(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월22일
(11) 등록번호 10-2434309
(24) 등록일자 2022년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/107 (2014.01) *B41M 3/14* (2006.01)
B41M 7/00 (2006.01) *B42D 25/30* (2014.01)
C09D 11/101 (2014.01) *C09D 11/12* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/107 (2013.01)
B41M 3/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7017029
(22) 출원일자(국제) 2017년12월04일
심사청구일자 2020년11월04일
(85) 번역문제출일자 2019년06월13일
(65) 공개번호 10-2019-0095294
(43) 공개일자 2019년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/081377
(87) 국제공개번호 WO 2018/104231
국제공개일자 2018년06월14일
(30) 우선권주장
16203167.8 2016년12월09일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2014129461 A1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
시크파 홀딩 에스에이
스위스 씨에이치-1008 프릴리 아브뉘 드 플로리상트 41
(72) 발명자
호게트, 존
프랑스 토농 74200 디'애비앙 애비뉴 50
샤브리에, 스테판
스위스 벨몽트-슈흐-로잔 1092 루트 데 부레노즈 31
(74) 대리인
특허법인 광장리앤고

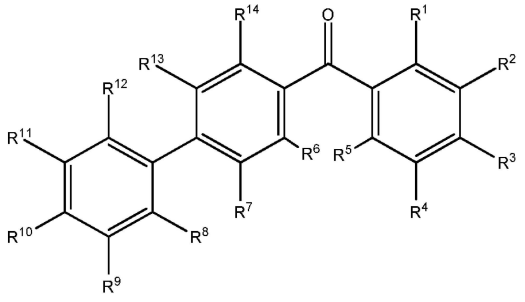
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **저에너지 경화성 오프셋 및 레터프레스 인쇄 잉크 및 인쇄 방법**

(57) 요 약

본 발명은 보안 문서의 오프셋 또는 레터프레스 인쇄용 저에너지 라디칼 겨화성 잉크 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 기재 또는 보안 문서 상에 오프셋 또는 레터프레스 인쇄하기 위한 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크에 관한 것으로서, 상기 저에너지 라디칼 경화성 잉크는 40 ℃ 및 1000 s^{-1}에서 약 2.5 내지 약 25 Pa s 범위의 점도를 갖고, 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물, 하나 이상의 하기 화학식 I의 광개시제, 하나 이상의 기계 판독가능한 물질 및 하나 이상의 충전제 및/또는 증량제를 포함한다:

[화학식 I]



(52) CPC특허분류
B41M 7/0081 (2013.01)
B42D 25/30 (2015.01)
C09D 11/101 (2013.01)
C09D 11/12 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP2005533156 A
JP2015526311 A
KR101411063 B1
WO2010115986 A2

명 세 서

청구범위

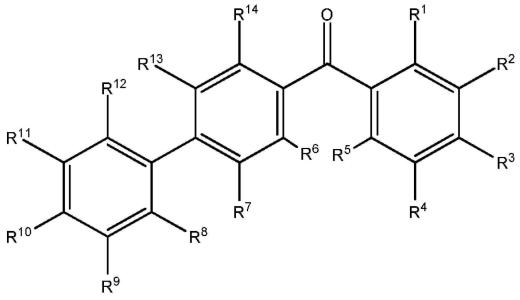
청구항 1

오프셋 또는 레터프레스 인쇄 공정에 의해 기재 상에 보안 특징부를 인쇄하기 위한, 40 ℃ 및 1000 s^{-1}에서 2.5 내지 25 Pa s 범위의 점도를 갖는, 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크로서,

i) 10 중량% 내지 80 중량%의 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물;

ii) 1 중량% 내지 20 중량%의 하나 이상의 하기 화학식 I의 광개시제:

[화학식 I]



상기 식에서,

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}는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, C_1-C_4-알킬 및 할로겐으로 이루어진 군으로부터 선택된다;

iii) 1 중량% 내지 60 중량%의, 발광성 물질, 자성물질, IR 흡수성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기계 판독가능한 물질; 및

iv) 0.5 중량% 내지 20 중량%의 하나 이상의 충전제 및/또는 증량제

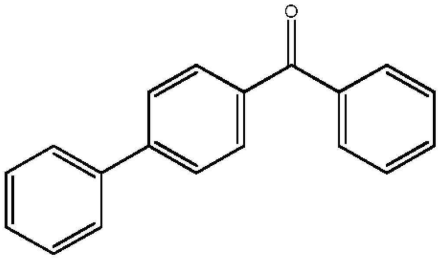
를 포함하고, 중량%가 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것인, 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크.

청구항 2

제1항에 있어서,

하나 이상의 광개시제 중 하나 이상이 하기 화학식 II인, 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크:

[화학식 II]



청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

하나 이상의 충전제 및/또는 증량제가 카보네이트, 실리카, 활석, 점토 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부

터 선택되는, 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물이 하나 이상의 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 하나 이상의 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진, 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

a) 하나 이상의 염료 및/또는 b) 무기 안료, 유기 안료 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는, 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 플루오로카본 왁스, 폴리테트라플로오로에틸렌 왁스, 카르나우바(carnauba) 왁스 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 왁스를 더 포함하는, 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크.

청구항 7

오프셋 또는 레터프레스 인쇄 공정에 의해 기재 상에 보안 특징부를 인쇄하는 방법으로서,

(a) 제1항 또는 제2항의 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크를, 오프셋 인쇄 또는 레터프레스 인쇄에 의해 도포하여 코팅 또는 층을 형성하는 단계; 및

(b) 50 mJ/cm^2 이상의 선량으로 UV 램프(280 내지 400 nm)를 사용하여 코팅 또는 층을 경화시키는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항의 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크로 제조된 층을 포함하는, 보안 특징부.

청구항 9

제8항의 하나 이상의 보안 특징부를 포함하는, 보안 문서.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 위조 및 불법 복제에 대비한 보안 문서의 보호 분야에 관한 것이다. 본 발명은, 보안 문서 상에 보안 특징부를 생성하기 위한, 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 및 레터프레스 인쇄 잉크 및 방법의 분야에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 컬러 복사물과 인쇄물의 품질을 끊임없이 개선시키면서, 위조, 변조 또는 불법 복제에 대비하여 재현가능한(reproducible) 효과가 없는, 보안 문서, 예컨대, 지폐, 가치 문서나 카드, 교통 티켓이나 카드, 세금 밴더롤(tax banderole) 및 제품 라벨을 보호하려는 시도에서, 이들 문서에 다양한 보안 수단을 도입하는 것이 관례였다. 보안 수단의 전형적인 예는 은선, 윈도우, 섬유, 플랑셰트(planchette), 호일, 데칼, 홀로그램, 워터마크; 광학적 가변성 안료, 자성 또는 자화성 박막(thin-film) 간섭 안료, 간섭-코팅된 입자, 감열반응

(thermochromic) 안료, 광색성(photochromic) 안료, 발광성, 적외선-흡수성, 자외선-흡수성 또는 자성 화합물을 포함하는 보안 잉크를 포함한다.

[0003] 예를 들어, 자성 잉크, 발광성 잉크 및 IR 흡수성 잉크와 같은 기계 판독가능한 잉크는, 부가적인 은폐(covert) 보안 특징부를 보안 문서에 부여하도록, 보안 문서 분야, 특히 지폐 인쇄를 위해 광범위하게 사용되고 있다. 은폐 보안 특징부에 의해 제공되는 위조 및 불법 복제에 대비한 보안 문서의 보호는 상기 특징부가 그것들의 탐지를 위해 특화된 장비 및 지식이 전형적으로 필요하다는 개념에 의존한다. 위조, 변조 및 불법 복제에 대비한 가치 문서와 가치 상품의 보안 및 보호 분야에서, 고점도 또는 페이스트화된 잉크를 사용하는 인쇄 공정, 예컨대 오프셋 인쇄, 레터프레스 인쇄 및 요판 인쇄(intaglio printing)(또한 음각 스틸 다이(engraved steel die) 또는 구리 플레이트 인쇄(copper plate printing)로 당업계에서 지칭됨)들을 비롯한 상이한 인쇄 방법에 의해 기계 판독가능한 보안 잉크를 도포하는 것이 당업계에 알려져 있다. UV 라디칼 경화성 착색된(pigmented) 오프셋 인쇄 잉크 및 UV 라디칼 경화성 착색된 레터프레스 인쇄 잉크는 보안 특징부의 형태로 보안 문서 상에 박층으로 도포되어 위조와 불법 복제에 대비한 보안 문서의 보호 분야에 사용된다.

[0004] 잉크를 신속하고 효율적으로 건조시키지 못하면 셋 오프(set off)가 유발된다. 셋 오프는, 인쇄된 기재가 프레스에서 떨어지면서 적층되는 동안에 건조 또는 경화되지 않은 인쇄 잉크가 그 위에 놓인 인쇄된 기재의 뒤에 붙을 때 발생한다(예로서, US 4,604,952 참고). 이는 보안 문서, 특히 지폐 상에 보안 특징부를 인쇄하는 동안의 구체화된 문제점인데, 그 이유는 상기 문서가 전형적으로 잇따라 도포되는 겹치거나 부분-겹치는 다수의 보안 특징부를 갖기 때문이다. 만일 이전에 도포된 보안 특징부, 예를 들어, 배경 이미지 또는 그래픽 패턴이 아직 충분히 건조되지 않았다면, 다단계 인쇄 공정 전체가 지연될 뿐만 아니라 그렇게 얻어진 보안 특징부도 임의의 후속적인 인쇄 또는 공정 운용 동안에 셋 오프 또는 기계 상의 셋 오프로 인한 마킹에 시달릴 것이다.

