



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131124** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)
C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/30 (2014.01)
C09D 5/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2023 05099	(72) Винахідник(и):	Гарньє Жан (СН), Вейа Патрік (СН), Хофстеттер П'єр-Ів (СН)
(22) Дата подання заявки:	29.03.2022	(73) Володілець (володільці):	СІКПА ХОЛДІНГ СА, Avenue de Florissant 41, 1008 Prilly, Switzerland (CH)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	13.08.2026	(74) Представник:	Семченко Ірина Валеріївна
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	21166712.6	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2007/017644 A1, 15.02.2007 EP 2065444 A1, 03.06.2009 WO 2019/032425 A1, 14.02.2019 US 2015259565 A1, 17.09.2015 Photo-curing kinetics for the UV-initiated cationic polymerization of a cycloaliphatic diepoxide system photosensitized by thioxanthone / JUNG-DAE CHO et al. // European Polymer Journal. 2005. Vol. 41. P. 367–374
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	01.04.2021		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	24.01.2024, Бюл.№ 4		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	12.08.2026, Бюл.№ 32		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2022/058310, 29.03.2022		

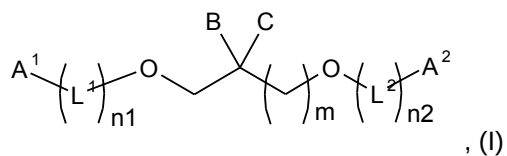
(54) ЗДАТНИЙ ДО КАТІОННОГО ТВЕРДІННЯ ПІД ВПЛИВОМ УФ-СВІТЛОДІЮДНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ЗАХИСНИЙ ЛАК ДЛЯ ЗАХИЩЕНИХ ДОКУМЕНТІВ

(57) Реферат:

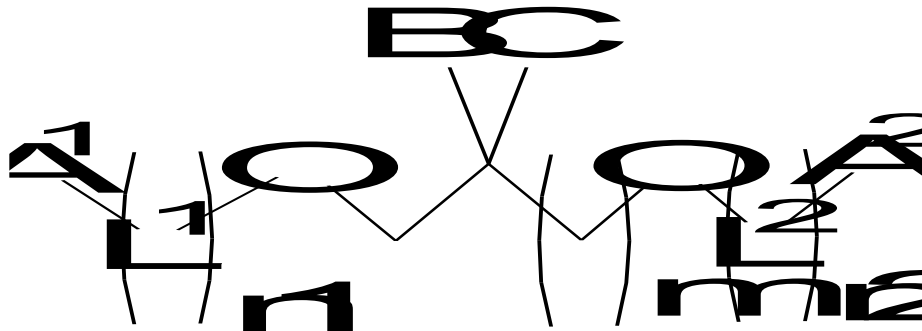
Винахід належить до галузі лаків для захисту захищених документів, таких як банкноти, від передчасного шкідливого впливу забруднення та/або вологи при використанні й у часі. Зокрема, у даному винаході передбачено здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіюдного випромінювання захисний лак, що містить:

- від приблизно 65 до приблизно 90 мас. % або циклоаліфатичного епоксиду, або суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду;
- від приблизно 1 до приблизно 10 мас. % діарилйодонієвої солі;
- від приблизно 0,01 до приблизно 5 мас. % неіоногенної поверхнево-активної речовини; та
- фотосенсибілізатор загальної формули (I)

UA 131124 C2



причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, та спосіб нанесення покриття на захищений документ за допомогою вказаного здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.



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.

5 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.

Наприклад, у публікації заявки на патент США під номером US20070017647A1 описано брудовідштовхувальний захисний шар для продовження терміну служби та придатності для обігу захищених документів, при цьому вказаний брудовідштовхувальний захисний шар містить щонайменше два шари лаку: перший нижній шар лаку, утворений шаром лаку, що фізично висихає та нанесений безпосередньо на паперову підкладку, що служить для закриття пор паперової підкладки, та другий верхній шар лаку, який захищає підкладку від фізичних і хімічних впливів. У документі US20070017647A1 вказано, що для додання другому верхньому шару лаку високої хімічної та фізичної стійкості використовується здатний до твердіння під впливом УФ-випромінювання лак, такий як здатний до твердіння лак з радикальною зшивкою або катіонною зшивкою. Ніяких конкретних прикладів здатного до твердіння під впливом УФ-випромінювання лаку з радикальною зшивкою або катіонною зшивкою не розкрито.

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, 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 мономера, з утворенням стверділого зв'язуючого, проявляють підвищену адгезію та механічну стійкість у порівнянні зі здатними до твердіння під впливом вільнорадикального УФ-випромінювання покриттями.

Використання здатного до катіонного твердіння під впливом випромінювання в УФ і видимій області захисного лаку, що містить здатні до катіонного твердіння сполуки та фторовані сполуки, для додання захищеному документу стійкості до забруднення, розкрито у публікації міжнародної патентної заявки під номером WO2014067715A1. Здатний до катіонного 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, такій 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 здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-випромінювання покриття або шарів фарби, що включає звичайно використовувані катіонні фотоініціатори з УФ-світлодіодними лампами, страждає від зниженої ефективності твердіння у результаті поганого перекриття спектра емісії УФ-світлодіодної лампи з поглинанням звичайно використовуваних фотоініціаторів, що приводить до повільного або поганого твердіння або дефектів твердіння.

У літературі описано здатні до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання композиції. Вказані здатні до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання композиції містять катіонний фотоініціатор у комбінації з фотосенсибілізатором, який поглинає енергію світла, емітованого УФ-світлодіодною лампою, і діє як донор, передаючи енергію катіонному фотоініціаторові. У публікації міжнародної патентної заявки під номером WO 2006093680A1 описано термоплавкий катіонний склад, здатний твердіти під впливом УФ-світлодіодного випромінювання. Катіонний склад містить суміш здатних до катіонного твердіння мономерів, пропіленкарбонату, 2,5 мас. % фотоініціатора на основі тіоксантенієвої солі та 2 мас. % фотосенсибілізатора на основі ізопропілтіоксантау (ITX). У публікації міжнародної патентної заявки під номером WO2007017644A1 описано здатну до катіонного твердіння фарбу для струменевого друку під впливом УФ-світлодіодного джерела, що емітує на довжині хвилі 395 нм. Наведені як приклад катіонні фарби для струменевого друку містять 36,25 мас. % епоксиди UVR-6105, 33,5 мас. % діоксетану, 11,25 мас. % пропіленкарбонату, 3 мас. % дитолілідонію гексафторфосфату як фотоініціатор і 1 мас. % сенсибілізатора, такого як ізопропілтіоксантон (ITX), 1-хлор-4-пропокси-9Н-тіоксантен-9-он (CPTX) і ди(бутокси)антрацен (DBA). У документі WO2007017644A1 розкрито, що доза УФ-світлодіодного випромінювання, необхідна для твердіння фарби, може бути значно зменшена за рахунок подвоєння кількості фотоініціатора та сенсибілізатора, зберігаючи при цьому співвідношення 3:1 між масовим відсотковим вмістом фотоініціатора та масовим відсотковим вмістом сенсибілізатора. Через систему фотоініціювання, використовувану у здатних до катіонного твердіння під впливом світлодіодного випромінювання фарбах, відомих у даній галузі техніки, і, зокрема через кількість сенсибілізатора, такого як ізопропілтіоксантон (ITX), 1-хлор-4-пропокси-9Н-тіоксантен-9-он (CPTX) і ди(бутокси)антрацен (DBA), необхідного для досягнення гарного твердіння, здатні до катіонного твердіння під впливом світлодіодного випромінювання фарби, відомі у даній галузі техніки, проявляють високу флуоресценцію при збудженні УФ-випромінюванням, зокрема при збудженні УФ-випромінюванням з довжиною 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 здатному до катіонного 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 здатний до катіонного 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

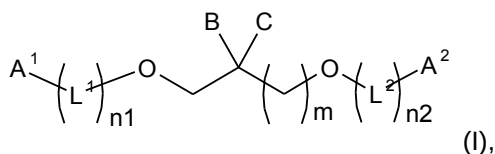
Відповідно, метою даного винаходу є створення здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку для нанесення покриття на високій швидкості (тобто промисловій швидкості) на захищені документи для продовження їхнього терміну служби та придатності для обігу, при цьому вказаний 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 здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, заявленого у даному документі, при цьому вказаний захисний лак містить:

a) від приблизно 65 мас. % до приблизно 90 мас. % або циклоаліфатичного епоксиду, або суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду;

b) від приблизно 1 мас. % до приблизно 10 мас. %, переважно від приблизно 2 мас. % до приблизно 5 мас. %, більш переважно приблизно 3 мас. %, диариліодонієвої солі;

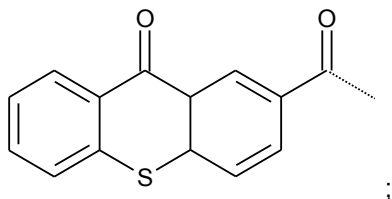
c) від приблизно 0,01 мас. % до приблизно 5 мас. % неіоногенної поверхнево-активної речовини; та

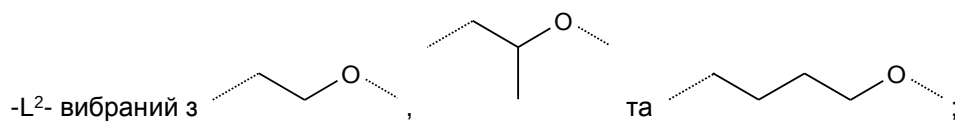
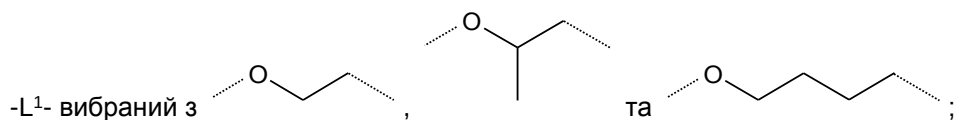
d) фотосенсибілізатор загальної формули (I)



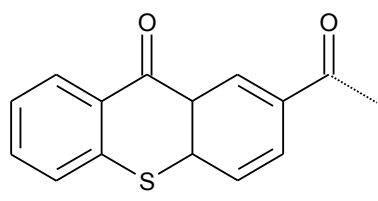
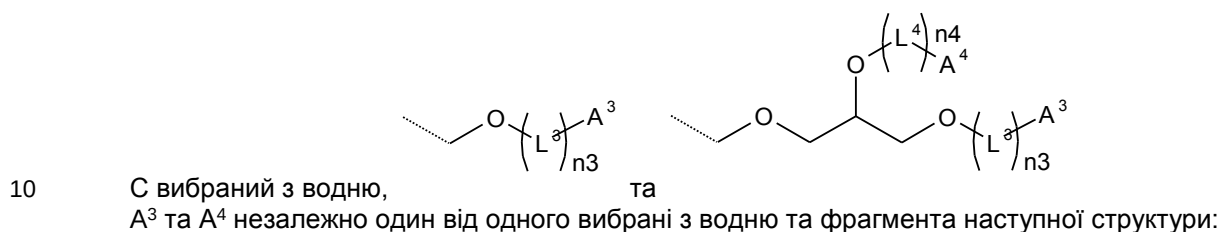
де у загальній формулі (I)

A¹ та A² незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:

