I865687

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I865687 B**

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：109144003 (22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl.： ***C07D335/16 (2006.01)*** ***C08F2/50 (2006.01)***
C07C69/54 (2006.01) ***C08G63/685 (2006.01)***
C09D11/101 (2014.01) ***B41M1/06 (2006.01)***
B41M3/14 (2006.01) ***B41M5/00 (2006.01)***
B42D25/29 (2014.01)

(30)優先權：2019/12/18 歐洲專利局 19217484.5

(71)申請人：瑞士商西克帕控股有限公司 (瑞士) SICPA HOLDING SA (CH)
瑞士

(72)發明人：霍格特 約翰 HOGGETT, JOHN (GB)；夏布里耶 斯蒂芬 CHABRIER, STEPHANE (CH)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

CN 109071976A CN 110049875A
JP 2015-155499A US 2019/0111452A1

審查人員：陳俊志

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：1 共 73 頁

(54)名稱

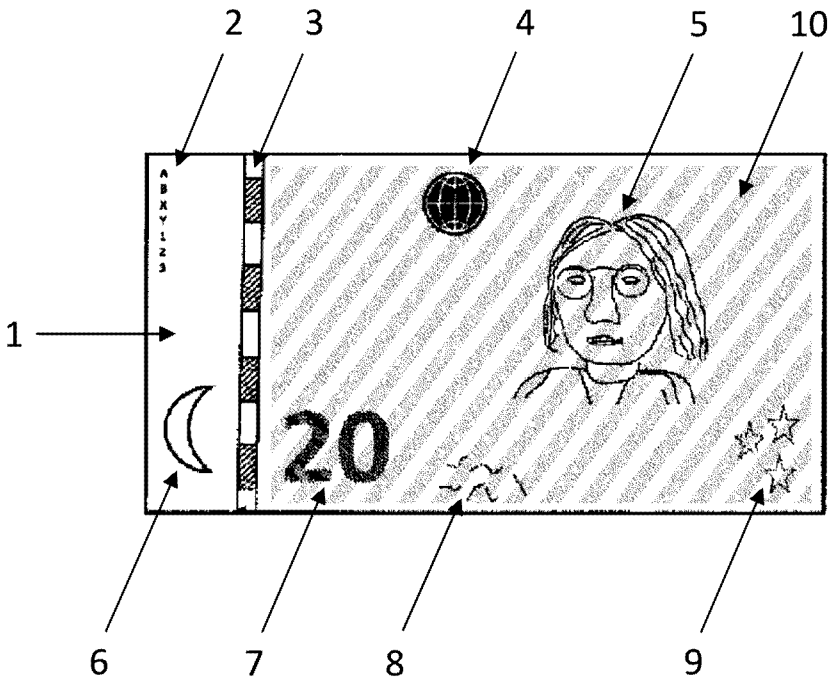
UV-LED 自由基可固化膠印墨水及印刷製程

(57)摘要

本發明涉及用於膠印安全文件的 UV-LED 自由基可固化墨水的領域。尤其是，本發明涉及用於膠印在基板或安全文件上的 UV-LED 自由基可固化膠印墨水，此 UV-LED 自由基可固化墨水在 40°C 及 1000 s^{-1} 下的黏度在約 2.5 至約 25 Pa s 的範圍內且包含自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物、一或多個式(I)的光引發劑、一或多個含胺基化合物以及一或多個填充劑及/或增充劑，此一或多個含胺基化合物選自於由胺基苯甲酸酯化合物、胺改質聚醚基丙烯酸酯、及上述之組合所組成之群組。

The present invention relates to the field of UV-LED radically curable inks for offset printing of security documents. In particular, the invention relates to UV-LED radically curable offset printing inks for offset printing on a substrate or security document, said UV-LED radically curable inks having a viscosity in the range of about 2.5 to about 25 Pa s at 40°C and 1000 s^{-1} and comprising radically curable (meth)acrylate compounds, one or more photoinitiators of formula (I), one or more amino containing compounds selected from the group consisting of aminobenzoate compounds, amine modified polyether based acrylates and combinations thereof, and one or more fillers and/or extenders.

指定代表圖：



第1圖

符號簡單說明：

1:基板

2:序號/安全特徵/安全元件

3:安全線/安全特徵/安全元件

4:螢光或磷光貼片/安全特徵/安全元件

5:雕刻凹版安全特徵/安全特徵/安全元件

6:透明窗/安全特徵/安全元件

7:數字/安全特徵/安全元件

8:螢光安全纖維/安全特徵/安全元件

9:經印刷的發光安全元件/安全特徵/安全元件

10:背景設計

專利案號：109144003

公告本

I865687

【發明摘要】

【中文發明名稱】UV-LED 自由基可固化膠印墨水及印刷製程

【英文發明名稱】UV-LED RADICALLY CURABLE OFFSET PRINTING INKS AND PRINTING PROCESSES

【中文】

本發明涉及用於膠印安全文件的UV-LED自由基可固化墨水的領域。尤其是，本發明涉及用於膠印在基板或安全文件上的UV-LED自由基可固化膠印墨水，此UV-LED自由基可固化墨水在40°C及1000 s^{-1}下的黏度在約2.5至約25 Pa s的範圍內且包含自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物、一或多個式(I)的光引發劑、一或多個含胺基化合物以及一或多個填充劑及/或增充劑，此一或多個含胺基化合物選自於由胺基苯甲酸酯化合物、胺改質聚醚基丙烯酸酯、及上述之組合所組成之群組。

【英文】

The present invention relates to the field of UV-LED radically curable inks for offset printing of security documents. In particular, the invention relates to UV-LED radically curable offset printing inks for offset printing on a substrate or security document, said UV-LED radically curable inks having a viscosity in the range of about 2.5 to about 25 Pa s at 40°C and 1000 s^{-1} and comprising radically curable (meth)acrylate compounds, one or more photoinitiators of formula (I), one or more amino containing compounds selected from the group consisting of aminobenzoate compounds, amine modified polyether based acrylates and combinations thereof, and one or more fillers and/or extenders.

【指定代表圖】第（ 1 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1：基 板

2：序 號 / 安 全 特 徵 / 安 全 元 件

3：安 全 線 / 安 全 特 徵 / 安 全 元 件

4：螢 光 或 磷 光 貼 片 / 安 全 特 徵 / 安 全 元 件

5：雕 刻 凹 版 安 全 特 徵 / 安 全 特 徵 / 安 全 元 件

6：透 明 窗 / 安 全 特 徵 / 安 全 元 件

7：數 字 / 安 全 特 徵 / 安 全 元 件

8：螢 光 安 全 纖 維 / 安 全 特 徵 / 安 全 元 件

9：經 印 刷 的 發 光 安 全 元 件 / 安 全 特 徵 / 安 全 元 件

10：背 景 設 計

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】UV-LED自由基可固化膠印墨水及印刷製程

【英文發明名稱】UV-LED RADICALLY CURABLE OFFSET PRINTING INKS AND PRINTING PROCESSES

【技術領域】

【0001】 本發明涉及保護安全文件以防偽造及違法複製的領域。具體而言，本發明涉及UV-LED自由基可固化膠印墨水以及用於在安全文件上產生特徵或圖案的製程的領域。

【先前技術】

【0002】 隨著彩色影印及印刷的品質不斷地改良，且試圖保護安全文件諸如鈔票、有價文件或卡、運輸票或卡、稅簽(tax banderols)、及不具有可複製效果的產品標籤以防偽造、篡改（falsification）、或違法複製，習用實施是在這些文件中及這些文件上併入各種安全手段。安全手段的典型實例包括安全線、窗(window)、纖維、測量平板(planchette)、箔、印花、全息圖、浮水印、安全墨水(security ink)，安全墨水包含光學可變色料、磁性或可磁化薄膜干涉色料、經干涉塗覆的顆粒、熱致變色色料、光致變色色料、發光化合物、紅外線吸收化合物、紫外線吸收或磁性化合物。

【0003】 所屬技術領域中已知在若干印刷步驟中將墨水施加在安全文件上，包括使用低黏度的墨水（諸如網版印刷墨水、柔版印刷墨水、及凹版印刷墨水(gravure printing

ink))以及高黏度或糊狀的墨水(諸如膠印墨水(offset printing ink)、雕刻凹版印刷墨水(intaglio printing ink)、及凸版印刷墨水)的不同印刷製程。

【0004】 膠印製程由以下間接方法組成,其中先將墨水從印刷板轉印到橡皮滾筒(blanket cylinder),且轉印到基板上。膠印製程是濕式膠印製程或者乾式膠印製程。濕式膠印製程利用印刷板的圖像區域(image area)與非圖像區域(non-image area)之間的表面能差。圖像區域是親油性,而非圖像區域是親水性。因此,在此方法中所使用的油性墨水傾向於附著於圖像區域並且與印刷板的非圖像區域排斥。濕式膠印典型地藉由以下來進行:將潤版液(fountain solution)(在所屬技術領域中也稱為潤濕液(dampening solution))以及親油性墨水兩者供給到印刷板表面,以使圖像區域優先地接收墨水以及使非圖像區域優先地接收潤版液,隨後經由印刷滾筒將沉積在圖像區域上的墨水轉印到基板上。乾式膠印製程是此些方法,其中橡皮滾筒被形成凸紋的金屬化光聚合物所覆蓋,此些凸紋帶有待印刷的花紋圖案(motif)。墨水附著於凸紋,隨後經由印刷滾筒將墨水轉印到基板。在這種情況下,不需要潤版液。

【0005】 在所屬技術領域中已知的是,膠印通常是產生經印刷特徵作為安全文件的背景設計的第一步驟。膠印墨水的乾燥涉及氧化製程(即,墨水含有與空氣中的氧氣反應以產生自由基的氧化乾燥劑,此些自由基引發墨水基質的

聚合過程）或者輻射固化製程，尤其是UV固化製程（即，墨水含有藉由與光相互作用而產生自由基的光引發劑，此些自由基引發墨水基質的聚合）。氧化乾燥是一個緩慢的製程，而UV固化幾乎是瞬時的製程。由於安全印刷是需要若干中間乾燥步驟的昂貴且多步驟的製程，因此在所屬技術領域中通常優選UV自由基可固化膠印墨水。將UV自由基可固化膠印墨水以（在經固化狀態下）具有約0.5μm至約3 μm厚度的薄層形式施加，以在安全文件上產生特徵。

【0006】 可將膠印墨水施加在基板的兩側上（同步製程(Simultan process)）以印刷作為安全文件的背景設計的特徵，其中可同時或在隨後進行固化步驟。典型的工業印刷速度在約8000張/小時與約12’0000張/小時之間。

【0007】 墨水無法快速且有效地乾燥及固化會導致反印(set off)。當從印刷機器移出經印刷的基板進行堆疊期間，沒有充分地乾燥或固化的印刷墨水至少部分地附著於放置在其上面的經印刷的基板背面時，就會發生反印（參見例如US 4,604,952）。這對在安全文件尤其是鈔票上印刷特徵期間是一大問題，因為所述文件典型地帶有在隨後的步驟中施加的若干重疊或部分重疊的特徵。若先前施加的特徵（例如，背景圖像或圖形圖案）尚未充分地乾燥或固化，則不僅會使整個多步驟的印刷製程延遲，而且由於在任一隨後的印刷或處理操作期間在機器上的反印，則所獲得的特徵仍可能會經受反印或標記。

【0008】 在習用的鈔票印刷製程中，在整個多步驟印刷製程的各第一步驟之一期間施加膠印墨水(offset ink)，其中在膠印之後是包括雕刻凹版印刷及網版印刷的其他印刷步驟。若特徵或圖案藉由膠印製程印刷在諸如鈔票的安全文件上並且若此特徵或圖案經受低的表面固化特性，則可能會使隨後的印刷步驟延遲或可能會發生反印。因此，至關重要的是，在開始其他印刷步驟之前完全乾燥或固化膠印墨水，以避免任何反印問題，尤其是當隨後的步驟是雕刻凹版印刷步驟時，因為雕刻凹版印刷機施加很高的壓力到經印刷的基板上。

【0009】 UV自由基可固化墨水藉由自由基機制固化，此些自由基機制由以下所組成：活化一或多個光引發劑，此些光引發劑能夠在輻射(radiation)（尤其是UV光）的作用後就釋放自由基，接著引發聚合從而形成經固化層。已知的自由基光引發劑包括例如苯乙酮、二苯甲酮、α-胺酮、α-羥基酮、氧化膦及氧化膦衍生物、及苄基二甲基縮酮。

【0010】 UV能量通常由水銀燈所提供，尤其是由中壓水銀燈所提供。水銀燈需要大量的能量，需要有效且昂貴的散熱系統，容易形成臭氧，並且具有有限的壽命。

【0011】 為了提供更低成本、需要更少的干預、及更加環保友善的解決方案，已經開發了用於固化墨水及塗層的基於UV-LED的燈及系統。與在電磁波譜的UV-A、UV-B、及UV-C區域中具有發射帶的中壓水銀燈相反，UV-LED燈在UV-A區域中發射輻射。此外，當前的UV-LED燈發

射准單色輻射，即僅發射一個波長，諸如365 nm、385 nm、395 nm或405 nm。

【0012】 塗層或墨水層的UV固化效率尤其取決於用於所述固化的輻照源(irradiation source)的發射光譜與包含在塗層或墨水中的光引發劑的吸收光譜的重疊上。因此，用UV-LED燈UV固化包含習用的自由基光引發劑的塗層或墨水層，由於燈的發射光譜與習用的自由基光引發劑的吸收光譜的重疊不好，而經受降低的固化效率，從而導致緩慢或不良的固化或固化缺陷。

【0013】 具有與當前可用的UV-LED輻射源的發射波長大概對應的吸收波長的光引發劑，包括α-胺酮、噻噸酮(thioxanthone)、香豆素酮(ketocoumarin)、雙[4(二甲胺基)苯基]甲酮衍生物（也稱為Michler酮）、及醯基膦。然而，α-胺酮及Michler酮最近已經引起了健康及/或環境的關注。已知是高螢光的香豆素酮，具有低固化效率，且主要是實驗及/或開發的產品。

【0014】 醯基膦光引發劑由於其紅移的吸收光譜（最大吸收波長大約370 nm）而被廣泛用於用UV-LED輻射源的固化。已知它們顯示低螢光。然而，醯基膦光引發劑可能仍會經受緩慢的固化性能，特別是緩慢的表面固化性能，且已知其對於氧抑制特別敏感，這使得它們對於固化薄層不是非常有效。

【0015】 當前使用的噻噸酮衍生物具有在約370 nm與約410 nm之間的最大吸收波長。然而，與醯基氧化膦相反，目前所使用的噻噸酮經受螢光。

【0016】 如上所述，UV自由基可固化膠印墨水用於以經印刷的特徵或圖案的形式作為薄層施加在安全文件上來保護安全文件、有價文件及製品以防偽造及違法複製的領域中。眾所周知，發光安全特徵已廣泛用於安全文件，尤其是用於鈔票的領域中，以賦予安全文件附加的隱蔽安全特徵，其中保護安全文件以防偽造及違法複製依賴於此類特徵典型地需要專門設備及知識來進行檢測的概念。發光安全特徵包括例如發光纖維、發光線、發光貼片(patch)、條紋或箔片（其中貼片、條紋、或箔片的至少一部分是發光的）以及經印刷的發光特徵。經印刷特徵包括（由凸版印刷的）發光編號、（由間接凸版印刷的）經印刷貼片、及由膠版印刷的發光特徵，通常是同時且採用與用以產生安全特徵作為安全文件的背景設計相同的印刷機。

