



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110049876 B

(45) 授权公告日 2021.06.15

(21) 申请号 201780075975.2

(22) 申请日 2017.12.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110049876 A

(43) 申请公布日 2019.07.23

(30) 优先权数据
16203167.8 2016.12.09 EP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.06(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/081377 2017.12.04(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/104231 EN 2018.06.14(73) 专利权人 锡克拜控股有限公司
地址 瑞士普里利

(72) 发明人 J·霍格特 S·夏布里耶

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
B41M 3/14 (2006.01)
C09D 11/02 (2014.01)
C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/107 (2014.01)(56) 对比文件
CN 102388111 A, 2012.03.21
CN 101316906 A, 2008.12.03
CN 104080865 A, 2014.10.01
CN 105038409 A, 2015.11.11
DE 102011106039 A1, 2013.01.03
CN 105143363 A, 2015.12.09
CN 105567002 A, 2016.05.11
JP 2011225754 A, 2011.11.10

审查员 吴娇

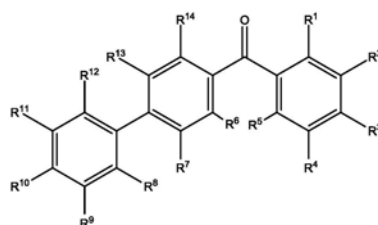
权利要求书2页 说明书20页

(54) 发明名称

低能量固化性平版印刷墨兼凸版印刷墨及
印刷方法

(57) 摘要

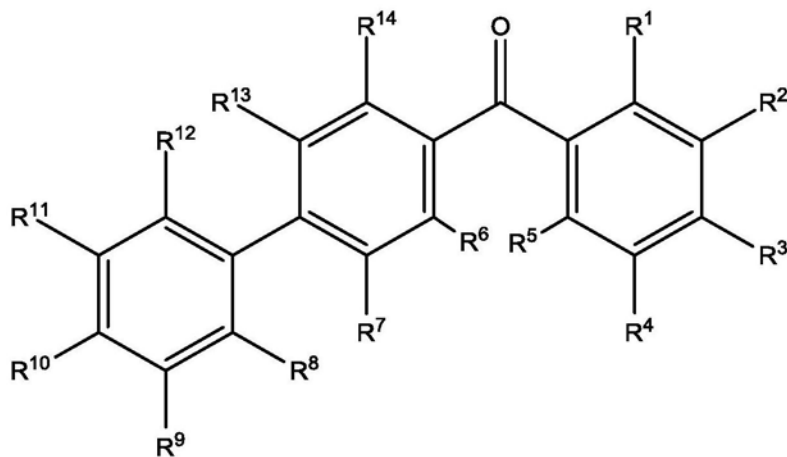
本发明涉及用于安全文档的平版或凸版印刷的低能量辐射固化性墨的领域。特别地,本发明涉及用于在基材或安全文档上的平版或凸版印刷的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨,所述低能量辐射固化性墨在40℃和1000s⁻¹下的粘度在约2.5至约25Pa·s的范围内并且包含辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物、一种以上的式(I)的光引发剂、一种以上的机器可读材料和一种以上的填充剂和/或增充剂,



(I)。

1. 一种低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨, 其为用于在基材上印刷安全特征的、在40℃和1000s⁻¹下的粘度在2.5至25Pa·s的范围内的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨, 所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨包含:

- i) 10重量%至80重量%的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物;
- ii) 1重量%至20重量%的一种以上的式(I)的光引发剂:



(I)

其中

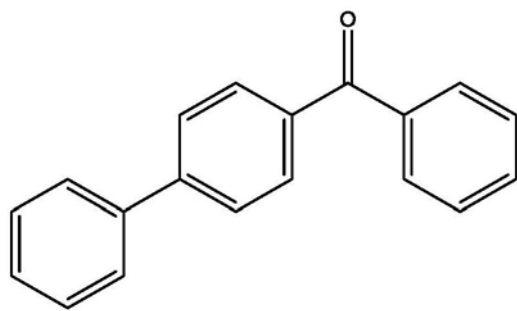
R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴彼此相同或不同且选自由以下组成的组: 氢、C₁-C₄-烷基和卤素;

iii) 1重量%至60重量%的一种以上的机器可读材料, 所述机器可读材料选自由发光材料、磁性材料、红外线吸收材料和其混合物组成的组; 和

iv) 0.5重量%至20重量%的一种以上的填充剂和/或增充剂,

重量百分比基于所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

2. 根据权利要求1所述的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨, 其中所述一种以上的光引发剂的至少一种为式(II):



(II)。

3. 根据权利要求1或2所述的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨, 其中所述一种以上的填充剂和/或增充剂选自由碳酸盐、二氧化硅、滑石、粘土和其混合物组成的组。

4. 根据权利要求1或2所述的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨, 其中所述辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物由一种以上的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯低聚物和一种

以上的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯单体组成。

5. 根据权利要求1或2所述的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨,其进一步包含a)一种以上的染料和/或b)无机颜料、有机颜料或其混合物。

6. 根据权利要求1或2所述的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨,其进一步包含一种以上的蜡,所述蜡选自石蜡、聚乙烯蜡、氟碳蜡、聚四氟乙烯蜡、巴西棕榈蜡和其混合物组成的组。

7. 一种通过平版或凸版印刷方法在基材上印刷安全特征的方法,其包括以下步骤:

a) 通过平版印刷或凸版印刷施加根据权利要求1至6任一项所述的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨,从而形成涂膜或层,和

b) 将所述涂膜或层用波长为280至400nm的UV灯以至少50mJ/cm²的剂量固化。

8. 一种权利要求1至5任一项中的所述一种以上的光引发剂的用途,其以1重量%至20重量%的量用于生产在40℃和1000s⁻¹下的粘度在2.5至25Pa·s的范围内的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨,所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨适于在安全文档上印刷安全特征,所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨包含:

i) 10重量%至80重量%的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物;

ii) 1重量%至60重量%的一种以上的机器可读材料,所述机器可读材料选自发光材料、磁性材料、红外线吸收材料和其混合物组成的组;和

iii) 0.5重量%至20重量%的一种以上的填充剂和/或增充剂,

重量百分比基于所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

9. 一种安全特征,其包括由根据权利要求1至6任一项所述的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨制成的涂膜或层。

10. 一种安全文档,其包括一个以上的根据权利要求9所述的安全特征。

低能量固化性平版印刷墨兼凸版印刷墨及印刷方法

技术领域

[0001] 本发明涉及保护安全文档以防伪造和违法复制的领域。本发明涉及低能量辐射固化性平版印刷墨兼凸版印刷墨以及用于在安全文档上生产安全特征的方法的领域。

背景技术

[0002] 随着彩色复印件和印刷品的品质的持续改善以及试图保护不具有可复制的效果以防伪造、篡改或违法复制的安全文档例如纸币、有价文档或卡、交通票或卡、税贴纸 (tax banderols) 和产品标签, 常规实践为在这些文档中引入各种安全手段。安全手段的典型实例包括包含光学可变颜料、磁性或可磁化薄膜干涉颜料、干涉涂覆颗粒、热致变色颜料、光致变色颜料, 发光、红外线吸收、紫外线吸收或磁性化合物的防伪安全线, 窗, 纤维, 金属板 (planchettes), 箔, 贴标, 全息图, 水印, 安全墨。