[0005] 종래의 지폐 인쇄 방법은, 방금 인쇄된 잉크층의 건조 기간에 의해 분리되는 일련의 단계들에서, 오프셋 인쇄, 요판 인쇄, 실크 스크린 인쇄(silkscreen printing), 플렉소그라피 인쇄(flexography printing) 및 레터프레스 인쇄를 비롯한 인쇄 기술을 사용한다.

[0006] 종래의 지폐 인쇄 공정 동안, 오프셋 잉크는 전체 다단계 인쇄 공정의 첫 단계들 중 하나 동안에 도포되되, 여기서 오프셋 인쇄 이후에 요판 인쇄 단계가 이어진다. 만일 오프셋 인쇄 공정에 의해 지폐와 같은 보안 문서 상에 보안 특징부가 인쇄되고 상기 보안 특징부가 낮은 표면 경화 특성으로 인해 문제가 된다면, 후속적인 요판 인쇄 단계가 지연되거나 또는 셋 오프를 초래할 수 있다. 요판 인쇄 공정(또한 음각 구리 플레이트 인쇄(engraved copper plate printing) 및 음각 스틸 다이 인쇄(engraved steel die printing)로 당업계에서 지칭됨) 동안 보안 특징부를 형성하기 위한 하나 이상의 상응하는 컬러로 잉크공급되어 있는 각각의 잉크공급 실린더(inking cylinder)(또는 샤블론(chablon) 실린더)의 잉크를, 인쇄될 패턴 또는 이미지가 음각되어 있는 가열된 플레이트를 운반하는 음각 스틸 실린더에 공급한다. 잉크공급된 요판 플레이트는 기재와 접촉되고, 잉크는 요판 인쇄 플레이트의 인그레이빙(engraving)으로부터 인쇄될 기재 상으로 압력 하에 전사되어, 잉크층 두께 및 기재의 엠보싱에 기인한, 양각 형태의 두꺼운 인쇄층을 형성한다. 요판 인쇄 공정의 구별되는 특징 중 하나는, 기재에 전사된 잉크의 두께가 요판 인쇄 플레이트의 상응하게 얕거나 또는 제각각 깊은 오목부(recess)를 사용함으로써, 수 마이크로미터에서 수십 마이크로미터까지 변할 수 있다는 것이다. 따라서, 셋 오프 문제는 인쇄된 기재의 더미에 적용되는 고압으로 인해 후속적인 요판 인쇄 공정의 경우에 두드러지는 바, 임의의 셋 오프 문제를 피하기 위해서 오프셋 잉크가 요판 인쇄를 시작하기 전에 완전히 건조되는 것이 대단히 중요하다.

[0007] 종래의 지폐 인쇄 공정 중, 레터프레스 잉크는 전체 다단계 인쇄 공정의 마지막 단계들 중 하나 동안에 도포되며, 여기서, 레터프레스 인쇄 후에, 예를 들어, 트리머(trimmer) 또는 길로틴(guillotine)을 사용하는 절단 공정이 이어지는데, 이때 그들의 유통을 위한 개별적인 지폐를 만들기 위해서, 복수의 지폐를 포함하는 시트를 절단한다. 만일 보안 특징부가 레터프레스 인쇄 공정에 의해 지폐와 같은 보안 문서 상에 인쇄되고 상기 보안 특징부가 낮은 표면 경화 특성으로 인해 문제가 된다면, 후속하는 절단 단계가 지연되거나 또는 셋 오프를 초래할 수 있다. 레터프레스 인쇄(또한 레터프레스 양각 인쇄 및 타이포그라피(typography)로 당업계에 지칭됨)는, 문자, 숫자, 심볼(symbol), 선 또는 점과 같은, 융기형(raised) 요소를 포함하는 경질 금속 인쇄 플레이트로부터 잉크를 전사하는 것으로 이루어진 방법이다. 융기형 인쇄 요소는 롤러의 도포에 의해 일정한 두께의 잉크층으로 코팅된다. 이어서 잉크는 물품 또는 기재에 전사된다. 레터프레스 인쇄 기술은 지폐의 번호 붙이기의 목적, 즉, 하나 이상의 고유 일련 번호를 지폐에 제공하기 위해 전형적으로 사용된다. 따라서, 셋 오프 문제가 인쇄된 기재의 더미에 적용되는 고압으로 인해 후속적인 절단 단계 공정에서 두드러지는 바, 임의의 셋 오프 문제를 피하기 위해서, 레터프레스 잉크가 절단 단계를 시작하기 전에 완전히 건조되는 것이 중요하다.

[0008] UV 라디칼 경화성 잉크는, 자유 라디칼(free radical)을 유리시키는 하나 이상의 자유 라디칼 광개시제의 에너지에 의한 활성화로 이루어진 자유 라디칼 기전에 의해 경화되고, 상기 라디칼은 차례로 중합을 개시하여 층 또는 코팅을 형성한다. 공지된 자유 라디칼 광개시제는 아세토페논, 벤조페논, 알파-아미노케톤, 알파-하이드록시케톤, 포스핀 옥사이드 및 포스핀 옥사이드 유도체 및 벤질디메틸 케탈을 포함한다.

[0009] 친환경적 해법을 제공할 목적으로, 저에너지(LE 또는 HUV)에 의한 잉크경화용 시스템 및 UV 수은 중압 램프가 개발되어 왔다. 저에너지 수은 중압 램프는 UV-A 및 UV-B 영역에서 발광 스펙트럼(emission spectrum)을 가지며 UV-C 발광에서 5 % 미만의 UV 에너지를 갖는다. 상기 시스템 및 램프는 중압 수은 램프와 같은 종래의 UV 램프에 의해 발생하는 스펙트럼의 오존-생성 파장에서 방출되는 광량을 감소시킨다.

[0010] 코팅 또는 잉크층의 UV-경화 효율은, 상기 경화에 사용된 조사 광원(irradiation source)의 발광 스펙트럼과 코팅 또는 잉크층에 포함된 광개시제의 흡광 스펙트럼의 중첩 뿐만 아니라 조사 광원의 발광 스펙트럼의 강도와 조사 광원의 발광 스펙트럼의 파장에서의 광개시제의 몰 흡광 계수(molar absorption coefficient)에도 의존한다. 따라서, UV-LE 램프에 의한 통상적으로 사용되는 자유 라디칼 광개시제를 포함하는 코팅 또는 잉크층의 UV-경화는, 상기 통상적으로 사용되는 자유 라디칼 광개시제의 흡광과 UV-LE 램프의 발광 스펙트럼의 불량한 중첩의 결과로서 저하된 경화 효율이 문제가 되어서, 느리거나 불량한 경화 또는 경화의 결함을 야기한다.

[0011] 기계 판독가능한 보안 잉크는 전형적으로 고 함량의 안료를 포함하기 때문에, 상기 잉크는, 광개시제를 위해 이용가능한 UV-조사량을 감소시키는 상기 안료의 필터링 효과로 인해 경화하는 것이 특히 어렵다.

[0012] UV-LE 램프에 의한 UV-경화의 불량한 경화 특성을 극복할 목적으로, 아실-포스핀 광개시제가 그들의 적색-이동 흡광 스펙트럼으로 인해 사용되어 왔다. 다만, 아실-포스핀 광개시제는 산소 억제에 특히 민감하고 박층의 표면 경화 또는 경화에 대해 매우 효율적이지 않은 것으로 알려져 있다. 코팅층의 UV-경화 동안의 산소 억제는 특히 얇은 UV-경화성 층에 대해서 문제이다.

[0013] 따라서, 저에너지 경화성 착색된 오프셋 및 레터프레스 인쇄 잉크, 및 고속(즉, 산업용 속도)으로 보안 문서 상에 보안 특징부를 인쇄하기 위한 방법으로서, 상기 인쇄 보안 특징부가 280 내지 400 ㎚의 조사 파장(저에너지 램프)을 이용하여 상기 잉크를 경화시킨 후에 우수한 표면 경화 및 우수한 관통-경화(through-cure) 특성을 겸비한, 상기 인쇄 잉크 및 방법에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

발명의 내용

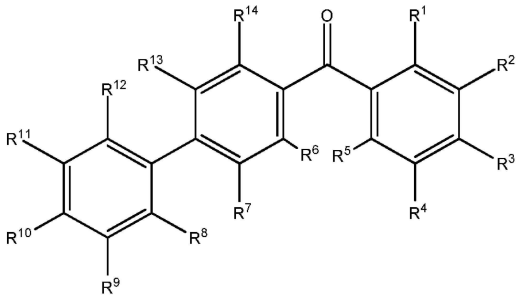
[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 종래 기술의 결점을 극복하는 것이다. 이는 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크에서 화학식 I의 하나 이상의 광개시제를 사용함에 의해 달성되되, 여기서 상기 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는, 40 ℃ 및 1000 s^{-1}에서 약 2.5 내지 약 25 Pa s의 범위의 점도를 가지며, 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물; 발광성 물질, 자성물질, IR 흡수성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기계 판독가능한 물질; 및 하나 이상의 충전제 및/또는 증량제를 포함한다.