【0017】 因為安全文件除了經膠印特徵之外，在與經膠印特徵同一側上或在相反側上，進一步包含發光安全特徵，尤其是經印刷的發光安全特徵，所以要求經膠印特徵本身不會顯示螢光，不會透過在其上施加了特徵的基板顯示螢光，並且不會由於污染而導致兩個經印刷的安全文件之間的接觸而顯示螢光，從而避免對發光安全特徵的機器檢測及/或人像識別(human recognition)的負面影響。

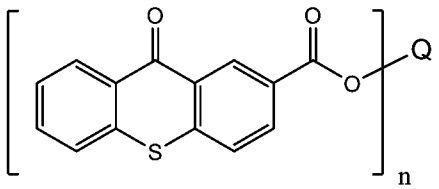
【0018】 因此，仍然需要UV-LED自由基可固化膠印墨水以及用於以高速（即，工業速度）在安全文件上印刷特徵的製程，此些UV-LED可固化膠印墨水顯示良好的固化特性，且在已經固化此些墨水之後，它們允許產生顯示低螢光或無螢光的經印刷特徵。

【發明內容】

【0019】 因此，本發明的目的是克服如上論述的先前技術的缺陷。這藉由提供UV-LED自由基可固化膠印墨水來實現，UV-LED自由基可固化膠印墨水在40°C及1000 s^{-1}下的黏度在約2.5至約25 Pa s之範圍內，用於在基板上膠印特徵，此UV-LED自由基可固化膠印墨水包含：

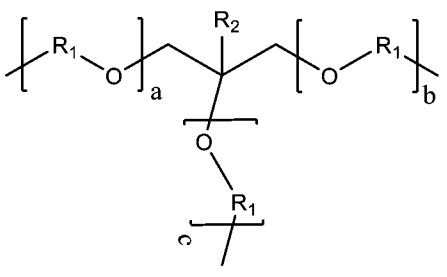
i)從約10 wt.%至約80 wt.%的一或多個自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物；

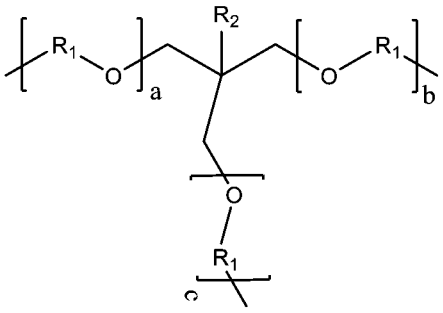
ii)從約4 wt.%至約20 wt.%的一或多個式(I)的光引發劑：



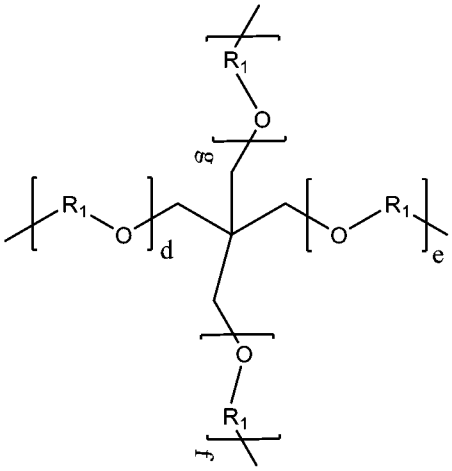
(I)

其中Q具有以下的式(IIa)、式(IIb)、或式(IIc)：





(IIa) (IIb)



(IIc)

其中n等於或大於1，R1彼此為相同或不相同且選自於由C1~C3烯烴基（alkylene group）所組成之群組，R2選自於由氫及C1~C3烷基所組成之群組，以及其中a+b+c之和在3與12之間以及d+e+f+g之和在4與16之間。

iii)從約1 wt.%至約15 wt.%的一或多個含胺基化合物，一或多個含胺基化合物選自於由重量平均分子量為至少400 g/mol eq PS的胺基苯甲酸酯化合物、重量平均分子量為至少400 g/mol eq PS的胺改質聚醚基丙烯酸酯、及上述之組合所組成之群組，以及

iv)從約1 wt.%至約30 wt.%的一或多個無機色料及/或一或多個有機色料，以及

v)從約0.5 wt.%至約10 wt.%的一或多個填充劑(filler)及/或增充劑(extender)，

重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0020】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水特別適合於藉由暴露於UV光（優選地暴露於在約355 nm與約415 nm之間的一或多個波長）而用UV-LED光源固化。本文中描述了藉由膠印製程在基板上印刷一或多個特徵的製程，此製程包含以下步驟：藉由膠印施加本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水從而形成墨水層，以及將墨水層暴露於至少150 mJ/cm^{2}劑量（優選地至少200 mJ/cm^{2}劑量）的UV光，以用UV-LED源固化墨水層。

【0021】 本文中還描述了多個特徵由經固化墨水層所組成，經固化墨水層由本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水製成。本文中描述了本文所描述的特徵的用途，用於保護安全文件、有價文件或製品以防偽造或詐騙，且安全文件、有價文件或製品包含本文中所描述的一或多個經印刷特徵。

【0022】 本文中還描述了安全文件包含本文中所描述的基板以及本文中所描述的一或多個經印刷特徵。

【0023】 本文中還描述了本文中所描述的一或多個光引發劑以及本文中所描述的一或多個含胺基化合物的用途，本文中所描述的一或多個光引發劑以從約1 wt.%至約20 wt.%的量（優選地以從約5 wt.%至約15 wt.%的量，更優選地以從約8 wt.%至約12 wt.%的量）以及本文中所描述的一或多個含胺基化合物以從約1 wt.%至約15 wt.%的量用於產生UV-LED自由基可固化膠印墨水，

UV-LED自由基可固化膠印墨水在40°C及1000 s^{-1}下的黏度在約2.5至約25 Pa s之範圍內，此UV-LED自由基可固化膠印墨水適於在安全文件上印刷一或多個特徵，此UV-LED自由基可固化膠印墨水包含從約10 wt.%至約80 wt.%的自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物、從約1 wt.%至約30 wt.%的一或多個無機色料及/或一或多個有機色料以及從約0.5 wt.%至約10 wt.%的一或多個填充劑及/或增充劑，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【圖式簡單說明】

【0024】 第1圖繪示鈔票，鈔票包含基板(1)、不同的安全特徵(2~9)，不同的安全特徵(2~9)包括藉由膠版印刷的特徵，其中此特徵覆蓋超過70%的安全文件總表面。

【實施方式】

【0025】 以下定義用於闡明說明書中及申請專利範圍中所使用的用語意義。

【0026】 本文中所使用的不定冠詞「一(a)」表示一個以及超過一個，而非必定限制其指稱名詞為單數。

【0027】 本文中所使用的用語「約」意指，論述中的量、值、或限制可以是指具體值或其附近的一些其他值。通常，表示若干值的用語「約」意欲表示在此值的±5%內的範圍。舉例而言，短語「約100」表示100 ± 5的範圍，即從95至105的範圍。通常，當使用用語「約」時，可以預期的是，在指定值的±5%的範圍內可以獲得根據本發明的相似

的結果或效果。然而，用用語「約」補充的具體的量、值或限制在本文中也意欲揭示正好此量、值、或限制，即沒有「約」的補充。

【0028】 本文中所使用的用語「及/或」意指此群組元件的全部或者僅之一可存在。舉例而言，「A及/或B」應該意指「僅A、或僅B、或A及B二者」。在「僅A」的情況下，此用語也涵蓋B不存在的可能性，即「僅A，但沒有B」。

【0029】 本文中所使用的用語「一或多個」意指一個、兩個、三個、四個等。

【0030】 本文中所使用的用語「包含」意欲為非排他性的且開放式的。因此，例如，包含化合物A的墨水可包括除了A以外的其他化合物。然而，作為其特定的實施例，用語「包含」也涵蓋「基本上由……組成」以及「由……組成」的更限制性的含義，以致例如「包含化合物A的墨水」也可以（基本上）由化合物A組成。

【0031】 在本說明書涉及「優選的」實施例/特徵的情況下，這些「優選的」實施例/特徵的組合也應該視為被揭示的，只要「優選的」實施例/特徵的這個組合是技術上有意義的。

【0032】 本文中所使用的用語「UV（紫外線）」意欲指具有在電磁波譜UV部分中的波長分量的輻照；通常為200 nm至400 nm。

【0033】 用語「安全文件」是指通常由至少一個安全特徵保護以防偽造或詐騙的文件。安全文件的實例包括但不限於有價文件以及有價商業貨物。

【0034】 本發明的具體實施例的敘述出於說明及敘述的目的而存在。它們不意欲為詳盡的或將本發明限制於所揭示的精確形式，並且有鑒於以上教示，顯然許多改變及變化是可行的。為了最好地解釋本發明的原理以及其實際應用，選擇並描述示例性實施例，從而使所屬技術領域中的其他具有通常知識者能夠最好地使用本發明並且經各種改變的各種實施例適於預期的特定用途。

【0035】 發明提供UV-LED自由基可固化膠印墨水，用於藉由膠印製程在安全文件上產生（印刷）一或多個特徵。本發明進一步提供經印刷特徵，經印刷特徵由經固化墨水層及安全文件所組成，經固化墨水層由本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水製成，安全文件包含本文中所描述的一或多個經印刷特徵。本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水藉由膠印步驟施加，其中此膠印可以是濕式印刷製程或乾式膠印製程。

【0036】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水中的一或多個自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物，在本文中所描述的一或多個光引發劑及本文中所描述的一或多個含胺基化合物的存在下，藉由暴露於自UV-LED光源發射的UV光（優選地暴露於在約355 nm與約415 nm之間的一或多個波長，更優選地藉由暴露於在365 nm及/或

385 nm及/或395 nm的UV光）而經歷固化。如所屬技術領域中具有通常知識者已知，本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水也可適用於使用中壓水銀燈進行固化。

【0037】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水在40°C及1000 s^{-1}下的黏度在約2.5至約25 Pa s之範圍內；本文中所提供的黏度值在Haake Roto-Visco RV1上用錐板(cone)2 cm 0.5°、在30秒內0~1000 sec^{-1}的線速度增加來測量。

【0038】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水包含自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物。本文中所描述的自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物以從約10 wt.%至約80 wt.%的量（優選地從約20 wt.%至約80 wt.%，更優選地以從約30 wt.%至約80 wt.%的量，還有更優選地從約50 wt.%至約80 wt.%）存在，重量百分比是基於本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0039】 自由基可固化化合物藉由自由基機制固化，自由基機制由以下所組成：藉由一或多個光引發劑的能量活化，光引發劑釋放自由基，接著引發聚合從而形成層或塗層。

【0040】 所描述的自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物優選地由一或多個自由基可固化(甲基)丙烯酸酯寡聚物以及一或多個自由基可固化(甲基)丙烯酸酯單體所組成。在本

發明的上下文中，用語「(甲基)丙烯酸酯」是指丙烯酸酯以及對應的甲基丙烯酸酯。

【0041】 本文中所描述的自由基可固化(甲基)丙烯酸酯寡聚物優選地選自於由環氧基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯化的油、(甲基)丙烯酸酯化環氧化的油、聚酯(甲基)丙烯酸酯、脂族或芳香族的聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸酯(甲基)丙烯酸酯、及上述之混合物所組成之群組，更優選地選自於由環氧基(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、脂族或芳香族的聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、及上述之混合物所組成之群組。

【0042】 本文中所描述的自由基可固化寡聚物優選地可為支鏈或基本上為直鏈的(甲基)丙烯酸酯寡聚物，以及一個或多個(甲基)丙烯酸酯官能基可以分別為鍵合至寡聚物主鏈的端基及/或側基(pendant side group)。優選地，自由基可固化寡聚物選自於由(甲基)丙烯酸寡聚物、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚醚基(甲基)丙烯酸酯寡聚物、環氧基(甲基)丙烯酸酯寡聚物、及上述之混合物所組成之群組，更優選地，選自於由聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、環氧基(甲基)丙烯酸酯寡聚物、及上述之混合物所組成之群組。

【0043】 環氧基(甲基)丙烯酸酯寡聚物的合適實例包括但不限於脂族的環氧基(甲基)丙烯酸酯寡聚物，尤其是單(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯、及三(甲基)丙烯酸酯，

以及芳香族的環氧基(甲基)丙烯酸酯寡聚物。芳香族的環氧基(甲基)丙烯酸酯寡聚物的合適實例包括雙酚A(甲基)丙烯酸酯寡聚物，諸如雙酚A單(甲基)丙烯酸酯、雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、及雙酚A三(甲基)丙烯酸酯以及烷氧基化的（諸如例如，乙氧基化的及丙氧基化的）雙酚A(甲基)丙烯酸酯寡聚物，諸如例如烷氧基化的雙酚A單(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、及烷氧基化的雙酚A三(甲基)丙烯酸酯，其中乙氧基化的雙酚A二丙烯酸酯是特別合適的。

【0044】 本文中所描述的自由基可固化(甲基)丙烯酸酯單體優選地選自於由單(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、六(甲基)丙烯酸酯及上述之混合物所組成之群組。

【0045】 單(甲基)丙烯酸酯優選的實例包括2(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、C12/C14烷基(甲基)丙烯酸酯、C16/C18烷基(甲基)丙烯酸酯、己內酯(甲基)丙烯酸酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛(甲基)丙烯酸酯(cyclic trimethylolpropane formal (meth)acrylate)、壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、異冰片基(甲基)丙烯酸酯(isobornyl (meth)acrylate)、異癸基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯(lauryl (meth)acrylate)、硬脂基(甲基)丙烯酸酯、辛基癸基(甲基)丙烯酸酯、十三烷基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲

基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的二(甲基)丙烯酸酯、酯二醇二(甲基)丙烯酸酯以及上述之混合物。

【0046】 二(甲基)丙烯酸酯優選的實例包括雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(諸如例如,乙氧基化及丙氧基化)雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A二縮水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、及上述之混合物。

【0047】 三(甲基)丙烯酸酯優選的實例包括三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(諸如例如,乙氧基化及丙氧基化)三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(諸如例如,乙氧基化及丙氧基化)甘油三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(諸如例如,乙氧基化及丙氧基化)新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、及上述之混合物。

【0048】 四(甲基)丙烯酸酯優選的實例包括二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯(ditrimethylolpropane tetra(meth)acrylates)、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、

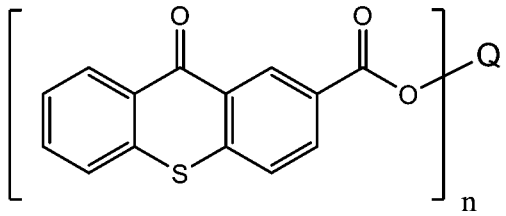
烷氧基化(諸如例如,乙氧基化及丙氧基化)新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、及上述之混合物,優選地選自於由二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、及上述之混合物所組成之群組。

