайти захисну ознаку у захищеному документі. Такий гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак можна наносити безпосередньо на поверхню захисної ознаки, присутньої у захищеному документі. Крім того, такий гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що не містить матуючої речовини, може бути корисний для одержання глясових переривчастих захисних покриттів для захищених документів, як описано у публікації міжнародної патентної заявки під номером WO2011120917A1, у якій представлено матове захисне покриття, нанесене безпосередньо на поверхню захищеного документа, та глясове захисне покриття, яке частково покриває поверхню матового захисного покриття.

Матуюча речовина переважно вибрана з неорганічних частинок і частинок смоли. Приклади неорганічних частинок і частинок смоли включають, але не обмежуються ними, термопластичні полімерні матуючі речовини, такі як термопластичні полімерні мікросфери та мікронізовані поліолефінові воски, матуючі речовини на основі карбонату кальцію, такі як мікрочастинки ядро/оболонка, що містять ядро з карбонату кальцію й оболонку з гідроксиапатиту, що реалізуються під торговельною маркою Omyamatt® 100 компанією Omya, матуючі речовини на основі оксиду алюмінію, матуючі речовини на основі алюмосилікату та частинки аморфного діоксиду кремнію, що мають пористу структуру, такі як частинки колоїдного аморфного діоксиду кремнію, осаджені частинки аморфного діоксиду кремнію та частинки аморфного діоксиду кремнію, одержані із процесу золь-гель.

Переважно, матуюча речовина вибрана із частинок аморфного діоксиду кремнію, що мають пористу структуру, що включає органічні частинки аморфного діоксиду кремнію з обробленою поверхнею. Така матуюча речовина має низький показник переломлення, що приводить до гарних проникних властивостей.

Матуюча речовина переважно характеризується значенням D_{50} у діапазоні від приблизно 1 мкм до приблизно 25 мкм, переважно від 2 мкм до приблизно 15 мкм, більш переважно у діапазоні від приблизно 3 мкм до приблизно 10 мкм, як визначено лазерною дифракцією.

Придатні частинки аморфного діоксиду кремнію, що мають пористу структуру, є комерційно доступними за назвами Syloid® від компанії Grace (як, наприклад, Syloid® C906, Rad 2105, 7000, ED30), Acematt® від компанії Evonik (як, наприклад, Acematt® OK412, OK500, OK520, OK607, OK900, 3600, TS 100), PPG Lo-Vel® від компанії PPG (як, наприклад, PPG Lo-Vel® 66, 2023, 8100, 8300), Gasil® від компанії PQ Corporation (як, наприклад, Gasil® UV55C, UV70C, HP210, HP240, HP380, HP860).

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак може містити аж до 10 мас. % органічного розчинника, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку. Переважно, органічний розчинник присутній у кількості від приблизно 1 мас. % до приблизно 7,5 мас. %, більш переважно від приблизно 2 мас. % до приблизно 5 мас. %. Переважно, органічний розчинник являє собою полярний органічний розчинник, вибраний зі спиртів, гліколей, гліколевих етерів, гліколевих естерів і циклічних карбонатів, що переважно має температуру кипіння вище приблизно 80 °C, більш переважно вище приблизно 100 °C.

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, може додатково містити одну або більше добавок, включаючи, але без обмеження, протиспінювальні речовини, піногасники, поглиначі УФ-випромінювання, стабілізатори проти осадження, протимікробні речовини, включаючи антибактеріальні засоби, противірусні засоби та протигрибкові засоби, та їхні комбінації.

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, описаний і заявлений у даному документі, можна одержувати шляхом змішування або циклоаліфатичного епоксиду, або суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду, з одним або більше здатними до радикального твердіння мономерами та/або олігомерами, органічним розчинником, якщо він присутній, однією або більше добавками, якщо вони присутні, матуючою речовиною, якщо вона присутня, неіоногенною поверхнево-активною речовиною, фотосенсибілізатором загальної формули (I), диарилйодонієвою сіллю та вільнорадикальним фотоініціатором. Переважно, тверді інгредієнти гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку дисперговані у суміші рідких інгредієнтів, що містяться у вказаному захисному лаку. Неіоногенну поверхнево-активну речовину, фотосенсибілізатор загальної формули (I), диарилйодонієву сіль і вільнорадикальний фотоініціатор можна додавати до суміші або під час етапу диспергування або змішування всіх інших інгредієнтів, або на більш пізньому етапі (тобто безпосередньо перед нанесенням гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку на поверхню підкладки захищеного документа та/або на поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа) одночасно або послідовно.

Переважно, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак являє собою лак для флексографічного друку, лак для струменевого друку або лак для трафаретного друку, більш переважно лак для флексографічного друку.

У переважному варіанті здійснення гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак являє собою лак для флексографічного друку. При флексографічному друку переважно використовують блок з ракеľним ножом, переважно ракеľну камеру, анілоксовий валик і формний циліндр. Анілоксовий валик переважно має невеликі комірки, об'єм та/або щільність яких визначає ступінь нанесення здатного до твердіння лаку. Ракеľний ніж розташований напроти анілоксового валика й одночасно знімає надлишковий лак. Анілоксовий валик переносить лак на формний циліндр, який в остаточному підсумку переносить лак на підкладку. Конкретна конструкція може бути досягнута з використанням спеціально призначеної фотополімерної друкованої форми. Формні циліндри можуть бути виконані з полімерних або еластомерних матеріалів. Полімери, головним чином, використовуються як фотополімер у друкованих формах і іноді як безшовне покриття на валу. Фотополімерні друковані форми виконані зі світлочутливих полімерів, які затвердівають під впливом ультрафіолетового (УФ) випромінювання. Фотополімерні друковані форми розрізують до необхідного розміру та розміщують у блоці впливу УФ-випромінювання. Одну сторону друкованої форми повністю піддають впливу УФ-випромінювання для затвердіння або твердіння основи друкованої форми. Потім друковану форму перевертають, зворотну сторону заготовки встановлюють поверх нестверділої сторони, та друковану форму далі піддають впливу УФ-випромінювання. Це забезпечує затвердіння друкованої форми в областях із зображенням. Потім друковану форму обробляють для видалення незатверділого фотополімеру з областей без зображення, що зменшує поверхню друкованої форми в цих областях без зображення. Після обробки друковану форму висушують і піддають впливу додаткової дози УФ-випромінювання для твердіння всієї друкованої форми. Одержання формних циліндрів для флексографічного друку описано у Printing Technology, J. M. Adams and P.A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5-е видання, сторінки 359-360. Щоб бути придатним для нанесення за допомогою флексографічного друку, в'язкість гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку повинна становити у діапазоні від приблизно 50 до приблизно 500 мПа•с при 25 °С, як виміряно з використанням віскозиметра Brookfield (модель "DV-I Prime), оснащеного шпинделем S21 при 100 об/хв для вимірювання значень в'язкості у діапазоні від 100 мПа•с до 500 мПа•с при 25 °С, або з використанням ротаційного віскозиметра DHR-2 від компанії TA Instruments (геометрія "конус-площина", діаметр 40 мм) для значень в'язкості нижче 100 мПа•с при 25 °С та 1000 с⁻¹.

У додатковому переважному варіанті здійснення згідно із даним винаходом гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак являє собою лак для струменевого друку, переважно лак для краплинно-імпульсного (DOD) струменевого друку. Краплинно-імпульсний (DOD) друк - це процес безконтактного друку, при якому краплі утворюються лише тоді, коли це необхідно для друку, і, як правило, за допомогою механізму викиду, а не шляхом дестабілізації струменя. Залежно від механізму, використовуваного у друкувальній головці для створення крапель, DOD друк ділиться на п'єзоімпульсний, термоструменевий і клапанно-струменевий. Щоб відповідати вимогам DOD струменевого друку, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак повинен мати низьку в'язкість менше приблизно 20 мПа•с при температурі струменевого друку та поверхневий натяг менше приблизно 45 Н/м.

У ще одному переважному варіанті здійснення згідно із даним винаходом гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак являє собою лак для трафаретного друку. Як добре відомо фахівцям у даній галузі техніки, трафаретний друк (також згадуваний у даній галузі техніки як шовкотрафаретний друк) - це метод друку, при якому, як правило, використовується трафарет із тканої сітки для підтримки шаблону тиснення фарбою. Прикріплений шаблон утворює відкриті області сітки, які переносять лак у вигляді зображення з гострими краями на підкладку. Ракеľ переміщують за трафаретом за допомогою шаблону тиснення фарбою, змушуючи лак проходити повз нитки тканої сітки на відкритих областях. Важливою характеристикою трафаретного друку є те, що на підкладку можна наносити лак більшої товщини, ніж при використанні інших методів друку. Отже, трафаретний друк також є переважним, коли потрібні відкладання лаку з товщиною, що має значення від приблизно 10 до 50 мкм або більше, чого не можна (легко) досягнути за допомогою інших методів друку. Зазвичай трафарет виконаний зі шматка пористої тонкої тканої тканини, називаної сіткою, натягнутої на раму, наприклад, з алюмінію або дерева. У цей час більшість сіток виконана зі штучних матеріалів, таких як синтетична або сталева нитки. Переважними синтетичними матеріалами є нейлонові або поліестерні нитки.