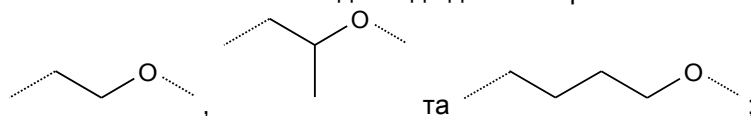




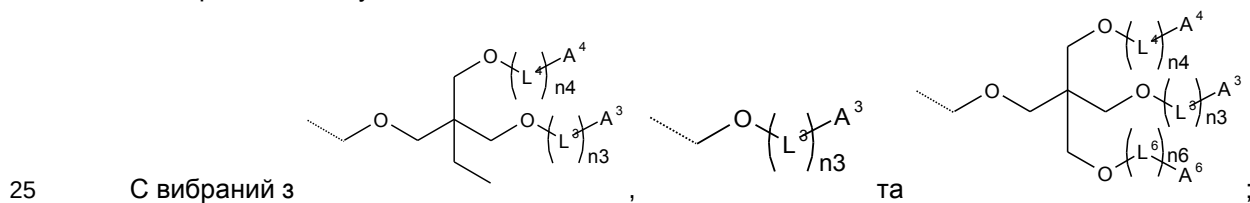
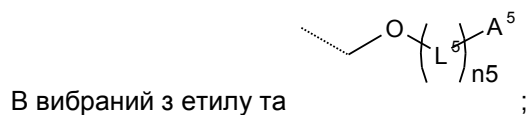
- 5 n1 та n2 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0;
та
або
m дорівнює 0;
В являє собою водень;



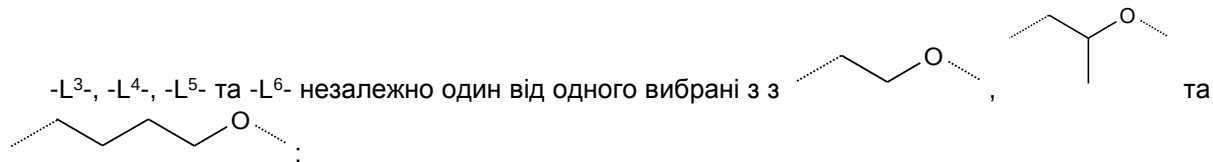
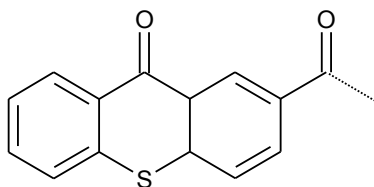
- 15 -L³- та -L⁴- незалежно один від одного вибрані з



- 20 та n3 і 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;



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



5

та n₃, n₄, n₅ і 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;

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

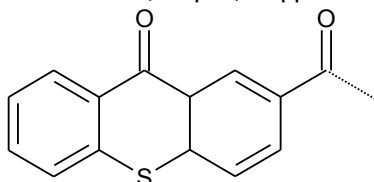
сума n₁+n₂+n₃+n₄+n₅ становить у діапазоні від 5 до 15;

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

де

здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак містить концентрацію фрагмента

15



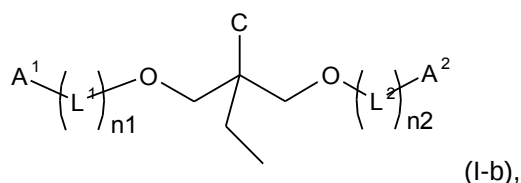
(2-кетотіоксантону), присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 4,7 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 4,5 ммоль, більш переважно від приблизно 1,6 ммоль до приблизно 4,25 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку;

20

причому масовий відсотковий вміст (мас. %) розрахований виходячи із загальної маси здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

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

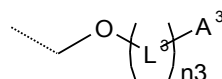
25



30

де

A¹, A², C, n₁, n₂, -L¹- та -L²- мають значення, визначені у даному документі. Більш переважно, фотосенсибілізатор, що міститься у здатному до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку згідно із даним винаходом, являє собою



сполуку загальної формули (I-b), де C являє собою

35

де A³, n₃ та -L³- мають значення, описані у даному документі.

Здатний до катіонного 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, здатного до катіонного 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 однією.

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 тільки один з елементів вказаної групи. Наприклад, "А та/або В" означає "тільки А або тільки В, або як А, так і В". У випадку "тільки А" цей термін охоплює також можливість відсутності В, тобто "тільки А, але не В".

Термін "який/що містить" 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" 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, "суміш, яка 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.

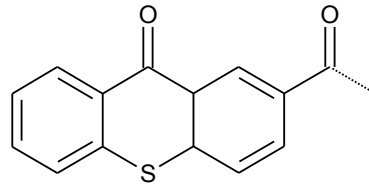
У контексті даного документа термін "один або більше" означає один, два, три, чотири тощо.

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.

Термін "здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання лак" позначає лак, який твердне за рахунок катіонних 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"



5 відноситься до фрагмента з наступною структурою:

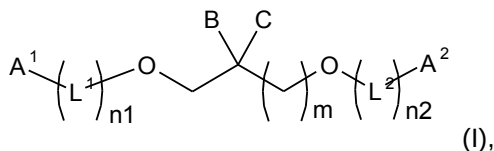
Знаючи, було виявлено, що здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить:

а) від приблизно 65 мас. % до приблизно 90 мас. % або циклоаліфатичного епоксиду, або суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відрізняються від циклоаліфатичного епоксиду;

б) від приблизно 1 мас. % до приблизно 10 мас. %, переважно від приблизно 2 мас. % до приблизно 5 мас. %, більш переважно приблизно 3 мас. %, диариліодонієвої солі;

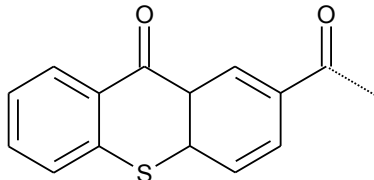
с) від приблизно 0,01 мас. % до приблизно 5 мас. % неіоногенної поверхнево-активної речовини; та

d) фотосенсибілізатор загальної формули (I)

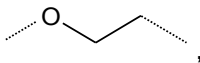


де у загальній формулі (I)

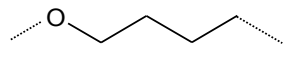
A¹ та A² незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



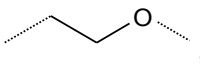
-L¹- вибраний з



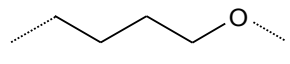
та



-L²- вибраний з



та



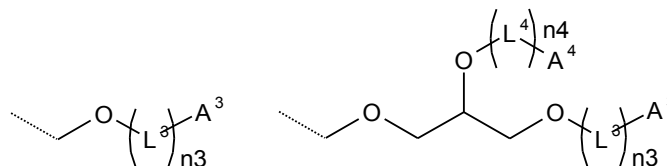
n₁ та n₂ є цілими числами, які вище або дорівнюють 0;

та

або

m дорівнює 0;

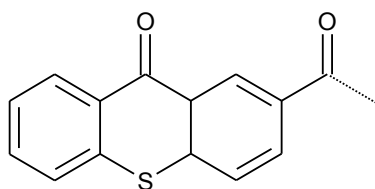
B являє собою водень;



C вибраний з водню,

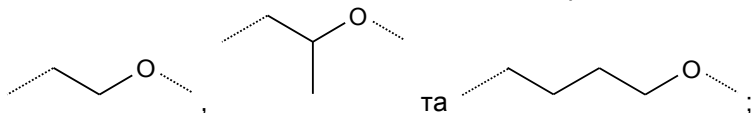
та

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



;

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



5

та n_3 і n_4 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де сума n_1+n_2 становить у діапазоні від 2 до 8;

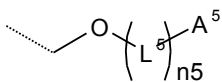
сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12; та

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

10

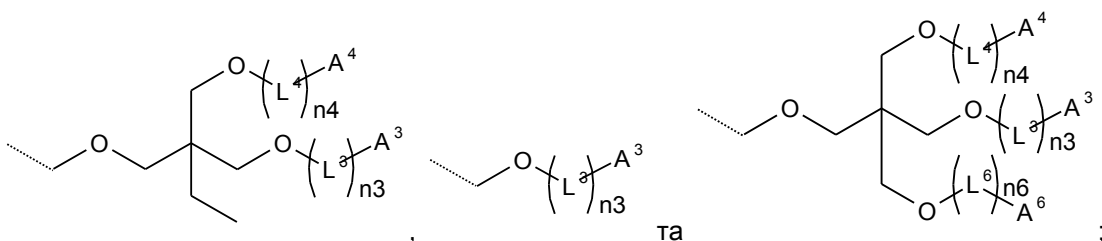
або

m дорівнює 1;



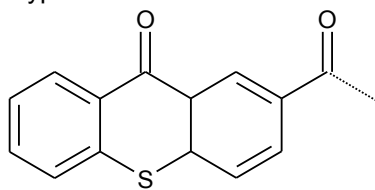
В вибраний з етилу та
С вибраний з

;



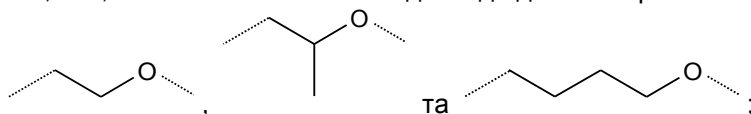
15

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



20

та n_3 , n_4 , n_5 і 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;

25

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

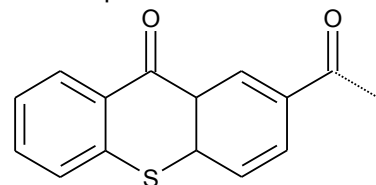
сума $n_1+n_2+n_3+n_5$ становить у діапазоні від 4 до 16;

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;

де

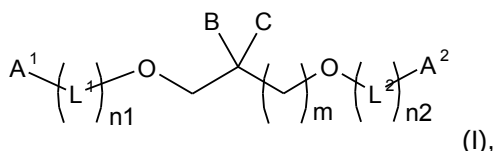
здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний



лак містить концентрацію фрагмента (2-кето-тіоксантону), присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 4,7 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 4,5 ммоль, більш переважно від приблизно 1,6 ммоль до приблизно 4,25 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатного до катіонного 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, які є прийнятними у галузі захищених документів. Використання системи фотоініціювання, що містить диарилйодонієву сіль як катіонний фотоініціатор і фотосенсибілізатор загальної формули (I), що містить один або більше фрагментів 2-кето-тіоксантону, при цьому концентрація фрагмента 2-кето-тіоксантону, присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), у здатному до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку становить у діапазоні від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 4,7 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 4,5 ммоль, більш переважно від приблизно 1,6 ммоль до приблизно 4,25 ммоль, вказаного фрагмента 2-кето-тіоксантону на 100 г здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, забезпечує те, що здатний до катіонного 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.