【0049】 對於此些實施例,其中藉由乾式膠印製程施加本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水,包含本文中所描述的(甲基)丙烯酸酯化合物的本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水可進一步包含一或多個乙烯基醚及/或它們的乙氧基化等同物。優選的乙烯基醚的實例包括甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、第三丁基乙烯基醚、第三戊基乙烯基醚、環己基乙烯基醚、環己烷二甲醇單乙烯基醚、環己烷二甲醇二乙烯基醚、4-(乙烯氧基甲基)環己基甲基苯甲酸酯、苯基乙烯基醚、甲基苯基乙烯基醚、甲氧基苯基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、2-羥基乙基乙烯基醚、4-羥基丁基乙烯基醚、1,6-己二醇單乙烯基醚、3-胺基-1-丙醇乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、乙二醇單乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,6-己二醇二乙烯基醚、4-(乙烯氧基)丁基苯甲酸酯、雙[4-(乙烯氧基)丁基]己二酸酯、雙[4-(乙烯氧基)丁基]琥珀酸酯、雙[4-(乙烯氧基甲基)環己基甲基]戊二酸酯、4-(乙烯氧基)硬脂酸丁酯、三羥甲基丙烷三乙烯基醚、碳酸丙烯酯的丙烯基醚(propenyl ether of propylene

carbonate)、二乙二醇單乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚、乙二醇丁基乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇甲基乙烯基醚、三乙二醇單丁基醚、四乙二醇二乙烯基醚、聚(四氫呋喃)二乙烯基醚、聚乙二醇-520甲基乙烯基醚、Pluriol-E200二乙烯基醚、參[4-(乙烯氧基)丁基]偏苯三甲酸酯(tris[4-(vinyloxy)butyl]trimellitate)、雙[4-(乙烯氧基)丁基]1,6-己二基二氨基甲酸酯(bis[4-(vinyloxy)butyl]1,6-hexanediylbiscarbamate)、1,4-雙(2-乙烯氧基乙氧基)苯、2,2-雙(4-乙烯氧基乙氧基苯基)丙烷、雙[4-(乙烯氧基)甲基]環己基]甲基]對苯二甲酸酯、雙[4-(乙烯氧基)甲基]環己基]甲基]間苯二甲酸酯、雙[4-(乙烯氧基)丁基](4-甲基-1,3-伸苯基)二氨基甲酸酯、及雙[4-(乙烯氧基)丁基](亞甲基二-4,1-伸苯基)二氨基甲酸酯。合適的乙烯基醚為由BASF所售，名稱為EVE、IBVE、DDVE、ODVE、BDDVE、DVE-2、DVE-3、CHVE、CHDM-di、HBVE。當存在時，一或多個乙烯基醚及/或它們的乙氧基化等同物以從約1 wt.%至約5 wt.%的量存在，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

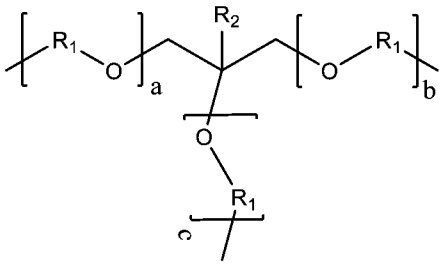
【0050】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水包含本文中所描述的一或多個光引發劑，一或多個光引發劑由噻噸酮衍生物所組成，此衍生物經由位置2上的酯鍵

與殘基連接，即本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水包含一或多個式(I)的光引發劑：

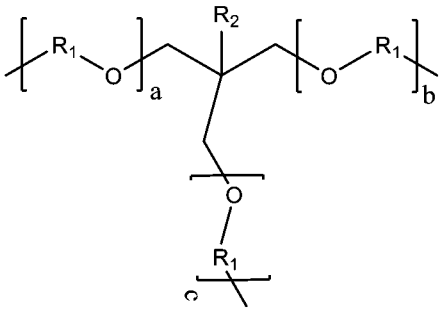


(I)

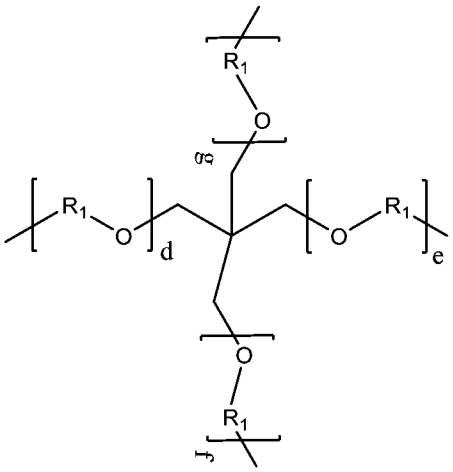
其中Q具有以下的式(IIa)、式(IIb)、或式(IIc)：



(IIa)



(IIb)



(IIc)

其中n大於1，R1彼此為相同或不相同且選自於由C1~C3烯烴基（即，甲基(Me、-CH_3)、乙基(Et、-CH_2CH_3)、1-丙基(*n*-Pr、正丙基(n-propyl)、-$CH_2CH_2CH_3$)、2-丙基(*i*-Pr、異丙基(*iso*-propyl)、-$CH(CH_3)_2$)）所

組成之群組，R2選自於由氫及C1~C3烷基(即，甲基(Me、-CH_3)、乙基(Et、-CH_2CH_3)、1-丙基(*n*-Pr、正丙基、-$CH_2CH_2CH_3$)、2-丙基(*i*-Pr、異丙基、-$CH(CH_3)_2$))所組成之群組，以及其中a+b+c之和在3與12之間以及d+e+f+g之和在4與16之間。

【0051】 一或多個式(I)的光引發劑優選地具有高於或等於約900 g/mol eq PS的重量平均分子量(M_w)，其中根據OECD測試方法118藉由GPC(凝膠滲透層析法)測定此些重量平均分子量，其中使用Malvern Viskotek GPCmax，以及其中使用六個聚苯乙烯標準品(分子質量範圍為從472至512000 g/mol)建立校正曲線(log(分子質量) = f(滯留體積))。裝置配有等位(isocratic)幫浦、脫氣裝置、自動注射器(autosampler)、及三檢測器(triple detector) TDA 302，三檢測器TDA 302包含差示折射計、黏度計、及雙角光散射檢測器(7°及90°)。對於這個具體測量，僅使用差示折射計。兩管柱Viskotek TM4008L(管柱長30.0 cm、內徑8.0 mm)經串聯連接。固定相由苯乙烯-二乙烯苯共聚物製成，粒徑為6 μm以及最大孔徑為3000 Å。在測量期間，將溫度固定在35°C，以及樣品含有10 mg/mL的待分析產物並經溶於THF(Acros，99.9%，無水)中。如下文實例中所描述，以1 ml/min的速率獨立地注射樣品。由層析法計算化合物的分子質量為聚苯乙烯的當量平均分子量(PS eq M_w)，

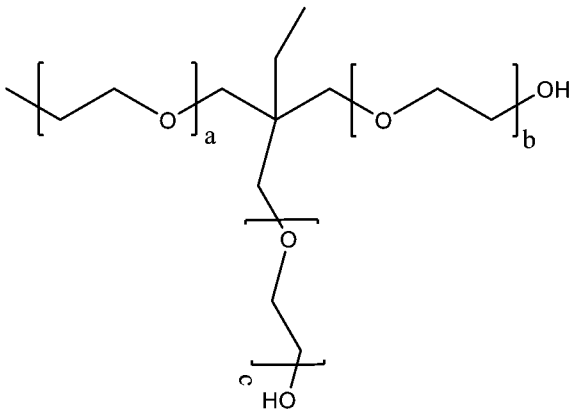
具有95%的信賴水準(confidence level)並對相同溶液進行三次測量的平均值，使用以下公式：

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

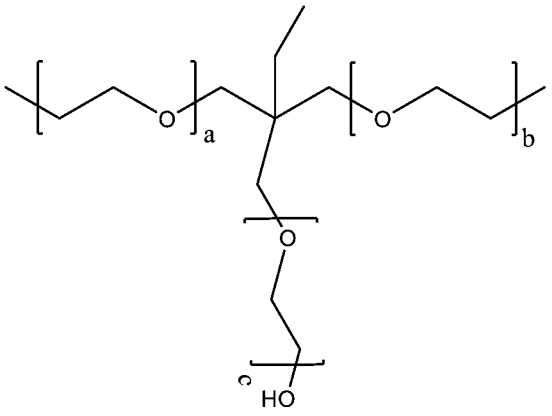
其中H_i是滯留體積V_i的來自基線的檢測器訊號位準(level)，M_i是滯留體積V_i處的聚合物片段的分子量，以及n是資料點的數量。裝置所提供的Omnisec 5.12用作軟體。

【0052】 根據一個優選的實施例，本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水包含一或多個式(I)的光引發劑，其中n等於1、2、或3，以及其中Q具有式(IIb)且a+b+c之和在3與12之間。根據一個更優選的實施例，本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水包含一或多個式(I)的光引發劑，其中n等於1、2、或3，以及其中Q具有式(IIb)且a+b+c之和在3與12之間以及R1為相同的且為乙烯基。

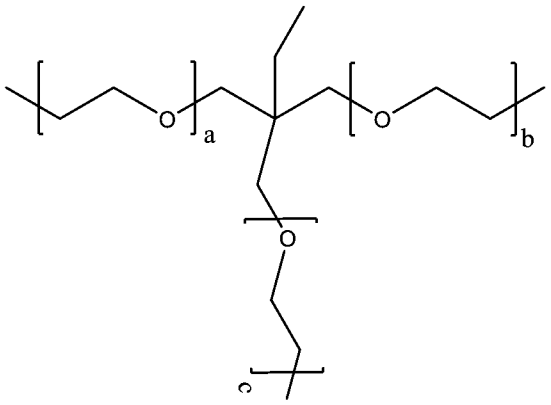
【0053】 根據還有更優選的實施例，本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水包含一或多個式(I)的光引發劑，其中n等於1(參見式IIb-1)、2(參見式IIb-2)、或3(參見式IIb-3)，以及其中Q具有式(IIb)且a+b+c之和在3與12之間，R1為相同的且為乙烯基以及R2為乙基：



(IIb-1)



(IIb-2)



(IIb-3)

【0054】 特別合適的式(I)的光引發劑為由Rahn所售，名稱為Genopol® TX-2。

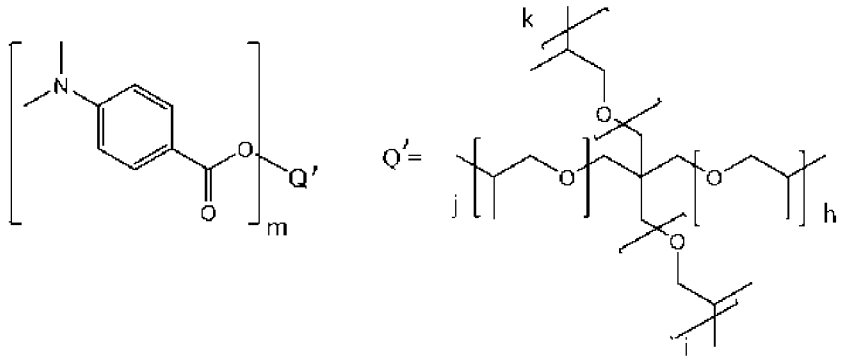
【0055】 本文中所描述的一或多個光引發劑以從約4 wt.%至約20 wt.%的量（優選地以從約5 wt.%至約15 wt.%的量、更優選地以從約8 wt.%至約12 wt.%的量）存在，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0056】 應進一步領會的是，本發明也延伸至其中一或多個原子已由同位素變體替換的化合物，諸如例如一或多個氫原子可以由^{2}H或^{3}H替換及/或一或多個碳原子可以由^{14}C或^{13}C替換。

【0057】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水包含從約1 wt.%至約15 wt.%（優選地從約2 wt.%至約12 wt.%）的一或多個含胺基化合物，一或多個含胺基化合物選自於由重量平均分子量為至少400 g/mol eq PS的胺基苯甲酸酯化合物、重量平均分子量為至少400 g/mol eq PS的胺改質聚醚基丙烯酸酯、及上述之組合所組成之群組，其中如本文中所描述測量重量平均分子量，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。含胺基化合物充當氫供體。然而，在所屬技術領域中已知，由於它們相當高的親水性，當使用濕式膠印製程時，此些化合物會對UV可固化墨水的性能產生負面影響（即，胺傾向於使通常親油性的墨水具有親水性，此親水性墨水接著汙染印刷版的非圖像區域）。

【0058】 本文中所描述的一或多個胺基苯甲酸酯化合物具有至少400 g/mol eq PS的重量平均分子量，優選地至少700 g/mol eq PS，及更優選地至少900 g/mol eq PS。

【0059】 根據一個實施例，本文中所描述的一或多個胺基苯甲酸酯化合物包含一或多個三級胺，優選地一或多個4-二烷基胺基苯甲酸酯基，更優選地一或多個4-二甲基胺基苯甲酸酯基。本文中所描述的一或多個胺基苯甲酸酯化合物優選地為聚醚基化合物，其是來自烷氧基化（諸如例如，乙氧基化及丙氧基化）甘油或烷氧基化（諸如例如，乙氧基化及丙氧基化）新戊四醇的衍生物。一或多個胺基苯甲酸酯化合物的合適實例具有以下的式(III)：



(III)

其中m大於1，優選地在1與4之間，以及其中h+i+j+k之和在3與12之間。

【0060】 特別合適的胺基苯甲酸酯化合物為由Lambson所售，名稱為SpeedCure 7040。

【0061】 本文中所描述的一或多個胺改質聚醚基丙烯酸酯的重量平均分子量為至少400 g/mol eq PS，優選地至少700 g/mol eq PS，及更優選地至少900 g/mol eq PS。優選地，本文中所描述的一或多個胺改質聚醚基丙烯酸酯具有高黏度（諸如在20~25°C下的黏度值高於500 mPas、優選地高於1000 mPas）以及高丙烯酸酯官能度（例如，每分子丙烯酸酯基的數目，尤其是丙烯酸酯官能度高於2，優選地高於3）。根據一個實施例，本文中所描述的一或多個胺改質聚醚基丙烯酸酯是藉由使小部分（大約2~15 wt.%）的聚醚丙烯酸酯的丙烯酸酯雙鍵與胺反應（輻射固化，P. Glöckner, Vincentz, 2008, p. 66~67）來製備。此些胺優選地為一級或二級烷基或環烷基胺、或脂族環狀二級胺，諸如吡咯啶、哌啶或哌啡。特別合適的聚醚丙烯酸酯具有至少3的丙烯酸酯官能度。對應

的實例包括乙氧基化或丙氧基化甘油三丙烯酸酯(glycerol triacrylate)、乙氧基化或丙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(trimethylolpropane triacrylate)、乙氧基化或丙氧基化新戊四醇四丙烯酸酯(pentaerythritol tetraacrylate)、及其類似物。合適的胺改質聚醚基丙烯酸酯為由Allnex所售名稱為Ebecryl® 80、由Rahn所售名稱為Genomer* 3457及3480、由IGM Resins所售名稱為Photomer® 5662、及由DSM Resins所售名稱為Neorad™ P-82及Agisyn™ 701。