Крім трафаретів, виконаних на основі тканої сітки на основі синтетичних або металевих ниток, були розроблені трафарети із цільного металевого аркуша із решіткою з отворів. Такі трафарети одержують за допомогою процесу, що включає електролітичне формування металевого трафарету шляхом формування у першій електролітичній ванні каркаса трафарету на матриці, оснащений роздільним засобом, відділення сформованого каркаса трафарету від матриці та піддавання каркаса трафарету електролізу у другій електролітичній ванні для осадження металу на вказаний каркас.

Існує три типи машин для трафаретного друку, а саме плоскі, циліндричні та ротаційні машини для трафаретного друку. Плоскі та циліндричні машини для трафаретного друку схожі у тому, що обидві використовують плоский трафарет і триступінчастий зворотно-поступальний процес для виконання операції друку. Трафарет спочатку переміщують у потрібне положення над підкладкою, потім ракель притискають до сітки та простягають по області із зображенням, а потім трафарет піднімають від підкладки, щоб завершити процес. При використанні плоскої машини підкладку для друку зазвичай поміщують на горизонтальну друковану платформу, паралельну трафарету. При використанні циліндричної машини підкладку встановлюють на циліндр. Процеси плоского та циліндричного трафаретного друку є переривчастими процесами й, отже, мають обмежену швидкість, яка зазвичай становить максимум 45 м/хв для полотна або 3000 аркушів/година для процесу з подачею аркушів.

І навпаки, ротаційні машини для трафаретного друку призначені для безперервного високошвидкісного друку. Трафарети, використовувані на ротаційних машинах для трафаретного друку, являють собою, наприклад, тонкі металеві циліндри, які зазвичай одержують із використанням способу гальванопластики, описаного у даному документі вище, або виконують із тканих сталевих ниток. Циліндри з відкритим кінцем закривають із обох кінців і вставляють у блоки збоку від машини. Під час друку лак накачують в один кінець циліндра, щоб постійно підтримувати свіжу подачу. Ракель закріплюють усередині обертового трафарету, і тиск ракеля підтримують і регулюють для забезпечення гарної та постійної якості друку. Перевага ротаційних машин для трафаретного друку полягає у швидкості, яка може легко досягати 150 м/хв у полотні або 10000 аркушів/година у процесі з подачею аркушів.

Трафаретний друк додатково описано, наприклад, у The Printing Ink Manual, R.H. Leach and R.J. Pierce, Springer Edition, 5^е видання, сторінки 58-62, у Printing Technology, J. M. Adams and P.A. Dolin, Delmar Thomson Learning, 5^е видання, сторінки 293-328 і у Handbook of Print Media, H. Kipphan, Springer, сторінки 409-422 і сторінки 498-499.

Гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, здатний тверднути під впливом УФ-випромінювання, переважно під впливом однієї або більше довжин хвиль у діапазоні від приблизно 365 нм до приблизно 405 нм, більш переважно під впливом УФ-випромінювання з довжиною хвилі 365 нм, та/або 385 нм, та/або 395 нм, емітованого одним або більше УФ-світлодіодними джерелами світла. Як добре відомо фахівцям у даній галузі техніки, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, також є придатним для твердіння з використанням ртутних ламп середнього тиску.

Інший аспект згідно із даним винаходом відноситься до способу нанесення покриття на захищений документ, що містить підкладку й одну або більше захисних ознак, нанесених на частину підкладки або вставлених у неї, при цьому вказаний спосіб включає наступні етапи:

i) нанесення, переважно методом друку, вибраним із флексографічного друку, струменевого друку та трафаретного друку, гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, заявленого й описаного у даному документі, на поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа з утворенням шару лаку; та

ii) твердіння шару лаку під впливом УФ-випромінювання, емітованого УФ-світлодіодним джерелом, з утворенням захисного покриття, що покриває поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа.

Переважно, щонайменше одна з однієї або більше захисних ознак, нанесених на частину підкладки захищеного документа або вставлених у неї, на яку буде нанесене покриття, являє собою збуджувану УФ-випромінюванням люмінесцентну захисну ознаку, тобто захисну ознаку, яка емітує світло у відповідь на збудження УФ-випромінюванням, зокрема УФ-випромінюванням з довжиною хвилі 254 нм або 366 нм.

Переважно, етап ii), описаний у даному документі, складається із піддавання шару лаку впливу однієї або більше довжин хвиль від приблизно 365 нм до приблизно 405 нм, емітованих одним або більше УФ-світлодіодними джерелами, з утворенням захисного покриття, що покриває поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа. Як правило, комерційно доступні УФ-світлодіодні джерела використовують одну або більше довжин хвиль, таких як, наприклад, 365 нм, 385 нм, 395 нм та 405 нм. Переважно, етап ii), описаний у даному документі, складається із піддавання шару лаку впливу однієї довжини хвилі від 365 нм до 405 нм, такої як, наприклад, 365 нм, 385 нм, 395 нм або 405 нм, емітованої УФ-світлодіодним джерелом, з утворенням захисного покриття, що покриває поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа. Шар лаку переважно піддають впливу УФ-випромінювання у дозі щонайменше 150 мДж/см², більш переважно у дозі щонайменше 200 мДж/см², і особливо переважно у дозі щонайменше 220 мДж/см², з твердінням шару лаку й з утворенням захисного покриття, що покриває поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа. Як описано у даному документі далі, дозу можуть вимірювати за допомогою радіометра UV Power Puck® II від компанії EIT, Inc., США.

У контексті даного документа термін "підкладка" включає будь-яку підкладку захищеного документа, у частину якої можна вставити захисну ознаку та/або на яку можна нанести захисну ознаку. Підкладки захищених документів включають без обмеження папір або інші волокнисті матеріали, такі як целюлоза, матеріали, що містять папір, пластмаси й полімери, композиційні матеріали та їхні суміші або комбінації. Типові паперові, подібні до паперу або інші волокнисті матеріали виконані із самих різних волокон, включаючи без обмеження манільське прядиво, бавовняне волокно, лляне волокно, деревну масу та їхні суміші. Як добре відомо фахівцям у даній галузі техніки, для банкнот переважними є бавовняне волокно та суміші бавовняного/лляного волокна, у той час як для захищених документів, відмінних від банкнот, зазвичай використовують деревну масу. Типові приклади пластмас і полімерів включають поліолефіни, такі як поліетилен (PE) та поліпропілен (PP), поліаміди, поліестери, такі як полі(етилентерефталат) (PET), полі(1,4-бутилентерефталат) (PBT), полі(етилен-2,6-нафтоат) (PEN) та полівінілхлориди (PVC). Типові приклади композиційних матеріалів включають без обмеження багат шарові структури або шаруваті матеріали з паперу та щонайменше одного пластмасового або полімерного матеріалу, такого як описані у даному документі вище. На підкладці захищеного документа можна надрукувати будь-які бажані знаки, включаючи будь-які символи, зображення та малюнки, та/або вона може включати одну або більше захисних ознак, включаючи люмінесцентні захисні ознаки.

Додатковий аспект згідно із даним винаходом спрямований на захищений документ, що містить підкладку, одну або більше захисних ознак, нанесених на частину підкладки або вставлених у неї, та захисне покриття, що покриває поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа, при цьому захисне покриття одержане способом нанесення покриття, заявленим і описаним у даному документі, що включає наступні етапи:

i) нанесення, переважно методом друку, вибраним із флексографічного друку, струменевого друку та трафаретного друку, більш переважно флексографічного друку, гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, заявленого й описаного у даному документі, на поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа з утворенням шару лаку; та

ii) твердіння шару лаку під впливом УФ-випромінювання, емітованого УФ-світлодіодним джерелом, з утворенням захисного покриття, що покриває поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа.

Захищений документ згідно із даним винаходом може містити на одній зі своїх сторін область без захисного покриття від приблизно 5 до приблизно 15 % поверхні підкладки, при цьому відсотковий вміст розрахований виходячи із усієї поверхні захищеного документа. Переважно, вказана область без захисного покриття присутня щонайменше на одному краї або куті підкладки. Область без захисного покриття можна використовувати, наприклад, для нумерації захищеного документа. Якщо захищений документ являє собою банкноту, область без покриття можна додатково використати для адсорбції забарвлювальної (незмивної) фарби, використовуваної для захисту банкнот від крадіжки та грабежу, як описано у публікації міжнародної патентної заявки № WO2013127715A2.