[0015] 본원은 기재 또는 보안 문서 상에 보안 특징부를 인쇄하기 위한, 40 ℃ 및 1000 s^{-1}에서 약 2.5 내지 약 25 Pa s 범위의 점도를 갖는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크를 기재하는 바, 상기 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는,

[0016] i) 약 10 중량% 내지 약 80 중량%의 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물;

[0017] ii) 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 하나 이상의 하기 화학식 I의 광개시제:

[0018] [화학식 I]

[0019] 

[0020] 상기 식에서,

[0021] 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}는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, C_1-C_4-알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 사이클로프로필, 부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 사이클로부틸) 및 할로겐, 특히 불소, 염소 및 브롬으로 이루어진 군으로부터 선택됨;

[0022] iii) 약 1 중량% 내지 약 60 중량%의, 발광성 물질, 자성물질, IR 흡수성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기계 판독가능한 물질; 및

[0023] iv) 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 하나 이상의 충전제 및/또는 증량제

[0024] 를 포함하고,

[0025] 중량%는, 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0026] 본원은, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크를, 오프셋 인쇄 또는 레터프레스 인쇄에 의해 도포하여, 코팅 또는 층을 형성하는 단계, 및 상기 코팅 또는 층을 50 mJ/cm^2 이상, 바람직하게는 100 mJ/cm^2 이상의 선량으로 UV 램프(280 내지 400 nm)를 이용하여 코팅 또는 층을 경화시키는 단계를 포함하는, 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 공정에 의해 기재 상에 보안 특징부를 인쇄하는 제조 방법을 기재한다.

[0027] 또한 본원은, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크로 제조된 층 또는 코팅을 포함하는 보안 특징부를 기재한다. 본원은 위조나 사기행위에 대한 보안 문서의 보호를 위한 본원에 기재된 보안 특징부의 용도 및 본원에 기재된 하나 이상의 보안 특징부를 포함하는 보안 문서를 기재한다.

[0028] 또한 본원은, 본원에 기재된 하나 이상의 보안 특징부를 포함하는 보안 문서를 기재한다.

[0029] 또한, 본원은, 40 ℃ 및 1000 s^{-1}에서 약 2.5 내지 약 25 Pa s 범위의 점도를 갖는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크를 제조하기 위한, 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 양의, 본원에 기재된 하나 이상의 광개시제의 용도를 기재하는데, 상기 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 보안 문서 상에 보안 특징부를 인쇄하기에 적합하고, 상기 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는,

[0030] i) 약 10 중량% 내지 약 80 중량%의 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물;

[0031] ii) 약 1 중량% 내지 약 60 중량%의, 발광성 물질, 자성물질, IR 흡수성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기계 판독가능한 물질; 및

[0032] iii) 약 0.5 중량% 내지 약 20 중량%의 하나 이상의 충전제 및/또는 증량제를 포함하며,

[0033] 중량%는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] **정의**

[0035] 하기 정의는 상세한 설명 및 청구범위에서 사용된 용어의 의미를 명확히 한다.

[0036] 본원에서 사용된 바와 같이, 단수형은 하나 뿐만 아니라 하나 초과도 나타내고, 반드시 그의 지시대상 명사를 단수형으로 한정하지는 않는다.

[0037] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "약"은 논의되는 양, 값 또는 한계치가 지정된 구체적인 값 또는 그것 주변의 일부 다른 값일 수 있음을 의미한다. 일반적으로, 특정 값을 나타내는 "약"이라는 용어는 값의 ± 5 % 이내의 범위를 나타내는 것으로 의도된다. 예를 들어, "약 100"은 100 ± 5의 범위, 즉, 95 내지 105의 범위를 나타낸다. 일반적으로 용어 "약"이 사용되는 경우, 본 발명에 따른 유사한 결과 또는 효과가 지시된 값의 ± 5 %의 범위 내에서 얻어질 수 있음이 예상될 수 있다. 그러나, 용어 "약"으로 보완된 구체적인 양, 값 또는 한계치는, 즉, "약"의 보완이 없는 것과 같은 바로 그 자체의 양, 값 또는 한계치 또한 본원에 개시하는 것으로 의도된다.

[0038] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 상기 군의 모든 요소들 또는 단지 1개의 요소가 존재할 수 있음을 의미한다. 예를 들어, "A 및/또는 B"는 "A만 또는 B만, 또는 A 및 B 둘다"를 의미할 것이다. "A만"인 경우, 그 용어는 B는 부재할 가능성, 즉, 오직 A이되 B는 아닌 가능성 역시 포괄한다.

[0039] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "하나 이상"은 1개, 2개, 3개, 4개 등을 의미한다.

[0040] 본원에서 사용된 바와 같은 용어 "포함하는"은 비-독점적이고 개방형(open-end)인 것으로 의도된다. 따라서, 예를 들어 화합물 A를 포함하는 잉크 용액은 A 외에 다른 화합물을 포함할 수 있다. 그러나, 용어 "포함하는"은 또한, 이의 특정한 실시양태로서, 보다 제한적인 의미의 "~로 필수적으로 이루어진" 및 "~로 이루어진"을 역시 포괄하여, 예를 들어, "화합물 A를 포함하는 잉크 용액"은 또한, 화합물 A로 (필수적으로) 이루어질 수 있다.

[0041] 본원 설명이 "바람직한" 실시양태/특징을 지칭함에 있어서, 이들 "바람직한" 실시양태/특징의 조합은, 이러한 "바람직한" 실시양태/특징의 조합이 기술적으로 의의가 있는 한, 개시된 것으로 간주될 것이다.

[0042] 용어 "보안 특징부"는 인증 목적으로 사용될 수 있는 이미지, 패턴 또는 그래픽 요소를 나타내기 위해 사용된다.

[0043] 용어 "보안 문서"는 하나 이상의 보안 특징부에 의해 위조 또는 사기행위로부터 통상적으로 보호되는 문서를 지칭한다. 보안 문서의 예는, 비제한적으로, 가치 문서 및 가치 상품을 포함한다.

[0044] 본 발명의 구체적인 실시양태의 설명은 예시 및 설명의 목적을 위해 제시된다. 이들은 포괄적이거나 또는 본 발명을 개시된 정확한 형태로 한정하는 것으로 의도되지 않으며, 상기 교시를 고려하여 명백하게 많은 변형 및 변화가 가능하다. 본 발명의 원리 및 그것의 실제 적용례를 가장 잘 설명하여, 그로 인해 당업계에 다른 숙련된 자들이 본 발명 및 고려된 특정 용도에 적합한 다양한 변형을 갖는 다양한 실시양태를 가장 잘 이용할 수 있게 하기 위해서, 예시적인 실시양태들이 선택 및 기재되었다.

[0045] 본 발명은 오프셋 인쇄 공정에 의해 또는 레터프레스 인쇄 공정에 의해 보안 문서 상에 보안 특징부를 생성(인쇄)하는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크를 제공한다. 본 발명은 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크로 제조된 코팅 또는 층을 포함하는 보안 특징부 및 본원에 기재된 하나 이상의 보안 특징부를 포함하는 보안 문서를 추가로 제공한다.

[0046] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 40 ℃ 및 1000 s^{-1}에서 약 2.5 내지 약 25 Pa s 범위의 점도를 갖고; 점도는 콘(cone) 2 cm 0.5° 를 갖는 Haake Roto-Visco RV1상에서 측정된다.

[0047] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함한다. 본원에 기재된 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물은 약 10 중량% 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 20 중량% 내지 약 80 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0048] 라디칼 경화성 화합물은, 자유 라디칼을 유리시키는 하나 이상의 광개시제의 에너지에 의한 활성으로 이루어진 자유 라디칼 기작에 의해 경화되고, 상기 라디칼은 차례로 중합을 개시하여 층 또는 코팅을 형성한다.

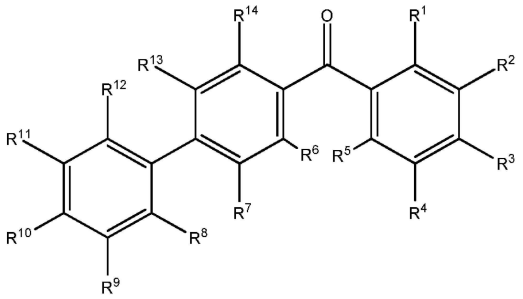
[0049] 개시되는 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 화합물은, 바람직하게는 하나 이상의 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 올리고머 및 하나 이상의 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 단량체로 이루어진다. 본 발명의 문맥에서 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 뿐만 아니라 상응하는 메타크릴레이트를 지칭한다. 본원에 기재된 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 올리고머는, 바람직하게는 폴리에폭시 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴레이트화 오일, (메트)아크릴레이트화 에폭시드화 오일, 폴리에스테르 (메트)아크릴레이트, 폴리에테르 (메트)아크릴레이트, 지방족 또는 방향족 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 실리콘 (메트)아크릴레이트, 폴리아미노 (메트)아크릴레이트, 폴리아크릴산 (메트)아크릴레이트, 폴리아크릴레이트 에스테르 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 폴리에폭시 (메트)아크릴레이트, 폴리에스테르 (메