【0062】 優選地選擇本文中所描述的一或多個含胺基化合物（尤其是本文中所描述的一或多個胺基苯甲酸酯化合物以及本文中所描述的一或多個胺改質聚醚基丙烯酸酯）以及本文中所描述的一或多個式(I)的光引發劑的量，以使得本文中所描述的一或多個含胺基化合物（尤其是本文中所描述的一或多個胺基苯甲酸酯化合物以及本文中所描述的一或多個胺改質聚醚基丙烯酸酯）的氮與本文中所描述的一或多個式(I)的光引發劑的噻噸酮基團之間的莫耳比優選地包含在約0.1與約1之間，更優選地在約0.2與約0.8之間，以及還更優選地在約0.4與約0.6之間。本文中所描述的優選範圍特別適用於其中藉由濕式膠印製程施加本文中描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水的實施例。

【0063】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水進一步包含本文中所描述的一或多個無機色料及/或一

或多個有機色料，其中本文中所描述的一或多個無機色料及/或一或多個有機色料以從約1 wt.%至約30 wt.%的量存在，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0064】 有機色料及無機色料的典型實例包括但不限於C.I.色料黃12、C.I.色料黃42、C.I.色料黃93、C.I.色料黃110、C.I.色料黃147、C.I.色料黃173、C.I.色料橙34、C.I.色料橙48、C.I.色料橙49、C.I.色料橙61、C.I.色料橙71、C.I.色料橙73、C.I.色料紅9、C.I.色料紅22、C.I.色料紅23、C.I.色料紅67、C.I.色料紅122、C.I.色料紅144、C.I.色料紅146、C.I.色料紅170、C.I.色料紅177、C.I.色料紅179、C.I.色料紅185、C.I.色料紅202、C.I.色料紅224、C.I.色料棕6、C.I.色料棕7、C.I.色料紅242、C.I.色料紅254、C.I.色料紅264、C.I.色料棕23、C.I.色料藍15、C.I.色料藍15:3、C.I.色料藍60、C.I.色料紫19、C.I.色料紫23、C.I.色料紫32、C.I.色料紫37、C.I.色料綠7、C.I.色料綠36、C.I.色料黑7、C.I.色料黑11、C.I.色料白4、C.I.色料白6、C.I.色料白7、C.I.色料白21、C.I.色料白22、銻黃、鉻酸鉛、硫酸鉻酸鉛、鉬酸鉛、群青藍、鈷藍、錳藍、氧化鉻綠、水合氧化鉻綠、鈷綠、硫化鈰、硫化鎘、硫硒化鎘、鐵酸鋅、釩酸鉍、普魯士、混和金屬氧化物、偶氮、次甲基偶氮(azomethine)、次甲基、蒽醌、酞青素、紫環酮(perinone)、苝、二酮吡咯並吡咯、硫靛、噻嗪靛

(thiazinindigo)、雙噁嗪、亞胺基異吲哚啉、亞胺基異吲哚啉酮、喹吖啶酮(quinacridone)、黃士酮、陰丹士林(indanthrone)、蒽嘧啶(anthrapyrimidine)、及喹啉黃的色料。當存在時，本文中所描述的無機色料、有機色料、或上述之混合物優選地以從約0.1 wt.%至約45 wt.%的量存在，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0065】 根據一優選的實施例，當根據ISO 1524:2013使用粒度測定計(granulometry gauge)（諸如Erichsen型號232的細度計，尺度為0~15 μm）測量時，本文中所描述的一或多個無機色料以及本文中所描述的一或多個有機色料獨立地具有小於或等於5 μm的粒徑，優選地小於或等於3 μm的粒徑。粒度測試直接用即用的墨水（即，含有所有組成部分並且已經如下文實例E1~E2及比較性實例C1~C4所描述製備及研磨的墨水）進行。

【0066】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水進一步包含一或多個填充劑(filler)及/或增充劑(extender)，其量為從約0.5 wt.%至約10 wt.%，優選地為從約0.5至約5 wt.%，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。優選地，一或多個填充劑及/或增充劑選自於由碳纖維、滑石、雲母（白雲母）、矽灰石、黏土（煅燒黏土及瓷土）、高嶺土、碳酸鹽（例如，碳酸鈣、碳酸鋁鈉(sodium aluminum carbonate)）、矽酸鹽（例如，矽酸鎂、矽酸鋁）、硫酸鹽（例如，硫酸

鎂、硫酸鋇）、鈦酸鹽（例如，鈦酸鉀）、氧化鋁水合物、二氧化矽（也包括氣相二氧化矽(fumed silica)）、蒙脫石、石墨、銳鈦礦、金紅石、膨潤土、蛭石、鋅白、硫化鋅、木粉、石英粉、天然纖維、合成纖維、及上述之組合所組成之群組。更優選地，一或多個填充劑及/或增充劑選自於由碳纖維、滑石、雲母、矽灰石、黏土、高嶺土、碳酸鹽、矽酸鹽、硫酸鹽、鈦酸鹽、氧化鋁水合物、二氧化矽、蒙脫石、石墨、膨潤土、蛭石、木粉、石英粉、天然纖維、合成纖維、及上述之組合所組成之群組。還有更優選地，一或多個填充劑及/或增充劑選自於由碳酸鹽（例如，碳酸鈣、碳酸鋁鈉）、二氧化矽、滑石、黏土及上述之混合物所組成之群組。

【0067】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水可進一步包含一或多個蠟，一或多個蠟優選地選自於由合成蠟、石油蠟、及天然蠟所組成之群組。優選地，一或多個蠟選自於由醯胺蠟、芥酸醯胺蠟(erucamide wax)、石蠟、聚乙烯蠟、聚丙烯蠟、氟碳蠟、聚四氟乙烯蠟、Fischer-Tropsch的蠟、矽油(silicone fluid)、蜂蠟、小燭樹蠟(candelilla wax)、褐煤蠟、棕櫚蠟、及上述之混合物所組成之群組，更優選地選自於由石蠟、聚乙烯蠟、氟碳蠟、聚四氟乙烯蠟、棕櫚蠟、及上述之混合物所組成之群組。當存在時，一或多個蠟優選地以從約0.1至約5 wt.%的量存在，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0068】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水可進一步包含一或多個氧化膦作為共引發劑。氧化膦的合適實例包括但不限於2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦；乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基次膦酸酯；苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦；雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦；自Lambson以Speedcure XKm出售的經取代的醯基-氧化膦；二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦與苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦的混合物；二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦與2-羥基-2-甲基丙醯苯的混合物；苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化膦與2-羥基-2-甲基丙醯苯的混合物；以及乙基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基次膦酸酯與2-羥基-2-甲基丙醯苯的混合物。當包含本文中所描述的一或多個氧化膦時，UV-LED自由基可固化膠印優選地包含從約6 wt.%至約25 wt.%（優選地約10 wt.%至約20 wt.%）的本文中所描述的一或多個式(I)的光引發劑與本文中所描述的一或多個氧化膦的組合，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0069】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水可進一步包含一或多個機器可讀材料，機器可讀材料選自於由磁性材料、IR吸收材料、及上述之混合物所組成之群組。本文中所使用的用語「機器可讀材料」是指如下的材料：材料顯示至少一個由裝置或機器（諸如例如，CCD或CMOS感測器、磁性檢測器（當機器可讀材料具有磁性

特性時）、或IR相機（當機器可讀材料具有IR吸收特性時））可檢測的特殊特性，且材料可包含在由本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水製成的安全特徵中，從而賦予藉由使用特定的檢測及/或鑑定設備來鑑定此安全特徵的方式。本文中所描述的一或多個機器可讀材料以從約1 wt.%至約60 wt.%（優選地從約5 wt.%至約40 wt.%）的量存在，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0070】 磁性材料顯示鐵磁性或亞鐵磁性類型的特定、可檢測的磁性特性並且包括永磁材料（強磁性材料，矯頑力Hc > 1000 A/m）及可磁化材料（軟磁性材料，根據IEC60404-1（2000)的矯頑力Hc <= 1000 A/m）。磁性材料的典型實例包括鐵、鎳、鈷、錳以及其磁性合金、羰基鐵、二氧化鉻CrO_2、磁性氧化鐵（例如，Fe_2O_3；Fe_3O_4）、磁性鐵氧體$M(II)Fe(III)_2O_4$及六角鐵氧體$M(II)Fe(III)_{12}O_{19}$、磁性石榴石$M(III)_3Fe(III)_5O_{12}$（諸如釔鐵石榴石$Y_3Fe_5O_{12}$)以及其帶有永久磁化的磁性的同構替代產物及顆粒（例如，$CoFe_2O_4$）。包含由至少一個另一材料層所圍繞（塗覆）的磁芯材料的磁性色料顆粒諸如WO 2010/115986 A2中所描述的那些也可用於本發明。當存在時，一或多個磁性材料優選地以從約5至約60 wt.%的量存在，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0071】 紅外線(IR)吸收材料，即在電磁波譜的近紅外線(NIR)範圍內（最通常在700 nm至2500 nm的波長範圍內）吸收的材料，是廣泛已知的並且用作安全應用中的標記材料，從而向經印刷文件賦予有助於其鑑定的附加的、隱蔽安全元件。舉例而言，具有IR吸收特性的安全特徵已經應用於鈔票，供銀行業及販賣應用（自動提款機、自動販賣機等）中的自動貨幣處理設備使用，以便識別確定的流通鈔票(currency bill)並驗證其真實性，尤其是將其與由彩色影印機製成的複製品區分。IR吸收材料包括IR吸收無機材料、包含大量的IR吸收原子或離子或者顯示IR吸收作為協同效果的實體(entities)的玻璃、IR吸收有機材料及IR吸收有機金屬材料（一（或多個）陽離子與一（或多個）有機配體的錯合物，其中單獨的陽離子及/或單獨的配體或者兩者結合具有IR吸收特性）。IR吸收材料的典型實例尤其包括碳黑、醌-二亞銨(quinone-diimmonium)或銨鹽(aminium salt)、聚次甲基（例如，花青素、方酸(squaraine)、克酮酸(croconaine)）、酞青素或萘菁(naphthalocyanine)類型（IR-吸收性π體系）、二硫醇烯(dithiolene)、四萘嵌三苯(quaterrylene)二醯亞胺、金屬（例如，過渡金屬或鑭系元素）磷酸鹽、六硼化鑭、氧化銦錫、奈米顆粒形式的氧化銻錫以及經摻雜的氧化錫(IV)（SnO_4晶體的協同特性）。包含過渡元素化合物且其紅外線吸收為過渡元素原子或離子的d-殼層(d-shell)內部的電子躍遷的結果的IR吸收材料（諸如在

WO 2007/060133 A2中描述的那些）也可以用於本發明。當存在時，一或多個IR吸收材料優選地以從約1至約40 wt.%的量存在，重量百分比是基於UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0072】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水可進一步包含一或多個標記及/或標籤劑(taggant)。

【0073】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水可進一步包含一或多個UV穩定劑，以便使此墨水尤其是在其儲存期間穩定。合適的UV穩定劑的典型實例包括但不限於對苯二酚、對苯二酚單甲醚、4-第三丁基鄰苯二酚、4-第三丁基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚(BHT)、鄰苯三酚、吩噻嗪(PTZ)、2,4-二氮雜二環[2.2.2]辛烷(DABCO)、銅(II)鹽（諸如例如，苯氧化銅(II)、乙醯丙酮銅(II)、葡萄糖酸銅(II)、酒石酸銅(II)、乙酸銅(II)、氨基甲酸銅(II)、硫代氨基甲酸銅(II)、二硫代氨基甲酸銅(II)、或二甲基二硫代氨基甲酸銅(II)）、銅(I)鹽（諸如例如，氯化銅(I)或乙酸銅(I)）、參[N-(羥基-κO)-N-(亞硝基-κO)苯基胺]-鋁、及上述之混合物。當存在時，本文中所描述的一或多個UV穩定劑以從約0.1 wt.%至約5 wt.%的量（優選地以從約0.5 wt.%至約2 wt.%的量）存在於UV-LED自由基可固化膠印墨水中，重量百分比是基於本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

【0074】 如所屬技術領域中具有通常知識者已知，本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水可進一步包含一或多個溶劑及/或稀釋劑。

【0075】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水可進一步包含一或多個惰性樹脂（即，不參與聚合反應的樹脂）。惰性樹脂可以用以調節本文中所描述的自由基可固化膠印墨水的黏度，以降低用本文中所描述的自由基可固化膠印墨水製備的墨水層的玻璃轉化溫度，或以增加用本文中所描述的自由基可固化膠印墨水製備的墨水層的附著力。一或多個惰性樹脂優選地選自於由烴類（諸如例如，苯乙烯基烴樹脂）、丙烯酸（諸如例如，丙烯酸共聚物）、苯乙烯烯丙基醇、酚樹脂、松香改質樹脂、酮樹脂、醇酸樹脂、及上述之混合物所組成之群組。當存在時，本文中所描述的一或多個惰性樹脂以從約0.1 wt.%至約10 wt.%的量（優選地以從約0.5 wt.%至約2 wt.%的量）存在於本文中所描述的UV-LED可固化濕式膠印墨水中，重量百分比是基於本文中所描述的UV-LED可固化濕式膠印墨水的總重量。

【0076】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水可進一步包含添加劑，添加劑包括但不限於一或多個的以下組分以及這些的組合：共引發劑、抗沉降劑、抗發泡劑、表面活性劑、及在膠印墨水領域中已知的其他加工助劑。本文中所描述的添加劑可以以所屬技術領域中已知的量及形式，包括以其中顆粒的尺寸的至少之一在1至1000

nm的範圍內的所謂奈米材料的形式，存在於本文中所描述的UV-LED可固化濕式膠印墨水中。

【0077】 可藉由本文中所描述的膠印製程施加UV-LED自由基可固化膠印墨水，用於以高速在安全文件上印刷特徵，其中此些UV-LED可固化膠印墨水顯示良好的固化特性，且在已經固化之後，允許產生經印刷特徵，其中此些經印刷特徵顯示低螢光或無螢光。有利地，這允許墨水製造商可以利用這種背景的低螢光或無螢光性，從而產生低螢光或無螢光的墨水以及低螢光或無螢光的經印刷特徵。本文中還描述了多個組成物包含本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水以及一或多個發光材料。藉由利用UV-LED自由基可固化膠印墨水的低螢光或無螢光性，這允許配製包含本文中所描述的一或多個發光材料的組成物，其中有目的且自由地選擇此些組成物的發光特徵，因為在UV-LED自由基可固化膠印墨水組分與經併入的發光材料之間不會發生遮蔽或干涉。換言之，UV-LED自由基可固化膠印墨水可用以產生具有目標螢光特性（即，可預期的且不會被UV-LED自由基可固化膠印墨水本身的組分/組成部分改變的螢光特性）的組成物及安全特徵。換言之，本文中所描述的一或多個自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物、本文中所描述的一或多個式(I)的光引發劑、本文中所描述的選自於由胺基苯甲酸酯化合物、胺改質聚醚基丙烯酸酯、及上述之組合所組成之群組的一或多個含胺基化合物、本文中所描述的一或多個無機色料及/或一或多