Додатковий аспект згідно із даним винаходом спрямований на захисне покриття для захищеного документа, що містить підкладку й одну або більше захисних ознак, нанесених на частину підкладки або вставлених у неї, при цьому захисне покриття одержане з гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, заявленого й описаного у даному документі. Зокрема, вищезгадане захисне покриття одержують шляхом:

i) нанесення, переважно методом друку, вибраним із флексографічного друку, струменевого друку та трафаретного друку, більш переважно флексографічного друку, гібридного здатного до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, заявленого й описаного у даному документі, на поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа з утворенням шару лаку; та

ii) твердіння шару лаку під впливом УФ-випромінювання, емітованого УФ-світлодіодним джерелом, з утворенням захисного покриття, що покриває поверхню підкладки та/або поверхню однієї або більше захисних ознак захищеного документа.

Переважно, щонайменше одна з однієї або більше захисних ознак, нанесених на частину підкладки захищеного документа або вставлених у неї, на яку буде нанесене покриття, являє собою збуджувану УФ-випромінюванням люмінесцентну захисну ознаку, тобто захисну ознаку, яка емітує світло у відповідь на збудження УФ-випромінюванням, зокрема УФ-випромінюванням з довжиною хвилі 254 нм або 366 нм.

У контексті даного документа термін "захищений документ" відноситься до документа, що має цінність, що робить його потенційно підданим спробам підробки або незаконного відтворення, та який зазвичай захищений від підробки або фальсифікації щонайменше однією захисною ознакою. Типові приклади захищених документів включають без обмеження банкноти, юридичні документи, квитки, чеки, ваучери, гербові марки й акцизні марки, угоди й т. п., документи, що засвідчують особу, такі як

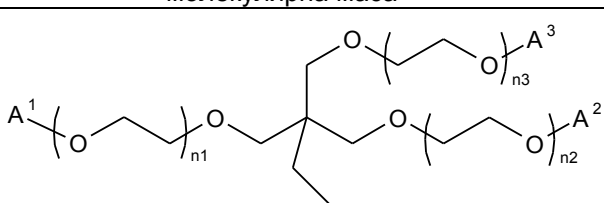
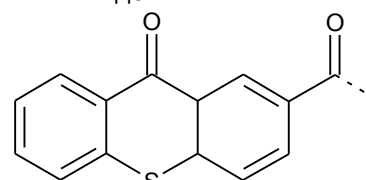
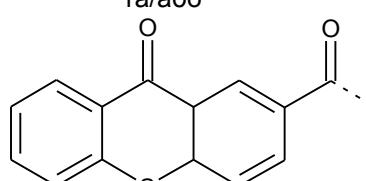
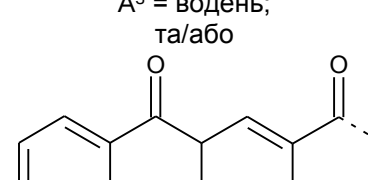
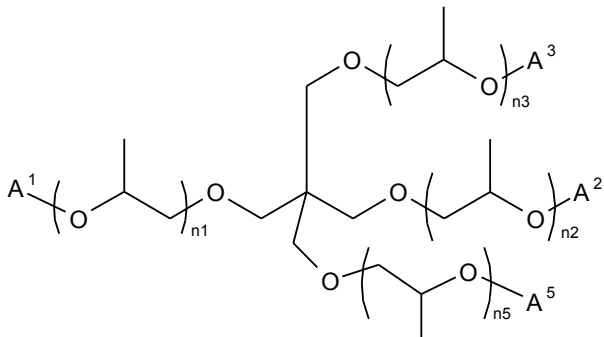
паспорти, посвідчення особи, візи, банківські карти, кредитні карти, транзакційні карти, документи для одержання доступу, вхідні квитки й т. п.

Приклади

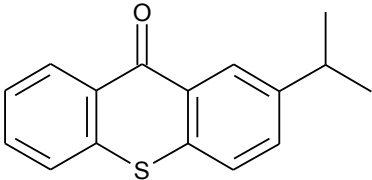
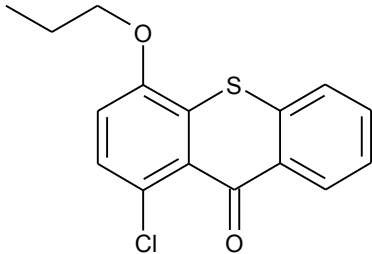
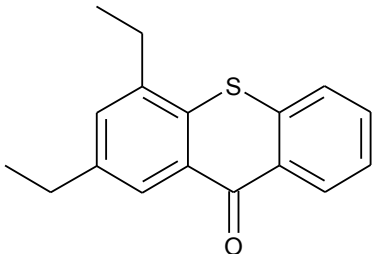
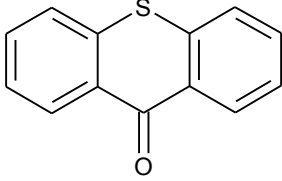
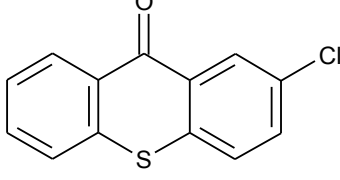
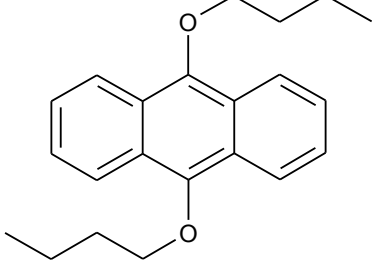
Даний винахід буде далі описано більш докладно з посиланням на необмежувальні приклади. У прикладах і порівняльних прикладах далі більш докладно представлено одержання гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків згідно із даним винаходом.

Фотосенсибілізатори

Таблиця 1А

	Комерційна назва (постачальник)	Структура, CAS № та молекулярна маса
S1	Genopol* TX-2 (Rahn)	 де  $A^1=A^2=A^3 =$; та/або  $A^1=A^2 =$ та $A^3 =$ водень; та/або  $A^1 =$, та $A^2=A^3 =$ водень; та сума $n1+n2+n3$ становить у діапазоні від 3 до 12. CAS №: 2055335-46 918±12 г/моль екв. PS
S2	Speedcure 7010 (Lambson)	

		де $A^1=A^2=A^3=A^5 =$; та/або $A^1=A^2=A^3 =$ та $A^5 =$ водень; $A^1=A^2 =$ та/або та $A^3=A^5 =$ водень; $A^1 =$ та та $A^2=A^3=A^5 =$ водень; сума $n_1+n_2+n_3+n_5$ становить у діапазоні від 3 до 12. CAS №: 1003567-83-6 1297±22 г/моль екв. PS
S3	OMNIPOL TX (IGM Resins)	

		CAS №: 813452-37-8 761±17 г/моль экв. PS
S4	Genocure* ITX (Rahn)	 CAS №: 5495-84-1 254,35 [г/моль] ^{a)}
S5	Speedcure CPTX (Lambson)	 CAS №: 142770-42-1 304,79 [г/моль] ^{a)}
S6	Genocure* DETX (Rahn)	 CAS №: 82799-44-8 268,37 [г/моль] ^{a)}
S7	Тіоксантон (Sigma-Aldrich)	 CAS №: 492-22-8 212,27 [г/моль] ^{a)}
S8	2-хлортіоксантон (Sigma-Aldrich)	 CAS №: 86-39-5 246,71 [г/моль] ^{a)}
S9	Anthracure® UVS-1331 (Kawasaki Kasei)	 CAS №: 76275-14-4 322,45 [г/моль] ^{a)}

a) молекулярну масу розраховували за допомогою ChemDraw Professional (версія 20.0.0.41).

Вимірювання середньомасової молекулярної маси

Середньомасову молекулярну масу олігомерних фотосенсибілізаторів S1-S3 незалежно визначали за допомогою GPC (гель-проникаючої хроматографії) згідно з методом, описаним далі (на основі методу випробувань OECD 118):

Використовували Malvern Viskotek GPCmax. Пристрій був оснащений ізократичним насосом, дегазатором, автосамплером і потрійним детектором TDA 302, що містить диференціальний рефрактометр, віскозиметр та детектор двокутового світлорозсіювання (7° та 90°). Для цього конкретного вимірювання використовували лише диференціальний рефрактометр. Калібровану криву ($\log(\text{молекулярна маса}) = f(\text{утримуваний об'єм})$) будували з використанням шести стандартів полістиролу (з молекулярними масами у діапазоні від 472 до 512000 г/моль). Дві колонки Viskotek TM4008L (довжина колонки 30,0 см, внутрішній діаметр 8,0 мм) послідовно з'єднували. Нерухлива фаза складалася зі співполімеру стиrolу та дивінілбензолу з розміром частинок 6 мкм і максимальним розміром пор 3000 Å. Під час вимірювання температуру фіксували на рівні 35 °C. Аналізовані зразки містили 10 мг/мл досліджуваних сполук, розчинених у THF (Acros, 99,9 %, безводний), вводили при швидкості 1 мл/хв. Молекулярну масу сполук розраховували за хроматограмою як середньомасову молекулярну масу, еквівалентну полістиролу (PS екв. M_w), з рівнем вірогідності 95 % і середнім значенням трьох вимірювань того самого розчину за наступною формулою:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n H_i M_i}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

де H_i - це рівень сигналу детектора від базової лінії для утримуваного об'єму V_i , M_i - це молекулярна маса частки сполуки при утримуваному об'ємі V_i і n - це число точок даних. Omnisec 5.12, що поставляється із пристроєм, використовували як програмне забезпечення. PS екв. M_w , вимірювані для S1, S2 та S3, вказані у таблиці 1A вище.