트)아크릴레이트, 지방족 또는 방향족 폴리우레탄 (메트)아크릴레이트, 실리콘 (메트)아크릴레이트, 폴리아미노 (메트)아크릴레이트, 폴리아크릴산 (메트)아크릴레이트, 폴리아크릴레이트 에스테르 (메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 본원에 기재된 라디칼 경화성 (메트)아크릴레이트 단량체는, 바람직하게는, 2(2-에톡시에톡시)에틸 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, C12/C14 알킬 (메트)아크릴레이트, C16/C18 알킬 (메트)아크릴레이트, 카프로락톤 (메트)아크릴레이트, 사이클릭 트리메틸올프로판 포르말 (메트)아크릴레이트, 노닐페놀 (메트)아크릴레이트, 이소보르닐 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 라우릴 (메트)아크릴레이트, 스테아릴 (메트)아크릴레이트, 옥틸데실 (메트)아크릴레이트, 트리데실 (메트)아크릴레이트, 메톡시 폴리(에틸렌 글리콜)(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 (메트)아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 3-메틸-1,5-펜탄디올 디(메트)아크릴레이트, 알콕실화 디(메트)아크릴레이트, 에스테르디올 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 디(메트)아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리사이클로데칸 디메탄올 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 글리세릴 트리(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 글리세릴 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 프로폭실화 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리스 (2-하이드록시 에틸) 이소시아누레이트 트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 및 이들의 에톡실화(ethoxylated) 등가물 뿐만 아니라 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는, 2-페녹시에틸 (메트)아크릴레이트, 이소데실 (메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트 및 이들의 에톡실화 등가물 뿐만 아니라 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 훨씬 더 바람직하게는, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PTA), 트리프로필렌글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0050] 본원에 기재된 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함하는 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 하나 이상의 비닐 에테르 및/또는 이들의 에톡실화 등가물을 더 포함할 수 있다. 적합한 비닐 에테르는 에틸 비닐 에테르(EVE), n-부틸 비닐 에테르(NBVE), 이소-부틸 비닐 에테르(IBVE), 사이클로헥실 비닐 에테르(CHVE), 2-에틸헥실 비닐 에테르(EHVE), 1,4-부탄디올 디비닐 에테르(BDDVE), 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르(DVE-2), 트리에틸렌글리콜 디비닐 에테르(DVE-3), 1,4-사이클로헥산디메탄올 디비닐 에테르(CHDM-di), 하이드록시부틸 비닐 에테르(HBVE), 1,4-사이클로헥산디메탄올 모노 비닐 에테르(CHDM-mono)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0051] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 하나 이상의 하기 화학식 I의 광개시제를 포함한다:

[0052] [화학식 I]



[0053]

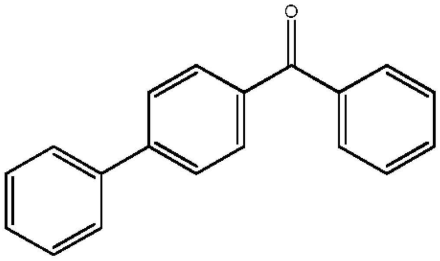
[0054] 상기 식에서,

[0055] 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}는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, C_1-C_4-알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 사이클로프로필, 부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 사이클로부틸) 및 할로겐, 특히 불소, 염소 및 브롬으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0056] 바람직한 실시양태에 따르면, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 하나 이상의 화학식 I의 광개시제를 포함하되, 화학식 I에서, 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}가 서로 동일하거나 상이하고, 수소 및 C_1-C_4-알킬(예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 사이클로프로필, 부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, 사이클로부틸) 및 할로겐, 특히 불소, 염소 및 브롬으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0057] 바람직한 실시양태에 따르면, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 하나 이상의 화학식 I의 광개시제를 포함하되, 화학식 I에서, 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}가 수소이다. 다시 말해, 하나 이상의 광개시제는 하기 화학식 II이다:

[0058] [화학식 II]



[0059]

[0060] 본 발명은 또한, 하나 이상의 원자가 동위원소 변형체(isotopic variant)에 의해 치환된 화합물까지 확장된다는 점, 예를 들어, 하나 이상의 수소 원자가 ^2H 또는 ^3H로 치환될 수 있다는 점 및/또는 하나 이상의 탄소 원자가 ^{14}C 또는 ^{13}C로 치환될 수 있다는 점이 추가로 이해되어야 한다.

[0061] 본원에 기재된 광개시제로서 적합한 화학식 II의 화합물은, 란(Rahn, 스위스)의 Genocure PBZ(CAS 번호 2128-93-0)으로서 상업적으로 입수가능하다.

[0062] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크에 포함된 하나 이상의 광개시제는 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 중량% 내지 약 15 중량%의 총량으로 존재하고, 중량%는 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0063] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 하나 이상의 불활성 수지(즉, 중합 반응에 참여하지 않는 수지)를 더 포함할 수 있다. 불활성 수지는, 본원에 기재된 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 점도를 조절하거나, 본원에 기재된 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크로 제조된 잉크층의 유리전이온도를 낮추거나, 또는 본원에 기재된 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크로 제조된 잉크층의 접착력을 향상시키기 위해 사용될 수 있다. 하나 이상의 불활성 수지는 바람직하게는 탄

화수소(예를 들어, 스티렌계 탄화수소 수지), 아크릴릭(예를 들어, 아크릴릭 공중합체), 스티렌알릴알콜, 페놀계 수지, 로진-변성 수지, 케톤계 수지, 알키드 수지 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 존재하는 경우, 본원에 기재된 하나 이상의 불활성 수지는 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%의 양으로 본원에 기재된 저에너지 경화성 습식 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크에 존재하고, 중량%는 본원에 기재된 저에너지 경화성 습식 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0064] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 효율적인 경화를 달성하기 위해서, 하나 이상의 광개시제와 함께 하나 이상의 감광제(sensitizer)를 더 포함할 수 있다. 적합한 감광제의 전형적인 예는, 비제한적으로, 이소프로필-티오잔톤(ITX), 1-클로로-2-프로폭시-티오잔톤(CPTX), 2-클로로-티오잔톤(CTX), 2-메톡시티오잔톤(MeOTX) 및 2,4-디에틸-티오잔톤(DETX), 이들의 중합 유도체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 존재하는 경우, 본원에 기재된 하나 이상의 감광제는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로, 바람직하게는 약 0.5 중량 % 내지 약 2 중량%의 양으로 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크에 존재하고, 중량%는 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한다.

[0065] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는, 특히 그의 저장 동안 상기 잉크를 안정화하기 위해서 하나 이상의 UV-안정화제를 더 포함할 수 있다. 적합한 UV-안정화제의 전형적인 예는, 비제한적으로, 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르, 4-t-부틸카테콜, 4-t-부틸-페놀, 2,6-디-t-부틸-4-메틸-페놀(BHT), 피로갈롤, 페노티아진(PTZ), 2,4-디아자비사이클로[2.2.2] 옥탄(DABCO), 구리(II) 염(예를 들어, 구리(II) 페녹사이드, 구리(II) 아세틸아세토네이트, 구리(II) 글루코네이트, 구리(II) 타르트레이트, 구리(II) 아세테이트, 구리(II) 카바메이트, 구리(II) 티오카바메이트, 구리(II) 디티오카바메이트 또는 구리(II) 디메틸 디티오카바메이트), 구리(I) 염(예를 들어, 구리(I) 클로라이드 또는 구리(I) 아세테이트), 트리스[N-(하이드록실-κO)-N-(니트로소-κO)벤젠아미나토]-알루미늄 및 이들의 혼합물을 포함한다. 존재하는 경우, 본원에 기재된 하나 이상의 UV-안정화제는 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로, 바람직하게는 약 0.5 중량 % 내지 약 2 중량%의 양으로 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크에 존재하고, 중량%는 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0066] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 발광성 물질, 자성물질, IR 흡수성 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기계 판독가능한 물질을 더 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "기계 판독가능한 물질"은, 장치 또는 기계, 예를 들면, 자성 검출기(기계 판독가능한 물질이 자성을 가질 경우) 또는 IR 카메라(기계 판독가능한 물질이 IR 흡수성을 가질 경우)에 의해 검출될 수 있는 하나 이상의 구별되는 성질을 나타내면서, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크로부터 제조되는 보안 특징부에 포함될 수 있어서, 보안 특징부의 검출 및/또는 인증을 위한 특정 장비의 사용에 의해 상기 보안 특징부를 입증하는 방법을 부여하는 물질을 지칭한다. 본원에 기재된 하나 이상의 기계 판독가능한 물질은 약 1 중량% 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 40 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0067] 발광성 물질의 전형적인 예는, 비제한적으로, 무기 안료(발광성 이온이 도핑된 무기 호스트 결정 또는 유리), 유기 또는 유기금속성(유기 리간드(들) 물질과 발광성 이온(들)의 착물)을 포함한다. 발광성 화합물은 이들에 작용된 특정 종류의 에너지를 흡수하고 그 후에 이러한 흡수된 에너지를 전자기선으로서 적어도 부분적으로 방출할 수 있다. 발광성 화합물은 특정 파장의 광에 노출시키고 방출된 광을 분석함으로써 검출된다. 하향-변환(down-converting)하는 발광성 화합물은 더 높은 주파수(더 짧은 파장)에서 전자기선을 흡수하고 더 낮은 주파수(더 긴 파장)에서 그것을 적어도 부분적으로 재방출한다. 상향-변환(Up-converting)하는 발광성 화합물은 더 낮은 주파수에서 전자기선을 흡수하고 더 높은 주파수에서 그것의 일부를 적어도 부분적으로 재방출한다. 발광성 물질의 발광은 원자 또는 분자의 여기 상태로부터 발생한다. 이러한 여기 상태의 방사성 붕괴(radiative decay)는 특징적인 감쇠 시간(decay time)을 갖는데, 이는 물질에 의존하고 10^{-9}초로부터 최대 수 시간의 범위일 수 있다. 형광성 및 인광성 화합물 모두가 본 발명에 적합하다. 인광성 화합물의 경우, 붕괴 특성의 측정이 수행될 수도 있고 기계-판독가능한 특징으로 사용될 수도 있다. 안료 형태에서의 형광성 화합물이 잉크에 광범위하게 사용되고 있다(US 6,565,770, WO 2008/033059 A2 및 WO 2008/092522 A1를 참조하라). 발광성 화합물의 예는, 다른 무엇보다, 전이-금속 및 희토류 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 발광성 양이온으로 도핑된, 비-발광성 양이온의, 설파이드, 옥시설파이드, 포스페이트, 바나데이트 등; WO 2009/005733 A2 또는 US