個有機色料、本文中所描述的一或多個填充劑及/或增充劑及可選的添加劑，在本文中描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水中的組合，允許本身產生低螢光或無螢光的墨水以及低螢光或無螢光的經印刷特徵，或者允許藉由併入本文中所描述的發光材料，產生具有受控及所期望的發光特性的具有一或多個發光化合物與低螢光或無螢光的經印刷安全特徵的組成物，其中此些發光化合物的發光特性基本上不會被本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水所改變或遮蔽。此外，及由於UV-LED自由基可固化膠印墨水的低螢光或無螢光性，可以減少本文中所描述的一或多個發光材料的量，從而降低製造及生產成本。

【0078】 發光材料的典型實例包括但不限於無機色料（諸如摻雜有發光離子的無機主體晶體或玻璃）、有機及有機金屬（一（或多個）發光離子與一（或多個）有機配體的錯合物）物質）的化合物。當存在時，作為無機色料的一或多個發光材料優選地以從約1至約40 wt.%的量存在於包含本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水的複合中，重量百分比是基於本文中所描述的組成物的總重量。當存在時，作為有機化合物的一或多個發光材料優選地以從約1至約20 wt.%的量存在於包含本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水的複合中，重量百分比是基於本文中所描述的組成物的總重量。發光化合物可以吸收作用在它們之上的若干類型的能量，隨後至少部份地發射此經吸收的能量為電磁輻射。發光化合物藉由用某種波

長的光曝光且分析所發射的光來檢測。下轉換(down-converting)的發光化合物吸收較高頻率（較短波長）下的電磁輻射並且至少部份地將其以較低頻率（較長波長）再發射出。上轉換(up-converting)的發光化合物吸收較低頻率下的電磁輻射並且至少部份地將其一部分以較高頻率再發射出。發光材料的發射光是自原子或分子中的激發態產生。此類激發態的輻射衰變有取決於材料的特性衰變時間，衰變時間可以在從10^{-9}秒至若干小時的範圍內。螢光及磷光化合物兩者皆適用於本發明。在磷光化合物的情況下，衰變特性的測量也可以進行並且用作機器可讀特徵。色料形式的發光化合物已被廣泛地用於墨水中（參見US 6 565 770、WO 2008/033059 A2、及WO 2008/092522 A1）。發光化合物的實例尤其包括摻雜有至少一個選自於由過渡金屬及稀土離子所組成之群組的發光陽離子的、非發光陽離子的硫化物、氧硫化物、磷酸鹽、釩酸鹽等；稀土氧硫化物及稀土金屬錯合物，諸如WO 2009/005733 A2或US 7 108 742中所描述的那些。無機化合物材料的實例包括但不限於$La_2O_2S:Eu$、$ZnSiO_4:Mn$、及$YVO_4:Nd$。

【0079】 本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水典型地藉由包含以下步驟的方法來製備：分散、混合及/或研磨本文中所描述的所有組成部分，即在本文中所描述的(甲基)丙烯酸酯化合物存在下，本文中所描述的一或多個式(I)的光引發劑、本文中所描述的一或多個含胺基化合

物、本文中所描述的一或多個無機色料及/或一或多個有機色料、本文中所描述的一或多個填充劑及/或增充劑、本文中所描述的一或多個蠟（當其存在時）、及一或多個添加劑（當其存在時），從而形成糊狀組成物。本文中所描述的一或多個光引發劑可以在分散/混合/研磨所有其他組成成分的步驟期間被添加到此墨水中，或者可以在後來的階段被添加。

【0080】 本文中還揭示了雕刻凹版印刷墨水（在所屬技術領域中也稱為「雕刻鋼模」或「銅版」印刷墨水）及凸版印刷墨水，包含本文中所描述的組成部分，尤其是包含i)本文中所描述的一或多個式(I)的光引發劑；以及ii)一或多個含胺基化合物，選自於由重量平均分子量為至少400 g/mol eq PS的胺基苯甲酸酯化合物、重量平均分子量為至少400 g/mol eq PS的胺改質聚醚基丙烯酸酯、及上述之組合所組成之群組。

【0081】 如本文中所描述，本文中所描述的用於產生經印刷特徵的製程包含：步驟a)藉由膠印施加本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水，從而形成墨水層，以及步驟b)將墨水層暴露於至少150 mJ/cm^2劑量（優選地至少200 mJ/cm^2劑量）的UV光，以用UV-LED源固化墨水層。如下文所描述，此劑量可以使用來自美國EIT公司的UV Power Puck® II輻射計來測量。

【0082】 藉由膠印步驟施加本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水，其中此膠印可以為濕式印刷製程或乾式膠印製程。

【0083】 本文中還描述了多個製程，其中藉由本文中所描述的膠印在本文中所描述的基板的兩側上施加本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水，從而在兩側上形成墨水層，即將相同的UV-LED自由基可固化膠印墨水用於兩側。本文中還描述了多個製程，其中藉由本文中所描述的膠印在本文中所描述的基板的兩側上施加本文中所描述的兩種UV-LED自由基可固化膠印墨水，從而在兩側上形成墨水層，即將兩種不同的UV-LED自由基可固化膠印墨水用於兩側。

【0084】 優選地，本文中所描述的步驟b)由暴露墨水層於在355與415 nm之間的一或多個波長的步驟所組成。通常，市售的UV-LED源使用一或多個波長，諸如例如365 nm、385 nm、395 nm、及405 nm。根據一個實施例，本文中所描述的步驟b)由暴露墨水層於在355與415 nm之間的單一波長的步驟所組成。

【0085】 本文中所描述的製程特別適用於在基板上產生一或多個經印刷特徵，此基板適合作為用於安全文件的基板。本文中所描述的一或多個經印刷特徵可以是連續的或不連續的。

【0086】 根據實施例，本文中所描述的一或多個特徵用作基板或安全文件上（一側上或者兩側上）的背景特徵或圖

案，基板或安全文件隨後用其他墨水或安全特徵印刷或處理。這意指，用本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水藉由本文中所描述的膠印製程印刷的一或多個特徵頂部，可於一或多個進一步印刷或施加運作行程(run)中，印刷或施加進一步的特徵，且藉由本文中所描述的膠印製程印刷的一或多個特徵與進一步的特徵至少部分重疊。第1圖繪示安全文件（尤其是鈔票）的正面，包含非螢光的信託基板(fiduciary substrate)(1)，諸如纖維素基基板或聚合物基板；背景設計(10)，由以下所組成：藉由以本文中所描述的膠印步驟施加及固化本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水所製備的經印刷特徵及附加的安全元件(2~9)。安全元件(2~9)包括但不限於以凸版印刷的序號(2)、安全線(3)、螢光或磷光貼片(4)、雕刻凹版安全特徵(5)、透明窗(6)、數字(7)、螢光安全纖維(8)、及經印刷的發光安全元件(9)。基板在其製備期間於內部包括螢光纖維(8)，且可在單獨的製程中施加螢光或磷光貼片(4)或者可在隨後的步驟中印刷螢光或磷光貼片(4)。經印刷的發光安全元件(9)可以是基於本文中所描述的且包含本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水及本文中描述的一或多個發光材料的組成物，且可以在與背景設計相同的印刷步驟期間進行膠印，背景設計由本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水所製成。

【0087】 根據一個實施例，本文中所描述的且由自本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水製成的經固化墨

水層所組成的一或多個經印刷特徵，具有大於或等於約50%（優選地大於或等於約60%，甚至更優選地大於或等於約70%）的總表面（即，本文中所描述的所有一或多個經印刷特徵的表面相加），此%是基於在其之上存在一或多個經印刷特徵的基板的總表面。可以在本文中所描述的基板的一側上或者兩側上施加一或多個經印刷特徵。當基板的兩側皆包含本文中所描述的一或多個經印刷特徵，本文中所描述的百分比（即大於或等於約50%，優選地大於或等於約60%，甚至更優選地大於或等於約70%）可在兩側上為相同的或者可在兩側上為不相同的。

【0088】 基板的典型實例包括但不限於纖維基基板，優選地纖維素纖維基基板，諸如紙、含紙材料、聚合物基基板、複合材料（例如，藉由積層紙層與聚合物膜而得的基板）、金屬或金屬化材料、玻璃、陶瓷、及上述之組合。聚合物基基板的典型實例為由乙烯或丙烯基均聚與共聚物諸如聚丙烯(PP)及聚乙烯(PE)、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)、及聚對苯二甲酸乙二酯(PET)製成的基板。如所屬技術領域中具有通常知識者已知，聚合物基基板未顯示螢光。複合材料的典型實例包括但不限於至少一個紙層與至少一個聚合物膜的多層結構（例如，積層體），包括諸如上述那些的聚合物以及基於纖維素纖維與合成聚合物纖維之混合物的類紙基板(paper-like substrate)。在一個優選的實施例中，將特徵印刷在選自膠印紙(offset paper)及信託紙的基板上。膠印紙由木漿纖維素製造並具

有使紙張適合膠印的特性，包括尺寸穩定性、抗捲曲、高表面強度、表面無外來顆粒(foreign particle)、及高度抗水分滲透性。通常，膠印紙的基重為30 g/m^{2}至250 g/m^2，優選地為50 g/m^{2}至150 g/m^2。

【0089】 信託紙（在所屬技術領域中也稱為安全紙）由無木質素、棉漿纖維素製造。相較於膠印紙，信託紙的附加特性包括增強的機械抗性（尤其是抗撕裂性及抗磨損性）、防污性、及抗微生物（細菌、病毒及真菌）降解的處理。信託紙的機械抗性可藉由向紙（棉基）漿中引入合成纖維來提高，以及防污性可藉由在印刷或施加鈔票特徵之前塗覆或印刷防污聚合物層而改善。通常，用殺生物劑的處理與防汙處理組合。通常，信託紙的基重在50與150 g/m^{2}之間，優選地在80與120 g/m^{2}之間。

【0090】 另外，使用信託紙代替膠印紙添加了防偽造保護的附加要素，因為信託紙是在只有安全紙製造商可得的特殊製紙機上製造，並且因為供應鏈受保護以致防止信託紙轉移至偽造者。與普通書寫紙相反，信託紙未含有增亮劑。此增亮劑用以賦予普通書寫紙更白、更亮的外觀，但同時暴露於UV光時顯示強烈的藍色螢光，而信託紙在相似的輻照下仍然相對暗。缺少增亮劑的紙在安全區域之外不可用，這意味著在UV光下的亮藍色螢光已是偽造的表示（光學文件安全(Optical Document Security)，第3版，2005, Artech House, 3.2.5 p. 71）。

【0091】 根據一個實施例，本文中所描述的基板是非螢光基板，優選地為非螢光聚合物基基板或缺少增亮劑的信託紙。

【0092】 用語「安全文件」是指具有價值的文件，以致其潛在地易於被試圖偽造或違法複製且其通常由一或多個特徵保護以防偽造或詐騙。安全文件的實例包括但不限於有價文件以及有價商業貨物。有價文件的典型實例包括但不限於鈔票、契約、票、支票、抵用券、印花稅票及稅收標籤、協議及其類似物，身分證件諸如護照、身分證、簽證、銀行卡、信用卡、交易卡(transactions card)、通行證件(access document)、安全徽章(security badge)、入場票、運輸票或標題、及其類似物。

【0093】 用語「有價商業貨物」是指尤其是用於製藥、化妝品、電子或食品工業的包裝材料，可包含一或多個特徵以保證包裝內容物是真的，例如真藥。這些包裝材料的實例包括但不限於標籤，諸如鑑定品牌標籤、稅票(tax banderole)、篡改易顯標籤(tamper evidence label)及密封件。本文中所描述的安全文件可進一步包含一或多個附加層或塗層，一或多個附加層或塗層在本文中所描述的經印刷特徵下面或者上面。若基板與本文中所描述的且由自本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水製成的經固化墨水層所組成的經印刷特徵之間的附著力不足，例如由於基板材料、表面不均勻或表面非均質所致，則如

所屬技術領域中具有通常知識者已知，可在基板與經印刷特徵之間施加附加層、塗層、或底層塗料(primer)。

【0094】 為了進一步增加安全文件的安全等級以及防偽造及違法複製的耐性，基板可含有浮水印、安全線、纖維、測量平板、發光化合物、窗、箔、印花、塗層、及上述之組合。

【0095】 其上施加本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水的本文中所描述的基板，可以由安全文件的固有部分所組成，或者將本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水施加到輔助基板（諸如例如，安全線、安全條、箔、印花或標籤）上，因此在單獨的步驟中將本文中所描述的UV-LED自由基可固化膠印墨水轉印到安全文件。

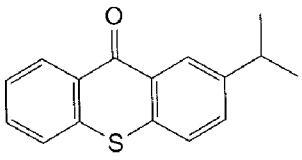
【0096】 本文中還描述了本文中所描述的一或多個光引發劑的用途，用於產生本文中所描述UV-LED自由基可固化膠印墨水，此UV-LED自由基可固化膠印墨水適於在安全文件上印刷一或多個特徵。

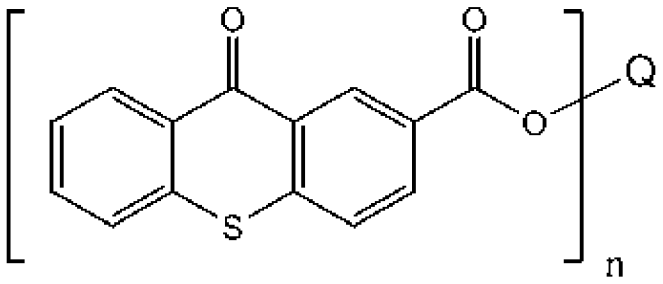
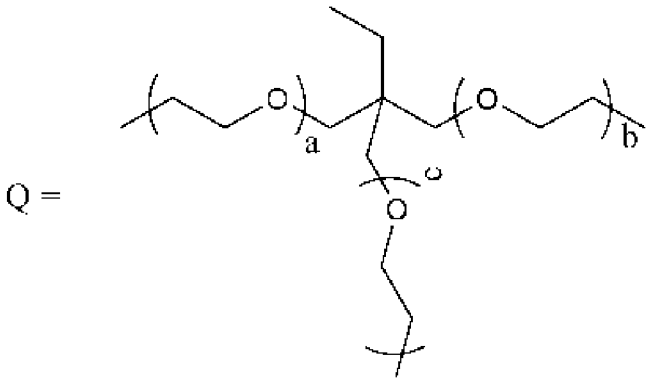
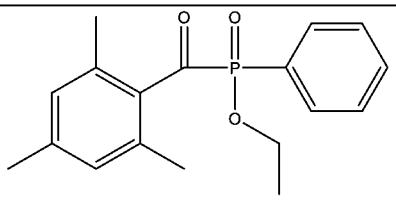
實例