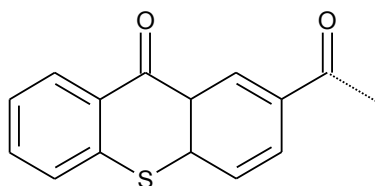
Здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, містить

d) фотосенсибілізатор загальної формули (I)

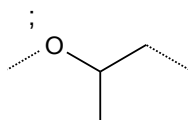
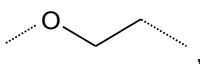


де у загальній формулі (I)

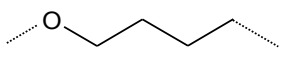
A¹ та A² незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:



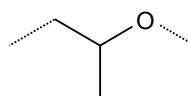
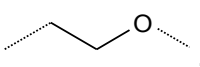
-L¹- вибраний з



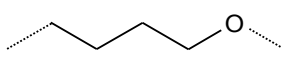
та



-L²- вибраний з



та



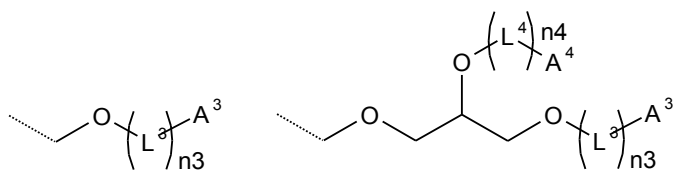
n₁ та n₂ є цілими числами, які вище або дорівнюють 0;

та

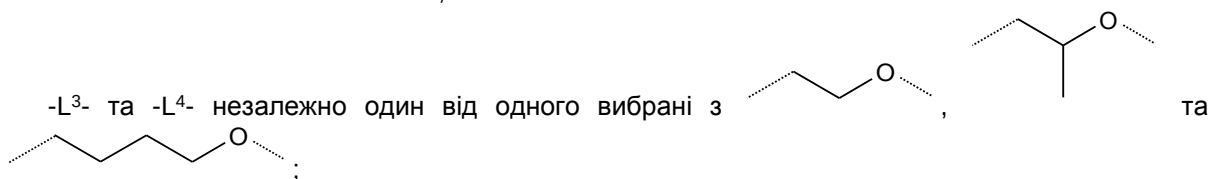
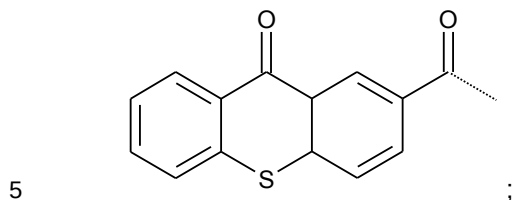
або

m дорівнює 0;

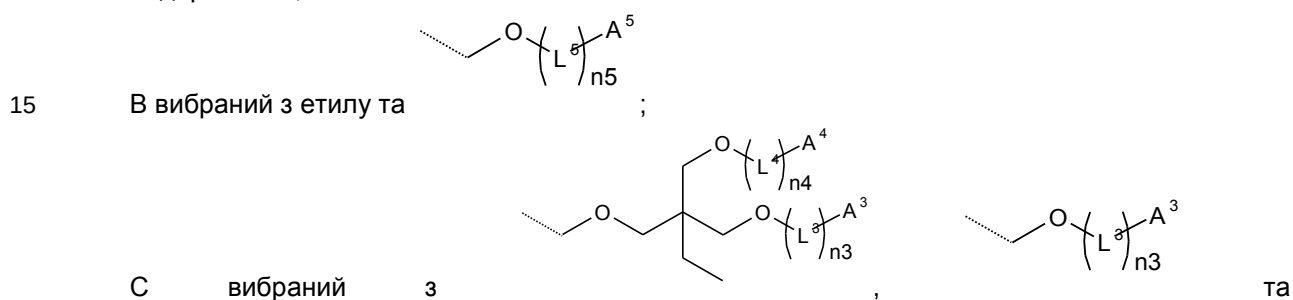
В являє собою водень;



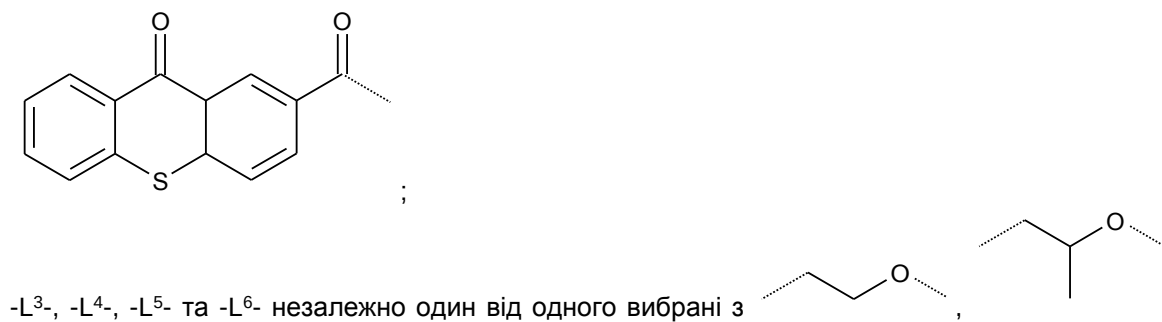
С вибраний з водню, та
 A^3 та A^4 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:

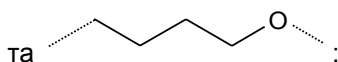


10 та n_3 і n_4 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де
 сума n_1+n_2 становить у діапазоні від 2 до 8;
 сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12; та
 сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;
 або
 m дорівнює 1;

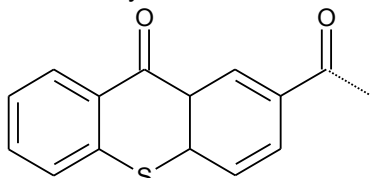


20 A^3 , A^4 , A^5 та A^6 незалежно один від одного вибрані з водню та фрагмента наступної структури:





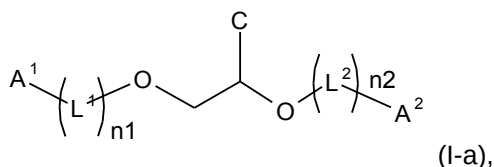
- та n_3, n_4, n_5 та n_6 є цілими числами, які вище або дорівнюють 0, де
сума $n_1+n_2+n_3$ становить у діапазоні від 3 до 12;
сума $n_1+n_2+n_3+n_4$ становить у діапазоні від 4 до 16;
сума $n_1+n_2+n_3+n_4+n_6$ становить у діапазоні від 5 до 15;
сума $n_1+n_2+n_3+n_5$ становить у діапазоні від 4 до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



- і концентрація фрагмента (2-кето-тіоксантону), присутнього у
фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 4,7 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 4,5 ммоль, більш переважно від приблизно 1,6 ммоль до приблизно 4,25 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

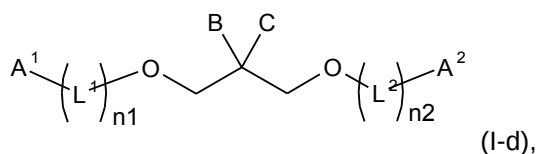
- Оскільки здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак містить концентрацію фрагмента 2-кето-тіоксантону, присутнього у фотосенсибілізаторі, від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 4,7 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 4,5 ммоль, більш переважно від приблизно 1,6 ммоль до приблизно 4,25 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, відповідну кількість (мас. % виходячи із загальної маси здатного до катіонного 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-кето-тіоксантону у фотосенсибілізаторі загальної формули (I) (ммоль фрагмента 2-кето-тіоксантону / г фотосенсибілізатора загальної формули (I)). Молярна концентрація фрагмента 2-кето-тіоксантону у фотосенсибілізаторі загальної формули (I) (ммоль фрагмента 2-кето-тіоксантону / г фотосенсибілізатора) 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-кето-тіоксантону. Вимірювання ED-XRF можна проводити з використанням методу додавання внутрішнього стандарту за допомогою спектрометра Spectro XEFOS 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, здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-a)



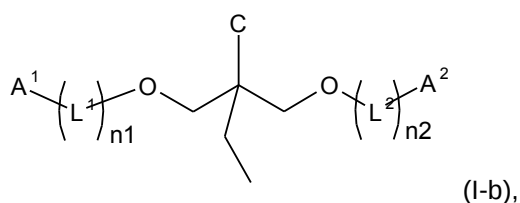
- де $A^1, A^2, C, n_1, n_2, -L^1-$ та $-L^2-$ мають значення, визначені у даному документі, є переважним.

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



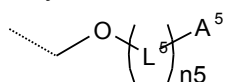
де A^1 , A^2 , B, C, $-\text{L}^1$ -, $-\text{L}^2$ -, $n1$ та $n2$ мають значення, визначені у даному документі.

Особливо переважний варіант здійснення згідно із даним винаходом відноситься до здатного до катіонного 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, здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-b)

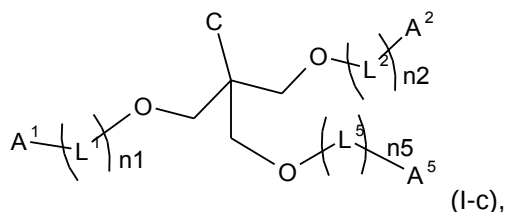


де A^1 , A^2 , C, $n1$, $n2$, $-\text{L}^1$ - та $-\text{L}^2$ - мають значення, визначені у даному документі, є особливо переважним.

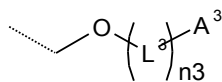
Додатковий переважний варіант здійснення згідно із даним винаходом відноситься до здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку, як заявлено й описано у даному документі, де m дорівнює 1 та B являє собою



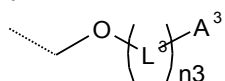
, де $-\text{L}^5$ -, $n5$ та A^5 мають значення, визначені у даному документі. Отже, здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-c)



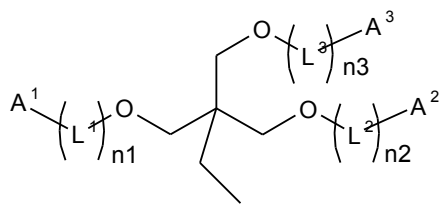
де A^1 , A^2 , A^5 , C, $n1$, $n2$, $n5$, $-\text{L}^1$ -, $-\text{L}^2$ - та $-\text{L}^5$ - мають значення, визначені у даному документі, також є переважним.



Переважно, C являє собою , де $-\text{L}^3$ -, $n3$ та A^3 мають значення, визначені у даному документі. Таким чином, здатний до катіонного 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

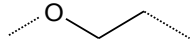
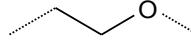
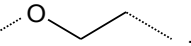
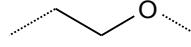


та $-\text{L}^3$ -, $n3$ і A^3 мають значення, визначені у даному документі, є переважним. Особливо переважним є здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I-e)

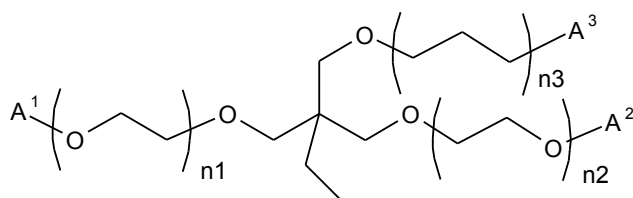


(I-e),

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.

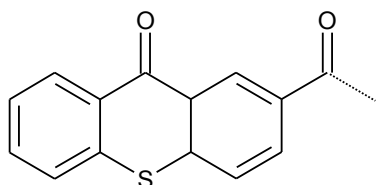
Переважно $-L^1$ - являє собою  та $-L^2$ -, $-L^3$ -, $-L^4$ -, $-L^5$ - та $-L^6$ - являють собою . Таким чином, здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить фотосенсибілізатор загальної формули (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d) або (I-e), де $-L^1$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

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



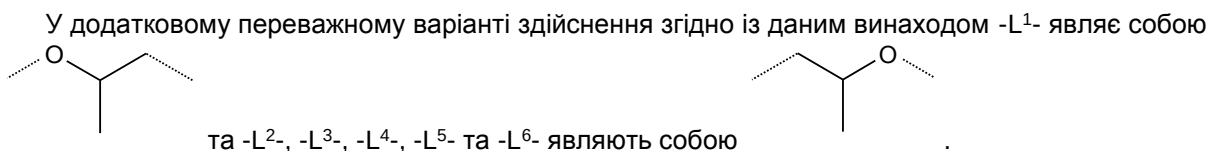
(I-f),

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:



20

Здатний до катіонного 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) або (I-f), за умови що лак містить концентрацію фрагмента 2-кетотіоксантону від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 4,7 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 4,5 ммоль, більш переважно від приблизно 1,6 ммоль до приблизно 4,25 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку. Особливо переважний здатний до катіонного 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, фотосенсибілізатор загальної формули (I-f), де A^1 та A^2 являють собою фрагменти 2-кетотіоксантону, та A^3 являє собою водень, і 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 4,7 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 4,5 ммоль, більш переважно від приблизно 1,6 ммоль до приблизно 4,25 ммоль, вказаного фрагмента на 100 г здатного до катіонного 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) та (I-f) 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 установлюється калібрована крива ($\log(\text{молекулярна маса}) = f(\text{утримуваний об'єм})$) 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. Нерухлива 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, використовують як програмне забезпечення.