7,108,742에 개시된 것들과 같은 희토류 옥시설파이드 및 희토류 금속 착물을 포함한다. 무기 화합물 물질의 예는, 비제한적으로, La_2O_2S:Eu, $ZnSiO_4$:Mn, 및 YVO_4:Nd를 포함한다. 존재하는 경우, 하나 이상의 발광성 물질은 바람직하게는 약 1 내지 약 30 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0068] 자성물질은 강자성(ferromagnetic) 또는 페리자성(ferrimagnetic) 유형의 특정한, 검출가능한 자성을 나타내며, 영구 자성물질(보자력 Hc > 1000A/m인 경질-자성물질) 및 자화성 물질(IEC60404-1 (2000)에 따른, 보자력 Hc <= 1000 A/m인 연질-자성물질)을 포함한다. 자성물질의 전형적인 예는 철, 니켈, 코발트, 망간 및 그들의 자성 합금, 카보닐 철, 이산화크롬 CrO_2, 자성 산화철(예를 들어, Fe_2O_3; Fe_3O_4), 자성 페라이트 $M(II)Fe(III)_2O_4$ 및 헥사페라이트 $M(II)Fe(III)_{12}O_{19}$, 자성 가넷 $M(III)_3Fe(III)_5O_{12}$(예를 들어, 이트륨 철 가넷 $Y_3Fe_5O_{12}$) 및 그들의 자성 등구조(isostructural) 치환 생성물 및 영구적 자화를 갖는 입자(예를 들어, $CoFe_2O_4$)를 포함한다. 또한, WO 2010/115986 A2에 개시된 것과 같은 다른 물질의 하나 이상의 층으로 둘러싸인(코팅된) 자성 코어 물질을 포함하는 자성 안료 입자가 본 발명에 사용될 수 있다. 존재하는 경우, 하나 이상의 자성물질은 바람직하게는 약 5 내지 60 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0069] 적외선(IR) 흡수성 물질, 즉, 가장 일반적으로 700 nm 내지 2500 nm 파장 범위의 전자기 스펙트럼의 근-적외선(NIR) 범위에서 흡수하는 물질은, 널리 알려져 있고, 인쇄된 문서의 인증을 돕는 부가, 은폐, 보안 요소를 인쇄된 문서에 부여하도록 하는, 보안 적용례의 마킹 물질로서 사용된다. 예를 들어, 결정된 통화지폐를 인식하고 그것의 진본성(authenticity)을 확인하기 위해서, 특히 컬러 복사기로 만들어진 복제본으로부터 그것을 구별하기 위해서, IR-흡수성 특성을 갖는 보안 특징부는, 뱅킹 및 판매 용도(현금자동입출금기, 자판기 등)에서 자동 통화처리장비(automatic currency processing equipment)에 의해 사용되는 지폐에 구현되어 있다. IR 흡수성 물질은 IR 흡수성 무기 물질, 실질적인 양의 IR-흡수성 원자 또는 이온을 포함하는 유리, 또는 협동효과(cooperative effect)로서 IR-흡수를 나타내는 독립체(entity), IR 흡수성 유기 물질 및 IR 흡수성 유기금속성 물질(유기 리간드(들)와 양이온(들)의 착물, 여기서 개별적인 양이온 및/또는 개별적인 리간드, 또는 둘이 함께 IR-흡수 특성을 가짐)을 포함한다. IR 흡수성 물질의 전형적인 예는, 다른 무엇보다, 카본 블랙, 퀴논-디이모늄 또는 아미늄 염, 폴리메틴(예를 들어, 시아닌, 스쿠아라인, 크로코나인), 프탈로시아닌 또는 나프탈로시아닌 유형(IR-흡수성 pi-시스템), 디티올렌, 쿼터릴렌 디이미드, 금속(예를 들어, 전이 금속 또는 란탄족) 포스페이트, 란탄 헥사보라이드, 인듐 주석 옥사이드, 나노-입자형 형태인 안티몬 주석 옥사이드 및 도핑된 주석(IV) 옥사이드(SnO_4 결정의 협동 특성)를 포함한다. 전이 원소 화합물을 포함하고 WO 2007/060133 A2에 기재된 것과 같이 적외선 흡수가 전이 원소의 원자 또는 이온의 d-껍질 내부의 전자 전이의 결과인 IR 흡수성 물질이 또한 본 발명에 사용될 수 있다. 존재하는 경우, 하나 이상의 IR 흡수성 물질은 바람직하게는 약 1 내지 약 40 중량%의 양으로 존재할 수 있고, 중량%는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0070] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 하나 이상의 충전제 및/또는 증량제(extender)를 약 0.5 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 10 중량%의 양으로 더 포함하고, 중량%는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다. 바람직하게는, 하나 이상의 충전제 및/또는 증량제는 카본 섬유, 활석, 운모(백운모), 규회석, 점토(소성 점토 및 차이나 점토), 카올린, 카보네이트(예를 들어, 칼슘 카보네이트, 나트륨 알루미늄 카보네이트), 실리케이트(예를 들어, 마그네슘 실리케이트, 알루미늄 실리케이트), 설페이트(예를 들어, 마그네슘 설페이트, 바륨 설페이트), 티타네이트(예를 들어, 칼륨 티타네이트), 알루미나 수화물, 실리카(흄드 실리카도 포함), 몬트모릴로나이트, 흑연, 예추석(anatase), 금홍석(rutile), 벤토나이트, 질석, 아연백(zinc white), 아연 설파이드, 목분, 석영분, 천연 섬유, 합성 섬유 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 하나 이상의 충전제 및/또는 증량제는 카보네이트(예를 들어, 칼슘 카보네이트, 나트륨 알루미늄 카보네이트), 실리카, 활석, 점토 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0071] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 a) 하나 이상의 염료 및/또는 b) 무기 안료, 유기 안료 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다. 잉크에 적합한 염료는 당업계에 공지되어 있고, 바람직하게는 반응 염료, 직접 염료, 음이온성 염료, 양이온성 염료, 산성 염료, 염기성 염료, 식용 염료, 금속-착물 염료(metal-complex dye), 용매 염료 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 적합한 염료의 전형적인 예는, 비제한적으로, 쿠마린, 시아닌, 옥사진, 우라닌, 프탈로시아닌, 인돌리노시아닌, 트

리페닐메탄, 나프탈로시아닌, 인도나나프탈로-금속 염료, 안트라퀴논, 안트라피리돈, 아조 염료, 로다민, 스쿠아릴륨 염료, 크로코늄 염료를 포함한다. 본 발명에 적합한 염료의 전형적인 예는, 비제한적으로, 하기 물질을 포함한다: C.I. 액시드 옐로우 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. 다이렉트 옐로우 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. 베이직 옐로우 13, 28, 65; C.I. 리액티브 옐로우 1, 2, 3, 4, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 37, 42; C.I. 푸드 옐로우 3, 4; C.I. 액시드 오렌지 1, 3, 7, 10, 20, 76, 142, 144; C.I. 베이직 오렌지 1, 2, 59; C.I. 푸드 오렌지 2; C.I. 오렌지 B; C.I. 액시드 레드 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. 베이직 레드 1, 2, 14, 28; C.I. 다이렉트 레드 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. 리액티브 레드 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. 푸드 레드 1, 7, 9, 14; C.I. 액시드 블루 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. 베이직 블루 1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 55, 81; C.I. 다이렉트 블루 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. 리액티브 블루 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. 푸드 블루 1, 2; C.I. 액시드 그린 1, 3, 5, 16, 26, 104; C.I. 베이직 그린 1, 4; C.I: 푸드 그린 3; C.I. 액시드 바이올렛 9, 17, 90, 102, 121; C.I. 베이직 바이올렛 2, 3, 10, 11, 21; C.I. 액시드 브라운 101, 103, 165, 266, 268, 355, 357, 365, 384; C.I. 베이직 브라운 1; C.I. 액시드 블랙 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. 다이렉트 블랙 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. 리액티브 블랙 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 18, 31; C.I. 푸드 블랙 2; C.I. 솔벤트 옐로우 19, C.I. 솔벤트 오렌지 45, C.I. 솔벤트 레드 8, C.I. 솔벤트 그린 7, C.I. 솔벤트 블루 7, C.I. 솔벤트 블랙 7; C.I. 디스퍼스 옐로우 3, C.I. 디스퍼스 레드 4, 60, C.I. 디스퍼스 블루 3, 및 US 5,074,914, US 5,997,622, US 6,001,161, JP 02-080470, JP 62-190272, JP 63-218766에 개시된 금속 아조 염료. 본 발명에 적합한 염료는 적외선 흡수성 염료 또는 발광성 염료일 수 있다. 존재하는 경우, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크에 사용되는 하나 이상의 염료는 바람직하게는 약 1 내지 약 30 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0072] 유기 안료 및 무기 안료의 전형적인 예는, 비제한적으로, C.I. 피그먼트 옐로우 12, C.I. 피그먼트 옐로우 42, C.I. 피그먼트 옐로우 93, C.I. 피그먼트 옐로우 110, C.I. 피그먼트 옐로우 147, C.I. 피그먼트 옐로우 173, C.I. 피그먼트 오렌지 34, C.I. 피그먼트 오렌지 48, C.I. 피그먼트 오렌지 49, C.I. 피그먼트 오렌지 61, C.I. 피그먼트 오렌지 71 C.I. 피그먼트 오렌지 73, C.I. 피그먼트 레드 9, C.I. 피그먼트 레드 22, C.I. 피그먼트 레드 23, C.I. 피그먼트 레드 67, C.I. 피그먼트 레드 122, C.I. 피그먼트 레드 144, C.I. 피그먼트 레드 146, C.I. 피그먼트 레드 170, C.I. 피그먼트 레드 177, C.I. 피그먼트 레드 179, C.I. 피그먼트 레드 185, C.I. 피그먼트 레드 202, C.I. 피그먼트 레드 224, C.I. 피그먼트 브라운 6, C.I. 피그먼트 브라운 7, C.I. 피그먼트 레드 242, C.I. 피그먼트 레드 254, C.I. 피그먼트 레드 264, C.I. 피그먼트 브라운 23, C.I. 피그먼트 블루 15, C.I. 피그먼트 블루 15:3, C.I. 피그먼트 블루 60, C.I. 피그먼트 바이올렛 19, C.I. 피그먼트 바이올렛 23, C.I. 피그먼트 바이올렛 32, C.I. 피그먼트 바이올렛 37, C.I. 피그먼트 그린 7, C.I. 피그먼트 그린 36, C.I. 피그먼트 블랙 7, C.I. 피그먼트 블랙 11, C.I. 피그먼트 화이트 4, C.I 피그먼트 화이트 6, C.I. 피그먼트 화이트 7, C.I. 피그먼트 화이트 21, C.I. 피그먼트 화이트 22, 안티모니 옐로우, 크롬산납(lead chromate), 크롬산납 설페이트, 몰리브덴산 납, 울트라마린 블루, 코발트 블루, 망간 블루, 산화크롬 그린, 수