[0003] 例如磁性墨、发光墨和红外线吸收墨等机器可读墨已广泛用于安全文档、特别是用于纸币印刷的领域, 以赋予安全文档以额外的隐性 (covert) 安全特征。由隐性安全特征提供保护安全文档以防伪造和违法复制依赖于此类特征典型要求专用仪器和知识来进行检测的观念。在安全以及保护有价文档和有价商业货物以防伪造、篡改和违法复制的领域中, 本领域已知通过不同的印刷方法来施加机器可读安全墨, 包括例如平版印刷 (offset printing)、凸版印刷 (letterpress printing) 和凹版印刷 (intaglio printing) (在本领域也称为雕刻钢模具或铜板印刷) 等使用高粘性或浆状墨的印刷方法。紫外线辐射固化性着色平版印刷墨和紫外线辐射固化性着色凸版印刷墨用于以安全特征的形式作为薄层施加在安全文档上来保护安全文档以防伪造和违法复制的领域。

[0004] 墨不能快速有效地干燥导致粘脏 (set off)。当在随着印刷基材离开印刷机 (presses) 而堆叠印刷基材的期间, 没有干燥或固化的印刷墨附着至放置在其上面的印刷基材的背面时, 发生粘脏 (参见例如 US 4,604,952)。在将安全特征印刷在安全文档尤其是纸币上期间, 这是特别的问题, 因为所述文档典型地承载一个接一个施加的大批的重叠或部分重叠的安全特征。如果先前施加的安全特征例如背景图像或图形图案尚未充分地干燥, 则整个多步骤印刷过程不仅延迟, 所获得的安全特征还会依然由于在任意后续印刷或处理操作期间在机器上粘脏而经受粘脏或标记。

[0005] 传统的纸币印刷方法在由刚印刷的墨层的干燥周期分开的一系列步骤中使用包括平版印刷、凹版印刷、丝网印刷、柔性版印刷和凸版印刷的印刷技术。

[0006] 在传统的纸币印刷方法中, 在整个多步骤印刷方法的各第一步骤之一期间施加平版印刷墨 (offset ink), 其中平版印刷之后是凹版印刷步骤。如果安全特征通过平版印刷方法印刷在如纸币等的安全文档上并且如果所述安全特征经受低的表面固化性能, 则接着的凹版印刷步骤会延迟或产生粘脏。在凹版 (在本领域也称为雕刻铜板印刷和雕刻钢模具印刷) 印刷工艺期间, 承载雕刻有要印刷的图案或图像的加热板的雕刻钢筒用一个或多个上墨筒 (或模版 (chablon) 滚筒) 的墨来供给, 各上墨筒以形成安全特征的至少一种对应颜色上墨。经上墨的凹版与基材接触, 并且墨在压力下从凹版印版的雕刻转印至要印刷的基

材,形成浮雕形式的厚的印刷层,这由墨层厚度和基材的压花导致。凹版印刷方法的特征之一在于,转印至基材的墨的厚度可以通过使用凹版印版的各个相应浅或深的凹部而从数微米变化至数十微米。因此,至关重要的是,在开始凹版印刷之前完全干燥平版印刷墨,以便避免任何粘脏问题,由于施加在印刷基材的堆垛上的高压,断言接着的凹版印刷过程出现所述粘脏问题。

[0007] 在传统的纸币印刷工艺期间,在整个多步骤印刷方法的各最后步骤之一期间施加凸版印刷墨,其中凸版印刷之后是使用例如修剪器(trimmer)或裁切机(guillotine)的切割工艺,其中切割包括多个纸币的纸张从而形成用于流通的单个纸币。如果安全特征通过凸版印刷方法印刷在如纸币等的安全文档上并且如果所述安全特征经受低的表面固化性能,则接着的切割步骤会延迟或产生粘脏。凸版印刷(在本领域也称为凸版浮雕印刷和活版印刷术)为由从包括例如字母、数字、符号、线或点等的凸起要素的硬质金属印版转印墨组成的方法。凸起的印刷要素通过辊的施加而涂覆有恒定厚度的墨层。墨然后转印至物品或基材。出于给纸币编号,即赋予纸币以一个以上的独特的序列号的目的,典型地使用凸版印刷技术。因此,至关重要的是,在开始切割步骤之前完全干燥凸版印刷墨,以便避免任何粘脏问题,由于施加在印刷基材的堆垛上的高压,断言接着的切割步骤过程出现所述粘脏问题。

[0008] 紫外线辐射固化性墨通过自由基机理固化从而形成层或涂膜,该自由基机理包含借助一种以上的自由基光引发剂的能量活化,该自由基光引发剂释放出自由基,接着引发聚合。已知的自由基光引发剂包括苯乙酮类、二苯甲酮类、 α -氨基酮类、 α -羟基酮类、氧化膦类和氧化膦衍生物、和苄基二甲基缩酮类。

[0009] 为了提供环境友好的解决方案,已经开发了用于用低能量(LE或HUV)固化墨的系统和UV汞中压灯。低能量汞中压灯在UV-A和UV-B区域中具有发射光谱并且在UV-C发射中具有小于5%的UV能量。所述系统和灯造成用传统UV灯例如中压汞灯产生的光谱中以臭氧产生波长发出的光的量减少。

[0010] 涂膜或墨层的紫外线固化效率不仅取决于用于所述固化的辐射源的发射光谱与包含在涂膜或墨层中的光引发剂的吸收光谱的重叠,还取决于辐射源的发射光谱的强度和光引发剂在辐射源的发射光谱的波长下的摩尔吸光系数。因此,包含传统使用的自由基光引发剂的涂膜或墨层用UV-LE灯的紫外线固化由于UV-LE灯的发射光谱与所述传统使用的自由基光引发剂的吸收的重叠不良而经受固化效率的降低,因此导致缓慢或不良的固化或固化缺陷。

[0011] 因为机器可读安全墨典型地包括大量的颜料,所述墨由于所述颜料的滤光效果、从光引发剂可得的紫外线辐射量减少而特别难以固化。

[0012] 为了克服使用UV-LE灯的紫外线固化的不良的固化性能,已经使用了酰基膦光引发剂,因为它们的红移吸收光谱。然而,酰基膦光引发剂已知为对于氧的阻碍(oxygen inhibition)是特别敏感的,并且对于表面固化或薄层的固化不是高度有效的。在涂层的紫外线固化期间氧的阻碍对于薄的紫外线可固化层特别是问题。

[0013] 因而,仍然需要低能量固化性着色平版印刷墨兼凸版印刷墨以及以高速(即工业速度)在安全文档上印刷安全特征的方法,所述印刷安全特征在已经用280至400nm的辐射波长(低能量灯)固化所述墨之后组合了良好的表面固化和良好的贯穿固化性能(through-

cure properties)。

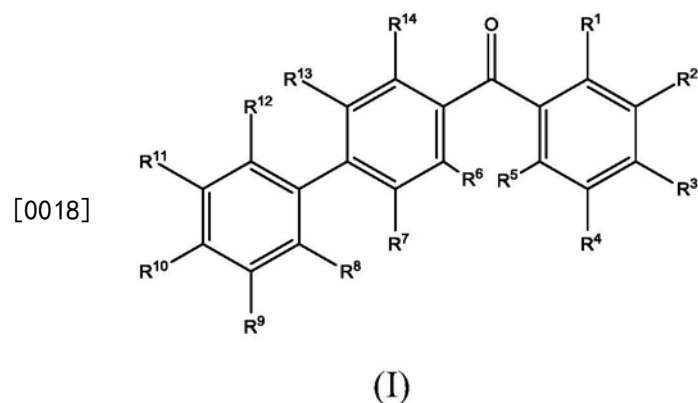
发明内容

[0014] 因此,本发明的目的是克服如上讨论的现有技术的缺陷。这通过提供以下来实现:在辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨中使用一种以上的式(I)的光引发剂,其中所述辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨在40℃和1000s⁻¹下的粘度在约2.5至约25Pa·s的范围内并且包含辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物,选自由发光材料、磁性材料、红外线吸收材料和其混合物组成的组的一种以上的机器可读材料,和一种以上的填充剂和/或增充剂。