Переважно, концентрація фрагмента 2-кетотіоксантону у здатному до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку становить від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 4,7 ммоль, переважно від приблизно 1,45 ммоль до приблизно 4,5 ммоль, більш переважно від приблизно 1,6 ммоль до приблизно 4,25 ммоль, особливо переважно від приблизно 1,6 ммоль до приблизно 2,9 ммоль, як, наприклад, від приблизно 1,63 ммоль до приблизно 2,9 ммоль, фрагмента 2-кетотіоксантону на 100 г здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

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

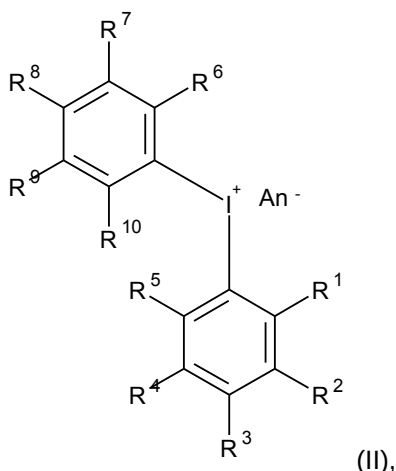
b) від приблизно 1 мас. % до приблизно 10 мас. %, переважно від приблизно 2 мас. % до приблизно 5 мас. %, більш переважно приблизно 3 мас. %, диарилйодонієвої солі.

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, BF_4^- (тетрафторборат, CAS № 14874-70-5), $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (тетракіс(пентафторфеніл)борат, CAS № 47855-94-7), PF_6^- (гексафторфосфат, CAS № 16919-18-9), AsF_6^- (гексафторарсенат, CAS № 16973-45-8), SbF_6^- (гексафторантимонат, CAS № 17111-95-4), CF_3SO_3^- (трифторметансульфонат, CAS № 37181-39-8), $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-$ (4-метилбензолсульфонат, CAS № 16722-51-3), $(\text{C}_4\text{F}_9)\text{SO}_3^-$ (1,1,2,2,3,3,4,4,4-нонафтор-1-бутансульфонат, CAS № 45187-15-3), $(\text{CF}_3)\text{CO}_2^-$ (трифторацетат, CAS № 14477-72-6), $(\text{C}_4\text{F}_9)\text{CO}_2^-$ (2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафтор-1-пентаноат, CAS № 45167-47-3) та $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ (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 $CF_3SO_3^-$.

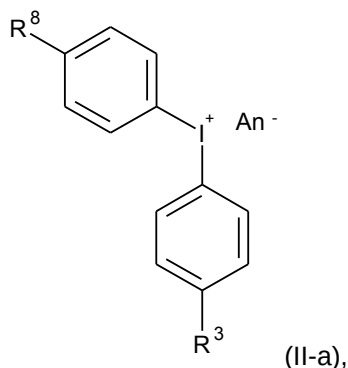
Термін " C_1 – C_{18} алкільна група" у контексті даного документа відноситься до насиченого одновалентного вуглеводневого радикала із прямим або розгалуженим ланцюгом, що містить від одного до вісімнадцяти атомів вуглецю (C_1 – C_{18}). Приклади C_1 – C_{18} -алкільних груп включають, але не обмежуються ними, метил (Me, $-CH_3$), етил (Et, $-CH_2CH_3$), 1-пропіл (n-Pr, н-пропіл, $-CH_2CH_2CH_3$), 2-пропіл (ізо-Pr, ізо-пропіл, $-CH(CH_3)_2$), 1-бутил (n-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 ($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$).

CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂), 3-метил-3-пентил (-C(CH₃)(CH₂CH₃)₂), 2-метил-3-пентил (-CH(CH₂CH₃)CH(CH₃)₂), 2,3-диметил-2-бутил (-C(CH₃)₂CH(CH₃)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).

5 Термін "C₁-C₁₂-алкілокси" означає C₁-C₁₂-алкільну групу (тобто насичений лінійний або розгалужений одновалентний вуглеводневий радикал, 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 фотоініціатор являє собою сполуку загальної формули (II-

10 a)



де

15 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 й C₁-C₁₈-алкільної групи, більш переважно вибрані з водню й C₁-C₁₂-алкільної групи, й особливо переважно вибрані з C₁-C₄-алкільної групи.

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

20 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.

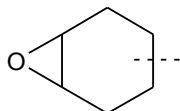
30 Здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак згідно із даним винаходом містить

а) від приблизно 65 мас. % до приблизно 90 мас. %, переважно від приблизно 70 мас. % до приблизно 90 мас. % або циклоаліфатичного епоксиду, або суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду.

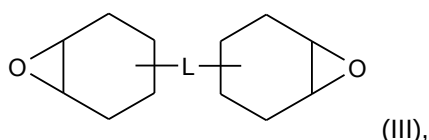
35 Переважно, здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, містить від приблизно 65 мас. % до приблизно 90 мас. %, переважно від приблизно 70 мас. % до приблизно 90 мас. % суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду. Більш переважно, здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, заявлений і описаний у даному документі, містить від приблизно 70 мас. % до приблизно 90 мас. % суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду, при цьому циклоаліфатичний епоксид є присутнім у кількості щонайменше 70 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

45 Як відомо фахівцям у даній галузі техніки, циклоаліфатичний епоксид являє собою здатний до катіонного твердіння мономер,

що містить щонайменше заміщений або незаміщений епоксидциклогексильовий 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):

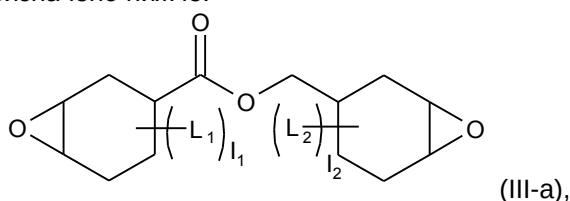


де $-L-$ являє собою одинарний зв'язок або двовалентну групу, що містить один або більше атомів. Циклоаліфатичний епоксид загальної формули (III) необов'язково заміщений одним або більше лінійними або розгалуженими алкільними радикалами, що містять від одного до десяти атомів вуглецю (такими як метил, 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.

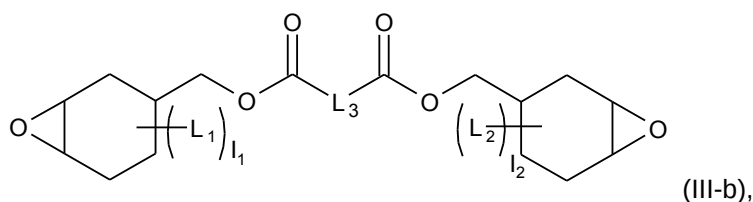
У загальній формулі (III) $-L-$ може являти собою двовалентну групу, що містить одну або більше кисневмісних груп зв'язку, де вказані кисневмісні групи зв'язку вибрані із групи, що складається з $-C(=O)-$, $-OC(=O)O-$, $-C(=O)O-$ та $-O-$. Переважно, циклоаліфатичний епоксид являє собою циклоаліфатичний 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 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, ізопропіл, 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, ізопропіл, 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;



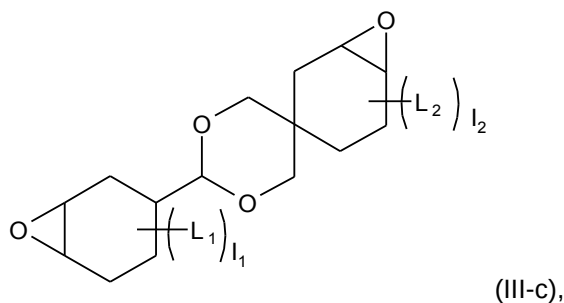
де

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, 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.

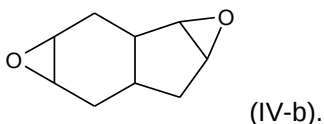
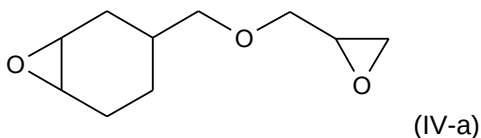
Переважні циклоаліфатичні епоксиди загальної формули (III-b) включають, але не обмежуються ними, біс(3,4-епоксициклогексилметил)адипат, біс(3,4-епокси-6-метилциклогексилметил)адипат, біс(3,4-епоксициклогексилметил)оксалат, біс(3,4-епоксициклогексилметил)пімелат і біс(3,4-епоксициклогексилметил)себацінат.

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

Додаткові циклоаліфатичні епоксиди включають циклоаліфатичний епоксид загальної формули (IV-a) і циклоаліфатичний епоксид загальної формули (IV-b), які необов'язково

заміщені однією або більше 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)

5



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 тетрагідрофурані, 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 перетиснення, 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 здатному до катіонного 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-гідроксиетилвініловий 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 пліурол-E200, трис[4-(вінілокси)бутил]тримелітат, 1,4-біс(2-вінілоксиетокси)бензол, 2,2-біс(4-вінілоксиетокси)фенілпропан, біс[4-(вінілокси)метил]циклогексилметилтерефталат, біс[4-(вінілокси)метил]циклогексилметилізофталат. 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 здатному до катіонного 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, н-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 здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, як заявлено й описано у даному документі, що містить:

а) від приблизно 65 мас. % до приблизно 90 мас. %, переважно від приблизно 70 мас. % до приблизно 90 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 перетиснення, коли видрукувані аркуші укладають у стопки відразу після нанесення покриття. Вони також допомагають знизити в'язкість лаку при сильній співполімеризації зі зв'язуючим лаку. Переважні приклади оксетанів включають триметиленоксид, 3,3-диметилокетан, триметилпропаноксетан, 3-етил-3-гідроксиметилокетан, 3-етил-3-[(2-етилгексилокси)метил]оксетан, 3,3-дициклометилокетан, 3-етил-3-феноксиметилокетан, біс([1-етил(3-оксетаніл)]метил)етер, 1,4-біс[3-етил-3-оксетанілметокси]метилбензол, 3,3-диметил-2(п-метоксифеніл)оксетан, 3-етил-[(триетоксисилілпропокси)метил]оксетан, 4,4-біс(3-етил-3-оксетаніл)метоксиметилбіфеніл і 3,3-диметил-2(п-метоксифеніл)оксетан. Один або більше оксетанів, описаних у даному документі, можуть бути модифіковані гідроксигрупою (наприклад, Curalite™ Ox від компанії Perstorp (CAS №: 3047-32-3)) або модифіковані (мет)акрилатом (наприклад, Uvi-Cure S170 від компанії Lambson (CAS №: 37674-57-0)).

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

с) 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.

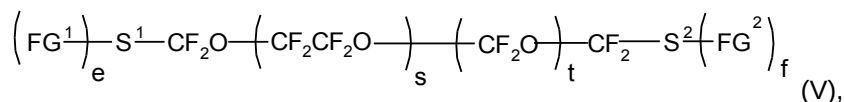
Як добре відомо фахівцеві, неіоногенна поверхнево-активна речовина містить гідрофільний фрагмент і гідрофобний фрагмент і не несе заряду. Переважно, неіоногенна поверхнево-активна речовина, використовувана у здатному до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку, 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.