화된 산화크롬 그린, 코발트 그린, 세륨 설파이드, 카드뮴 설파이드, 카드뮴 설포셀레나이드, 아연 페라이트, 비스무트 바나데이트, 프러시안 블루, 혼합된 금속 산화물, 아조, 아조메틴, 메틴, 안트라퀴논, 프탈로시아닌, 페리논, 페릴렌, 디케토피롤로피롤, 티오인디고, 티아진인디고, 디옥사진, 이미노이소인돌린, 이미노이소인돌린온, 퀴나크리돈, 플라반트론, 인단트론, 안트라피리미딘 및 퀴노프탈론 안료를 포함한다. 존재하는 경우, 본원에 기재된 무기 안료, 유기 안료 또는 이들의 혼합물은 바람직하게는 약 0.1 내지 약 45 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0073] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 합성 왁스, 석유 왁스 및 천연 왁스로 이루어진 군으로부터 바람직하게 선택되는 하나 이상의 왁스를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 하나 이상의 왁스는 아마이드 왁스, 에루카마이드 왁스, 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 폴리프로필렌 왁스, 플루오로카본 왁스, 폴리테트라플루오로에틸렌 왁스, 피셔-트로프슈 왁스(Fischer-Tropsch wax), 실리콘 유체, 밀랍, 칸델릴라 왁스(candelilla wax), 몬탄 왁스, 카르나우바 왁스 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 바람직하게는 파라핀 왁스, 폴리에틸렌 왁스, 플로오로카본 왁스, 폴리테트라플로오로에틸렌 왁스, 카르나우바 왁스 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 존재하는 경우, 하나 이상의 왁스는 약 0.1 내지 약 5 중량%의 양으로 존재하고, 중량%는 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크의 총 중량을 기준으로 한 것이다.

[0074] 당업자에 의해 공지된 바와 같이, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 하나 이상의 용매 및/또는 희석제를 더 포함할 수 있다.

[0075] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 하기 성분 중 하나 이상 및 이들의 조합을 포함하는 첨가제를 더 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다: 공-개시제(co-initiator), 침강 방지제(anti-settling agent), 소포제(anti-foaming agent), 계면활성제 및 잉크 분야에 공지된 다른 가공 보조제. 본원에 기재된 첨가제는, 입자 크기 중 하나 이상이 1 내지 1000 nm의 범위에 있는, 소위 나노-물질의 형태를 포함하여, 당업계에 공지된 형태 및 양으로 본 발명에 기재된 저에너지 경화성 습식 오프셋 인쇄 잉크에 존재할 수 있다.

[0076] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는, 본원에 기재된 모든 성분, 즉 본원에 기재된 하나 이상의 기계 판독가능한 물질, 본원에 기재된 하나 이상의 충전제 및/또는 증량제, 존재하는 경우, 본원에 기재된 하나 이상의 염료, 존재하는 경우, 본원에 기재된 무기 안료, 유기 안료 또는 이들의 혼합물, 존재하는 경우, 본원에 기재된 하나 이상의 왁스, 및 존재하는 경우, 하나 이상의 첨가제를, 본원에 기재된 (메트)아크릴레이트 화합물의 존재에서, 분산, 혼합 및/또는 분쇄(milling)하여, 이에 따라 페이스트형 조성물을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 전형적으로 제조된다. 본원에 기재된 하나 이상의 광개시제는 다른 모든 성분을 분산 또는 혼합하는 단계 중에 잉크에 첨가될 수 있거나, 또는 후속 단계에서 첨가될 수 있다.

[0077] 본원에 기재된 바와 같이, 본원에 기재된 방법은, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크를 오프셋 인쇄 또는 레터프레스 인쇄에 의해 도포하여 코팅 또는 층을 형성하는 단계, 및 50 mJ/cm^2 이상, 바람직하게는 100 mJ/cm^2 이상의 선량으로 UV 램프(280 내지 400 nm)를 이용하여 코팅 또는 층을 경화시키는 단계를 포함한다. 이후에 설명하는 바와 같이, 선량은, 이아이티 인코포레이티드(EIT, Inc., 미국)의 UV Power Puck® II 복사계를 사용하여 측정될 수 있다.

[0078] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크로 제조된 코팅 또는 층은, 볼드윈 UV 리미티드(Baldwin UV Ltd., 영국), 아이에스티 멧츠 게엠베하(IST METZ GmbH, 독일) 또는 닥터 휀레 아게(Dr. Honle AG, 독일)로부터 바람직하게 선택되는 UV LE 램프를 사용하여 UV-경화된다.

[0079] 시험된 광개시제의 반응성의 양호한 차이점을 얻고 선량의 함수로서 반응의 반응속도론을 조사하기 위해서, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 이송 벨트 속도를 달리함으로써 UV-LE 램프로 100 mJ/cm^2 (전형적인 산업상 선량) 및 50 mJ/cm^2의 두 가지 선량에서 경화되었다.

[0080] 본원에 기재된 방법은 보안 문서용 기재로서 적합한 기재 상에 보안 특징부를 생성하는데 특히 적합하다. 하나의 바람직한 실시양태에 따르면, 보안 특징부는 나중에 인쇄 또는 처리될 기재 상에 배경 인쇄물로서 사용된다. 이는, 본원에 기재된 방법에 의해 인쇄된 보안 특징부, 즉, 인증 목적으로 작용하는 이미지, 패턴 또는 그래픽 요소의 위에서, 추가 보안 특징부 또는 비-보안 특징부가 하나 이상의 추가 인쇄 또는 도포 진행에서 인쇄되거나 도포되고, 본원에 기재된 방법에 의해 인쇄된 보안 특징부 및 추가 보안 또는 비-보안 특징부가 중복되는 것

을 의미한다.

[0081] 기재의 전형적인 예는, 비제한적으로, 섬유계 기재, 바람직하게는 셀루로오스 섬유에 기반한 기재, 예를 들어, 종이, 종이-함유 물질, 중합체계 기재, 복합 물질(예를 들어, 종이층 및 중합체 필름의 적층에 의해 수득된 기재), 금속이나 금속화된 물질, 유리, 세라믹 및 이들의 조합을 포함한다. 중합체계 기재의 전형적인 예는 에틸렌계 또는 프로필렌계 동종 중합체 및 공중합체, 예컨대, 폴리프로필렌(PP) 및 폴리에틸렌(PE), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)로 이루어진 기재이다. 복합 물질의 전형적인 예는, 비제한적으로, 상기에 기재된 것과 같은 중합체를 비롯한, 하나 이상의 종이층 및 하나 이상의 중합체 필름의 다층 구조(예를 들어, 적층체) 뿐만 아니라 셀루로오스 섬유 및 합성 중합체 섬유의 혼합물에 기반한 종이형 기재를 포함한다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 보안 특징부는 오프셋 종이 및 신용지폐(fiduciary paper)로부터 선택되는 기재 상에 인쇄된다. 오프셋 종이는 치수 안정성, 말림 저항성(resistance to curling), 높은 표면 강도, 이물질이 없는 표면 및 수분 침투에 대한 높은 수준의 저항성을 비롯하여, 종이를 오프셋 인쇄에 적합하게 만드는 특성을 갖는 목재-펄프 셀룰로오스로부터 제조된다. 전형적으로, 오프셋 종이의 평량(basis weight)은 30 g/m^2 내지 250 g/m^2, 바람직하게는 50 g/m^2 내지 150 g/m^2이다.

[0082] 신용지폐(보안 종이(security paper)로도 당업계에서 지칭됨)는 리그닌이 없는 목화-펄프 셀룰로오스로부터 제조된다. 오프셋 종이와 비교할 때, 신용지폐의 부가적인 특성은 강화된 기계적 저항성(특히 인열 및 마모에 대한 저항성), 오염에 대한 저항성 및 미생물(박테리아, 바이러스 및 진균)에 의한 분해에 대한 처리를 포함한다. 신용지폐의 기계적 저항성은 합성 섬유의 종이(목화계) 펄프로의 도입에 의해 강화될 수 있으며, 오염 방지 성능은 지폐의 보안 특징부를 인쇄 또는 도포하기 전에 오염-방지 중합체층을 코팅 또는 인쇄함으로써 개선될 수 있다. 통상적으로, 살충제에 의한 처리는 오염-방지 처리와 결부된다. 전형적으로, 신용지폐는 50 내지 150 g/m^2, 바람직하게는 80 내지 120 g/m^2의 평량을 갖는다.