【0097】 現在參照非限制性實例更詳細地描述本發明。以下實例提供根據本發明的UV-LED自由基可固化膠印墨水之製備以及光引發劑及含胺基化合物之用途的更多細節以及比較性資料。

光引發劑及含胺基化合物

表1A

	商業名稱 (供應商)	結構、 CAS No、及 分子量	TX 基團 / mmol/g
P1	OMNIPOL TX (IGM Resins)	 CAS No: 813452-37-8 761 ± 17 g/mol eq. PS	2.40
P2	Genocure® ITX (Rahn)	 CAS No: 5495-84-1 254.35（由供應商提供）	3.91

P3	Genopol® TX-2 (Rahn)	 其中n = 1 ~ 3 Q =  其中a + b + c = 3 ~ 12 CAS No: 無法獲得 918 ± 12 g/mol eq. PS	1.70
P4	SPEEDCURE TPO-L (Lambson)	 CAS No: 84434-11-7 316.34（由供應商提供）	--

光引發劑P1~P3中的噻噸酮基團濃度：由ED-XRF測定

【0098】 使用硫原子的訊號藉由ED-XRF（Spectro XEPOS）測定噻噸酮基團的莫耳濃度。對於表1A的每個光引發劑P1~P3，製備三份50 mL的2 mg/mL的對應光引發劑在乙腈（Sigma-Aldrich，99.9%）中的溶液。自每個溶液，收集5 mL樣品並添加增量的5 mg/mL的

Genocure ITX（Rahn，99.3%，根據分析認證）的乙腈溶液。用乙腈使每個樣品達到10 mL。已得到以下溶液，並在表1B中給出。

表1B

級別(Level)	溶液 P1~P3 [mL]	溶液 ITX [mL]	乙腈[mL]
0	5	0	5
1	5	1	4
2	5	3	2
3	5	4	1

【0099】 使每個樣品獨立地經受ED-XRF測量(Spectro XEPOS)，並記錄光譜。自所有光譜推導出空白測量值(純乙腈）。對於每系列的樣品（重複測量三次(triplicate measurement)），在2.31keV（S Kα1峰）處測得的螢光強度顯示為所添加ITX濃度的函數並進行線性回歸。回歸線的x截距（橫坐標在原點）表示每個樣品中的噻噸酮基團濃度處於0級。表1A中提供平均值（三次測量的平均值）。對應的平均值用以測定以mmol/g計的每個光引發劑P1~P3中的噻噸酮濃度，並計算製備實例及比較性實例所添加之光引發劑P1~P3的量。

表1C

	商業名稱 (供應商)	結構、CAS No、及分子量	氮 / mmol/g
S1	Genocure* EHA (Rahn)	2-2-乙基己基 4-(二甲基胺基)苯甲酸酯 CAS No: 21245-02-3 277.4（由供應商提供）	3.63
S2	Ebecryl® 80 (Allnex)	活性劑、30%甘油、丙氧基化、丙烯酸酯以及0.5%二丙二醇二丙烯酸酯的混合物 CAS No: 69.5%的活性組成成分（無法獲得）、0.5%的CAS No 57472-68-1以及30%的CAS No 52408-84-1 3’983 ± 226 (g/mol eq. PS)	1.03
S3	Speedcure 7040 (Lambson)	1,3-二({-4-(二甲胺基)苯甲醯基聚[氧基(1-甲基乙烯)]}氧基)-2,2-雙({-4-(二甲胺基)-苯甲醯基聚[氧基(1-甲基乙烯)]}氧基甲基)丙烷以及{一-4(二甲胺基)苯甲醯基聚(氧乙烯)-聚[氧基(1-甲基乙烯)]-聚(氧乙烯)} 4-二甲基-胺基)苯甲酸酯的混合物 CAS No: 1003567-84-7 與 CAS No: 1003557-17-2 的混合物 1’085 ± 20 (g/mol eq. PS)	2.71

含胺基化合物S1~S3的氮濃度：藉由電位滴定測定

【0100】 藉由用過氯酸電位滴定獲得表1C的含胺基化合物S1~S3中的氮莫耳濃度。對於每個化合物S1~S3，製備三份50 mL的3 mg/mL的樣品在二氯甲烷（Acros，99.99%）中。將每個樣品以5 mL轉移到容量瓶中，並用二氯甲烷使每個樣品達到50 mL。用0.01 M的過氯酸的冰醋酸溶液滴定這些溶液，過氯酸的冰醋酸溶液藉由混合9份冰醋酸（Sigma-Aldrich，99%）與1份過氯酸溶液（Sigma-Aldrich，在冰醋酸中為0.1 mol/L）來製備。使用Metrohm Titrando 905配有非電導儀（un

conductimeter)826以及用於非水溶液（LiCl的飽和乙醇溶液）的Solvotrode電極來進行滴定。藉由圖形確定曲折點。表1C中提供三次測量的平均值（以mmol/g計）。

重量平均分子量測量

【0101】 光引發劑P1及P3與含胺基化合物S2及S3的重量平均分子量根據以下所描述的方法（基於OECD測試方法118）藉由GPC（凝膠滲透層析法）獨立地來測定：

使用Malvern Viskotek GPCmax。裝置配有等位幫浦、脫氣裝置、自動注射器、及三檢測器TDA 302，三檢測器TDA 302包含差示折射計、黏度計、及雙角光散射檢測器（7°及90°）。對於這個具體測量，僅使用差示折射計。使用六個聚苯乙烯標準品（分子質量範圍為從472至512000 g/mol）建立校正曲線（log(分子質量) = f(滯留體積)）。兩管柱Viskotek TM4008L（管柱長30.0 cm、內徑8.0 mm）串聯連接。固定相由苯乙烯-二乙烯苯共聚物製成，粒徑為6 μm以及最大孔徑為3000 Å。在測量期間，將溫度固定在35°C。經分析樣品含有10 mg/mL的經調查化合物溶於THF（Acros，99.9%，無水）中，並以1 mL/min的速率注射。由層析法計算化合物的分子質量為聚苯乙烯的當量平均分子量(PS eq MW)，具有95%的信賴水準並對相同溶液進行三次測量的平均值，使用以下公式：

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

其中H_i是滯留體積V_i的自基線的檢測器訊號位準，M_i是滯留體積V_i處的化合物片段的分子量，以及n是資料點的數量。裝置所提供的Omnisec 5.12用作軟體。

UV-LED自由基可固化膠印墨水包含顏色色料以及上述所獲得的經印刷特徵（C1~C4以及E1~E2）

表2A

組成部分	商業名稱(供應商)	化學命名(CAS編號)	C1	C2	C3	C4	E1	E2
寡聚物	Ebecryl® 811 (Allnex)	聚酯丙烯酸酯寡聚物 (24.4%活性劑(CAS 未知) + 75% 94108-97-1 + 0.4% 15625-89-5 + 0.2% 150-76-5)	35.28	36.75	37.06	41.05	33.57	36.51
寡聚物	Ebecryl® 1606 (Allnex)	用 TMPTA 稀釋雙酚 A 環氧基二丙烯酸酯(74.7% 55818-57-0 + 25% 15625-89-5 + 0.3% 42978-66-5)	21.6	22.5	22.69	25.13	20.55	22.35
寡聚物	Ebecryl® 150 (Allnex)	乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯寡聚物(CAS 未知)	10.08	10.5	10.59	11.73	9.59	10.43
單體	Miramer M4004	新戊四醇乙氧基化四丙烯酸酯單體 (51728-26-8)	2.52	2.63	2.65	2.93	2.40	2.61
色料	Heliogen® 藍 D7088 (BASF)	色料藍 15:3 (147-14-8) 根據 ISO1524:2013 粒徑為 3~5 μm	10	10	10	10	10	10
填充劑	Finntalc M03 (Grolman)	滑石 (97% 14807-96-6 + 1% 1318-59-8 + 1% 16389-88-1 + 1% 13717-00-5)	0.36	0.38	0.38	0.42	0.34	0.37
填充劑	Aerosil® 200 (Evonik)	氣相二氧化矽 (7631-86-9)	0.36	0.38	0.38	0.42	0.34	0.37
穩定劑	Florstab UV-1 (Kromatech)	二甲基二硫代氨基甲酸銅(II)溶液 (5% 137-29-1 + 55% 55818-57-0 + 40% 52408-84-1)	1.08	1.13	1.13	1.26	1.03	1.12
蠟	S394 N1 (Shamrock)	聚乙烯蠟(8002-74-2)	0.36	0.38	0.38	0.42	0.34	0.37
膠凝劑 (Jellifying agent)	Bentone® 34 (Elementis)	膨潤土的有機衍生物 (97% 68953-58-2 + 3% 14808-60-7)	0.36	0.38	0.38	0.42	0.34	0.37
光引發劑	P1		8					
	P2			5				
	P3				11.5		11.5	11.5
	P4					6.22		
胺類增感劑 (Amine synergist)	S1				2.86			
	S2		10	10			10	
	S3							4
黏度[Pas]			3.91	2.92	3.63	3.27	3.69	4.11
噻噸酮濃度/ mmol/g			0.192	0.196	0.196		0.196	0.196
胺濃度/ mmol/g			0.103	0.103	0.104		0.103	0.108
胺/噻噸酮比例			54%	53%	53%		53%	55%

UV-LED自由基可固化膠印墨水包含顏色色料及發光色料以及上述所獲得的經印刷特徵（C5~C8以及E3~E4）

表2B

組成部分	商業名稱(供應商)	化學命名(CAS編號)	C5	C6	C7	C8	E3	E4
寡聚物	Ebecryl® 811 (Allnex)	聚酯丙烯酸酯寡聚物(24.4% 活性劑(CAS 未知) + 75% 94108-97-1 + 0.4% 15625-89-5 + 0.2% 150-76-5)	35.28	35.28	41.05	41.05	33.57	33.57
寡聚物	Ebecryl® 1606 (Allnex)	用 TMPTA 稀釋雙酚 A 環氧基二丙烯酸酯(74.7% 55818-57-0 + 25% 15625-89-5 + 0.3% 42978-66-5)	21.60	21.60	25.13	25.13	20.55	20.55
寡聚物	Ebecryl® 150 (Allnex)	乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯寡聚物(CAS 無法獲得)	10.08	10.08	11.73	11.73	9.59	9.59
單體	Miramer M4004	新戊四醇乙氧基化四丙烯酸酯單體(51728-26-8)	2.52	2.52	2.93	2.93	2.40	2.40
顏色色料	Heliogen® 藍 D7088 (BASF)	色料藍 15:3 (147-14-8) 根據 ISO1524:2013 粒徑為 3-5 µm	5	5	5	5	5	5
發光色料	RADGLO VSFX02 UV GREEN (Radiant Colors)	2-(2-羥基苯基)-4(3H)-喹唑啉酮(1026-04-6) 根據雷射繞射方法 顆粒為< 3 µm	5		5		5	
	LUMILUX GREEN CD 140 FS 52155 (Honeywell)	ZnS:Cu (CAS 無法獲得) 根據 Coulter 的雷射測徑儀(Lasersizer) 230 粒徑為 1.5 µm		5		5		5
填充劑	Finntalc M03 (Grolman)	滑石(97% 14807-96-6 + 1% 1318-59-8 + 1% 16389-88-1 + 1% 13717-00-5)	0.36	0.36				
填充劑	Aerosil® 200 (Evonik)	氣相二氧化矽(7631-86-9)	0.36	0.36				
穩定劑	Florstab UV-1 (Kromatech)	二甲基二硫代氨基甲酸銅(II)溶液(5% 137-29-1 + 55% 55818-57-0 + 40% 52408-84-1)	1.08	1.08				
蠟	S394 N1 (Shamrock)	聚乙烯蠟(8002-74-2)	0.36	0.36				

膠凝劑	Bentone® 34 (Elementis)	膨潤土的有機衍生物 (97% 68953-58-2 + 3% 14808-60-7)	0.36	0.36				
光引發劑	P1		8	8				
	P3						11.5	11.5
	P4				6.22	6.22		
胺類增感劑	S2		10	10			10	10
黏度[Pas]			4.1	3.77	3.19	2.95	3.62	3.35
噻噸酮濃度/ mmol/g			0.192	0.192			0.196	0.196
胺濃度/ mmol/g			0.103	0.103			0.103	0.103
胺/噻噸酮比例			54%	54%			53%	53%

【0102】 製備表2A的UV-LED自由基可固化膠印墨水，以評估光引發劑P1~P4（表1A）及胺類增感劑S1~S3（表1C）在固化經此些墨水印刷的層的效率，以及評估他們對經印刷並經固化的層的殘留螢光的影響。

【0103】 製備表2B的UV-LED自由基可固化膠印墨水，以評估光引發劑P1、P3、及P4（表1A）及胺類增感劑S2（表1C）在固化經此些墨水印刷的層的效率，以及評估他們對含有螢光色料(RADGLO VSFX02 UV GREEN)或者磷光色料(LUMILUX GREEN CD 140 FS 52155 (Honeywell))的經印刷並經固化的層所測得發光的影響。目的是確定由於光引發劑（P1、P3、及P4，表1A）的存在而導致的經印刷並經固化的層的殘留螢光是否有害地影響發光色料的發光訊號。

【0104】 表2A~B的UV-LED自由基可固化膠印墨水是藉由使用SpeedMixer™（DAC 150 SP CM31，來自Hauschild Engineering）在室溫下混合除了光引發劑P1~P4以外的表2A~B中列出的組成成分來獨立地製備。

將所得漿料在SDY300三輥研磨機上獨立地研磨三次（第一次在5巴的壓力下，第二次及第三次在11巴的壓力下）。

【0105】 將光引發劑P1~P4獨立地添加至如此獲得的漿料，並且將如此獲得的墨水在SpeedMixer™（DAC 150 SP CM31，來自Hauschild Engineering）中在2500 rpm的速度下在室溫下混合三分鐘，在Loher研磨機（3 x 50次，重量為7.5 kg）上研磨，並且用SpeedMixer™再次混合三分鐘。

【0106】 表2A~B的UV-LED自由基可固化膠印墨水的黏度值在40°C及1000 s^{-1}下在Haake Roto-Visco RV1上用錐板2 cm 0.5°、在30秒內0~1000 sec^{-1}的線速度增加來獨立地測量，並提供於表2A~B中。

固化效率

【0107】 使用Prüfbau在1000 N的壓力下（T = 22°C，相對溼度= 54%），將表2A~B的UV-LED自由基可固化膠印墨水在信託聚合物基板（Guardian™，CCL Secure）上獨立地印刷為特徵（4.5 cm x 23 cm）。

【0108】 用UV-LED-UV燈（LUV3 385 nm，IST）以約200 mJ/cm^2的劑量獨立地固化所獲得的經印刷層。測定輻照劑量的細節如下：

打開輻照源（LUV3 385 nm，IST）。將Power Puck® II輻射計（美國EIT公司）放置在設計為接收待輻照樣品的輻照設備的運送帶上。配有四個濾光器（UVA、UVB、

UVC、及UVA2）的Power Puck®在不同的帶速下用輻照源照射。僅保留在UVA2區域中獲得的劑量。獲得約200 mJ/cm^{2}輻照的運送帶速度經測定為約36 m/min（兩個測量值的平均值）。