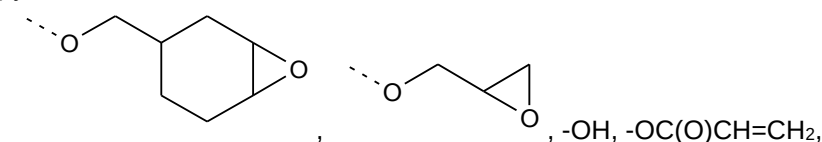
У контексті даного документа термін "неіоногенна перфторполіетерна поверхнево-активна речовина" означає неіоногенну поверхнево-активну речовину, що містить перфторполіетерний основний ланцюг і одну або більше, переважно дві або більше, кінцевих функціональних груп, вибраних із групи, що складається з 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), метиленпента(оксиетилену), 1,1-дифторетилентетра(оксиетилену), та лінійною або розгалуженою вуглеводневою групою, необов'язково фторованою по атому вуглецю, що з'єднує спейсер з 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]



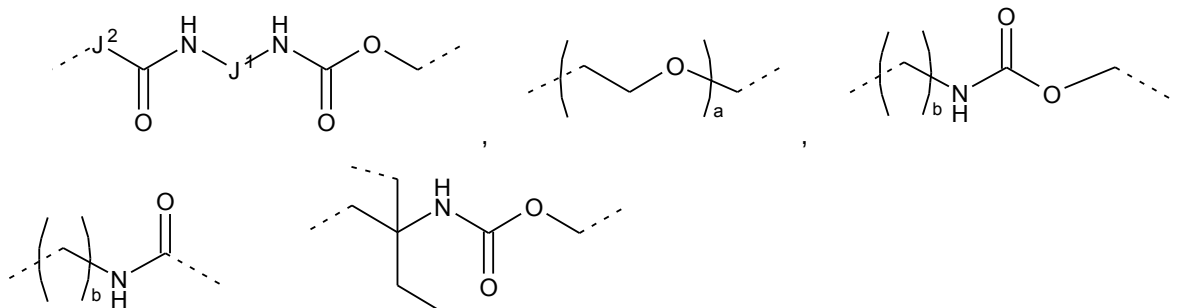
де
 f та e незалежно один від одного є цілими числами, вибраними з 1, 2 та 3;
 FG^1 та FG^2 незалежно один від одного являють собою кінцеві функціональні групи, вибрані із групи, що складається з:



$-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ та $-\text{Si}(\text{OR}^{20})_3$;

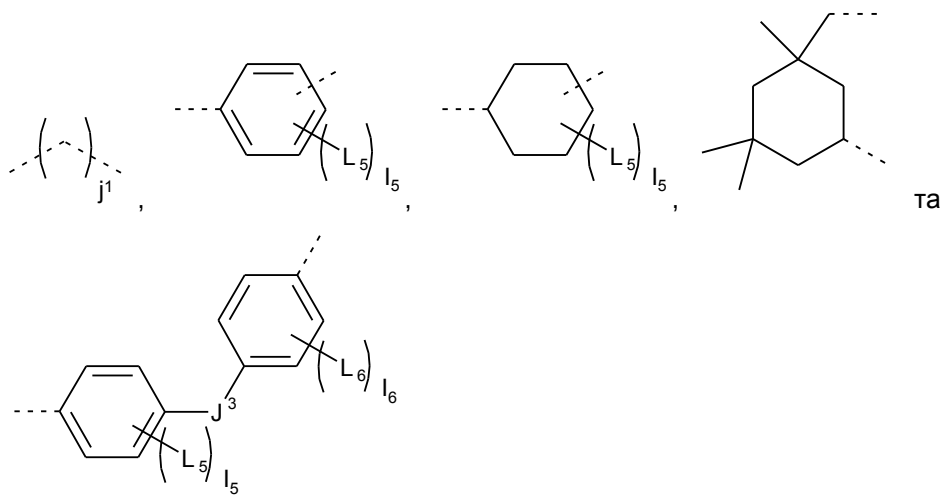
R^{20} являє собою C_1 - C_4 алкілну групу;

$-\text{S}^1$ являє собою одинарний зв'язок або спейсер, вибраний з:



$-\text{J}^1$ - вибраний з

де



де

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

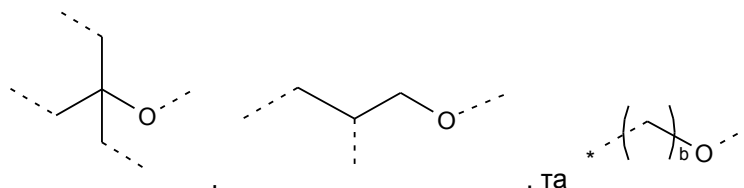
L_5 у кожному випадку може бути однаковим або різним і являє собою лінійний або розгалужений алкільний радикал, що містить від одного до десяти атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного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

I_5 та I_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-;

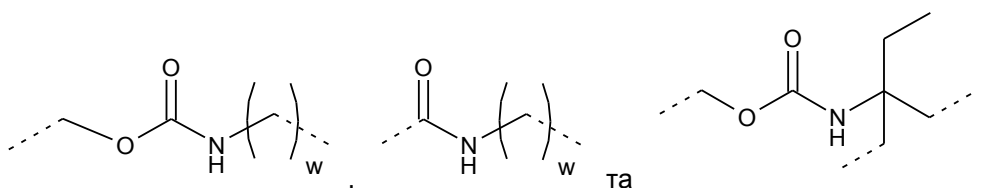
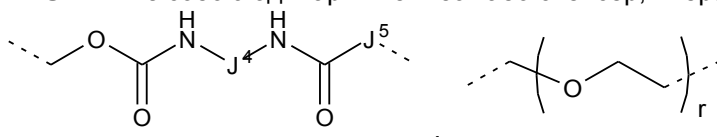
- J^2 - вибраний з



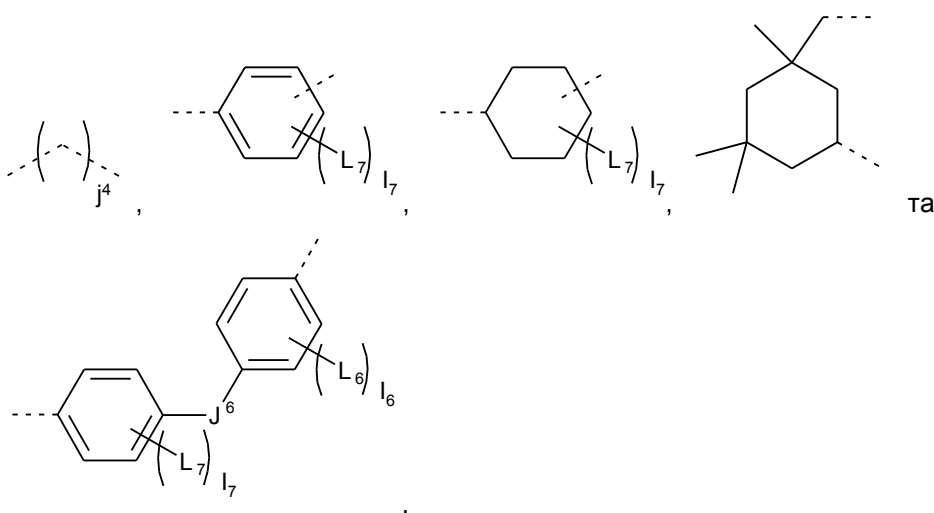
а є цілим числом у діапазоні від 1 до 6, переважно від 1 до 3; та

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

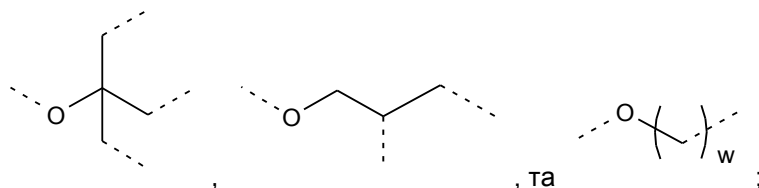
метил, етил, н-пропіл, ізо-пропіл, н-бутил, ізо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, гексил, октил і децил), та переважно містить від одного до трьох атомів вуглецю (такий як метил, етил, н-пропіл і ізо-пропіл);

5 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);

10 I_7 та I_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-;

- J^5 - вибраний з



15

де

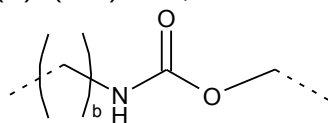
r є цілим числом у діапазоні від 1 до 6, переважно від 1 до 3; та

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

та

20 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].

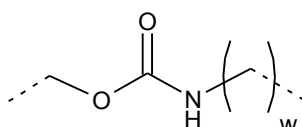
Переважно, у загальній формулі (V) FG^1 та FG^2 незалежно один від одного являють собою -OC(O)CH=CH₂ або -OC(O)C(CH₃)=CH₂;



25

- S^1 - являє собою документі; та

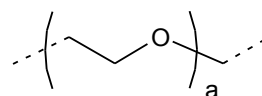
, де b має значення, визначене у даному



- S^2 - являє собою документі.

, де w має значення, визначене у даному

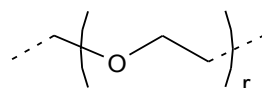
Більш переважно, у загальній формулі (V) FG^1 та FG^2 являють собою -OH;



30

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

, де a має значення,

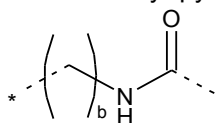


- S^2 - являє собою одинарний зв'язок або визначене у даному документі; та сума o та r становить у діапазоні від 3 до 9.

Також переважно, у загальній формулі (V) FG^1 та FG^2 являють собою -Si(OR²⁰)₃;

35

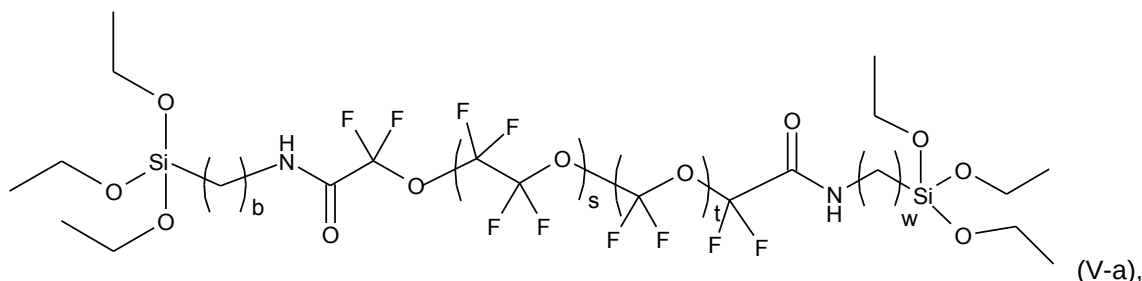
R²⁰ являє собою C₁-C₄алкільну групу, переважно етильну групу;



- S^1 - являє собою

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

$$\text{---S}^2\text{---} \text{ являє собою } \text{---NH---} \left(\text{---CH}_2\text{---} \right)_w \text{---}, \text{ де } w \text{ має значення, визначене у даному документі.}$$
 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)

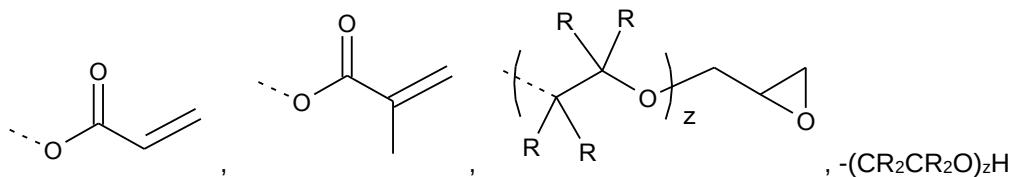
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y\text{E}$ (VI),

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)

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y(\text{CR}_2\text{CR}_2\text{O})_z\text{H}$ (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)

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_x(\text{CH}_2)_y\text{OSi}(\text{OR}^{20})_2$ (VI-b),

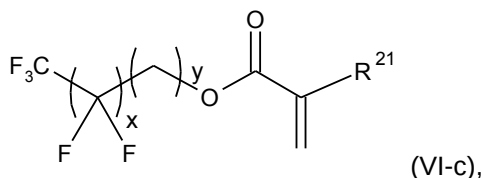
де

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 переважним. 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

R^{21} вибраний з водню та метильної групи, також є переважним. Приклади неіоногенних фторвмісних поверхнево-активних речовин загальної формули (VI-c) включають, але не обмежуються ними, 1H,1H,2H,2H-перфтороктилакрилат (Sigma-Aldrich), 1H,1H,2H,2H-перфтороктилметакрилат (Sigma-Aldrich), 1H,1H-перфтороктилакрилат (Sigma-Aldrich), 1H,1H-перфтороктилметакрилат (Sigma-Aldrich), 1H,1H-перфторгептилакрилат (Sigma-Aldrich) та 1H,1H-перфторгептилметакрилат (Sigma-Aldrich).