[0083] 더욱이, 신용지폐가 보안 종이의 제조업체에게만 입수가능한 특수 제지 장치에서 제조되기 때문에, 및 신용지폐가 위조품으로 전환되는 것을 방지하도록 공급망(supply chain)이 보호되기 때문에, 오프셋 종이를 대신하여 신용지폐를 사용하면 위조-방지 보호의 추가 요소를 부가한다.

[0084] 용어 "보안 문서"는, 잠재적으로 위조 또는 불법 복제를 시도하게 할 것 같은 가치를 가지며 통상적으로 하나 이상의 보안 특징부에 의해 위조 또는 사기행위로부터 보호되는 문서를 지칭한다. 보안 문서의 예는, 비제한적으로, 가치 문서 및 가치 상품을 포함한다. 가치 문서의 전형적인 예는, 비제한적으로, 지폐, 증서(deed), 표, 수표, 바우처, 수입 인지(fiscal stamp) 및 세금 라벨, 계약서 등; 신분 증명서, 예컨대, 여권, 신분증, 비자, 은행 카드, 신용 카드, 거래 카드, 출입 문서(access document), 보안 뱃지, 입장권, 교통 티켓 또는 타이틀(title) 등을 포함한다.

[0085] 용어 "가치 상품"은, 포장재의 내용물이, 예를 들어 진품 약물과 같이, 진품임을 보증하기 위해서, 하나 이상의 보안 특징부를 포함할 수 있는, 특히 약품, 미용품, 전자 제품 또는 식품 산업을 위한 포장재를 지칭한다. 이들 포장재의 예는, 비제한적으로, 라벨, 예컨대, 인증 브랜드 라벨, 세금 밴더롤, 개봉 흔적 표시 라벨(tamper evidence label) 및 씰(seal)을 포함한다. 본원에 기재된 보안 문서는 본원에 기재된 보안 특징부의 하부 또는 상부에 하나 이상의 추가적인 층 또는 코팅을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 기재 물질, 표면의 불평탄함(unevenness) 또는 표면 불균질(inhomogeneity)로 인해, 본원에 기재된 기재 및 보안 특징부 사이의 접착이 불충분하다면, 당업자에 공지된 바와 같이, 기재와 보안 특징부 사이에 추가적인 층, 코팅 또는 프라이머가 도포될 수 있다.

[0086] 보안 수준 및 보안 문서의 위조 및 불법 복제에 대한 저항성을 더욱 높일 목적으로, 기재는 워터마크, 은선, 섬유, 플랑셰트, 발광성 화합물, 윈도우, 호일, 데칼, 코팅 및 이들의 조합을 함유할 수 있다.

[0087] 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크가 도포되는 본원에 기재된 기재는, 보안 문서의 본질적인 부분을 구성할 수 있거나, 또는 대안적으로, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 예를 들어, 은선, 보안 스트라이프(security stripe), 호일, 데칼 또는 라벨과 같은 보조 기재에 도포되고, 결과적으로, 별도의 단계에서 보안문서로 전달된다.

[0088] 본원은 또한, 본원에 기재된 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크를 제조하기 위한 본원에 기재된 하나 이상의 광개시제의 용도를 기재하는 바, 상기 저에너지 라디칼 경화성 오프셋 또는 레터프레스 인쇄 잉크는 보안 문서 상에 보안 특징부를 인쇄하기에 적합하다.

[0089] **실시예**

[0090] 여기서 비제한적인 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 저에너지 라디칼 경화성 인쇄 잉크의 제조 및 본 발명에 따른 광개시제의 용도에 대한 보다 상세한 설명 및 비교 데이터을 제공한다.

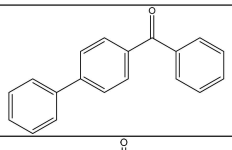
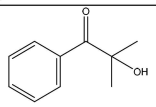
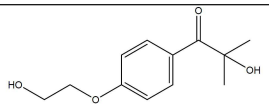
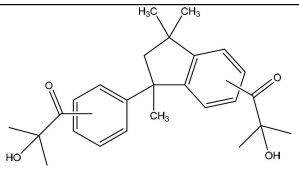
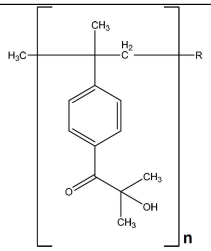
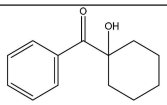
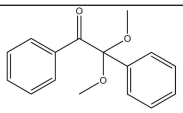
[0091] Power Puck® II 장치를 사용하여 조사 선량(irradiation dose)을 결정하였다. 조사 광원(LE 수은 중압 램프)을 작동시켰다. 조사될 샘플을 수용하도록 고안된 조사 장치의 벨트 상에 Power Puck® II 장치를 배치하였다. 상이한 벨트의 속도에서 조사 광원을 이용하여 Power Puck®을 조사하였다. Power Puck® II의 측정된 UVA, UVB 및 UVC의 선량(dose)을 합산하여 선량을 구하였다. 하기 값은 HUV 램프 유형 J(볼드윈, 오존 프리 램프 J7804045)를 이용하여 구하였다: 100 m/분에서 50 mJ/cm^2, 50 m/분에서 100 mJ/cm^2.

[0092] **라디칼 경화성 시험 바니쉬로 제조된, 인쇄 및 경화 층의 백색도(whiteness)에 대한 광개시제의 영향**

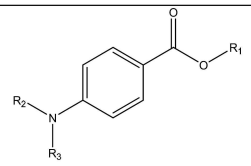
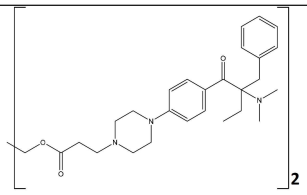
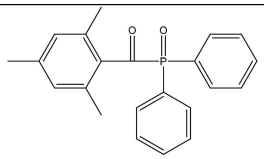
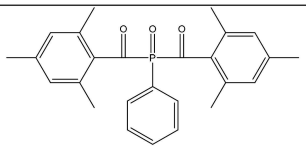
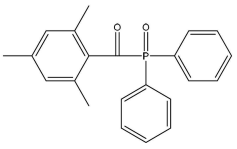
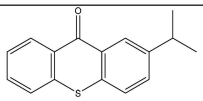
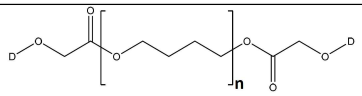
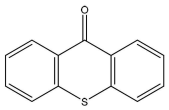
[0093] UV-경화 이후에 인쇄된 시험 바니쉬 층의 백색도(버거(Berger) 등급으로 표현됨)에 대한 표 1에 기재된 시험된 광개시제의 영향을 평가하기 위해서 표 2의 라디칼 경화성 백색도 시험 바니쉬를 제조하였다.

[0094] [표 1]

광개시제

광개시제 번호	광개시제 명칭	CAS 번호	구조
P1	GENOCURE PBZ (란(Rahn))	[2128-93-0]	
P2	DAROCUR® 1173 (아이지엠 레진(IGM Resins), 이전 바스프(BASF))	[7473-98-5]	
P3	IRGACURE® 2959 (아이지엠 레진, 이전 바스프)	[106797-53-9]	
P4	ESACURE® ONE (아이지엠 레진)	[135452-42-5]	
P5	ESACURE® KIP 150 (아이지엠 레진, 이전 램버티(Lamberti))	-	
P6	IRGACURE® 184 (아이지엠 레진, 이전 바스프)	[947-19-3]	
P7	GENOCURE BDK (란)	[24650-42-8]	
P8	GENOPOL AB-2	-	하기의 중합 유도체:

[0095]

	(란)		
P9	OMNIPOL 910 (아이지엠 레진)	[886463-10-1]	
P10	GENOCURE TPO (란)	[75980-60-8]	
P11	IRGACURE® 819 (아이지엠 레진, 이전 바스프)	[162881-26-7]	
P12	GENOCURE LTM (란)	-	하기를 포함하는 광개시제 블랜드: 
P13	GENOCURE ITX (란)	[5495-84-1]	
P14	OMNIPOL TX (아이지엠 레진)	[813452-37-8]	 여기서, D는 
P15	GENOPOL TX-2 (란)	-	비-공지됨

[0096]

[0097] [표 2]

라디칼 경화성 투명 백색도 시험 바니쉬(백색도 평가)

성분	중량%
트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA)(UV 단량체)(얼넥스(Allnex))	63.05
Laropal® A 81 (수지)(바스프)	33.95
표 1의 광개시제(광개시제)	3

[0098]

[0099] 표 2의 라디칼 경화성 백색도 시험 바니쉬 제조

[0100] 혼합물의 온도가 60 내지 65 ℃에 이를 때까지, 혼합기 IKA T ULTRA TURRAX를 사용하여 광개시제를 제외한 표 2에 기재된 성분을 혼합함으로써, 라디칼 경화성 투명 백색도 시험 바니쉬를 독립적으로 제조하였다.

[0101] 광개시제를 독립적으로 첨가하고, 생성된 혼합물을 3분 동안 Speedmixer DAC 150으로 독립적으로 분산시키고,

Loher 분쇄기로 분쇄하고(7.5 kg의 중량으로 3 x 50회전), Speedmixer DAC 150으로 3분간 다시 분산시켰다.