【0109】 使用UV-LED-UV燈（LUV3 385 nm，IST）以36 m/min（對應於約200 mJ/cm^{2}的劑量）固化經印刷特徵。藉由稱重印刷及固化前後的基板，對於每一樣品計算出經印刷並經固化的層的確切數量。所有經印刷特徵的經印刷並經固化的層的重量為1 g/m^2 ± 3%。

【0110】 對於每個樣品，固化測試藉由以下來進行：放置一塊空白基板（即，未經印刷的基板）在帶有經印刷並經固化的層的基板正面上，並且用ORMAG雕刻凹版打樣機(Intaglio Proof Press)使如此形成的組件在65°C經受3.4巴的反壓壓力(counter-pressure)。分離帶有經印刷並經固化的層的基板與空白基板，並且對於墨水轉移（反印），檢查空白基板的光學密度。準備兩個空白以定義固化行為的兩個可能的極端情況。藉由測量未經印刷的基板樣品的光學密度獲得定義最大效率（100%固化效率）的第一個空白，而藉由測量直接在印刷之後使完全未經固化的墨水層（未於UV-LED-UV燈下通過）受反壓壓力所獲得的樣品的光學密度來定義最小效率（0%固化效率）。將最大光學密度（對應於0%的固化效率）定義為OD_{max}，而將最小光學密度（對應於100%的固化效率）定義為OD_{min}。

將實際的固化效率（每個樣品的固化效率，以%計）定義為OD，以及計算公式為：

$$固化效率\ (\%) = \frac{OD_{max} - OD}{OD_{max} - OD_{min}} \cdot 100$$

【0111】 表3提供用表2A~B的UV-LED自由基可固化膠印墨水所獲得的經印刷層的固化效率結果。

表3

輻射劑量	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	E1	E2	E3	E4
200 mJ/cm^2	93%	95%	85%	44%	86%	85%	51%	49%	95%	96%	95%	92%

【0112】 如表3中所示，包含氧化膦作為光引發劑的比較性膠印墨水4、7、及8（C4、C7、及C8）經受非常差的固化性能。

【0113】 如表3中所示，比較性膠印墨水3（C3）包含式(I)的噻噸酮光引發劑並具有高於900 g/mol eq PS的重量平均分子量(MW)，但包含苯甲酸酯化合物作為具有低於400 g/mol eq PS的分子量（尤其是供應商提供的分子量為277.4）的含胺基化合物，比較性膠印墨水3（C3）經受中等固化性能。

【0114】 如表3中所示，比較性膠印墨水1、2、5、及6（C1、C2、C5、及C6），即墨水包含不同於式(I)的式(I)的噻噸酮光引發劑並具有小於900 g/mol eq PS的重量平均分子量(MW)，且包含胺改質聚醚基丙烯酸酯化合物作為具有高於400 g/mol eq PS的分子量（尤其是約4000 g/mol eq PS）的含胺基化合物，顯示中等或良好的固化

性能，而根據本發明的膠印墨水（E1~E4），即墨水包含式(I)的噻噸酮光引發劑並具有高於900 g/mol eq PS的重量平均分子量(MW)，且包含胺改質聚醚基丙烯酸酯化合物作為具有高於400 g/mol eq PS的分子量（尤其是約4000 g/mol eq PS）的含胺基化合物或者苯甲酸酯化合物作為具有高於400 g/mol eq PS的分子量（尤其是約1000 g/mol eq PS）的含胺基化合物，顯示良好的固化性能。

螢光測量

【0115】 在Prüfbau上在800 N下將表2A~B的UV-LED自由基可固化膠印墨水在信託棉基板（來自Louisenthal的BNP紙，100 g/m^2）上獨立地印刷為經印刷特徵（4.5 cm x 23 cm）。用UV-LED-UV燈（LUV3 385 nm，IST）以200 mJ/cm^{2}的劑量（36 m/min）獨立地固化所獲得的經印刷層。藉由稱重印刷及固化前後的基板，對於每一樣品計算出經印刷並經固化的層的確切數量。所有經印刷特徵的經印刷並經固化的層的重量為2 g/m^2 ± 3%。

【0116】 使用如下文所描述的方法評估由表2A~B的墨水製成的經印刷並經固化的層的螢光。螢光測試的結果示於表4A~B中。

正面螢光（C1~C8以及E1~E4）

【0117】 使用Fluorolog II (Spex)裝置在254 nm及365 nm處使用以下參數評估經印刷並經固化的層的殘留螢光：

- 檢測器：R928/0115/0381
- 角度：30°
- 位置：前表面
- 激發狹縫(excitation slit)：2 nm（254 nm）以及1.2 nm（365 nm）
- 覆蓋波長：400~700 nm（1 nm遞增量）
- 檢測狹縫：1 nm（254 nm）以及0.6nm（365 nm）。

【0118】 首先測量一塊空白基板（即，未經印刷的基板）的螢光光譜。隨後記錄經印刷並經固化的層的螢光光譜。從所獲得的光譜，確定最大螢光強度，推導出相同波長下空白基板的螢光並以對應波長紀錄所獲得的值。這對應於正面（經印刷面）的最大螢光。

【0119】 評估由表2B的墨水製成的經印刷並經固化的層的正面發光，以確定經印刷並經固化的層的殘留螢光對添加的發光化合物的固有發光強度的影響。使用CAMAG UV Cabinet 4（裝配有兩個在254 nm及366 nm下的UV管，每個UV管為8 W）以肉眼觀察經印刷並經固化的安全特徵的感知顏色。將測得的發光強度及觀察到的顏色記錄在表4B中。

背面的螢光（C1~C4以及E1~E2）

【0120】 將每個經印刷並經固化的層貼著一塊相等尺寸的空白基板（即，未經印刷的基板）放置，以使經印刷表面（表4中的「正面」表面(face)）與空白基板接觸。將兩個部件都保持在兩個玻璃板（20 cm x 15 cm x 3 mm）之間，並將這個組件水平地放置在60°C及50%的相對濕度下的烘箱中達72小時。接著，如本文所描述執行兩次螢光測量：

經印刷層背面的螢光：結果（背面三個不同位置處的三次測量平均值）在表4中註明為「經印刷樣品的背面」；

未經印刷樣品背面的螢光：結果（背面三個不同位置處的三次測量的平均值）在表4中註明為「未經印刷樣品的背面」，且表明將螢光化合物從一個片材的經印刷層轉移到放置在其上的片材的背面。

【0121】 在所有情況下，首先測量空白基板（即，未經印刷的基板）的螢光光譜，並且從經印刷並經固化的層的螢光推導出結果。

表4 A

激發波長		C1	C2	C3	C4	E1	E2
254 nm	正面	2.5E+06 [a)] (519%)	4.8E+05 (ref.)	1.7E+05 (36%)	7.5E+04 (16%)	2.0E+05 (42%)	1.6E+05 (34%)
	經印刷樣品的背面	1.2E+05 (13%)	9.4E+05 (ref.)	1.4E+05 (14%)	1.0E+05 (11%)	1.3E+05 (13%)	1.0E+05 (11%)
	未經印刷樣品的背面	1.8E+05 (14%)	1.2E+06 (ref.)	1.6E+05 (13%)	1.3E+05 (10%)	1.8E+05 (15%)	1.4E+05 (12%)
365 nm	正面	9.6E+05 (340%)	2.8E+05 (ref.)	1.3E+05 (47%)	5.6E+04 (20%)	1.6E+05 (56%)	1.2E+05 (42%)

	經印刷樣品的背面	3.6E+05 (56%)	6.5E+05 (ref.)	2.4E+05 (37%)	2.5E+05 (39%)	2.6E+05 (40%)	2.2E+05 (33%)
	未經印刷樣品的背面	4.1E+05 (49%)	8.3E+05 (ref)	2.7E+05 (33%)	2.3E+05 (28%)	3.1E+05 (37%)	2.5E+05 (30%)
最大螢光強度的波長/ nm [b)]		448	442	444	443	442	447

a）絕對值以光子/秒為單位；括號中的值是相對於比較性實例C2（ITX）的螢光強度，用作參考（ref. = 100%），b）在365 nm激發時。

表4B

激發波長		C5	C6	C7	C8	E3	E4
254 nm	發光強度[a)]	4.9E+06 (100%)	5.0E+06 (100%)	1.7E+06 (35%)	4.3E+05 (9%)	1.4E+06 (29%)	3.8E+05 (8%)
	感知顏色	藍	藍	綠	綠	綠	綠
365 nm	發光強度[a)]	1.2E+06 (100%)	5.8E+05 (100%)	9.4E+05 (78%)	4.7E+04 (8%)	8.5E+05 (71%)	6.9E+04 (12%)
	感知顏色	藍	藍	綠	綠	綠	綠

a）絕對值以光子/秒為單位；括號中的值是相對於比較性實例C5及C6分別的發光強度，用作參考（ref. = 100%）。

【0122】 如表4A中所示，由包含氧化膦作為光引發劑的比較性膠印墨水4（C4）製成的經印刷特徵，在正面及背面上顯示非常低的螢光。

【0123】 如表4A中所示，由比較性膠印墨水3（C3）製成的經印刷特徵顯示低螢光，比較性膠印墨水3（C3）包含式(I)的噻噸酮光引發劑，但包含苯甲酸酯化合物作為具有低於400 g/mol eq PS的分子量（尤其是由供應商提供的分子量為277.4）的含胺基化合物。

【0124】 如表4A中所示，由比較性膠印墨水1及比較性膠印墨水2（C1及C2）製成的經印刷特徵，在正面顯示出強烈的螢光，因此以致它們不合適，其中比較性膠印墨水1及比較性膠印墨水2（C1及C2）即墨水包含不同於式(I)的式(I)的噻噸酮光引發劑並具有小於900 g/mol eq PS的重量平均分子量(MW)，且包含胺改質聚醚基丙烯酸酯作為化合物具有高於400 g/mol eq PS（尤其是約4000 g/mol eq PS）的分子量的含胺基化合物。如表4A中所示，由比較性膠印墨水2（C2）製成的經印刷特徵，不僅在經印刷特徵的正面及背面顯示強烈的螢光，而且在空白基板（未經印刷的基板）的背面上也顯示強烈的螢光，其中此比較性膠印墨水2（C2）即墨水包含不同於式(I)的式(I)的噻噸酮光引發劑並具有小於900 g/mol eq PS的重量平均分子量(MW)，且包含胺改質聚醚基丙烯酸酯化合物作為化合物具有高於400 g/mol eq PS(尤其是約4000 g/mol eq PS）的分子量的含胺基化合物。

【0125】 如表4A中所示，由根據本發明的膠印墨水（E1及E2）製成的經印刷特徵，在正面及背面上顯示低螢光，其中此本發明的膠印墨水（E1及E2）即墨水包含式(I)的噻噸酮光引發劑並具有高於900 g/mol eq PS的重量平均分子量(MW)，且包含胺改質聚醚基丙烯酸酯化合物的具有高於400 g/mol eq PS（尤其是約4000 g/mol eq PS）的分子量的含胺基化合物或者苯甲酸酯化合物作為具有高

於400 g/mol eq PS（尤其是約1000 g/mol eq PS）的分子量的含胺基化合物。

【0126】 如表3及表4A中所示，根據本發明的UV-LED自由基可固化的膠印墨水（E1及E2）結合了良好的固化性能，並且允許產生在其正面及背面上顯示低螢光的特徵，而比較性墨水經受非常差的或差的固化性能或者提供有螢光的特徵。

【0127】 如表4B中所示，由比較性膠印墨水C7及C8（含有氧化膦的光引發劑）製成的發光的經印刷特徵，顯示所添加的發光化合物（C7：螢光色料；C8：磷光色料）的強烈綠色發光訊號。換言之，由含有氧化膦的光引發劑的墨水所獲得的經印刷並經固化的層的藍色殘留螢光不會對所添加的發光色料的訊號產生負面的影響。

【0128】 如表4B中所示，由對比性膠印墨水C5及C6（包含具有不同於式(I)的結構且具有小於900 g/mol eq PS的重量平均分子量(MW)的噻噸酮，且包含具有高於400 g/mol eq PS（尤其是約4000 g/mol eq PS）的分子量的胺改質聚醚基丙烯酸酯化合物）製成的發光的經印刷特徵，顯示藍色發光訊號，此藍色發光訊號主要來自經印刷並經固化的層的強烈殘留螢光。換言之，來自所添加的發光化合物（C5：螢光色料；C6：磷光色料）的綠色發光訊號被經印刷並經固化的層的強烈殘留螢光所掩蓋，使得非常難以檢測出所添加的發光化合物的發光訊號。

【0129】 如表4B中所示，由根據本發明的膠印墨水（E3及E4）製成的發光的經印刷特徵，顯示所添加的發光化合物（E3：螢光色料；E4：磷光色料）的強烈綠色發光訊號，其中此本發明的膠印墨水（E3及E4）即墨水包含式(I)的噻噸酮光引發劑並具有小於900 g/mol eq PS的重量平均分子量(MW)，且包含具有高於400 g/mol eq PS（尤其是約4000 g/mol eq PS）的分子量的胺改質聚醚基丙烯酸酯化合物。換言之，由包含具有根據式(I)結構且具有小於900 g/mol eq PS的重量平均分子量(MW)的噻噸酮光引發劑的墨水所獲得的經印刷並經固化的層的藍色殘留螢光，不會對所添加的發光色料的訊號產生負面的影響。

【0130】 如表3及表4B中所示，根據本發明的UV-LED自由基可固化的膠印墨水（E3及E4）結合了良好的固化性能，並且允許產生自添加的發光（螢光或磷光）色料所顯示的強烈發光訊號的發光安全特徵，而比較性墨水（C5~C8）經受差的固化性能或者提供有經印刷並經固化的層的強烈殘留螢光的發光安全特徵，使得非常難以正確地檢測出所添加的發光色料的固有發光訊號。

【符號說明】

【0131】

1：基板

2：序號/安全特徵/安全元件

3：安全線/安全特徵/安全元件

4：螢光或磷光貼片/安全特徵/安全元件

5：雕刻凹版安全特徵/安全特徵/安全元件

6：透明窗/安全特徵/安全元件

7：數字/安全特徵/安全元件

8：螢光安全纖維/安全特徵/安全元件

9：經印刷的發光安全元件/安全特徵/安全元件

10：背景設計

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

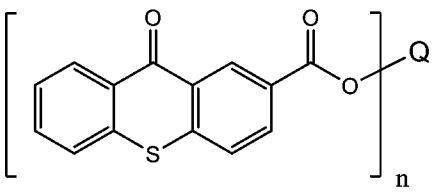
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種UV-LED自由基可固化膠印墨水，在40°C及1000 s^{-1}下的黏度在約2.5至約25 Pa s之範圍內，用於在一基板上膠印一特徵，該UV-LED自由基可固化膠印墨水包含：

i)從約10 wt.%至約80 wt.%的一或多個自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物，該一或多個自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物由一或多個自由基可固化(甲基)丙烯酸酯寡聚物以及一或多個自由基可固化(甲基)丙烯酸酯單體所組成，該等自由基可固化(甲基)丙烯酸酯寡聚物選自於由環氧基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯化的油、(甲基)丙烯酸酯化環氧化的油、聚酯(甲基)丙烯酸酯、脂族或芳香族的聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸酯(甲基)丙烯酸酯、及上述之混合物所組成之群組，以及