Молярна концентрація сірки у фотосенсибілізаторах на основі тіоксантону S1 - S8

Молярна концентрація сірки (ммоль сірки/г фотосенсибілізатора) відповідає молярній концентрації реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (ммоль реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону/г фотосенсибілізатора) та використовується для забезпечення того, щоб усі фотосенсибілізатори на основі тіоксантону використовувалися при еквівалентній молярній концентрації реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону. Молярну концентрацію сірки одержували або вимірюванням ED-XRF атома сірки (фотосенсибілізатори S1 - S3), або безпосереднім визначенням, використовуючи молекулярну масу відомої структури (фотосенсибілізатори S4-S8), як розраховано за допомогою ChemDraw Professional (версія 20.0.0.41).

Визначення молярної концентрації сірки в олігомерних фотосенсибілізаторах S1-S3 за допомогою ED-XRF

Молярну концентрацію сірки в олігомерних фотосенсибілізаторах S1-S3 визначали за допомогою ED-XRF (Spectro XEPOS) з використанням методу додавання внутрішнього стандарту та сигналу атома сірки. Для кожного з олігомерних фотосенсибілізаторів S1-S3 з таблиці 1A одержували три розчини по 50 мл з концентрацією 2 мг/мл відповідного фотосенсибілізатора в ацетонітрилі (Sigma-Aldrich, 99,9 %). З кожного розчину відбирали зразки по 5 мл і додавали зростаючі кількості розчину Genosure ITX (Rahn, 99,3 % згідно із сертифікатом аналізу) в ацетонітрилі з концентрацією 5 мг/мл. Кожен зразок доводили до 10 мл ацетонітрилом. Одержували наступні розчини, представлені у таблиці 1B.

Таблиця 1B

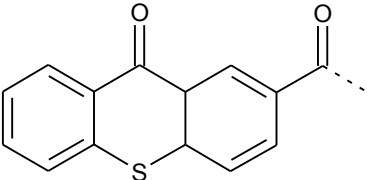
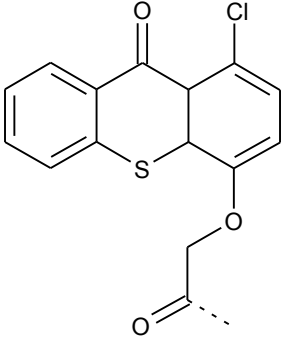
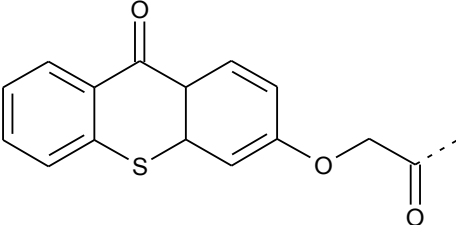
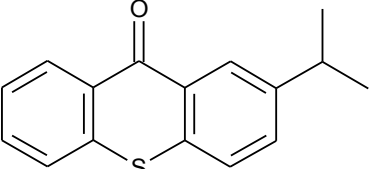
Рівень	Розчин S1-S2 [мл]	Розчин ITX [мл]	Ацетонітрил [мл]
0	5	0	5
1	5	1	4
2	5	3	2
3	5	4	1

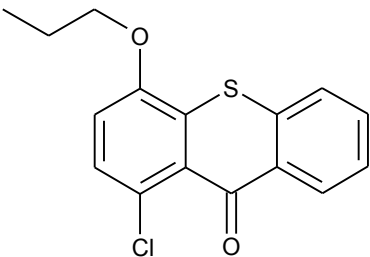
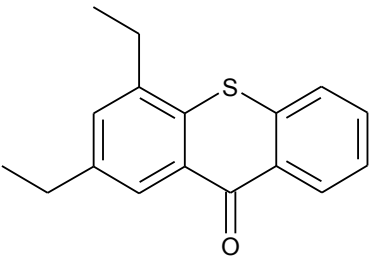
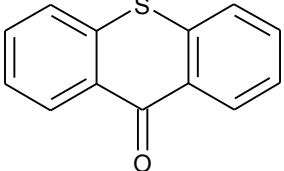
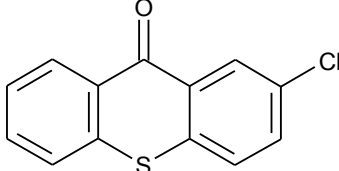
Кожен зразок незалежно піддавали вимірюванню ED-XRF (Spectro XEPOS) і записували спектр. Холосте вимірювання (чистий ацетонітрил) одержували із усіх спектрів. Для кожної серії зразків (потрійне вимірювання) вимірювану інтенсивність флуоресценції при 2,31 кеВ (пік S K α 1) відображали як функцію молярної концентрації (ммоль/мл) сірки, що міститься у доданому Genosure ITX, і здійснювали лінійну регресію. Абсолютне значення точки перетинання осі X лінії регресії вказувало на

молярну концентрацію сірки, присутню на рівні 0 у кожному зразку. Середні значення (середнє із трьох вимірювань) представлені у таблиці 1С. Відповідне середнє значення використовували для визначення молярної концентрації сірки у кожному з олігомерних фотосенсибілізаторів S1-S3 (ммоль сірки/г фотосенсибілізатора) і для розрахунку кількості (мас. %) олігомерних фотосенсибілізаторів S1-S3, яку потрібно додати для одержання прикладів і порівняльних прикладів.

У таблиці 1С наведено визначену (фотосенсибілізатори S1-S3) та розраховану (фотосенсибілізатори S4-S8) молярну концентрацію сірки (ммоль сірки/г фотосенсибілізатора), що відповідає молярній концентрації реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (ммоль реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону/г фотосенсибілізатора).

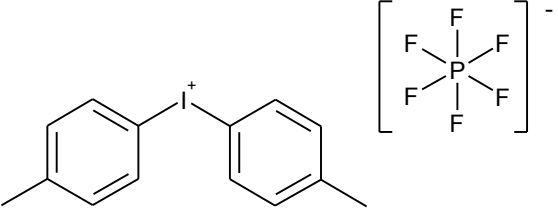
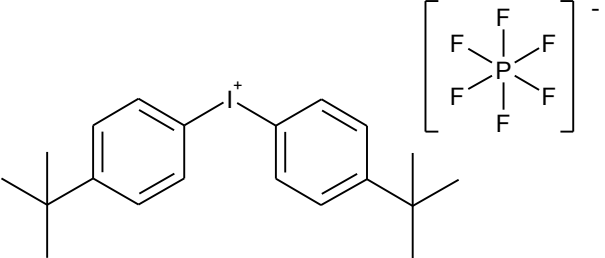
Таблиця 1С

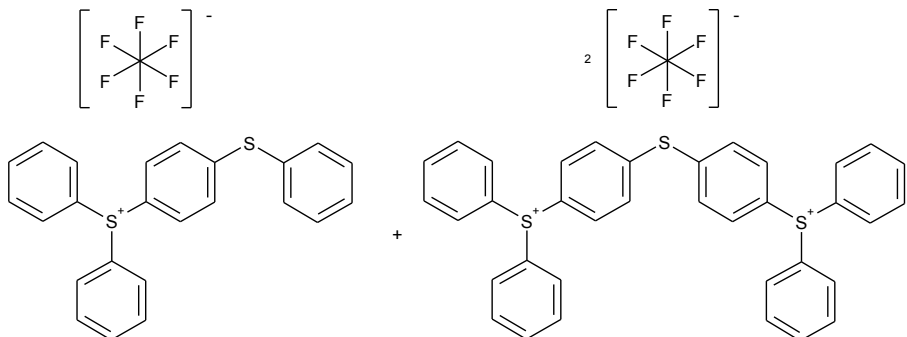
Фотосенсибілізатор	Реакційноздатний фрагмент на основі тіоксантону	Молярна концентрація сірки (ммоль сірки/г фотосенсибілізатора)	Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (ммоль реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону / г фотосенсибілізатора)
S1	 фрагмент 2-кетотіоксантону	1,70	1,70
S2	 фрагмент 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону	2,07	2,07
S3		2,40	2,40
S4		3,93	3,93