[0015] 本文记载了一种用于在基材或安全文档上印刷安全特征的在40℃和1000s⁻¹下的粘度在约2.5至约25Pa·s的范围内的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨,所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨包含:

[0016] i) 约10重量%至约80重量%的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物;

[0017] ii) 约1重量%至约20重量%的一种以上的式(I)的光引发剂:



[0019] 其中

[0020] R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴彼此相同或不同且选自由以下组成的组:氢、C₁-C₄-烷基(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基)和卤素,特别是氟、氯和溴;

[0021] iii) 约1重量%至约60重量%的一种以上的机器可读材料,所述机器可读材料选自由发光材料、磁性材料、红外线吸收材料和其混合物组成的组;和

[0022] iv) 约0.5重量%至约20重量%的一种以上的填充剂和/或增充剂,

[0023] 重量百分比基于所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0024] 本文记载了一种通过平版或凸版印刷方法在基材上印刷安全特征的生产方法,其包括以下步骤:通过平版印刷或凸版印刷施加本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨,从而形成涂膜或层;和将所述涂膜或层用UV灯(280至400nm)以至少50mJ/cm²、优选至少100mJ/cm²的剂量固化。

[0025] 本文还记载了一种安全特征,其包括由本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨制成的层或涂膜。本文记载了一种本文记载的安全特征用于保护安全文档以防伪造或诈骗的用途,和包括一个以上的本文记载的安全特征的安全文档。

[0026] 本文还记载了包括一个以上的本文记载的安全特征的安全文档。

[0027] 本文还记载了一种本文记载的一种以上的光引发剂以约1重量%至约20重量%的

量用于生产在40℃和1000s⁻¹下的粘度在约2.5至约25Pa·s的范围内的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的用途,所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨适于在安全文档上印刷安全特征,所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨包含:

[0028] i) 约10重量%至约80重量%的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物;

[0029] ii) 约1重量%至约60重量%的一种以上的机器可读材料,所述机器可读材料选自由发光材料、磁性材料、红外线吸收材料和其混合物组成的组;和

[0030] iii) 约0.5重量%至约20重量%的一种以上的填充剂和/或增充剂,

[0031] 重量百分比基于所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

具体实施方式

[0032] 定义

[0033] 以下定义用于阐明说明书和权利要求中使用的术语的意义。

[0034] 如本文使用的,不定冠词“一(a)”表示一以及大于一,并且不必然限定其指定名词为单一的。

[0035] 如本文使用的,术语“约”意指讨论中的量、值或限定可以是指定的一定值或其附近的一些其它值。通常,表示特定值的术语“约”意欲表示在该值的±5%内的范围。例如,短语“约100”表示100±5的范围,即,从95至105的范围。通常,当使用术语“约”时,可以预期的是,在指定值的±5%的范围内可以获得根据本发明的相似的结果或效果。然而,用术语“约”补充的具体的量、值或限定在本文意欲也公开正好该量、值或限定,即没有“约”的补充。

[0036] 如本文使用的,术语“和/或”意指所述组的要素的全部或仅之一可以存在。例如,“A和/或B”应该意指“仅A、或仅B、或A和B二者”。在“仅A”的情况下,该术语也涵盖B不存在的可能,即“仅A,但没有B”。

[0037] 如本文使用的,术语“一个以上”意指一个、两个、三个、四个等。

[0038] 本文使用的术语“包含”意欲为非排他性的和开放式的。因而,例如,包含化合物A的墨溶液可以包括除了A以外的其它化合物。然而,作为其特定实施方案,术语“包含”也涵盖“基本上由……组成”和“由……组成”的更限制性的含义,以致例如,“包含化合物A的墨溶液”也可以(基本上)由化合物A组成。

[0039] 在本说明书涉及“优选的”实施方案/特征的情况下,这些“优选的”实施方案/特征的组合也应该视为公开,只要“优选的”实施方案/特征的该组合是技术上有意义的。

[0040] 术语“安全特征”用于表示可以用于鉴定(authentication)目的的图像、图案或图形要素。

[0041] 术语“安全文档”是指通常由至少一个安全特征保护以防伪造或诈骗的文档。安全文档的实例包括而不限于有价文档和有价商业货物。

[0042] 本发明的具体实施方案的说明出于例证和说明的目的而存在。它们不意欲是穷举的或将本发明限制于所公开的精确形式,并且鉴于以上教导,显然很多修改和变化是可行的。选择和记载了示例性实施方案以便最好地解释本发明的原理和其实际应用,由此确保本领域其它技术人员最好地使用本发明并且经各种修改的各种实施方案适于预期的特定用途。

[0043] 本发明提供用于通过平版印刷方法或凸版印刷方法在安全文档上生产(印刷)安全特征的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨。本发明进一步提供包括由本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨制成的涂膜或层的安全特征以及包括一个以上的本文记载的安全特征的安全文档。

[0044] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨在40℃和1000s⁻¹下的粘度在约2.5至约25Pa·s的范围内;该粘度在Haake Roto-Visco RV1上使用圆锥2cm 0.5°来测量。

[0045] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨包含辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物。本文记载的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物以约10重量%至约80重量%、优选约20重量%至约80重量%的量存在,重量百分比基于本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

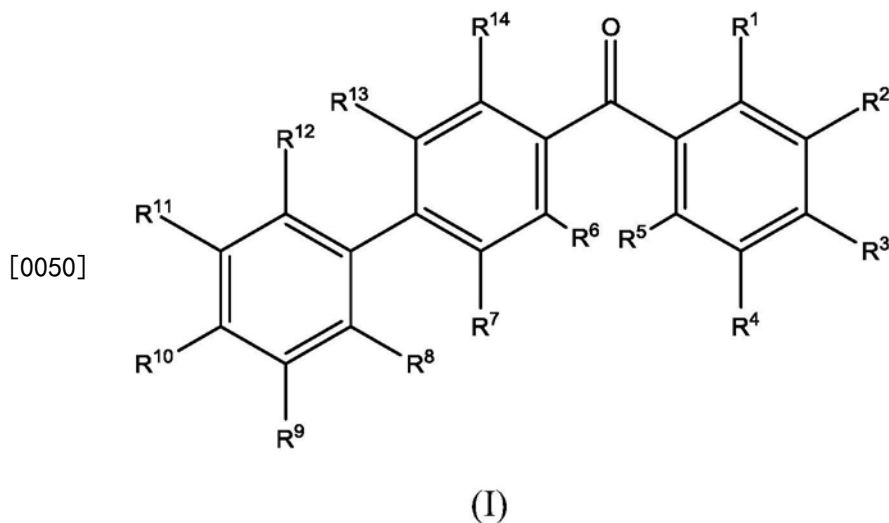
[0046] 辐射固化性化合物通过自由基机理固化从而形成层或涂膜,所述自由基机理包含借助一种以上的光引发剂的能量活化,该光引发剂释放出自由基,接着引发聚合。

[0047] 所记载的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯化合物优选由一种以上的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯低聚物和一种以上的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯单体组成。本发明的上下文中的术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯以及对应的甲基丙烯酸酯。本文记载的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯低聚物优选自由聚环氧(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯化的油、(甲基)丙烯酸酯化环氧化的油、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、脂肪族或芳香族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷(甲基)丙烯酸酯、聚氨基(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸酯(甲基)丙烯酸酯和其混合物组成的组,更优选自由聚环氧(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、脂肪族或芳香族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、硅氧烷(甲基)丙烯酸酯、聚氨基(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯酸酯(甲基)丙烯酸酯和其混合物组成的组。本文记载的辐射固化性(甲基)丙烯酸酯单体优选自由以下组成的组:(甲基)丙烯酸2(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸C12/C14烷基酯、(甲基)丙烯酸C16/C18烷基酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛(甲基)丙烯酸酯(cyclic trimethylolpropane formal(meth)acrylate)、壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸辛基癸酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、甲氧基聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、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、烷氧基化二(甲基)丙烯酸酯、酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二(甲基)丙烯酸酯、双酚A乙氧基化二(甲基)丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚二(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、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基

丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯和它们的乙氧基化等同物以及其混合物;更优选自由以下组成的组:(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(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、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯和它们的乙氧基化等同物以及其混合物;并且又更优选自由以下组成的组:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PTA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)以及其混合物。

[0048] 包含本文记载的(甲基)丙烯酸酯化合物的本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨可以进一步包含一种以上的乙烯基醚和/或它们的乙氧基化等同物。适合的乙烯基醚可以选自由以下组成的组:乙基乙烯基醚(EVE)、正丁基乙烯基醚(NBVE)、异丁基乙烯基醚(IBVE)、环己基乙烯基醚(CHVE)、2-乙基己基乙烯基醚(EHVE)、1,4-丁二醇二乙烯基醚(BDDVE)、二甘醇二乙烯基醚(DVE-2)、三甘醇二乙烯基醚(DVE-3)、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚(CHDM-di)、羟基丁基乙烯基醚(HBVE)、1,4-环己烷二甲醇单乙烯基醚(CHDM-mono)。

[0049] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨包含一种以上的式(I)的光引发剂:



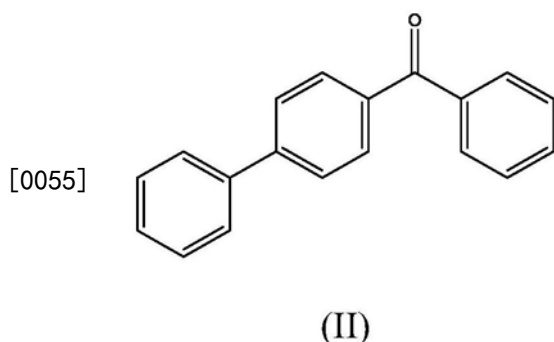
[0051] 其中

[0052] $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ 彼此相同或不同且选自由以下组成的组:氢、 C_1-C_4 -烷基(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基)和卤素,特别是氟、氯和溴。

[0053] 根据优选的实施方案,本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨包含一种以上的式(I)的光引发剂,其中 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}$ 彼此相同或不同且选自由以下组成的组:氢、和 C_1-C_4 -烷基(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、环丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基)和卤素,特别是氟、氯和溴。

[0054] 根据优选的实施方案,本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨包

含一种以上的式(I)的光引发剂,其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 为氢。换言之,一种以上的光引发剂为式(II):



[0056] 应该进一步领会的是,本发明也拓展至其中一个以上的原子由同位素变体替换,例如一个以上的氢原子可以由 ^2H 或 ^3H 替换和/或一个以上的碳原子可以由 ^{14}C 或 ^{13}C 替换的化合物。

[0057] 适合作为本文记载的光引发剂的结构(II)的化合物作为Genocure PBZ(CAS号2128-93-0)从Rahn Switzerland商购可得。

[0058] 包含于本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨中的一种以上的光引发剂优选以约1重量%至约20重量%、更优选约1重量%至约15重量%的总量存在,重量百分比基于本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0059] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨可以进一步包含一种以上的惰性树脂(即,不参与聚合反应的树脂)。惰性树脂可以用于调节本文记载的辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的粘度,降低用本文记载的辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨制备的墨层的玻璃化转变温度,或增加用本文记载的辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨制备的墨层的粘附。一种以上的惰性树脂优选选自以下组成的组:烃类(例如苯乙烯系烃树脂)、丙烯酸系(例如丙烯酸系共聚物)、苯乙烯烯丙基醇类、酚醛树脂、松香改性树脂、酮树脂、醇酸树脂和其混合物。若存在,本文记载的一种以上的惰性树脂以约0.1重量%至约10重量%的量、优选以约0.5重量%至约2重量%的量存在于本文记载的低能量固化性湿式平版印刷墨或凸版印刷墨中,重量百分比基于本文记载的低能量固化性湿式平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0060] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨可以进一步包含一种以上的敏化剂与一种以上的光引发剂结合以实现有效的固化。适当的敏化剂的典型实例包括而限于异丙基-噻吨酮(ITX)、1-氯-2-丙氧基-噻吨酮(CPTX)、2-氯-噻吨酮(CTX)、2-甲氧基噻吨酮(MeOTX)和2,4-二乙基-噻吨酮(DETX)、这些的高分子衍生物和其混合物。若存在,本文记载的一种以上的敏化剂以约0.1重量%至约5重量%的量、优选以约0.5重量%至约2重量%的量存在于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨中,重量百分比基于本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0061] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨可以进一步包含一种以上的紫外线稳定剂以便使所述墨稳定,特别是在贮存期间。适当的紫外线稳定剂的典型实例包括而限于氢醌、氢醌单甲基醚、4-叔丁基儿茶酚、4-叔丁基-苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚(BHT)、焦棓酸(pyrogallol)、吩噻嗪(PTZ)、2,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷

(DABCO)、铜(II)盐(例如苯酚铜(II)、乙酰丙酮铜(II)、葡萄糖酸铜(II)、酒石酸铜(II)、乙酸铜(II)、氨基甲酸铜(II)、硫代氨基甲酸铜(II)、二硫代氨基甲酸铜(II)或二甲基二硫代氨基甲酸铜(II))、铜(I)盐(例如氯化亚铜(I)或乙酸亚铜(I))、三[N-(羟基-κO)-N-(亚硝基-κO)苯基胺(benzenaminato)]-铝盐和其混合物。若存在,本文记载的一种以上的紫外线稳定剂以约0.1重量%至约5重量%的量、优选以约0.5重量%至约2重量%的量存在于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨中,重量百分比基于本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0062] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨进一步包含选自由发光材料、磁性材料、红外线吸收材料和其混合物组成的组的一种以上的机器可读材料。如本文使用的,术语“机器可读材料”是指如下的材料:展示至少一种由装置或机器例如磁性检测器(当机器可读材料具有磁性时)或红外线照相机(当机器可读材料具有红外线吸收性时)可检测的区别特性、且可以包含在由本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨制成的安全特征中以提供通过使用特定的检测和/或鉴定仪器来鉴定所述安全特征的方式。本文记载的一种以上的机器可读材料以约1重量%至约60重量%、优选约5重量%至约40重量%的量存在,重量百分比基于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0063] 发光材料的典型实例包括而不限于无机颜料(掺杂有发光离子的无机主体晶体或玻璃)、有机物质或有机金属物质(一种或多种发光离子与一种或多种有机配体物质的配合物)。发光化合物可以吸收作用于它们的特定种类的能量,接着至少部分地发射该所吸收的能量作为电磁辐射。发光化合物通过用特定波长的光曝光并分析发射光来检测。下转换(Down-converting)的发光化合物吸收较高频率(较短波长)下的电磁辐射并且至少部分地将其以较低频率(较长波长)再发射出。上转换(Up-converting)的发光化合物吸收较低频率下的电磁辐射并且至少部分地将其一部分以较高频率再发射出。发光材料的发光自原子或分子中的激发状态出现。此类激发状态的辐射衰变具有特征衰变时间,其取决于材料并且可以在 10^{-9} 秒至数小时的范围内。荧光和磷光化合物二者都适于本发明。在磷光化合物的情况下,衰变特性的测量也可以进行并且用作机器可读特征。颜料形式的发光化合物已经广泛地用于墨中(参见US 6 565 770、WO 2008/033059A2和WO 2008/092522A1)。发光化合物的实例包括掺杂有选自过渡金属和稀土离子组成的组的至少一种发光阳离子的、非发光阳离子的硫化物、氧硫化物、磷酸盐、钒酸盐等;稀土氧硫化物和稀土金属配合物例如WO 2009/005733A2或US 7 108 742中记载的那些。无机化合物材料的实例包括而不限于 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}$ 和 $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ 。若存在,一种以上的发光材料优选以约1至约30重量%的量存在,重量百分比基于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0064] 磁性材料展现铁磁性(ferromagnetic)或亚铁磁性(ferrimagnetic)类型的特别的、可检测的磁性并且包括永磁性材料(硬磁性材料,矫顽力 $H_c > 1000\text{A/m}$)和可磁化材料(软磁性材料,矫顽力 $H_c \leq 1000\text{A/m}$,根据IEC60404-1(2000))。磁性材料的典型实例包括铁、镍、钴、锰和它们的磁性合金,羰基铁,二氧化铬 CrO_2 ,磁性铁氧化物(例如, Fe_2O_3 ; Fe_3O_4),磁性铁氧体 $\text{M(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$ 和六角铁氧体 $\text{M(II)Fe(III)}_{12}\text{O}_{19}$,磁性石榴石 $\text{M(III)}_3\text{Fe(III)}_5\text{O}_{12}$ (例如钇铁石榴石 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)和它们的磁性同构替代物(magnetic isostructural substitution products)和具有永磁性的颗粒(例如, CoFe_2O_4)。由其它材料的至少一层包