[0102] 인쇄 및 경화 방법

[0103] 라디칼 경화성 투명 백색도 시험 바니쉬를 800 N으로 Prüfbau 상의 기재(신용지폐, 페피어파브릭 루이센탈 게엠베하(Papierfabrik Louisenthal GmbH)) 상에 독립적으로 인쇄하여, 인쇄된 층을 얻었다. 라디칼 경화성 투명 백색도 시험 바니시를 독립적으로 Hg-램프(Aktiprint Mini 18.2)를 사용하여 10 m/분의 벨트 속도로 경화 및 건조하여, 인쇄 및 경화된 시험 바니쉬 층을 형성하였다. 인쇄 전후에 기재의 중량을 측정함으로써, 각각의 샘플에 대해 인쇄 및 경화된 시험 바니쉬 층의 정확한 양을 계산하였다. 모든 샘플의 인쇄 및 경화된 시험 바니쉬 층의 중량은 $2g/m^2$ ± 3%였다.

[0104] 인쇄 및 경화된 시험 바니쉬 층을 지닌 기재를 5 일 동안 어두운 곳에서 보관하였고 상기 샘플의 백색도를 DC45 분광광도계로 독립적으로 및 후속적으로 측정하였다: 기재의 백색도 값(3 회 측정의 평균값)을 인쇄 및 경화된 시험 바니쉬 층의 백색도 값(3 회 측정의 평균값)으로부터 차감하였다. 더 큰 음의 값은, 인쇄 및 경화된 잉크 층의 더 강한 황변(yellowing)을 나타냈다. 각 샘플의 백색도가 표 4에서 제공된다.

[0105] 라디칼 경화성 검정색 형광성 오프셋 인쇄 잉크로 제조된 층의 경화 효율에 대한 광개시제의 영향

[0106] 상기 잉크의 경화성에 대한 표 1의 광개시제의 영향을 평가하기 위해서, 표 3의 라디칼 경화성 검정색 형광성 오프셋 인쇄 잉크를 제조하였다. 역압-시험(counter-pressure test)에 의해 각 광개시제의 경화성 성능이 평가되었다.

[0107] [표 3]

라디칼 경화성 검정색 형광성 오프셋 인쇄 잉크

성분	중량%
EBECRYL® 811(폴리에스테르 아크릴레이트, 올리고머)(얼넥스)	38.5
EBECRYL® 1606 (20-25%의 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 단량체로 희석된 비스페놀 A 에폭시 디아크릴레이트)(얼넥스)	25.41
EBECRYL® 150(에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트 올리고머) (얼넥스)	11.55
MIRAMER M4004 (펜타에리트리톨 에톡실화 테트라아크릴레이트 단량체)(란)	3
FLORSTAB UV 1(구리 (II) 디메틸-디티오카바메이트, UV 안정화제)(크로마테크(Kromatech))	1.54
SHAMROCK WAX S394 N1(폴리에틸렌 왁스)(샴록(Shamrock))	0.5
FINNTALC M03(활석 (Mg-실리케이트), 충전제)(그롤맨(Grolman))	0.5
BENTONE 34(벤토나이트 점토의 유기 유도체,충전제) (엘리멘티스(Elementis))	0.5
AEROSIL® 200(흄드 실리카, 증량제,)(에보닉(Evonik))	0.5
Lumilux® 엘로우 CD 382 (살리실산 유도체, 발광성 안료)(허니웰 스페셜티 머터리얼즈(Honeywell Specialty Materials))	3
Lumilux® 그린 CD 394 (치나졸리논(chinazolinon) 유도체, 발광성 안료)(허니웰 스페셜티 머터리얼즈)	3
카본 블랙 4A (블랙 안료, IR-흡수성 안료) (오리온(Orion))	7
Genocure EHA(2-에틸헥실-4-디메틸아미노벤조에이트, 공-개시제 I)(란)	2
표 1의 광개시제	3

[0108]

[0109] 표 3의 라디칼 경화성 검정색 형광성 오프셋 인쇄 잉크의 제조

[0110] SpeedMixer™(하우스 차일드 엔지니어링(Hauschild Engineering)의 DAC 150 SP CM31)에 의해, 광개시제를 제외한, 표 3에 열거된 성분들을 실온에서 혼합함으로써, 라디칼 경화성 검정색 형광성 오프셋 인쇄 잉크를 독립적으로 제조하였다. 생성된 페이스트를 SDY300, 3-롤 분쇄기에 3회 통과시켜, 독립적으로 분쇄하였다(5 바의 압력으로 1 회 통과, 11 바의 압력으로 2 회 및 3 회 통과).

[0111] 광개시제를 상술한 바와 같이 수득된 페이스트에 독립적으로 첨가하고 이렇게 수득된 잉크를 실온에서 3분간

2500 rpm의 속도로 SpeedMixer™(하우스 차일드 엔지니어링의 DAC 150 SP CM31)에서 혼합하고, Loher 분쇄기로 분쇄하고(7.5 kg의 중량으로 3 x 50회전), SpeedMixer™으로 3분간 다시 혼합하였다.

[0112] 표 2의 라디칼 경화성 검정색 형광성 오프셋 인쇄 잉크의 점도는, 30 초 내 선속도 증가 0-1000 초$^{-1}$를 사용하여 콘 2 cm 0.5° 를 갖는 Haake Roto-Visco RV1에서 40 ℃ 및 1000 s^{-1}에서 측정하였고, 표 4에 제공한다.

[0113] 인쇄 및 경화 방법

[0114] 1000 N의 압력에서 Prüfbau 를 이용하여 Guardian® 기재(Innovia) 상에 라디칼 경화성 검정색 형광성 오프셋 인쇄 잉크를 패턴(4.5 cm x 23 cm)으로 독립적으로 인쇄하였다(T = 22 ℃, 상대 습도 = 54%). 패턴을 세 부분으로 나누고 각 샘플을 2 가지 상이한 조사 선량 하에 건조시켜 HUV 램프 유형 J(볼드윈, 오존 프리 램프 J7804045)를 사용하여 광개시제의 경화 성능을 평가하였다. 이아이티 인코포레이티드(미국 소재)의 UV Power Puck® II 복사계로 측정된 다른 시험된 선량에 따라서 경화 건조기의 벨트 속도를 선택하였다: 50 mJ/cm^{2}의 선량에 대해 100 m/분, 100 mJ/cm^{2}의 선량에 대해 50 m/분. 두 가지 선량은 시험된 광개시제의 상이한 반응성을 구별하면서 선량의 함수로서 반응의 반응속도론을 조사하기 위해 선택되었다.

[0115] 역압에 의한 경화 시험

[0116] 각각의 샘플에 대해, 인쇄 및 경화된 잉크층을 지닌 기재의 시트, 및 인쇄 및 경화된 잉크층을 지닌 상기 기재의 상부 상에 배치된 블랭크 신용지폐로 구성된 조립체를 형성하고, ORMAG 요판 프루프 프레스(Intaglio Proof Press)를 사용하여 이렇게 형성된 조립체가 80 ℃에서 3.4 바의 역압을 받도록 함으로써, 건조 시험을 수행하였다. 인쇄 및 경화된 잉크층을 지닌 기재 및 블랭크 신용지폐를 분리하고, 잉크 전사에 대해 블랭크 신용지폐의 광학 밀도(optical density)를 확인하였다.

[0117] Guardian® 기재 상의 미-경화된 잉크층과 접촉한 이후에 신용 블랭크 지폐 상의 역압 시험의 측정된 광학 밀도(테크콘 스펙트로덴스 어드벤스드(Techkon SpectroDens Advanced), ISO 5-3 상태 E, 테크콘 게엠베하(Techkon GmbH), 독일)는 0% 경화로서 정의된다. 블랭크 신용지폐의 측정된 광학밀도는 100 % 경화로서 정의된다(셋 오프 없음). 상이한 조사 선량에서의 각 샘플의 측정된 광학밀도가 표 4에 제공된다.

[0118] 표 5는 모든 결과에 대한 요약을 제공한다.

[0119] [표 4]

백색도 시험 결과 및 경화 시험 결과

실시예	광개시제 번호	표 2의 라디칼 경화성 백색도 시험 바니쉬의 Δ백색도 / (버거(Berger) 등급)	표 3의 라디칼 경화성 검정색 형광성 잉크의 점도 / (Pa·s)	두 가지 조사 선량에서의 역압(Counter-pressure) 시험 결과[a] / (%)	
				50 mJ/cm^2	100 mJ/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

a) 오차범위: +/- 5%

b) 100 mJ/cm^2 은 전형적인 산업상 선량에 해당함.

[0120]

[0121] [표 5]

결과 요약

실시예	광개시제 번호	광개시제 명칭	Δ백색도	역압
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	-	-

[0122]

[0123] 표 4 및 표 5에 나타낸 바와 같이, 광개시제 P1(E1에서 사용됨)는 매우 낮은 조사 선량(50 mJ/cm^2)에서도 백색도 시험 뿐만 아니라 역압 시험에서도 양호한 결과를 나타냈다. 광개시제 P9(C8에서 사용됨) 및 P11(C12에서 사용됨)을 각각 포함하는 잉크가 낮은 조사 선량(50 mJ/cm^2)에서의 경화 성능면에서 양호한 결과를 나타내는 반면, 100 mJ/cm^2으로의 선량 증가가 E1에 준하는 수준까지 경화 성능을 증가시키지는 않았다. 더욱이, 광개시제 P9(C8에서 사용됨)는 백색도 측면에서 매우 불량한 성능을 나타내었다. 모든 비교예 P2 내지 P8 및 P12 내지 P15는 음의 황변 성능(백색도 시험에서 큰 음의 값) 및/또는 불량한 경화 성능을 야기하였다.