S5		3,28	3,28
S6		3,73	3,73
S7		4,71	4,71
S8		4,05	4,05

Катіонні фотоініціатори

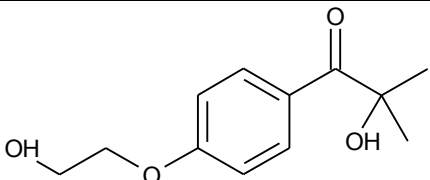
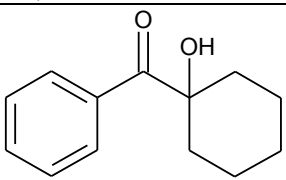
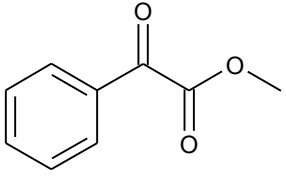
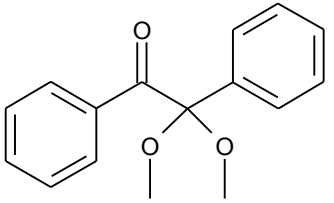
Таблиця 1D

	Комерційна назва (постачальник)	Структура, хімічна назва та CAS №
CP1	Omnicat 440 (IGM Resins)	 4,4'-диметилдифенілійодонію гексафторфосфат (CAS №: 60565-88-0)
CP2	Speedcure 938 (Lambson)	 біс(4-трет-бутилфеніл)йодонію гексафторфосфат (CAS №: 61358-25-6)

CP3	Speedcure 992 (Lambson)	 50 мас. % пропіленкарбонату (CAS №: 108-32-7) + 50 мас. % суміші сульфонію, дифеніл[(фенілітіо)феніл]-, гексафторфосфат(1-) (1:1) (CAS №: 68156-13-8) та сульфонію, S, S'-(тіоди-4,1-фенілен)біс[S, S-дифеніл-, гексафторфосфат(1-) (1:2) (CAS №: 74227-35-3)
-----	-------------------------	---

Вільнорадикальні фотоініціатори

Таблиця 1Е

	Комерційна назва (постачальник)	Структура, хімічна назва CAS № та молекулярна маса [г/моль] ^{a)}
RP1	Omnirad 2959 (IGM Resins)	 2-гідрокси-4'-гідроксиетокси-2-метилпропіофенон (CAS №: 106797-53-9) 224,25
RP2	Omnirad 184 (IGM Resins)	 1-гідроксициклогексилфенілкетон (CAS №: 947-19-3) 204,26
RP3	Genocure MBF (Rahn)	 метилбензоїлформіат (CAS №: 15206-55-0) 164,16
RP4	Genocure BDK (Rahn)	 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (CAS №: 24650-42-8)

		256.30
--	--	--------

a) Молекулярну масу вільнорадикальних фотоініціаторів RP1 - RP4 одержували від компанії SciFinder

Інші інгредієнти

Таблиця 1F

Інгредієнт	Комерційна назва (постачальник)	Хімічна назва та CAS №
Циклоаліфатичний епоксид	Uvacure 1500 (Allnex)	7-оксабіцикло[4.1.0]гепт-3-ілметилу 7-оксабіцикло[4.1.0]гептан-3-карбоксилат (CAS №: 2386-87-0)
Оксетан	Curalite™ Ox (Perstorp)	3-етилоксетан-3-метанол (CAS №: 3047-32-3)
Радикальний олігомер	Ebecryl 2959 (Allnex)	23 % пропоксильованого гліцеринтриакрилату (CAS №: 52408-84-1) + 77 % епоксиакрилатного олігомера на основі бісфенол-А (CAS №: 55818-57-0)
Протиспінювальна речовина	TEGO® AIREX 900 (Evonik)	Силоксани та силікони, ди-Ме, продукти реакції з діоксидом кремнію (CAS №: 67762-90-7)
Поверхнево-активна речовина	ВУК®-330 (ВУК)	50 % активного інгредієнта (модифікований поліетером полідиметилсилоксан; CAS №: не доступний) + 50 % 2-метокси-1-метилетилацетату CAS №: 108-65-6)
Матуюча речовина	ACEMATTS® TS 100 (Evonik)	Діоксид кремнію, аморфний, колоїдний, не містить кристалів (CAS №: 112945-52-5)
Розчинник	н-бутанол (BRENNTAG)	Бутан-1-ол (CAS №: 71-36-3)

Одержання гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків E1 - E10 згідно із даним винаходом, порівняльних гібридних лаків, C1 - C5, C6a - C11a, C6b - C11b та C12 та захисних покриттів, одержуваних з їхньою допомогою

A1. Одержання гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків (E1 - E3) згідно із даним винаходом і порівняльних лаків (C1 - C2)

По 100 г кожного з гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків згідно із даним винаходом (E1 - E3) і порівняльних лаків C1 - C2 одержували шляхом первісного попереднього змішування трьох перших інгредієнтів (циклоаліфатичного епоксиду, оксетану та радикального олігомера) з таблиці 2A з використанням Dispermat (модель CV-3) (5 хвилин при 1500 об/хв), з наступним додаванням і диспергуванням матуючої речовини протягом приблизно 25 хвилин при 1500 об/хв і, нарешті, додаванням інших інгредієнтів і подальшим перемішуванням одержаної у такий спосіб суміші протягом приблизно 15 хвилин при 1500 об/хв. Гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки E1 - E3 та порівняльні лаки C1 - C2 мають властивості в'язкості, які роблять їх придатними для флексографічного друку та трафаретного друку.

Таблиця 2A

Склад гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків E1 - E3 і порівняльних лаків C1 - C2

Інгредієнт	Комерційна назва	C1	E1	E2	E3	C2
Циклоаліфатичний епоксид	Uvacure 1500	66,62	66,30	66,30	65,98	65,66
Оксетан	Curalite™ Ox			12,60		
Радикальний олігомер	Ebecryl 2959			8,00		
Протиспінювальна речовина	TEGO® AIREX 900			0,30		
Поверхнево-активна речовина	ВУК®-330			0,50		
Матуюча речовина	ACEMATTS® TS 100			3,50		
Розчинник	н-бутанол			4,00		

Диарилйодонієва сіль	Omnicat 440 (CP1)	2,50	2,50		2,50	2,50
	Speedcure 938 (CP2)			2,50		
Вільнорадикальний фотоініціатор	Omnirad 2959 (RP1)	1,50				
Фотосенсибілізатор	Speedcure 7010 (S2)	0,48	0,80	0,80	1,12	1,44
Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону [ммоль/100 г] ^{a)}		0,99	1,66	1,66	2,31	2,98

a) Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону) у лаку (ммоль реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону)/100 г лаку).

A2. Одержання захисних покриттів

Порівняльні лаки E1 - E3 згідно із даним винаходом і порівняльні лаки C1 - C2 незалежно наносили вручну на шматочок фідуціарної полімерної підкладки (Guardian™ від компанії CCL Secure) з використанням блоку для ручного нанесення покриття зі штангою № 0 (RK-print) для одержання шару лаку розміром приблизно 5 см x 10 см і товщиною приблизно 4 мкм. Потім забезпечували твердіння кожного із шарів лаку при контрольованій відносній вологості шляхом двократного впливу УФ-випромінювання на вказаний шар лаку зі швидкістю 150 м/хв у УФ-світлодіодному блоці твердіння LUV20, що емітує при 385 нм, від компанії IST Metz GmbH (100 % потужності лампи з 70 % робочого циклу та номінальна відстань від лампи до зразка становить 20 мм, що приводить до приблизної загальної доставленої дози 220 мДж/см². Дозу вимірювали, пропускаючи прилад Powerpuck II під УФ-світлодіодом в умовах, аналогічних умовам стверділих зразків (така ж швидкість і така ж відстань між лампою та зразком/детектором). Дози вказані для діапазону УФ-A2, вибраного спеціальним фільтром у приладі (370-415 нм). Умови, використовувані для твердіння підкладок з покриттям, аналогічні умовам твердіння, очікуваним у промислових умовах.

