



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **129336** (13) **C2**  
(51) МПК (2025.01)**C09D 11/03** (2014.01)**C09D 11/101** (2014.01)**B41M 1/06** (2006.01)**B41M 3/14** (2006.01)**B41M 7/00**

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

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

|                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2022 02402</b>                                                                                                  | <b>(72)</b> Винахідник(и):<br><b>Ходжетт Джон (FR),<br/>Шабрієр Стефан (CH)</b>                                                                                  |
| <b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>15.12.2020</b>                                                                                             | <b>(73)</b> Володілець (володільці):<br><b>СІКПА ХОЛДІНГ СА,<br/>Avenue de Florissant 41 1008 Prilly,<br/>Switzerland (CH)</b>                                   |
| <b>(24)</b> Дата, з якої є чинними<br>права інтелектуальної<br>власності: <b>20.03.2025</b>                                                    | <b>(74)</b> Представник:<br><b>Соклаков Антон Олександрович, реєстр.<br/>№506</b>                                                                                |
| <b>(31)</b> Номер попередньої<br>заявки відповідно до<br>Паризької конвенції: <b>19217484.5</b>                                                | <b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги<br>експертизою:<br>JP 2015155499 A, 27.08.2015<br>WO 2014/165323 A1, 09.10.2014<br>WO 2014/053880 A1, 06.03.2014 |
| <b>(32)</b> Дата подання<br>попередньої заявки<br>відповідно до<br>Паризької конвенції: <b>18.12.2019</b>                                      |                                                                                                                                                                  |
| <b>(33)</b> Код держави-учасниці<br>Паризької конвенції,<br>до якої подано<br>попередню заявку: <b>EP</b>                                      |                                                                                                                                                                  |
| <b>(41)</b> Публікація відомостей<br>про заявку: <b>25.08.2022, Бюл.№ 34</b>                                                                   |                                                                                                                                                                  |
| <b>(46)</b> Публікація відомостей<br>про державну<br>реєстрацію: <b>19.03.2025, Бюл.№ 12</b>                                                   |                                                                                                                                                                  |
| <b>(86)</b> Номер та дата<br>подання міжнародної<br>заявки, поданої<br>відповідно до<br>Договору РСТ: <b>РСТ/EP2020/086189,<br/>15.12.2020</b> |                                                                                                                                                                  |

**(54) ЗДАТНА ДО РАДИКАЛЬНОГО ТВЕРДІННЯ ПІД ВПЛИВОМ УФ-СВІТЛОДІЮДНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ФАРБА ДЛЯ ОФСЕТНОГО ДРУКУ ТА СПОСІБ ДРУКУ****(57) Реферат:**

Даний винахід належить до галузі здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіюдного випромінювання фарб для офсетного друку захищених документів. Зокрема, даний винахід належить до здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіюдного випромінювання фарб для офсетного друку, призначених для офсетного друку на підкладці або захищеному документі, причому в'язкість вказаних здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіюдного випромінювання фарб становить у діапазоні від приблизно 2,5 до приблизно 25 Па·с при 40 °C та 1000 с<sup>-1</sup>, та вказані фарби містять здатні до радикального твердіння (мет)акрилатні сполуки, один або більше фотоініціаторів формули (I), одну або більше аміновмісних сполук, вибраних із групи, що складається із сполук амінобензоату, акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру та їхніх комбінацій, та один або більше наповнювачів та/або розріджувачів.