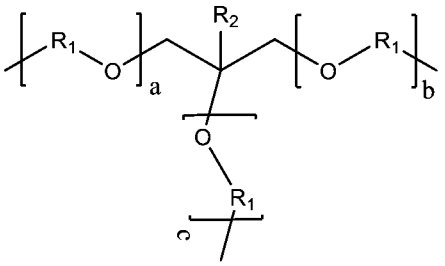
該自由基可固化(甲基)丙烯酸酯單體選自於由單(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯、四(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、六(甲基)丙烯酸酯及上述之混合物所組成之群組；

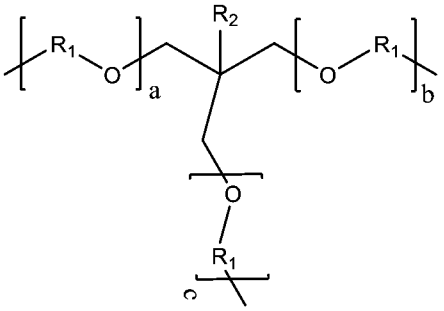
ii)從約4 wt.%至約20 wt.%的一或多個式(I)的光引發劑：



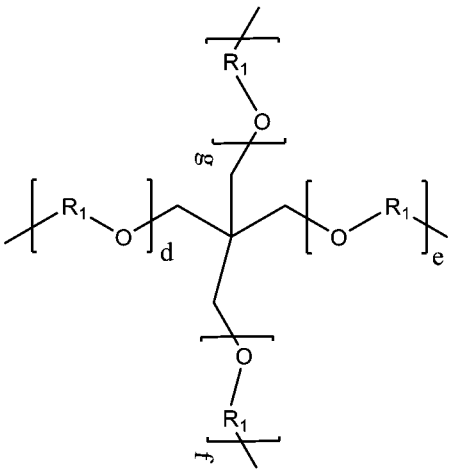
(I)

其中Q具有以下的式(IIa)、式(IIb)、或式(IIc)：





(IIa)　　(IIb)



(IIc)

其中n等於或大於1，R1彼此為相同或不相同且選自於由C1~C3烯烴基所組成之群組，R2選自於由氫及C1~C3烷基所組成之群組，以及其中a+b+c之和在3與12之間以及d+e+f+g之和在4與16之間，

iii)從約1 wt.%至約15 wt.%的一或多個含胺基化合物，該一或多個含胺基化合物選自於由一重量平均分子量為至少400 g/mol eq PS的胺基苯甲酸酯化合物、一重量平均分子量為至少400 g/mol eq PS的胺改質聚醚基丙烯酸酯、及上述之組合所組成之群組，以及

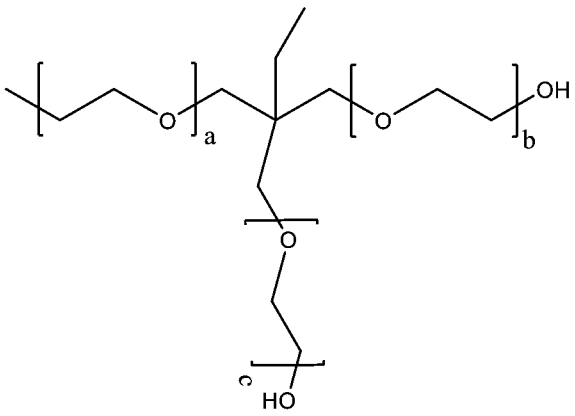
iv)從約1 wt.%至約30 wt.%的一或多個無機色料

及/或一或多個有機色料，以及

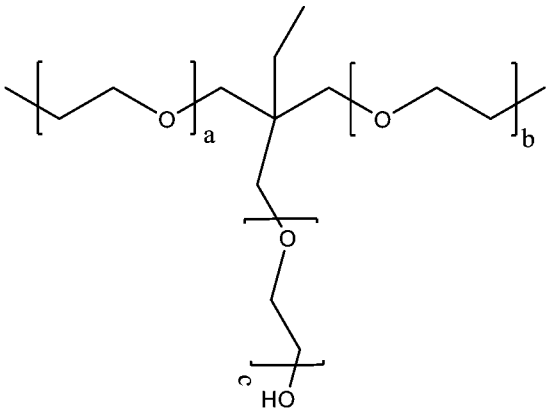
v)從約0.5 wt.%至約10 wt.%的一或多個填充劑及/或增充劑，該一或多個填充劑及/或增充劑選自於由碳纖維、滑石、雲母、矽灰石、黏土、高嶺土、碳酸鹽、矽酸鹽、硫酸鹽、鈦酸鹽、氧化鋁水合物、二氧化矽、蒙脫石、石墨、膨潤土、蛭石、木粉、石英粉、天然纖維、合成纖維、及上述之組合所組成之群組，

重量百分比是基於該UV-LED自由基可固化膠印墨水的總重量。

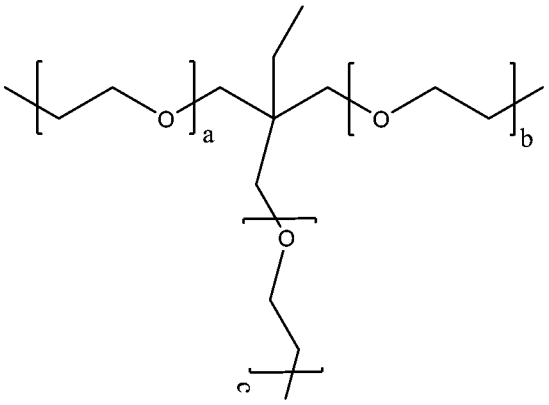
【請求項2】 如請求項1所述之UV-LED自由基可固化膠印墨水，其中該一或多個光引發劑中的至少一者具有式(I)，以及其中Q具有以下的式(IIb-1)、式(IIb-2)、或式(IIb-3)：



(IIb-1)



(IIb-2)



(IIb-3)

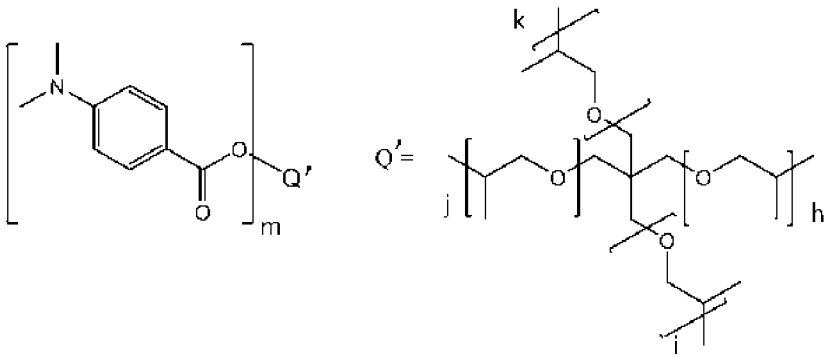
其中n等於1、2、或3，以及其中a+b+c之和在3與12之間。

【請求項3】 如任一前述請求項中所述之UV-LED自由基可固化膠印墨水，其中該一或多個含胺基化合物選自於由一重量平均分子量為至少700 g/mol eq PS的胺基苯甲酸酯化合物、一重量平均分子量為至少700 g/mol eq PS的胺改質聚醚基丙烯酸酯、及上述之組合所組成之群組。

【請求項4】 如請求項1所述之UV-LED自由基可固化膠印墨水，其中該一或多個含胺基化合物選自於由胺基苯甲酸酯化合物所組成之群組。

【請求項5】 如請求項1所述之UV-LED自由基可固化膠印墨水，其中該一或多個含胺基化合物包含4-二烷基胺基苯甲酸酯的化合物。

【請求項6】 如請求項4所述之UV-LED自由基可固化膠印墨水，其中該一或多個含胺基化合物選自於由胺基苯甲酸酯化合物所組成之群組，該等胺基苯甲酸酯化合物具有式(III)：



(III)

其中 m 大於 1，以及其中 h+i+j+k 之和在 3 與 12 之間。

【請求項7】 如請求項 6 所述之 UV-LED 自由基可固化膠印墨水，其中 m 在 1 與 4 之間。

【請求項8】 如請求項 1 所述之 UV-LED 自由基可固化膠印墨水，其中當使用一粒度測定計測量時，該一或多個無機色料以及該一或多個有機色料獨立地具有小於或等於 5 μm 的粒徑。

【請求項9】 如請求項 8 所述之 UV-LED 自由基可固化膠印墨水，其中該粒徑小於或等於 3 μm。

【請求項10】如請求項 1 所述之 UV-LED 自由基可固化膠印墨水，進一步包含一或多個蠟。

【請求項11】如請求項 10 所述之 UV-LED 自由基可固化膠印墨水，其中該一或多個蠟選自於由石蠟、聚乙烯蠟、氟碳蠟、聚四氟乙烯蠟、棕櫚蠟、及上述之混合物所組成之群組。

【請求項12】一種藉由一膠印製程在一基板上印刷一特徵的製程，包含以下步驟：

a) 藉由膠印施加如請求項 1 至 11 中任一項所述之 UV-LED 自由基可固化膠印墨水，從而形成一墨水層，以及

b) 暴露該墨水層於至少 150 mJ/cm^2 劑量的 UV 光，以用一 UV-LED 源固化該墨水層。

【請求項13】如請求項 12 所述之製程，其中該劑量為至少 200 mJ/cm^2。

【請求項14】如請求項 12 所述之製程，其中步驟 b)由暴露該墨水層於在約 355 nm 與約 415 nm 之間的一或多個波長的步驟所組成。

【請求項15】一種如請求項 1 或 2 中所述之一或多個光引發劑以及如請求項 1 或 2 中所述的該一或多個含胺基化合物的用途，該一或多個光引發劑以從約 4 wt.%至約 20 wt.%的量以及該一或多個含胺基化合物以從約 1 wt.%至約 15 wt.%的量用於產生一 UV-LED 自由基可固化膠印墨水，該 UV-LED 自由基可固化膠印墨水在 40°C 及 1000 s^{-1} 下的黏度在約 2.5 至約 25 Pas 之範圍內，該 UV-LED 自由基可固化膠印墨水適於在一安全文件上印刷一或多個特徵，該 UV-LED 自由基可固化膠印墨水包含從約 10 wt.%至約 80 wt.%的自由基可固化(甲基)丙烯酸酯化合物、從約 1 wt.%至約 30 wt.%的一或多個無機色料及/或一或多個有機色料以及從約 0.5 wt.%至約 10 wt.%的一或多個填充劑及/或增充劑，該重量百分比是基於該 UV-LED 自由基可

固化膠印墨水的總重量。

【請求項16】一種經印刷特徵，由一經固化墨水層所組成，該經固化墨水層由如請求項 1 至 11 中任一項所述之UV-LED自由基可固化膠印墨水製成。

【請求項17】一種安全文件，包含一基板以及一或多個如請求項 16 中所述之經印刷特徵。

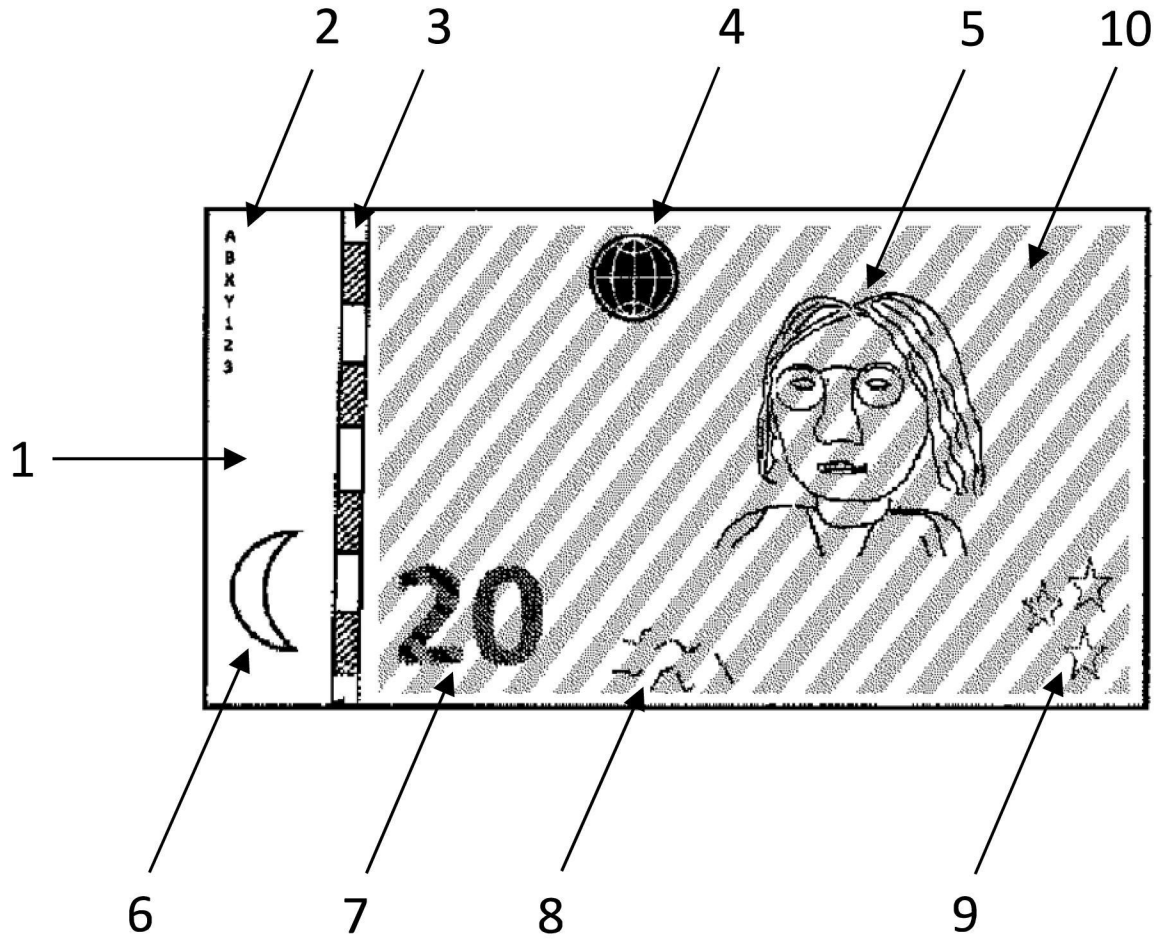
【請求項18】如請求項 17 所述之安全文件，其中該一或多個經印刷特徵的一總表面大於或等於約 50%，該%是基於在其上存在有該一或多個經印刷特徵的該基板的總表面。

【請求項19】如請求項 18 所述之安全文件，其中該總表面大於或等於約 60%。

【請求項20】如請求項 18 所述之安全文件，其中該總表面大於或等於約 70%。

【請求項21】如請求項 17 至 20 任一項所述之安全文件，其中該基板是一非螢光基板(non-fluorescent substrate)。

【發明圖式】



第1圖