A3. Оцінка ефективності твердіння гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання лаків E1 - E3 і порівняльних лаків C1 - C2 з використанням випробування на стирання MEK

Захисні покриття, одержані, як описано вище у пункті A2, зберігали у темряві протягом 24 годин. Після закінчення цього періоду ефективність глибокого твердіння кожного захисного покриття, яка вказує на властивості твердіння лаку, використаного для одержання вказаного захисного лаку, оцінювали за допомогою наступної процедури:

- ватяний тампон змочували у метилетилкетоні (MEK) 99,5 % (Brenntag);

- кожне захисне покриття протирали 50 разів ватяним тампоном на площі пр. 0,5 см на 5 см, злегка натискаючи рукою, і через 30 секунд візуально оцінювали протерту область. Результати візуальної оцінки, узагальнені у таблиці 2B, класифікували у такий спосіб:

"погано": у результаті випробування на стирання MEK одержують часткове або повне видалення захисного лаку, що вказує на недостатнє твердіння захисного покриття, і що лак має погані властивості твердіння,

"прийнятно": випробування на стирання MEK можна візуально визначити, видалення захисного покриття відсутнє, що вказує на те, що твердіння захисного покриття є прийнятним, а лак має прийнятні властивості твердіння,

"оптимально": випробування на стирання MEK не можна візуально виявити, що вказує на те, що твердіння захисного покриття є оптимальним, а лак має оптимальні властивості твердіння.

Лаки з прийнятними й оптимальними властивостями твердіння при описаних у даному документі умовах твердіння є придатними для використання у промисловому виробництві захисних покриттів для захищених документів.

Таблиця 2B

Результати випробування на стирання MEK

Лак	C1	E1	E2	E3	C2
Відносна вологість [%rH]	45	45	47	45	45
Твердіння ^{a)}	Погано	Оптимально	Оптимально	Оптимально	Оптимально

a) твердіння, як визначено випробуванням на стирання MEK після 24 год.

А4. Оцінка флуоресценції, що проявляється захисними покриттями, що демонструють оптимальні властивості твердіння (лаки Е1 - Е3 і порівняльний лак С2), визначені випробуванням на стирання МЕК.

Флуоресценцію, що проявляється захисними покриттями, одержаними з лаків, що демонструють оптимальні властивості твердіння, як визначено випробуванням на стирання МЕК, тобто захисними покриттями, одержаними з лаків Е1 - Е3 згідно із даним винаходом і порівняльного лаку С2, оцінювали з використанням методу, описаного у даному документі далі. У таблиці 2С представлено результати флуоресценції.

Залишкову флуоресценцію захисних покриттів оцінювали за допомогою приладу Fluorolog II (Spex) при довжині хвилі 254 нм і 366 нм, використовуючи наступні параметри:

Детектор: R928/0115/0381

Кут: 30°

Положення: лицьова сторона

Щілина збудження: 2 нм (254 нм) та 2 нм (366 нм)

Час інтегрування: 0,1 сек

Покрита довжина хвилі: 400-700 нм (крок 1 нм)

Щілина виявлення: 1 нм (254 нм) та 1 нм (366 нм), УФ-фільтр (400 нм і нижче) для запобігання виявлення збуджуючого світла.

З одержаного спектра визначали максимум інтенсивності флуоресценції й одержане значення повідомляли як абсолютне значення у фотонах/сек, як показано у таблиці 2D.

Абсолютну інтенсивність при максимальній флуоресценції (у фотонах/сек), вимірювану для кожного захисного покриття, одержаного з гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків Е1 - Е3 згідно із даним винаходом і порівняльного лаку С2, порівнювали з абсолютною інтенсивністю при максимальній флуоресценції стандартів порівняння (ST1 - ST2). Вказані стандарти порівняння одержували за допомогою гібридного лаку для твердіння під впливом стандартних ртутних ламп, зі сполуками, які, на думку фахівців у даній галузі техніки, мають низьку власну флуоресценцію та/або здатні генерувати лише мінімальну кількість флуоресцентних продуктів розкладання при твердінні. Стандарти порівняння ST1 та ST2 одержували одночасно із захисними покриттями, для яких вони служать стандартом порівняння. Залишкову флуоресценцію стандартів порівняння (ST1 - ST2) вимірювали одночасно із залишковою флуоресценцією захисного покриття, для якого вони служать стандартом порівняння.

Таблиця 2С

Склад стандартного гібридного захисного лаку, що здатний твердіти під впливом випромінювання в УФ і видимій області за допомогою Hg ламп (використовуваних для одержання стандартів порівняння ST1 - ST2)

Інгредієнт	Комерційна назва	[мас. %]
Циклоаліфатичний епоксид	Uvacure® 1500	64,20
Оксетан	Curalite™ Ox	12,60
Радикальний олігомер	Ebecryl 2959	8,00
Протиспінювальна речовина	TEGO® AIREX 900 (Evonik)	0,30
Поверхнево-активна речовина	BYK®-330	0,50
Матуюча речовина	ACEMATT® TS 100	3,50
Розчинник	н-бутанол	4,00
Катіонний фотоініціатор	Speedcure 992	5,40
Радикальний фотоініціатор	Speedcure 2959	1,50

Стандартний гібридний захисний лак, описаний у таблиці 2С, наносили на шматочок фідуціарної полімерної підкладки (Guardian™ від компанії CCL Secure) з використанням блоку для ручного нанесення покриття зі штангою № 0 (RK-print) для утворення шару лаку розміром приблизно 5 см x 10 см і товщиною приблизно 4 мкм. Забезпечували твердіння шару лаку при контрольованій відносній вологості шляхом двократного впливу випромінювання в УФ і видимій області на вказаний шар лаку зі швидкістю 100 м/хв у ртутній лампі (IST Metz GmbH; дві лампи: легована залізом ртутна лампа + ртутна лампа), утворюючи стандарти порівняння ST1 - ST2.

Після зберігання у темряві протягом 24 год. твердіння кожного незалежного стандарту порівняння ST1 - ST2 оцінювали з використанням випробування на стирання МЕК, описаного у пункті А3 вище. Стандарти порівняння ST1 - ST2 демонстрували оптимальне твердіння.

У таблиці 2D наведено абсолютну інтенсивність при максимальній флуоресценції захисних покриттів, одержаних з лаків Е1 - Е3 і порівняльного лаку С2, й абсолютну інтенсивність при

максимальній флуоресценції (у фотонах/сек) відповідних стандартів порівняння (ST1 – ST2), а також співвідношення абсолютної інтенсивності при максимальній флуоресценції кожного із захисних покриттів і абсолютної інтенсивності при максимальній флуоресценції відповідного стандарту порівняння ST1 - ST2 (значення відносної флуоресценції).

Таблиця 2D

Результати вимірювань флуоресценції

Лак		E1	E2	E3	C2
Стандарт порівняння		ST1	ST2	ST1	ST1
Флуоресценція @366 нм [фотони/сек]	Стандарт порівняння	3.1E+05	3.7E+05	3.1E+05	3.1E+05
	Захисне покриття	3.5E+05	3.8E+05	4.5E+05	5.3E+05
Значення відносної флуоресценції		1,1	1,0	1,5	1,7
Флуоресценція @254 нм [фотони/сек]	Стандарт порівняння	3.0E+05	2.9E+05	3.0E+05	3.0E+05
	Захисне покриття	4E+05	3.7E+05	4.9E+05	5.5E+05
Значення відносної флуоресценції		1,4	1,3	1,6	1,8

Флуоресценцію захисних покриттів, одержаних з гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків E1 - E3 згідно із даним винаходом і порівняльного лаку C2, також оцінювали візуально з використанням УФ-шафи CAMAG 4 (оснащеної двома УФ-трубками на 254 нм і 366 нм, по 8 Вт кожна). Візуальне сприйняття корелювали з вимірюваним значенням відносної флуоресценції, визначеним, як описано вище. У таблиці 2E відображено кореляції між візуальним сприйняттям і вимірюваним значенням відносної флуоресценції.

Таблиця 2E

Значення відносної флуоресценції при 254/366 нм	Візуальне сприйняття
< 1,3	Низька флуоресценція, близька до стандарту порівняння
1,3-1,6	Прийнятна флуоресценція
>1,6	Занадто висока флуоресценція

Захисні лаки, як правило, наносять на всю поверхню та на обидві сторони захищеного документа. Отже, захисні покриття, що проявляють відносну флуоресценцію вище 1,6 (у порівнянні зі стандартами порівняння ST1 - ST2), мають тенденцію утрудняти або навіть унеможлиблювати візуальне спостереження та/або машинне зчитування люмінесцентних захисних ознак, присутніх у вказаному захищеному документі.

Виходячи з експериментів, проведених із захисними лаками E1 - E3 згідно із даним винаходом, гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що містять фотосенсибілізатор загальної формули (I) та концентрацію фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 2,6 ммоль на 100 г захисного лаку, проявляють як оптимальну ефективність твердіння, так і флуоресценцію від низької до прийнятної як при 254, так і при 366 нм. Гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що містять фотосенсибілізатор загальної формули (I) та концентрацію фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону менше приблизно 1,3 ммоль на 100 г захисного лаку, такі як порівняльний лак C1, демонструють погану ефективність твердіння. Гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що містять фотосенсибілізатор загальної формули (I) та концентрацію фрагмента 1-хлор-4-карбоксиметокситіоксантону більше 2,6 ммоль на 100 г захисного лаку, такі як порівняльний лак C2, мають гарну ефективність твердіння, але дають захисні покриття, що проявляють занадто високу флуоресценцію, що не є прийнятним для захисних лаків для захищених документів.