У даному документі 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- $(\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-алкіл})\text{силоксану}$ $(-\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-алкіл})\text{SiO}-$, де одна або більше метильних груп та/або $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-алкільних}$ груп можуть бути незалежно одна від одної заміщені арильною групою, поліестером, необов'язково при наявності кінцевої функціональної групи, вибраної з гідроксилу, епоксиду та (мет)акрилату, поліетером, таким як поліалкіленгліколь, що включає поліетиленгліколь і поліпропіленгліколь, необов'язково при 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-377, ВУК-333, ВУК-345, ВУК-346 і 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 і 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 і 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 BYK-371, що випускається на ринок компанією BYK, модифікований поліетером полідиметилсилоксан з акриловими функціональними групами, такий як TEGO® Rad 2100 і TEGO® Rad 2500, що випускаються на ринок компанією Evonik, модифікований кремнієм аліфатичний уретанаакрилат, такий як SUO-S3000 і SUO-S600NM, що випускаються на ринок компанією Polygon, модифікований кремнієм і фтором аліфатичний уретанаакрилат, такий як SUO-FS500, що випускається на ринок компанією Polygon.

Для полегшення зберігання, укладання та хапання захищених документів, зокрема зберігання, укладання та хапання банкнот, здатний до катіонного 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 звичайно 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 здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

Як добре відомо фахівцеві, слід уникати використання матуючих речовин у здатних до катіонного 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. Здатний до катіонного 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 здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак можна наносити безпосередньо на поверхню захисної ознаки, присутньої у захищеному документі. Крім того, такий здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що не містить матуючої речовини, може бути корисний для одержання глянсових 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 глянсове 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, продавані 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 частинки аморфного діоксиду кремнію з обробленою органічною поверхнею. Така матуюча речовина має низький показник переломлення, що приводить до гарних проникних властивостей.

Матуюча речовина переважно характеризується значенням D50 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).

Здатний до катіонного 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 здатного до катіонного 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.

Здатний до катіонного 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, віруліцидні речовини, біоцидні речовини, фунгіциди і їхні комбінації.

Здатний до катіонного 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 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) і диариліодонієвою сіллю. Переважно, тверді інгредієнти здатного до катіонного 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) та диариліодонієву сіль можна додавати до суміші або під час етапу диспергування або змішування всіх інших інгредієнтів, або на більш пізньому етапі (тобто безпосередньо перед нанесенням здатного до катіонного 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, здатний до катіонного 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 здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак являє собою лак для флексографічного друку. При флексографічному друку переважно використовують блок з ракульним ножом, переважно ракульну камеру, анілоксовий валик і формний циліндр. Анілоксовий валик переважно має невеликі комірки, об'єм та/або щільність яких визначає ступінь нанесення здатного до отвердіння лаку. Ракульний 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) світла. Фотополімерні друковані форми розрізують до необхідного розміру та розміщують у блоці впливу УФ-світла. Одну сторону друкованої форми повністю піддають впливу УФ-світла 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-світла. 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-світла 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 здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку повинна становити у діапазоні від приблизно 50 до приблизно 500 мПа·с при 25°C, 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°C, 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°C та 1000 с⁻¹.

У додатковому переважному варіанті здійснення згідно із даним винаходом здатний до катіонного 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, здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак повинен мати низьку в'язкість менше приблизно 20 сП при температурі струменевого друку та поверхневий натяг менше приблизно 45 Н/м.

У ще одному переважному варіанті здійснення згідно із даним винаходом здатний до катіонного 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 ткани сітки для підтримки шаблону тиснення фарбою. Прикріплений шаблон утворює відкриті області сітки, які переносять лак у вигляді зображення з гострими краями на підкладку. Ракель переміщують за трафаретом за допомогою шаблону тиснення фарбою, змушуючи лак проходити повз нитки ткани 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 тканини, називаною 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 ткани сітки на основі синтетичних або металевих ниток, були розроблені трафарети із цільного металевих аркуша із решіткою з отворів. Такі трафарети одержують за допомогою процесу, що включає електролітичне формування металевих трафаретів 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 ракець 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^e 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.

Здатний до катіонного 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 фахівцеві у даній галузі техніки, здатний до катіонного 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, здатного до катіонного 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 або вставлених у неї захищеного документа, 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 та 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 багатошарові 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, здатного до катіонного 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 захисну область без покриття від приблизно 5 до приблизно 15 % поверхні підкладки, при цьому відсотковий вміст розрахований виходячи із усієї поверхні захищеного документа. Переважно, вказана захисна область без покриття присутня щонайменше на одному краї або куті підкладки. Захисну область без 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 зі здатного до катіонного 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, здатного до катіонного 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 або вставлених у неї захищеного документа, 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.

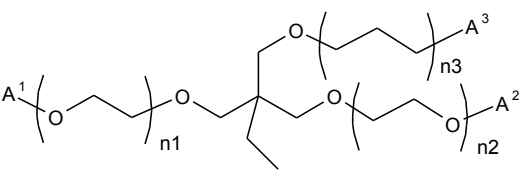
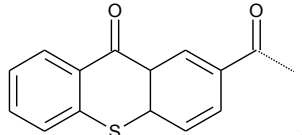
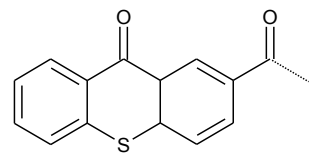
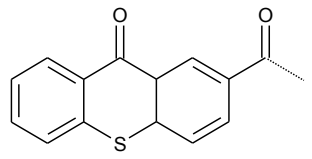
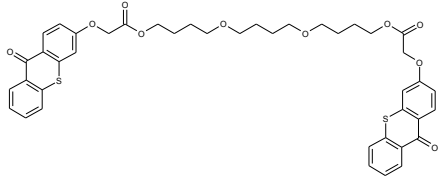
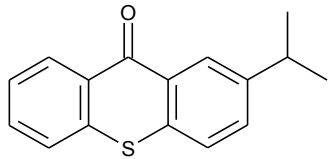
У контексті даного документа термін "захищений документ" відноситься до документа, що має цінність, що робить його потенційно підданим спробам підробки або незаконного відтворення, та який зазвичай захищений від підробки або фальсифікації щонайменше однією захисною ознакою. Типові приклади захищених 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.

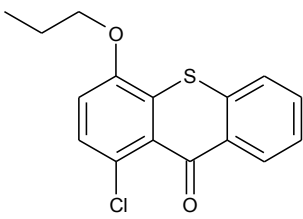
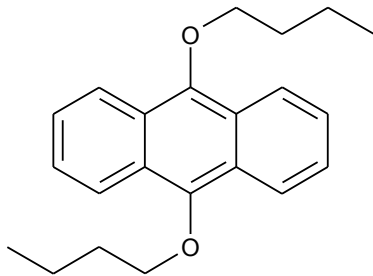
Приклади

Даний винахід буде далі описано більш докладно з посиланням на необмежувальні приклади. У прикладах і порівняльних прикладах далі більш докладно представлено одержання здатних до катіонного 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 сума $n1+n2+n3$ становить у діапазоні від 3 до 12, та $A^1=A^2=A^3 =$  ; та/або $A^1=A^2 =$  та $A^3 =$ водень; та/або $A^1 =$  , та $A^2=A^3 =$ водень. CAS №: 2055335-46 918±12 г/моль екв. PS
S2	OMNIPOL TX (IGM Resins)	 CAS №: 813452-37-8 761±17 г/моль екв. PS
S3	Genocure* ITX (Rahn)	 CAS №: 5495-84-1 254,35 (SciFinder)

S4	Speedcure CPTX (Lambson)	 CAS №: 142770-42-1 304,79 (SciFinder)
S5	Anthracure® UVS-1331 (Kawasaki Kasei)	 CAS №: 76275-14-4 322,45 г/моль (SciFinder)

Вимірювання середньомасової молекулярної маси

Середньомасову молекулярну масу олігомерних фотосенсибілізаторів S1-S2 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) з'єднували УФ-світлодіодами послідовно. Нерухлива фаза складалася зі співполімеру стиролу 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), уводили 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 та S2, вказані у таблиці 1А вище.

Молярна концентрація сірки у фотосенсибілізаторах на основі тіоксантону S1 – S4

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.

Визначення молярної концентрації сірки в олігомерних фотосенсибілізаторах S1-S2 за допомогою ED-XRF

Молярну концентрацію сірки в олігомерних фотосенсибілізаторах S1 та S2 визначали за допомогою ED-XRF (Spectro XEPOS) з використанням методу додавання внутрішнього стандарту та сигналу атома сірки. Для кожного з олігомерних фотосенсибілізаторів S1-S2 з

таблиці 1А 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 1В.

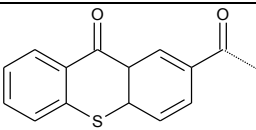
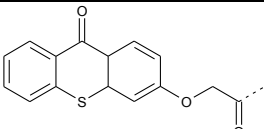
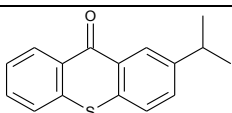
Таблиця 1В

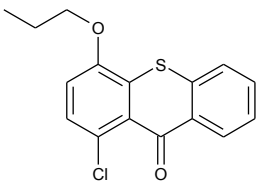
Рівень	Розчин S1-S2 [мл]	Розчин ITX [мл]	Ацетонітрил [мл]
0	5	0	5
1	5	1	4
2	5	3	2
3	5	4	1

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-S2 (ммоль сірки/г фотосенсибілізатора) і для розрахунку кількості (мас. %) олігомерних фотосенсибілізаторів S1-S2, яку потрібно додати для одержання прикладів і порівняльних прикладів. Для фотосенсибілізаторів на основі тіоксантону S3-S4 молярну концентрацію сірки [ммоль/г] розраховували безпосередньо на основі їхньої відомої молекулярної структури.

У таблиці 1С наведено визначену (фотосенсибілізатори S1 та S2) та розраховану (фотосенсибілізатори S3 та S4) молярну концентрацію сірки (ммоль сірки/г фотосенсибілізатора), що відповідає молярній концентрації реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону (ммоль реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону/г фотосенсибілізатора).