围(涂覆)的磁性芯材料的磁性颜料颗粒例如WO 2010/115986A2中记载的那些也可以用于本发明。若存在,一种以上的磁性材料优选以约5至约60重量%的量存在,重量百分比基于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0065] 红外线(IR)吸收材料,即在电磁光谱的近红外(NIR)范围内、最通常在700nm至2500nm的波长范围内吸收的材料广泛地已知并且用作安全用途中的标记材料,从而向印刷文档提供有助于它们的鉴定的另外的、隐性安全要素。例如,具有IR吸收性的安全特征已经应用于纸币,以在银行和贩售应用(自动取款机、自动售货机等)中由自动货币处理设备使用,以便辨别确定的通货券和核实其真实性,特别是将其与由彩色复印机制成的复制品进行区分。红外线吸收材料包括IR吸收无机材料,包含大量的IR吸收原子或离子或者显示IR吸收作为协同效果的实体(entities)的玻璃,IR吸收有机材料和IR吸收有机金属材料(一种或多种阳离子与一种或多种有机配体的配合物,其中单独阳离子和/或单独配体或二者结合具有IR吸收性)。红外线吸收材料的典型实例包括炭黑、醌-二亚铵(diimmonium)或铵盐、聚甲炔(例如,花青类、方酸菁类、克酮酸菁类(croconaines))、酞菁或萘菁型(IR吸收pi体系)、二硫醇烯(dithiolenes)、四萘嵌三苯(quaterrylene)二酰亚胺、金属(例如,过渡金属或镧系元素)磷酸盐、六硼化镧、氧化铟锡、纳米颗粒形式的氧化锑锡和掺杂的氧化锡(IV)(SnO_4 晶体的协同性能)等。包含过渡元素化合物且其红外线吸收为过渡元素原子或离子的d-壳层(d-shell)内部的电子跃迁的结果的红外线吸收材料例如WO 2007/060133 A2中记载的那些也可以用于本发明。若存在,一种以上的红外线吸收材料优选以约1至约40重量%的量存在,重量百分比基于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0066] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨进一步以约0.5至约20重量%、优选约1至约10重量%的量包含一种以上的填充剂(filler)或增充剂(extender),重量百分比基于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。优选地,一种以上的填充剂和/或增充剂选自由以下组成的组:碳纤维、滑石、云母(白云母(muscovite))、硅灰石(wollastonites)、粘土(煅烧粘土和陶土)、高岭土、碳酸盐(例如碳酸钙、碳酸钠铝)、硅酸盐(例如硅酸镁、硅酸铝)、硫酸盐(例如硫酸镁、硫酸钡)、钛酸盐(例如钛酸钾)、氧化铝水合物、二氧化硅(也包括气相二氧化硅)、蒙脱土、石墨、锐钛矿、金红石、膨润土、蛭石、锌白、硫化锌、木粉、石英粉、天然纤维、合成纤维和其组合。更优选地,一种以上的填充剂和/或增充剂选自由碳酸盐(例如碳酸钙、碳酸钠铝)、二氧化硅、滑石、粘土和其混合物组成的组。

[0067] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨可以进一步包含a)一种以上的染料,和/或b)无机颜料、有机颜料或其混合物。适于墨的染料是本领域已知的并且优选选自包括以下的组:活性染料(reactive dyes)、直接染料、阴离子染料、阳离子染料、酸性染料、碱性染料、食用染料、金属配合物染料、溶剂染料和其混合物。适当的染料的典型实例包括而限于香豆素类、花青类(cyanines)、噁嗪类、荧光素钠类、酞菁类、二氢吲哚花青类(indolinocyanines)、三苯基甲烷类、萘菁类(naphthalocyanines)、吲哚酞-金属染料(indonanaphthal-metal dyes)、蒽醌类、蒽吡啶酮类、偶氮染料、若丹明类、方酸(squarilium)染料、克酮酸(croconium)染料。适于本发明的染料的典型实例包括而限于C.I.酸性黄1、3、5、7、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、54、59、61、70、72、73、75、76、78、79、98、99、110、111、121、127、131、135、142、157、162、164、165、194、204、236、245; C.I.直接黄1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、106、107、110、

132、142、144;C.I.碱性黄13、28、65;C.I.反应性黄1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42;C.I.食品黄3、4;C.I.酸性橙1、3、7、10、20、76、142、144;C.I.碱性橙1、2、59;C.I.食品橙2;C.I.橙B;C.I.酸性红1、4、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、73、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、115、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、221、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、357、359;C.I.碱性红1、2、14、28;C.I.直接红1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、253;C.I.反应性红1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、108、180;C.I.食品红1、7、9、14;C.I.酸性蓝1、7、9、15、20、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、193、199、203、204、205、229、234、236、249、254、285;C.I.碱性蓝1、3、5、7、8、9、11、55、81;C.I.直接蓝1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249;C.I.反应性蓝1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、77;C.I.食品蓝1、2;C.I.酸性绿1、3、5、16、26、104;C.I.碱性绿1、4;C.I.食品绿3;C.I.酸性紫9、17、90、102、121;C.I.碱性紫2、3、10、11、21;C.I.酸性褐101、103、165、266、268、355、357、365、384;C.I.碱性褐1;C.I.酸性黑1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、109、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、194;C.I.直接黑17、19、22、32、39、51、56、62、71、74、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168;C.I.反应性黑1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、31;C.I.食品黑2;C.I.溶剂黄19、C.I.溶剂橙45、C.I.溶剂红8、C.I.溶剂绿7、C.I.溶剂蓝7、C.I.溶剂剂7;C.I.分散黄3、C.I.分散红4、60、C.I.分散蓝3,和在US 5,074,914、US 5,997,622、US 6,001,161、JP 02-080470、JP 62-190272、JP 63-218766中公开的金属偶氮染料。本发明的适当的染料可以为红外线吸收染料或发光染料。若存在,用于本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的一种以上的染料优选以约1至约30重量%的量存在,重量百分比基于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0068] 有机和无机颜料的典型实例包括而不限于C.I.颜料黄12、C.I.颜料黄42、C.I.颜料黄93、C.I.颜料黄110、C.I.颜料黄147、C.I.颜料黄173、C.I.颜料橙34、C.I.颜料橙48、C.I.颜料橙49、C.I.颜料橙61、C.I.颜料橙71、C.I.颜料橙73、C.I.颜料红9、C.I.颜料红22、C.I.颜料红23、C.I.颜料红67、C.I.颜料红122、C.I.颜料红144、C.I.颜料红146、C.I.颜料红170、C.I.颜料红177、C.I.颜料红179、C.I.颜料红185、C.I.颜料红202、C.I.颜料红224、C.I.颜料褐6、C.I.颜料褐7、C.I.颜料红242、C.I.颜料红254、C.I.颜料红264、C.I.颜料褐23、C.I.颜料蓝15、C.I.颜料蓝15:3、C.I.颜料蓝60、C.I.颜料紫19、C.I.颜料紫23、C.I.颜料紫32、C.I.颜料紫37、C.I.颜料绿7、C.I.颜料绿36、C.I.颜料黑7、C.I.颜料黑11、C.I.颜料白4、C.I.颜料白6、C.I.颜料白7、C.I.颜料白21、C.I.颜料白22、锑黄、铬酸铅、铬酸硫酸