B1. Одержання гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків E4 - E7 згідно із даним винаходом і порівняльних лаків C3 - C5

100 г кожного з гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків згідно із даним винаходом (E4 - E7) і порівняльних лаків C3 - C5 одержували таким же чином, як описано у пункті A1 для лаків E1 - E3 і порівняльних лаків C1 - C2, з використанням інгредієнтів, показаних у таблиці 3A. Гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного

випромінювання захисні лаки E4 - E7 та порівняльні лаки C3 - C5 мають властивості в'язкості, які роблять їх придатними для флексографічного друку та трафаретного друку.

Таблиця 3А

Склад гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків E4 - E7 і порівняльних лаків C3 - C5

Інгредієнт	Комерційна назва	C3	E4	E5	E6	E7	C4	C5
Циклоаліфатичний епоксид	Uvacure 1500	66,52	66,13	66,13	65,75	65,36	65,10	64,60
Оксетан	Curalite™ Ox	12,60						
Радикальний олігомер	Ebecryl 2959	8,00						
Протиспінювальна речовина	TEGO® AIREX 900	0,30						
Поверхнево-активна речовина	ВУК®-330	0,50						
Матуюча речовина	ACEMATTS® TS 100	3,50						
Розчинник	н-бутанол	4,00						
Диариліодонієва сіль	Omnicat 440 (CP1)	2,50	2,50		2,50	2,50	2,50	2,50
	Speedcure 938 (CP2)			2,50				
Вільнорадикальний фотоініціатор	Omnirad 2959 (RP1)	1,50						
Фотосенсибілізатор	Genopol TX-2 (S1)	0,58	0,97	0,97	1,35	1,74	2,00	2,50
Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону [ммоль/100 г] ^{a)}		0,99	1,65	1,65	2,30	2,96	3,40	4,25

^{a)} Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (фрагмента 2-кето-тіоксантону) у лаку (ммоль реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (2-кето-тіоксантону)/100 г лаку)

B2. Одержання захисних покриттів

Захисні покриття одержували з гібридних здатних до твердіння під впливом світлодіодного-УФ випромінювання захисних лаків E4 - E7 згідно із даним винаходом і порівняльних лаків C3 - C5 таким же чином, як описано у пункті A2.

B3. Оцінка ефективності твердіння гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання лаків E4 - E7 і порівняльних лаків C3 - C5 з використанням випробування на стирання MEK

Захисні покриття, одержані, як описано вище у пункті B2, зберігали у темряві протягом 24 годин. Після закінчення цього періоду ефективність глибокого твердіння кожного захисного покриття, яка вказує на властивості твердіння лаку, використаного для одержання вказаного захисного лаку, оцінювали так, як описано у пункті A3 вище. Результати випробування відображено у таблиці 3В.

Таблиця 3В

Результати випробування на стирання MEK

Лак	C3	E4	E5	E6	E7	C4	C5
Відносна вологість [% rH]	45	45	47	45	45	45	45
Твердіння ^{a)}	Погано	Прийнятно	Оптимально	Оптимально	Оптимально	Оптимально	Оптимально

а) твердіння, як визначено випробуванням на стирання МЕК після 24 год.

В4. Оцінка флуоресценції, що проявляється захисними покриттями, що демонструють прийнятні/оптимальні властивості твердіння (лаки Е4 - Е7 згідно із даним винаходом і порівняльні лаки С4 - С5), визначені випробуванням на стирання МЕК.

Флуоресценцію, що проявляється захисними покриттями, одержаними з лаків, що демонструють властивості твердіння від прийнятних до оптимальних, як визначено випробуванням на стирання МЕК, тобто захисними покриттями, одержаними з лаків Е4 - Е7 згідно із даним винаходом і порівняльних лаків С4 - С5, оцінювали з використанням методу, описаного у пункті А4 вище. У таблиці 3С представлено результати флуоресценції.

Стандарти порівняння ST1 та ST2 одержували так, як описано у пункті А4, з використанням складу, описаного у таблиці 2С, одночасно із захисними покриттями, для яких вони служать стандартом порівняння. Залишкову флуоресценцію стандартів порівняння (ST1 - ST2) вимірювали одночасно із залишковою флуоресценцією захисного покриття, для якого вони служать стандартом порівняння.

Таблиця 3С

Результати вимірювань флуоресценції

Лак		Е4	Е5	Е6	Е7	С4	С5
Стандарт порівняння		ST1	ST2	ST1	ST1	ST1	ST1
Флуоресценція @366 нм [фотони/сек]	Стандарт порівняння	3.1E+05	3.7E+05	3.1E+05	3.1E+05	3.1E+05	3.1E+05
	Захисне покриття	3.1E+05	3.3E+05	3.8E+05	4.9E+05	5.7E+05	6.7E+05
Значення відносної флуоресценції		1,0	0,9	1,2	1,6	1,9	2,2
Флуоресценція @254 нм [фотони/сек]	Стандарт порівняння	3.0E+05	2.9E+05	3.0E+05	3.0E+05	3.0E+05	3.0E+05
	Захисне покриття	2.6E+05	2.4E+05	3.2E+05	4.3E+05	4.8E+05	5.1E+05
Значення відносної флуоресценції		0,9	0,8	1,1	1,4	1,6	1,7

Флуоресценцію захисних покриттів, одержаних з порівняльних гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків Е4 - Е7 і порівняльних лаків С4 - С5, також оцінювали візуально з використанням УФ-шафи САМАГ 4 (оснащеної двома УФ-трубками на 254 нм і 366 нм, по 8 Вт кожна). Візуальне сприйняття корелювали з вимірюваним значенням відносної флуоресценції, визначеним, як описано у пункті А4, таблиці 2Е вище.

Захисні лаки, як правило, наносять на всю поверхню та на обидві сторони захищеного документа. Отже, захисні покриття, що проявляють відносну флуоресценцію вище 1,6 (у порівнянні зі стандартами порівняння ST1 - ST2), мають тенденцію утрудняти або навіть унеможливити візуальне спостереження та/або машинне зчитування люмінесцентних захисних ознак, присутніх у вказаному захищеному документі.

Виходячи з експериментів, проведених із захисними лаками Е4 - Е7 згідно із даним винаходом, гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що містять фотосенсибілізатор загальної формули (I) та концентрацію фрагмента 2-кетотіоксантону від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 3,2 ммоль на 100 г захисного лаку, проявляють як ефективність твердіння від прийнятної до оптимальної, так і флуоресценцію від низької до прийнятної як при 254, так і при 366 нм. Гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що містять фотосенсибілізатор загальної формули (I) та концентрацію фрагмента 2-кетотіоксантону менше приблизно 1,3 ммоль на 100 г захисного лаку, такі як порівняльний лак С3, демонструють погану ефективність твердіння. Гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що містять фотосенсибілізатор загальної формули (I) та концентрацію фрагмента 2-кетотіоксантону вище 3,2 ммоль на 100 г захисного лаку, такі як порівняльний лак С4 та С5, мають гарну ефективність твердіння, але дають захисні покриття, що проявляють занадто високу флуоресценцію.

С1. Одержання гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків Е8 - Е10 згідно із даним винаходом

100 г кожного з гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків згідно із даним винаходом (Е8 - Е10) одержували таким же чином, як описано у пункті А1 для лаків Е1 - Е3 і порівняльних лаків С1 - С2, з використанням інгредієнтів, показаних у таблиці

4А. Гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки Е8 – Е10 містять ту ж молярну концентрацію вільнорадикального фотоініціатора (ммолі вільнорадикального фотоініціатора/100 г лаку), що й гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки Е4 та Е5. Гібридні здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки Е8 - Е10 мають властивості в'язкості, які роблять їх придатними для флексографічного друку та трафаретного друку.