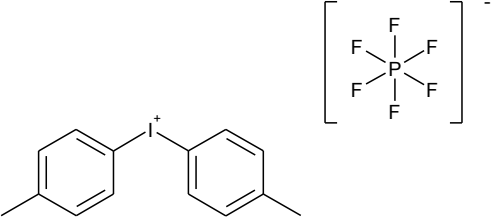
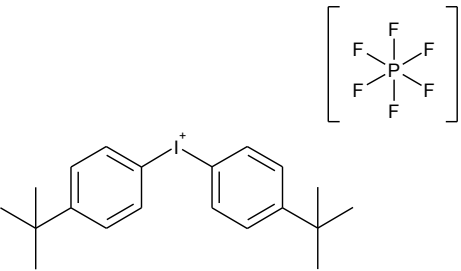
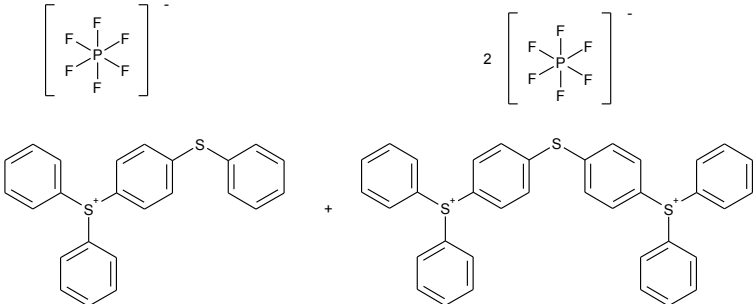
Таблиця 1С

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		1,70	1,70
S2		2,40	2,40
S3		3,93	3,93

S4		3,28	3,28
----	---	------	------

Катіонні фотоініціатори

Таблиця 1D

	Комерційна назва (постачальник)	Структура, CAS № та молекулярна маса
P1	Omnicat 440 (IGM Resins)	 4,4'-диметилдифенілійодонію гексафторфосфат (CAS №: 60565-88-0)
P2	Speedcure 938 (Lambson)	 біс(4-трет-бутилфеніл)йодонію гексафторфосфат (CAS №: 61358-25-6)
P3	Speedcure 992 (Lambson)	 50 мас. % пропіленкарбонату (CAS №: 108-32-7) + 50 мас. % суміші сульфонію, дифеніл[(фенілтіо)феніл]-, гексафторфосфат(1-) (1:1) (68156-13-8) та сульфонію, S, S'-(тіоди-4,1-фенілен)біс[S,S-дифеніл-, гексафторфосфат(1-)] (1:2) (CAS №: 74227-35-3)

5

Інші інгредієнти

Таблиця 1Е

Інгредієнт	Комерційна назва (постачальник)	Хімічна назва (CAS номер)
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-етил оксетан-3-метанол (CAS №: 3047-32-3)
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 здатних до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків (Е1–Е5 та С1–С9) і захисних покриттів, одержуваних з їхньою допомогою

5 А1. Одержання здатних до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків (Е1–Е5) згідно із даним винаходом і порівняльних експериментів (С1–С9) (таблиця 2А)

10 По 100 г кожного зі здатних до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків Е1–Е5 і порівняльних лаків С1–С9 одержували шляхом первісного попереднього змішування двох перших інгредієнтів (циклоаліфатичного епоксиду й оксетану) з таблиці 2А з використанням Dispermat (модель CV-3) (10 хвилин при 1000 об/хв), з наступним додаванням і диспергуванням матуючої речовини протягом приблизно 15 хвилин при 1500 об/хв і, нарешті, додаванням інших інгредієнтів і подальшим перемішуванням одержаної у

15 такий спосіб суміші протягом приблизно 10 хвилин при 1000 об/хв. Здатні до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки Е1–Е5 мають властивості в'язкості, які роблять їх придатними для флексографічного друку та трафаретного друку.

А2. Одержання захисних покриттів

20 Лаки Е1–Е5 та С1–С9 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

25 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 Powerguck 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-А2, вибраного

30 спеціальним фільтром у приладі (370-415 нм). Умови, використовувані для твердіння підкладок з покриттям, аналогічні умовам твердіння, очікуваним у промислових умовах.

Таблиця 2А

Склад здатних до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків E1-E5 та C1-C9

Інгредієнт	Комерційна назва	C1	E1	E2	E3	E4	E5	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Циклоаліфатичний епоксид	Uvacure 1500	72,32	71,94	71,94	71,55	70,90	70,40	69,90	72,80	72,23	72,80	72,40	72,80	72,48	70,00
Оксетан	Curalitc TM Oх	15,05													
Протиспінювальна речовина	TEGO8 AIREX 900	0,30													
Поверхнево-активна речовина	BYKR-330	0,50													
Матуюча речовина	ACEMAT ^Т TS 100	5,25													
Розчинник	//-бутанол	3,00													
Фотоініціатор на основі ліарилполонію	Onmicat 440 (PI)	3,00	3,00		3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	
	Speedsure 938* <P2)			3,00											
Фотоініціатор на основі триарилсульфонію	Speedsure 992 (P3)														5,40
Фотосенсибілізатор на основі тіоксантону	Genopol* TX-2 (SI)	0,58	0,96	0,96	1,35	2,00	2,50	3,00							
	Omnipol TX (S2)								0,1	0,67					

	Speed cure CPTX (S3)										0,1	0,50			
	Genocure* ITX (S4)												0,1	0,42	
Альтернативний фотосенсибілізатор	Anthracure® UVS-1331 (S5)														0,50
Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону [ммоль/100 г] ^a		0,99	1,63	1,63	2,30	3,40	4,25	5,10	0,24	1,61	0,33	1,64	0,39	1,65	

^a Концентрація реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону у лаку (с реакційноздатного фрагмента на основі тіоксантону/100 г лаку)

А3. Оцінка ефективності твердіння здатних до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків Е1–Е5 і порівняльних лаків С1–С9 з використанням випробування на стирання МЕК.

Захисні покриття, одержані, як описано вище у пункті А2, 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 (МЕК) 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 2В, класифікували у такий спосіб:

"погано": у результаті випробування на стирання МЕК 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 МЕК 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 МЕК не можна візуально виявити, що вказує на те, що твердіння захисного покриття є оптимальним, а лак має оптимальні властивості твердіння. Лаки з оптимальними властивостями твердіння при описаних у даному документі умовах твердіння є придатними для використання у промисловому виробництві захисних покриттів для захищених документів.

Таблиця 2В

Результати випробування на стирання МЕК

Лак	C1	E1	E2	E3	E4	E5	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Відносна вологість [% rH]	47	47	42	47	47	47	47	38	45	38	45	38	45	29
Твердіння ^{a)}	Пога-но	Оптимально						Пога-но	Оптималь-но	Пога-но	Оптималь-но	Пога-но	Оптималь-но	Оптималь-но

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

А4. Оцінка флуоресценції, що проявляється захисними покриттями, що демонструють оптимальні властивості твердіння, 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 зі здатних до катіонного твердіння під впливом

УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків E1–E5 і порівняльних лаків C2, C4, C6, C8 та C9, оцінювали з використанням методу, описаного у даному документі далі. У таблиці 2C 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

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

Час інтегрування: 0,1 сек

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

Щільність 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 2C.

Абсолютну інтенсивність при максимальній флуоресценції (у фотонах/сек), вимірювану для кожного захисного покриття, одержаного зі здатних до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків E1–E5 згідно із даним винаходом і порівняльних лаків з оптимальними властивостями твердіння (C2, C4, C6, C8, C9), порівнювали з абсолютною інтенсивністю при максимальній флуоресценції стандартів порівняння (ST1 – ST4). Вказані стандарти порівняння одержували за допомогою катіонного лаку для твердіння під впливом стандартних ртутних ламп, із 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 – ST4) одержували одночасно із захисним покриттям, для якого вони служать стандартом порівняння.

Залишкову флуоресценцію стандартів порівняння (ST1 – ST4) вимірювали одночасно із залишковою флуоресценцією захисного покриття, для якого вони служать стандартом порівняння.

Таблиця 2C

Склад стандартного катіонного захисного лаку, що здатний твердіти під впливом випромінювання в УФ і видимому діапазоні за допомогою Hg ламп (використовуваних для одержання стандартів порівняння ST1 – ST4)

Інгредієнт	Комерційна назва	[мас. %]
Циклоаліфатичний епоксид	Uvacure® 1500	69,45
Оксетан	Curalite™ Ox	15,05
Протиспінювальна речовина	TEGO® AIREX 900 (Evonik)	0,30
Поверхнево-активна речовина	BYK®-330	0,50
Матуюча речовина	ACEMATT® TS 100	5,25
Розчинник	н-бутанол	3,00
Катіонний фотоініціатор	Speedcure 992	6,45

Стандартний катіонний захисний лак, описаний у таблиці 2C, 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 – ST4.

Після зберігання у темряві протягом 24 год. твердіння кожного незалежного стандарту порівняння ST1 – ST4 оцінювали з використанням випробування на стирання MEK, описаного у пункті A3 вище. Стандарти порівняння ST1 – ST4 демонстрували оптимальне твердіння.

У таблиці 2D наведено абсолютну інтенсивність при максимальній флуоресценції захисних покриттів, одержаних з лаків E1–E5, C2, C4, C6, C8, C9, й абсолютну інтенсивність при максимальній флуоресценції (у фотонах/сек) відповідних стандартів порівняння (ST1 – ST4), а також співвідношення абсолютної інтенсивності при максимальній флуоресценції кожного із захисних покриттів і абсолютної інтенсивності при максимальній флуоресценції відповідного стандарту порівняння ST1 – ST4 (значення відносної флуоресценції).

Таблиця 2D

Результати вимірювань флуоресценції

Лак		E1	E2	E3	E4	E5	C2	C4	C6	C8	C9
Стандарт порівняння		ST1	ST2	ST1	ST1	ST1	ST1	ST3	ST4	ST4	ST3
Флуоресценція @366 нм [фотон/сек]	Стандарт порівняння	3.5E+05	3.9E+05	3.5E+05	3.5E+05	3.5E+05	3.5E+05	4.6E+05	4.1E+05	4.1E+05	4.6E+05
	Захисне покриття	3.2E+05	3.0E+05	4.2E+05	4.7E+05	4.7E+05	6.1E+05	8.7E+05	4.3E+05	9.6E+05	3.3E+06
Значення відносної флуоресценції		0,9	0,8	1,2	1,3	1,3	1,7	1,9	1,1	2,4	7,2
Флуоресценція @254 нм [фотон/сек]	Стандарт порівняння	2.9E+05	3.0E+05	2.9E+05	2.9E+05	2.9E+05	2.9E+05	4.2E+05	4.2E+05	4.2E+05	4.2E+05
	Захисне покриття	3.7E+05	3.2E+05	4.4E+05	4.5E+05	4.2E+05	5.0E+05	2.5E+06	8.5E+05	1.6E+06	5.0E+06
Значення відносної флуоресценції		1,3	1,1	1,5	1,6	1,5	1,7	6,0	2,0	3,8	11,9

Флуоресценцію захисних покриттів, одержаних зі здатних до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисних лаків E1–E5 згідно із даним винаходом і порівняльних лаків C2, C4, C6, C8 та C9, також оцінювали візуально з використанням УФ-шафи SAMAG 4 (оснащеної двома УФ-лампами 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 й обидві сторони захищеного документа. Отже, захисні покриття, що проявляють відносну флуоресценцію вище 1,6 (у порівнянні зі стандартами порівняння ST1 – ST4), 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 E1-E5 згідно із даним винаходом, здатні до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що містять фотосенсибілізатор загальної формули (I) і концентрацію фрагмента 2-кетотіоксантону від приблизно 1,3 ммоль до приблизно 4,7 ммоль на 100 г захисного лаку, проявляють як оптимальні характеристики твердіння, так і флуоресценцію від низької до прийнятної як при 254 нм, так і при 366 нм. Здатні до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що містять фотосенсибілізатор загальної формули (I), але концентрацію фрагмента 2-кетотіоксантону менше приблизно 1,3 ммоль на 100 г захисного лаку, такі як порівняльний лак C1, демонструють погану ефективність твердіння. Здатні до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що містять фотосенсибілізатор загальної формули (I), але концентрацію фрагмента 2-кетотіоксантону вище 4,7 ммоль на 100 г захисного лаку, такі як порівняльний лак C2, мають гарну ефективність твердіння, але дають захисні покриття, що проявляють занадто високу флуоресценцію.

Виходячи з експериментів, проведених з порівняльними лаками C3, C5 та C7, 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 С4, С6 та С8, здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить 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.

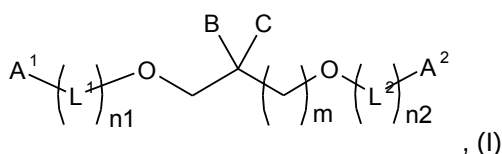
Виходячи з експериментів, проведених з порівняльним лаком С9, здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить сульфонієвий фотоініціатор замість діарилйодонієвого фотоініціатора та 9,10-дибутоксиантрацен як фотосенсибілізатор, має гарну ефективність твердіння, але дає захисні покриття, що демонструють надзвичайно високу флуоресценцію.