铅、钼酸铅、群青蓝、钴蓝、锰蓝、氧化铬绿、水合氧化铬绿、钴绿、硫化铈、硫化镉、碲化碲化镉、铁酸锌、钒酸铋、普鲁士蓝、混合金属氧化物、偶氮、偶氮甲碱、次甲基颜料(methine)、蒽醌、酞菁、紫环酮(perinone)、花、二酮基吡咯并吡咯、硫靛、噻嗪靛蓝(thiazinindigo)、二噻嗪、亚氨基异吲哚啉、亚氨基异吲哚啉酮、喹吖啶酮、黄烷士酮(flavanthrone)、阴丹酮(indanthrone)、蒽嘧啶(anthrapyrimidine)和喹酞酮(quinophthalone)颜料。若存在,本文记载的无机颜料、有机颜料或其混合物优选以约0.1至约45重量%的量存在,重量百分比基于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0069] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨可以进一步包含优选选自合成蜡、石油蜡和天然蜡组成的组的一种以上的蜡。优选地,一种以上的蜡选自以下组成的组:酰胺蜡、芥酸酰胺蜡、石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、氟碳蜡、聚四氟乙烯蜡、费托蜡、硅油、蜂蜡、小烛树蜡、褐煤蜡、巴西棕榈蜡和其混合物;更优选选自以下组成的组:石蜡、聚乙烯蜡、氟碳蜡、聚四氟乙烯蜡、巴西棕榈蜡和其混合物。若存在,一种以上的蜡优选以约0.1至约5重量%的量存在,重量百分比基于低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的总重量。

[0070] 如本领域技术人员已知,本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨可以进一步包含一种以上的溶剂和/或稀释剂。

[0071] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨可以进一步包含添加剂,所述添加剂包括而不限于一种以上的以下组分以及这些的组合:共引发剂、防沉剂、消泡剂、表面活性剂和墨的领域中已知的其它处理助剂。本文记载的添加剂可以以本领域已知的量和形式、包括以其中颗粒的尺寸的至少之一在1~1000nm的范围内的所谓的纳米材料的形式存在于本文记载的低能量固化性湿式平版印刷墨中。

[0072] 本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨典型地通过包括以下步骤的方法来制备:将本文记载的全部成分—本文记载的一种以上的机器可读材料、本文记载的一种以上的填充剂和/或增充剂、存在时本文记载的一种以上的染料、存在时本文记载的无机颜料、有机颜料或其混合物、存在时本文记载的一种以上的蜡、和存在时一种以上的添加剂在本文记载的(甲基)丙烯酸酯化合物的存在下分散、混合和/或碾磨,由此形成浆状组合物。本文记载的一种以上的光引发剂可以在全部其它成分的分散或混合步骤期间添加至墨中或者可以在稍后阶段添加。

[0073] 如本文记载,本文记载的方法包括以下步骤:通过平版印刷或凸版印刷施加本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨从而形成涂膜或层,并且将该涂膜或层用UV灯(280至400nm)以至少50mJ/cm²、优选至少100mJ/cm²的剂量固化。如稍后记载,该剂量可以使用来自美国EIT, Inc.的UV Power **Puck®** II辐射计来测量。

[0074] 由本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨制成的涂膜或层使用优选选自英国Baldwin UV Ltd.、德国IST METZ GmbH或德国Dr. **Hönle** AG的UV LE灯来进行UV固化。

[0075] 为了更好地区分试验的光引发剂的反应性和研究作为剂量函数的反应动力学,将本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨通过改变传送带速度用UV-LE灯以100mJ/cm²(典型的工业剂量)和50mJ/cm²的两个剂量固化。

[0076] 本文记载的方法特别适于在基材上生产安全特征,所述基材适合作为安全文档的

基材。根据一个优选实施方案,安全特征用作要接着印刷或处理的基材上的背景印刷。这意味着,在出于鉴定目的使用的由本文记载的方法印刷的安全特征,即图像、图案或图形要素的上方,进一步的安全特征或非安全特征在一个以上的进一步的印刷或施加操作(run)中印刷或施加,并且由本文记载的方法印刷的安全特征和进一步的安全或非安全特征重叠。

[0077] 基材的典型实例包括而限于纤维系基材,优选如纸、含纸的材料等的基于纤维素纤维的基材,聚合物系基材,复合材料(例如,通过纸层和聚合物膜的层叠获得的基材),金属或金属化的材料,玻璃,陶瓷和其组合。聚合物系基材的典型实例为由以下材料制成的基材:例如聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)等乙烯系或丙烯系均聚物和共聚物、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。复合材料的典型实例包括而限于至少一层纸层和包括聚合物例如上述那些等的至少一层聚合物膜的多层结构(例如,层叠体),以及基于纤维素纤维和合成聚合物纤维的混合物的纸状基材。在一个优选实施方案中,安全特征印刷在选自胶版纸和信托纸中的基材上。胶版纸由木浆纤维素制造,该木浆纤维素具有使纸适于平版印刷的性能,包括尺寸稳定性、耐卷曲性、高表面强度、表面无异物颗粒和高水平的耐水分渗透性。典型地,胶版纸的基重为 30g/m^2 至 250g/m^2 ,优选 50g/m^2 至 150g/m^2 。

[0078] 信托纸(本领域中也称为安全纸)由无木质素的棉浆纤维素制造。与胶版纸相比,信托纸的另外的性能包括提高的机械耐性(尤其是耐撕裂和磨损性)、耐污性和抵抗由于微生物(细菌、病毒和真菌)导致的劣化的处理。信托纸的机械耐性可以通过向纸(棉系)浆中引入合成纤维来提高,并且防污性能可以通过在印刷或施加纸币的安全特征之前涂布或印刷抗污的聚合物层来改善。通常,使用抗微生物剂的处理与抗污处理组合。典型地,信托纸的基重为 50 至 150g/m^2 ,优选 80 至 120g/m^2 。

[0079] 另外,使用信托纸代替胶版纸添加了防伪保护的另外的要素,因为信托纸在仅对于安全纸的制造商可得的特种制纸机上制造并且因为供应链受保护以防止信托纸转移至伪造者。

[0080] 术语“安全文档”是指具有价值的文档,以致其潜在地易于被试图伪造或违法复制且其通常由一个以上的安全特征保护以防伪造品或被诈骗。安全文档的实例包括而限于有价文档和有价商业货物。有价文档的典型实例包括而限于纸币、契约、票据、支票、抵用券、印花税票和税收标签、协议等,身份证件例如护照、身份证、签证、银行卡、信用卡、交易卡(transactions card)、通行证件(access document)、安全证章、入场券、交通票或标题等。