Таблиця 4А

Склад гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків Е8 - Е10

Інгредієнт	Комерційна назва	Е8	Е9	Е10
Циклоаліфатичний епоксид	Uvacure 1500	66,26	66,53	65,92
Оксетан	Curalite™ Ox		12,60	
Радикальний олігомер	Ebecryl 2959		8,00	
Протиспінювальна речовина	TEGO® AIREX 900		0,30	
Поверхнево-активна речовина	BYK®-330		0,50	
Матуюча речовина	ACEMATTS® TS 100		3,50	
Розчинник	н-бутанол		4,00	
Диарилйодонієва сіль	Omnicat 440 (CP1)		2,50	
Вільнорадикальний фотоініціатор	Omnirad 184 (RP2)	1,37		
	Genocure MBF (RP3)		1,10	
	Genocure BDK (RP4)			1,71
Фотосенсибілізатор	Genopol TX-2 (S1)	0,97	0,97	0,97
Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону [ммоль/100 г] ^{а)}		1,65	1,65	1,65

^{а)} Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (2-кето-тіоксантону) у лаку (ммоль реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (2-кето-тіоксантону)/100 г лаку)

С2. Одержання захисних покриттів

Захисні покриття одержували з гібридних здатних до твердіння під впливом світлодіодного-УФ випромінювання захисних лаків Е8 - Е10 згідно із даним винаходом таким же чином, як описано у пункті А2.

С3. Оцінка ефективності твердіння гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання лаків Е8 - Е10 з використанням випробування на стирання МЕК.

Захисні покриття, одержані, як описано вище у пункті С2, зберігали у темряві протягом 24 годин. Після закінчення цього періоду ефективність глибокого твердіння кожного захисного покриття, яка вказує на властивості твердіння лаку, використаного для одержання вказаного захисного лаку, оцінювали так, як описано у пункті А3 вище. Результати випробування відображено у таблиці 4В.

Таблиця 4В

Результати випробування на стирання МЕК

Лак	Е8	Е9	Е10
Відносна вологість [%rH]	45	45	45
Твердіння ^{а)}	Оптимально	Прийнятно	Прийнятно

^{а)} твердіння, як визначено випробуванням на стирання МЕК після 24 год.

С4. Оцінка флуоресценції, що проявляється захисними покриттями, що демонструють прийнятні/оптимальні властивості твердіння (лаки Е8 – Е10, як визначено випробуванням на стирання МЕК)

Флуоресценцію, що проявляється захисними покриттями, одержаними з лаків, що демонструють прийнятні/оптимальні властивості твердіння, як визначено випробуванням на стирання МЕК, тобто захисними покриттями, одержаними з лаків Е8 - Е10, оцінювали з використанням методу, описаного у пункті А4 вище. У таблиці 4С представлено результати флуоресценції.

Розчинник	н-бутанол	4,00												
Диарилйодонієва сіль	Omnicat 440 (CP1)	2,50												
Триарилсульфонієва сіль	Speedcure 992 (CP3)													5,40
Вільнорадикальний фотоініціатор	Omnirad 2959 (RP1)	1,50												
Фотосенсибілізатор на основі тіоксантону	Omnipol TX (S3)	0,1	0,67											
	Speedcure CPTX (S5)			0,1	0,50									
	Genocure* 1TX (S4)					0,1	0,42							
	Genocure* DETX (S6)							0,1	0,44					
	Тіоксантон (S7)									0,1	0,35			
	Speedcure CTX (S8)											0,1	0,41	
Альтернативний фотосенсибілізатор	Anthrasure® UVS-I33I (S9)													0,50
Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону [ммоль/100 г] ^{a)}		0,24	1,61	0,33	1,64	0,39	1,65	0,37	1,64	0,47	1,65	0,41	1,66	-

^{a)} Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону у лаку (ммоль реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону/100 г лаку).

D2. Одержання захисних покриттів

Захисні покриття одержували з порівняльних гібридних лаків C6a - C11a, C6b - C11b та C12 згідно із даним винаходом таким же чином, як описано у пункті A2.

D3. Оцінка ефективності твердіння порівняльних гібридних лаків C6a - C11a, C6b - C11b та C12 з використанням випробування на стирання MEK

Захисні покриття, одержані, як описано вище у пункті D2, зберігали у темряві протягом 24 годин. Після закінчення цього періоду ефективність глибокого твердіння кожного захисного покриття, яка вказує на властивості твердіння лаку, використаного для одержання вказаного захисного лаку, оцінювали так, як описано у пункті A3 вище. Результати випробування відображено у таблиці 5B.

Таблиця 5B

Результати випробування на стирання MEK

Лак	C6a	C6b	C7a	C7b	C8a	C8b	C9a	C9b	C10a	C10b	C11a	C11b	C12
Відносна вологість [%rH]	37	45	37	45	37	45	37	45	37	57	37	57	57
Твердіння ^{a)}	Пога-но	Прий-нятно	Пога-но	Опти-маль-но	Пога-но	Прий-нятно	Пога-но	Опти-маль-но	Пога-но	Прий-нятно	Пога-но	Опти-маль-но	Опти-маль-но

^{a)} твердіння, як визначено випробуванням на стирання MEK після 24 год.

D4. Оцінка флуоресценції, що проявляється захисними покриттями, що демонструють прийнятні/оптимальні властивості твердіння, визначені випробуванням на стирання MEK

Флуоресценцію, що проявляється захисними покриттями, одержаними з лаків, що демонструють прийнятні або оптимальні властивості твердіння, як визначено випробуванням на стирання MEK, тобто захисними покриттями, одержаними з порівняльних гібридних здатних до твердіння під впливом

УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків C6b, C7b, C8b, C9b, C10b, C11b та C12, оцінювали з використанням методу, описаного у даному документі далі.

У таблиці 5C представлено результати флуоресценції.

Стандарти порівняння ST1 та ST3 одержували так, як описано у пункті A4, з використанням складу, описаного у таблиці 2C, одночасно із захисними покриттями, для яких вони служать стандартом порівняння.

Залишкову флуоресценцію стандартів порівняння ST1 та ST3 вимірювали одночасно із залишковою флуоресценцією захисного покриття, для якого вони служать стандартом порівняння.

Таблиця 5C

Результати вимірювань флуоресценції

Лак		C6b	C7b	C8b	C9b	C10b	C11b	C12
Стандарт порівняння		ST1	ST1	ST1	ST1	ST3	ST3	ST3
Флуоресценція @366 нм [фотони/сек]	Стандарт порівняння	3.1E+05	3.1E+05	3.1E+05	3.1E+05	4.2E+05	4.2E+05	4.2E+05
	Захисне покриття	8.4E+05	3.9E+05	5.7E+05	6.7E+05	6.7E+05	7.1E+05	3.7E+06
Значення відносної флуоресценції		2,7	1,3	1,9	2,2	1,6	1,7	8,8
Флуоресценція @254 нм [фотони/сек]	Стандарт порівняння	3.0E+05	3.0E+05	3.0E+05	3.0E+05	4.0E+05	4.0E+05	4.0E+05
	Захисне покриття	2.9E+06	7.0E+05	7.6E+05	9.7E+05	9.3E+05	1.0E+06	4.7E+06
Значення відносної флуоресценції		9,9	2,4	2,6	3,3	2,3	2,5	11,8

Флуоресценцію захисних покриттів, одержаних з порівняльних гібридних здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків C6b, C7b, C8b, C9b, C10b, C11b та C12, також оцінювали візуально з використанням УФ-шафи CAMAG 4 (оснащеної двома УФ-трубками на 254 нм и 366 нм, по 8 Вт кожна). Візуальне сприйняття корелювали з вимірюваним значенням відносної флуоресценції, визначеним, як описано у пункті A4, таблиці 2E вище. Захисні лаки, як правило, наносять на всю поверхню та на обидві сторони захищеного документа. Отже, захисні покриття, що проявляють відносну флуоресценцію вище 1,6 (у порівнянні зі стандартами порівняння ST1 та ST3), мають тенденцію утрудняти або навіть унеможлиблювати візуальне спостереження та/або машинне зчитування люмінесцентних захисних ознак, присутніх у вказаному захищеному документі.

Виходячи з експериментів, проведених з порівняльними лаками C6a, C7a, C8a, C9a, C10a та C11a, гібридні лаки, що містять тіоксантон, що містить фотосенсибілізатор, відмінний від фотосенсибілізатора загальної формули (I), як описано у даному документі, у низьких кількостях, страждають від поганих властивостей твердіння та приводять до недостатньо стверділих покриттів з використанням умов твердіння, придатних для промислових процесів нанесення покриттів.

Виходячи з експериментів, проведених з порівняльними лаками C6b, C7b, C8b, C9b, C10b та C11b, гібридні лаки, що містять реакційноздатний фрагмент на основі тіоксантону, що містить фотосенсибілізатор, відмінний від фотосенсибілізатора загальної формули (I), де концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону знаходиться у заявленому діапазоні, має гарну ефективність твердіння, але утворює захисне покриття, що проявляє занадто високу флуоресценцію, зокрема при 254 нм.

Виходячи з експериментів, проведених з порівняльним лаком C12, гібридний здатний до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить сульфонієвий фотоініціатор замість диарилйодонієвого фотоініціатора та 9,10-дибутоксиантрацен як фотосенсибілізатор, має гарну ефективність твердіння, але дає захисні покриття, що демонструють надзвичайно високу флуоресценцію.