Здатні до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисні лаки, що проявляють занадто високу флуоресценцію, зокрема, значення відносної флуоресценції вище приблизно 1,6, як виміряно вище, не є придатними для нанесення на захищені документи, оскільки вони утрудняють або навіть унеможливають машинне виявлення основних люмінесцентних захисних ознак, присутніх на вказаних захищених документах.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

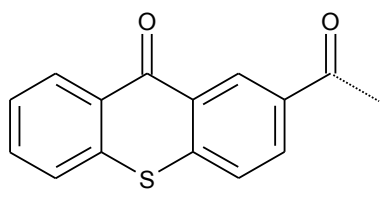
1. Здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак, що містить:

- а) від 65 мас. % ± 5 % до 90 мас. % ± 5 % або циклоаліфатичного епоксиду, або суміші циклоаліфатичного епоксиду й одного або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду;
- б) від 1 мас. % ± 5 % до 10 мас. % ± 5 % діарилйодонієвої солі;
- в) від 0,01 мас. % ± 5 % до 5 мас. % ± 5 % неіоногенної поверхнево-активної речовини; та
- г) фотосенсибілізатор загальної формули (I):

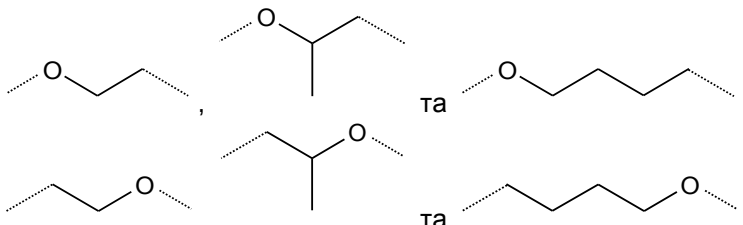


де у загальній формулі (I):

A^1 та A^2 , незалежно один від одного, вибрані з водню та фрагмента наступної структури:

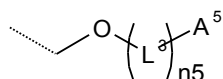


$-L^1$ - вибраний з:

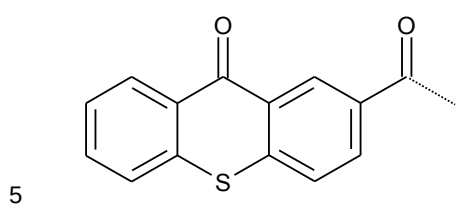
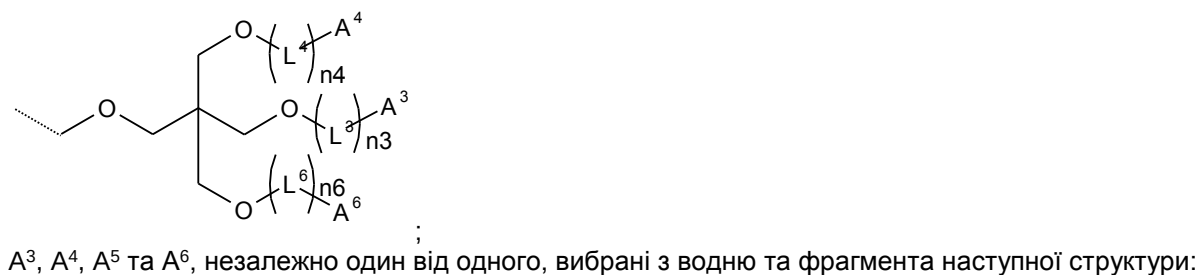
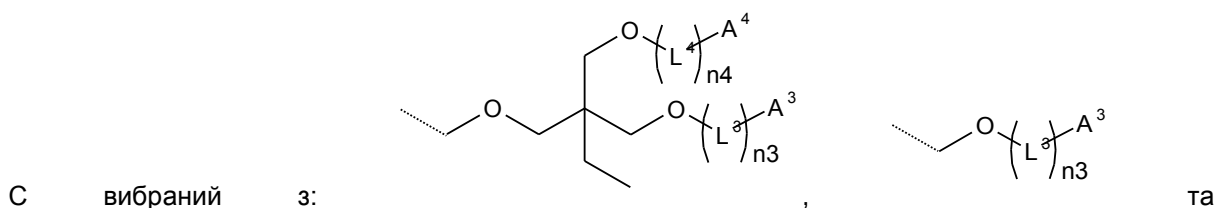


$-L^2$ - вибраний з:

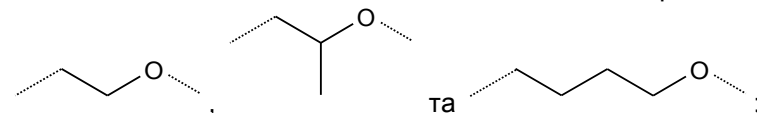
$n1$ та $n2$ є цілими числами, які вище 0; та m дорівнює 1;



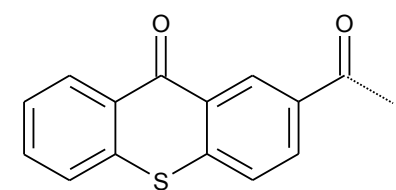
B вибраний з етилу та



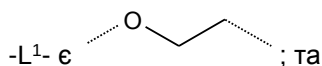
-L³-, -L⁴-, -L⁵- та -L⁶-, незалежно один від одного, вибрані з:

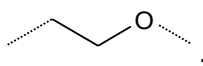


- 10 та
 n₃, n₄, n₅ і n₆ є цілими числами, які вище 0, де
 сума n₁+n₂+n₃ становить у діапазоні від 3 до 12;
 сума n₁+n₂+n₃+n₄ становить у діапазоні від 4 до 16;
 сума n₁+n₂+n₃+n₄+n₆ становить у діапазоні від 5 до 15;
 15 сума n₁+n₂+n₃+n₅ становить у діапазоні від 4 до 16;
 сума n₁+n₂+n₃+n₄+n₅ становить у діапазоні від 5 до 15;
 сума n₁+n₂+n₃+n₄+n₅+n₆ становить у діапазоні від 6 до 18;
 де
 20 здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак
 містить концентрацію фрагмента

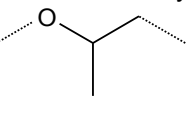


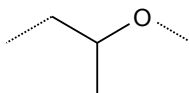
- присутнього у фотосенсибілізаторі загальної формули (I), від 1,3 ммоль ±5 % до 4,7 ммоль ±5 %
 25 вказаного фрагмента на 100 г здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного
 випромінювання захисного лаку;
 причому масовий відсотковий вміст розрахований, зважаючи на загальну масу здатного до
 катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.
 2. Захисний лак за п. 1, який **відрізняється** тим, що діарилйодонієва сіль міститься у кількості
 від 2 мас. % ±5 % до 5 мас. % ±5 %, переважно 3 мас. % ±5 %, розрахованій, зважаючи на
 30 загальну масу захисного лаку.
 3. Захисний лак за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що



-L²-, -L³-, -L⁴-, -L⁵- та -L⁶ є .

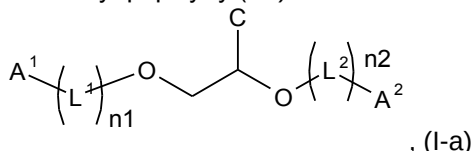
4. Захисний лак за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що

-L¹- є  ; та



-L²-, -L³-, -L⁴-, -L⁵- та -L⁶- є .

5. Захисний лак за будь-яким із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що фотосенсибілізатор має загальну формулу (I-a):

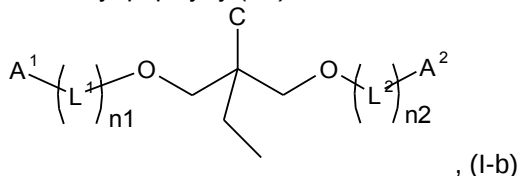


де

A¹, A², C, n1 та n2 мають значення, визначені у п. 1, та

-L¹- та -L²- мають значення, визначені у будь-якому із пп. 1-4.

6. Захисний лак за будь-яким із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що фотосенсибілізатор має загальну формулу (I-b):

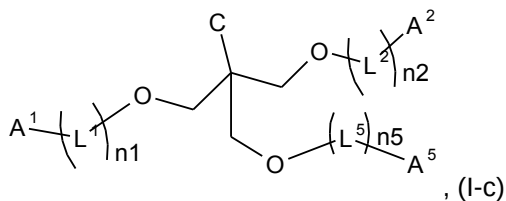


де

A¹, A², C, n1 та n2 мають значення, визначені у п. 1, та

-L¹- та -L²- мають значення, визначені у будь-якому із пп. 1-4.

7. Захисний лак за будь-яким із пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що фотосенсибілізатор має загальну формулу (I-c):

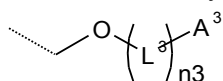


де

A¹, A², A⁵, C, n1, n2 та n5 мають значення, визначені у п. 1, та

-L¹-, -L²- та -L⁵- мають значення, визначені у будь-якому із пп. 1-4.

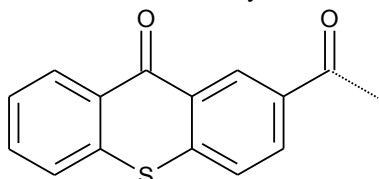
8. Захисний лак за будь-яким із пп. 1-7, який **відрізняється** тим, що



C є ,

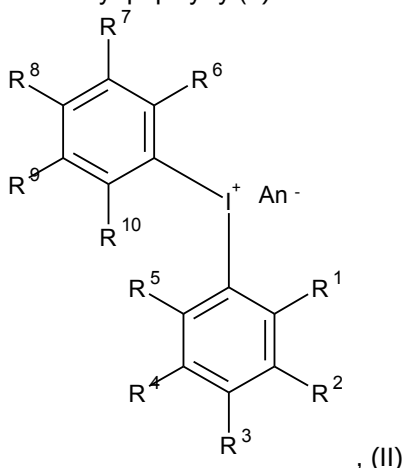
де A³ та n3 мають значення, визначені у п. 1, та -L³- має значення, визначене у будь-якому із пп. 1-4.

9. Захисний лак за будь-яким із пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що концентрація фрагмента



у здатному до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисному лаку становить від 1,6 ммоль ±5 % до 2,9 ммоль ±5 % на 100 г здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку.

10. Захисний лак за будь-яким із пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що діарилйодонієва сіль має загальну формулу (II):



де

5 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^- є аніоном, вибраним 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 $(CF_3SO_2)_3C^-$.

10 11. Захисний лак за будь-яким із пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що один або більше здатних до катіонного твердіння мономерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду, вибрано із групи, що складається з вінілових етерів, пропенілових етерів, циклічних етерів, відмінних від циклоаліфатичного епоксиду, лактонів, циклічних тіоетерів, вінілових тіоетерів, пропенілових тіоетерів, гідроксилвмісних сполук і їхніх сумішей.

15 12. Захисний лак за будь-яким із пп. 1-11, який **відрізняється** тим, що вибраний з лаку для флексографічного друку, лаку для струменевого друку та лаку для трафаретного друку.

13. Спосіб нанесення покриття на захищений документ, що містить підкладку й одну або більше захисних ознак, нанесених на частину підкладки або вставлених у неї, який **відрізняється** тим, що включає наступні етапи:

20 i) нанесення здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку за будь-яким із пп. 1-12 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.

25 14. Спосіб за п. 13, який **відрізняється** тим, що нанесення здатного до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисного лаку виконують методом друку, вибраним зі струменевого друку, флексографічного друку та трафаретного друку.

30 15. 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, який **відрізняється** тим, що захисне покриття містить здатний до катіонного твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання захисний лак за будь-яким із пп. 1-12.

35 16. Захищений документ за п. 15, який **відрізняється** тим, що вибраний з: банкнот, юридичних документів, квитків, чеків, ваучерів, гербових марок, акцизних марок, угод і документів, що засвідчують особу, таких як паспорти, посвідчення особи, візи; банківських карт, кредитних карт, транзакційних карт, документів для доступу та вхідних квитків.