[0081] 术语“有价商业货物”是指特别是用于医药、化妆品、电子或食品工业的可以包含一个以上的安全特征以证明包装的内容物是正版的,像例如正版的药物的包装材料。这些包装材料的实例包括而限于如鉴定品牌标签等标签、税贴纸、防篡改标签(tamper evidence labels)和密封物。本文记载的安全文档可以进一步包括在本文记载的安全特征之下或之上的一个以上的另外的层或涂膜。例如由于基材材料、表面凹凸或表面不均匀,基材与本文记载的安全特征之间的粘合应该是不充分的,基材与安全特征之间的另外的层、涂膜或底涂剂(primer)可以如本领域技术人员已知那样施加。

[0082] 为了进一步增加安全文档的安全水平以及抵抗伪造和违法复制的耐性,基材可以包含水印、防伪安全线、纤维、金属板、发光化合物、窗、箔、贴标、涂膜和其组合。

[0083] 其上施加本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的本文记载的

基材可以由安全文档的固有部分组成,或选择性地,本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨施加至辅助基材例如防伪安全线、防伪安全条、箔、贴标或标签上,因此在单独的步骤中转印至安全文档。

[0084] 本文还记载了一种本文记载的一种以上的光引发剂用于生产本文记载的低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨的用途,所述低能量辐射固化性平版印刷墨或凸版印刷墨适于在安全文档上印刷安全特征。

[0085] 实施例

[0086] 现在参考非限制性实施例更详细地描述本发明。以下实施例提供了低能量辐射固化性印刷墨的制备和根据本发明的光引发剂的使用以及比较数据的更多细节。

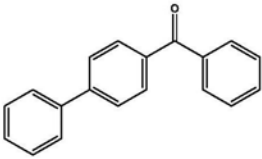
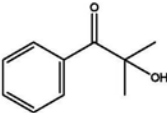
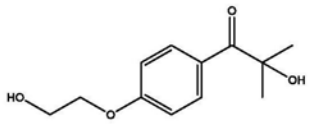
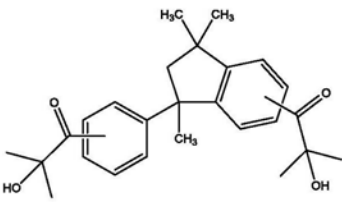
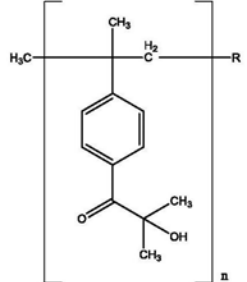
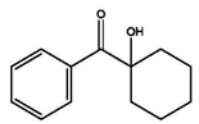
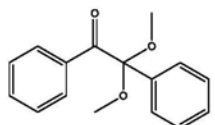
[0087] 辐射剂量通过使用Power Puck® II装置来确定。打开辐射源(LE汞中压灯)。Power Puck® II装置放置在设计为接纳被辐射样品的辐射设备的带上。将Power Puck®在不同的带速下用辐射源照射。剂量通过加合Power Puck® II的测量的UVA、UVB和UVC剂量来获得。以下值使用HUV灯型J (Baldwin, 无臭氧灯J7804045) 来获得:100m/min下为50mJ/cm²,在50m/min下为100mJ/cm²。

[0088] 光引发剂对由辐射固化性试验清漆制成的印刷固化层的白度的影响

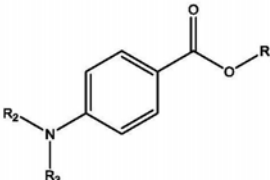
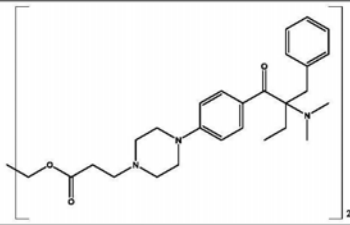
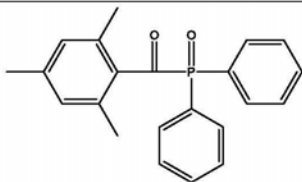
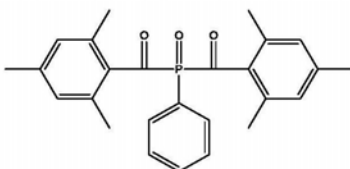
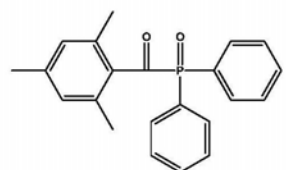
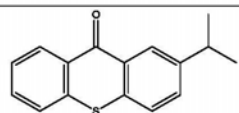
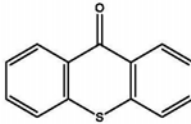
[0089] 制备了表2的辐射固化性白度试验清漆,以便评价表1中记载的试验光引发剂对UV固化后的所印刷的试验清漆层的白度(以Berger度数表达)的影响。

[0090] 表1:光引发剂

[0091]

光引发剂号	光引发剂名称	CAS 号	结构
P1	GENOCURE PBZ (来自Rahn)	[2128-93-0]	
P2	DAROCUR [®] 1173 (IGM Resins, 以前在BASF)	[7473-98-5]	
P3	IRGACURE [®] 2959 (IGM Resins, 以前在BASF)	[106797-53-9]	
P4	ESACURE [®] ONE (IGM Resins)	[135452-42-5]	
P5	ESACURE [®] KIP 150 (IGM Resins, 以前在Lamberti)	-	
P6	IRGACURE [®] 184 (IGM Resins, 以前在BASF)	[947-19-3]	
P7	GENOCURE BDK (Rahn)	[24650-42-8]	

[0092]

P8	GENOPOL AB-2 (Rahn)	-	 的高分子衍生物
P9	OMNIPOL 910 (IGM Resins)	[886463-10-1]	
P10	GENOCURE TPO (Rahn)	[75980-60-8]	
P11	IRGACURE® 819 (IGM Resins, 以前在BASF)	[162881-26-7]	
P12	GENOCURE LTM (Rahn)	-	包括以下的光引发剂共混物 
P13	GENOCURE ITX (Rahn)	[5495-84-1]	
P14	OMNIPOL TX (IGM Resins)	[813452-37-8]	其中 D = 
P15	GENOPOL TX-2 (Rahn)	-	未知

[0093] 表2:辐射固化性透明白度试验清漆(白度评价)

[0094]	成分	重量%
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA) (UV 单体) (Allnex)	63.05
	Laropal® A 81 (树脂) (BASF)	33.95
	表 1 的光引发剂(光引发剂)	3

[0095] 表2的辐射固化性白度试验清漆的制备

[0096] 辐射固化性透明白度试验清漆独立地通过将除了光引发剂以外的表2中记载的成分用混合机IKA T ULTRA TURRAX混合直至混合物的温度达到60-65℃来制备。

[0097] 独立地添加光引发剂并且将所得混合物独立地用Speedmixer DAC 150分散三分钟,在Loher磨机(3×50次,重量为7.5kg)上研磨,并且用Speedmixer DAC 150再次分散三分钟。

[0098] 印刷和固化方法

[0099] 辐射固化性透明白度试验清漆独立地在Prüfbau上在800N下印刷在基材(信托纸, Papierfabrik Louisenenthal GmbH)上,从而获得印刷层。辐射固化性透明白度试验清漆独立地在10m/min的带速下用Hg灯(Aktiprint Mini 18.2)固化和干燥,从而形成印刷和固化的试验清漆层。通过称量印刷前后的基材,对于每一样品计算出印刷和固化的试验清漆层的精确量。全部样品的印刷和固化的试验清漆层的重量为 $2\text{g/m}^2 \pm 3\%$ 。

[0100] 将承载印刷和固化的试验清漆层的基材保持在黑暗中五天并且所述样品的白度独立且接着用DC45分光光度计来测量:从印刷和固化的试验清漆层的白度值(三次测量的平均值)减去基材的白度值(三次测量的平均值)。负值越大表明印刷和固化的墨层的黄变越强。各样品的白度提供于表4中。

[0101] 光引发剂对由辐射固化性黑色荧光平版印刷墨制成的层的固化效率的影响

[0102] 制备了表3的辐射固化性黑色荧光平版印刷墨,以便评价表1的光引发剂对所述墨的固化的影响。各光引发剂的固化性能通过反压试验(counter-pressure test)来评价。

[0103] 表3.辐射固化性黑色荧光平版印刷墨

[0104]

成分	重量%
EBECRYL [®] 811 (聚酯丙烯酸酯, 低聚物) (Allnex)	38.5
EBECRYL [®] 1606 (用 20-25% 的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体稀释的双酚 A 环氧二丙烯酸酯) (Allnex)	25.41
EBECRYL [®] 150 (乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯低聚物) (Allnex)	11.55
MIRAMER M4004 (季戊四醇乙氧基化四丙烯酸酯单体) (Rahn)	3
FLORSTAB UV 1(二甲基-二硫代氨基甲酸铜(II), 紫外线稳定剂) (Kromatech)	1.54
SHAMROCK WAX S394 N1 (聚乙烯蜡) (Shamrock)	0.5
FINNTALC M03 (滑石(Mg-硅酸盐), 填充剂) (Grolman)	0.5
BENTONE 34 (膨润土粘土的有机衍生物, 填充剂) (Elementis)	0.5
AEROSIL [®] 200 (气相二氧化硅, 增充剂) (Evonik)	0.5
Lumilux [®] Yellow CD 382 (水杨酸衍生物, 发光颜料) (Honeywell Specialty Materials)	3
Lumilux [®] Green CD 394 (喹唑啉酮(chinazolinon)衍生物, 发光颜料) (Honeywell Specialty Materials)	3
炭黑 4A (黑色颜料, IR 吸收颜料) (Orion)	7
Genocure EHA(2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯, 共引发剂 I) (Rahn)	2
表 1 的光引发剂	3

[0105] 表3的辐射固化性黑色荧光平版印刷墨的制备

[0106] 辐射固化性黑色荧光平版印刷墨独立地通过使用SpeedMixer[™] (DAC150SP CM31, 来自Hauschild Engineering) 在室温下混合除了光引发剂以外的表3中列出的成分来制备。所得浆料独立地在SDY300三辊研磨机上研磨三次(第一次在5巴的压力下, 第二次和第三次在11巴的压力下)。

[0107] 光引发剂独立地添加至如上所述获得的浆料, 并且将如此获得的墨在SpeedMixer[™] (DAC 150SP CM31, 来自Hauschild Engineering) 中在2500rpm的速度下在室温下混合三分钟, 在Loher磨机(3×50次, 重量为7.5kg)上研磨, 并且用SpeedMixer[™]再次混合三分钟。

[0108] 表2的辐射固化性黑色荧光平版印刷墨的粘度在40℃和1000s⁻¹下在Haake Roto-Visco RV1上使用圆锥2cm 0.5°、在30秒内0-1000sec⁻¹的线速度增加来测量, 并且提供于表4中。

[0109] 印刷和固化方法

[0110] 将辐射固化性黑色荧光平版印刷墨独立地使用Prüfbau在1000N的压力下(T=22

°C,相对湿度=54%) 在Guardian®基材 (Innovia) 上印刷为图案(4.5cm×23cm)。将图案分割为三个部分,并且将各样品使用HUV灯型J (Baldwin,无臭氧灯J7804045) 在两个不同的辐射剂量下干燥从而评价光引发剂的固化性能。根据如用来自美国EIT, Inc.的UV Power Puck® II辐射计测量的不同的试验剂量来选择固化干燥器的带速:剂量为50mJ/cm²时为100m/min,剂量为100mJ/cm²时为50m/min。选择这两个剂量,以致区分试验的光引发剂的不同反应性并且研究作为剂量函数的反应动力学。

[0111] 借助反压的固化试验

[0112] 对于各样品,干燥试验通过以下来进行:形成由承载印刷和固化的墨层的基材的片材和放置在所述承载印刷和固化的墨层的基材之上的空白信托纸组成的组合体,并且将所形成的组合体使用ORMAG凹版打样机(Intaglio Proof Press) 在80°C下经历3.4巴的反压力。分离承载印刷和固化的墨层的基材和空白信托纸,并且对于墨转印,检查空白信托纸的光学密度(optical density)。

[0113] 将在接触Guardian®基材上的未固化墨层之后的空白信托纸上测量的反压试验的光学密度(Techkon SpectroDens Advanced,ISO 5-3status E,德国Techkon GmbH) 定义为0%固化。空白信托纸的所测量的光学密度定义为100%固化(无粘脏)。各样品在不同的辐射剂量下的所测量的光学密度提供在表4中。

[0114] 表5提供了全部结果的总结。

[0115] 表4:白度试验结果和固化试验结果

[0116]

实施例	光引发剂号	Δ 白度 /(Berger 度数) 表 2 的辐射固化性辐射固化性白度试验清漆	粘度 / (Pa·s) 表 3 的辐射固化性黑色荧光墨	在两个辐射剂量 ^[a] 下的反压试验结果 / (%)	
				50mJ/cm ²	100mJ/cm ² ^[b]
E1	P1	-1.70	3.40	80	85
C1	P2	-1.20	2.76	9	9
C2	P3	-2.26	3.56	4	2
C3	P4	-2.19	3.99	45	60
C4	P5	-1.24	4.11	18	52
C5	P6	-1.06	3.13	2	4
C6	P7	-1.27	3.31	30	30
C7	P8	-2.30	3.81	7	7
C8	P9	-10.91	4.63	83	78
C9	P10	-1.45	3.88	56	61
C10	P11	-1.67	3.90	68	77
C11	P12	-1.25	3.10	14	14
C12	P13	-4.31	3.33	62	66
C13	P14	-7.82	3.96	46	47
C14	P15	-4.19	4.02	23	30

[0117] a) 误差容限: +/-5%。

[0118] b) 100mJ/cm²对应于典型的工业剂量。

[0119] 表5:结果的总结

[0120]

实施例	光引发剂号	光引发剂名称	Δ 白度	反压
E1	P1	GENOCURE PBZ	++	++
C1	P2	DAROCUR® 1173	++	--
C2	P3	IRGACURE® 2959	+	--
C3	P4	ESACURE® ONE	+	+
C4	P5	ESACURE® KIP 150	++	+
C5	P6	IRGACURE® 184	++	--
C6	P7	GENOCURE BDK	++	-
C7	P8	GENOPOL AB-2	+	--
C8	P9	OMNIPOL 910	--	++
C9	P10	GENOCURE TPO	++	+
C10	P11	IRGACURE® 819	++	+
C11	P12	GENOCURE LTM	++	--
C12	P13	GENOCURE ITX	-	+
C13	P14	OMNIPOL TX	--	-
C14	P15	GENOPOL TX-2	-	-

[0121] 如表4和5中示出,即使在非常低的照射剂量 ($50\text{mJ}/\text{cm}^2$) 下,光引发剂P1 (用于E1) 不仅在白度试验中还在反压试验中都导致良好的结果。而分别包含光引发剂P9 (用于C8) 和 P11 (用于C12) 的墨在低辐射剂量 ($50\text{mJ}/\text{cm}^2$) 下在固化性能方面导致良好的结果,剂量增加至 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未得到固化性能增加至比得上E1的水平。此外,光引发剂P9 (用于C8) 在白度方面展现非常差的性能。比较例P2-P8和P12-P15全部得到消极的黄变性能 (在白度试验中大的负值) 和/或差的固化性能。