**UA 129336 C2**

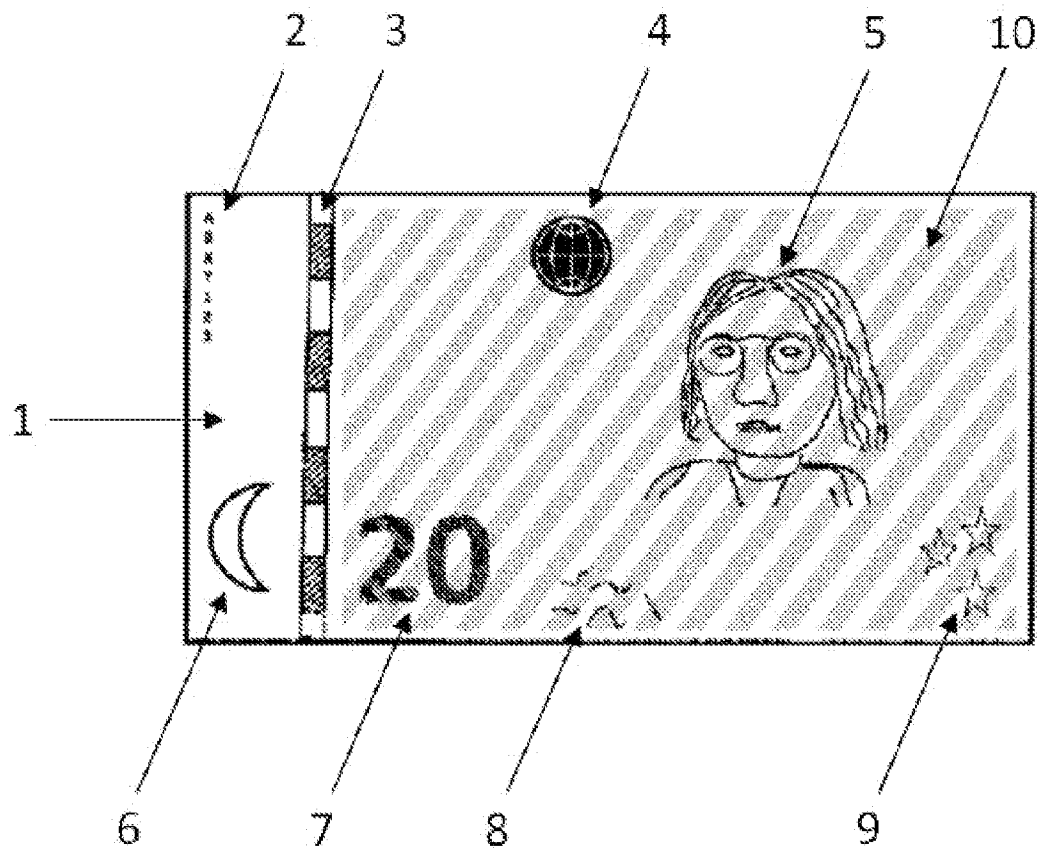


Fig. 1

Галузь техніки, до якої відноситься винахід

Даний винахід відноситься до галузі захисту захищених документів від підробки та незаконного відтворення. Зокрема, даний винахід відноситься до галузі здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарб для офсетного друку та способів одержання ознак або малюнків на захищених документах.

Передумови створення винаходу

У зв'язку з постійним підвищенням якості кольорових фотокопій і друківаних праць, а також у спробі захистити захищені документи, такі як банкноти, цінні документи або карти, проїзні квитки або карти, акцизні марки й етикетки продукції, що не мають відтворюваних ефектів, від підробки, фальсифікації або незаконного відтворення, стало звичайною практикою включати у ці документи та на них різні захисні засоби. Типові приклади захисних засобів включають захисні нитки, вікна, волокна, конфетті, фольгу, перевідні картинки, голограми, водяні знаки, захисні фарби, які містять оптично змінні пігменти, магнітні або намагнічувані тонкоплівкові інтерференційні пігменти, частинки з інтерференційним покриттям, термохромні пігменти, фотохромні пігменти, люмінесцентні сполуки, здатні до поглинання інфрачервоного випромінювання сполуки, здатні до поглинання ультрафіолетового випромінювання сполуки або магнітні сполуки.

З рівня техніки відомо нанесення фарб на захищені документи у кілька етапів друку, включаючи різні процеси друку з використанням малов'язких фарб, таких як фарби для трафаретного друку, фарби для флексографічного друку та фарби для глибокого друку, а також високов'язкі або пастоподібні фарби, такі як фарби для офсетного друку, фарби для глибокого друку та фарби для високого друку.

Процеси офсетного друку складаються з непрямих методів, при яких фарба спочатку переноситься із друкованої форми на офсетний циліндр і на підкладку. Процеси офсетного друку бувають або процесами вологого офсетного друку, або процесами сухого офсетного друку. Перевага процесів вологого офсетного друку полягає у різниці поверхневої енергії між областю із зображенням і областю без зображення друкованої форми. Область із зображенням є олеофільною, а область без зображення - гідрофільною. Таким чином, маслянисті фарби, використовувані у методі, мають тенденцію прилипати до області із зображенням і відштовхуватися від області без зображення друкованої форми. Вологий офсетний друк зазвичай виконується шляхом подачі як зволожуючого розчину (також згадуваного у даній галузі техніки як змочувальний розчин), так і олеофільної фарби на поверхню друкованої форми, що дозволяє областям із зображенням одержувати переважно фарбу, а областям без зображення - переважно зволожуючий розчин, а потім перенесення фарби, нанесеної на області із зображенням, на підкладку через друкувальний циліндр. Процеси сухого офсетного друку - це методи, при яких офсетний циліндр покривається фотополімером на металевій основі, що утворює рельєфи, що несуть орнаменти, що підлягають друку. Фарба прилипає до рельєфів, а потім переноситься на підкладку через друкувальний циліндр. У цьому випадку немає необхідності у зволожуючому розчині.

З рівня техніки відомо, що офсетний друк зазвичай є першим етапом одержання друкованих ознак як фонових малюнків захищених документів. Закріплення фарб для офсетного друку включає або окисний процес (тобто фарба містить окисний осушувач, який вступає в реакцію з киснем повітря з утворенням вільних радикалів, які ініціюють процес полімеризації матриці фарби), або процес твердіння під впливом випромінювання, зокрема процес твердіння під впливом УФ-випромінювання (тобто фарба містить фотоініціатори, які при взаємодії зі світлом утворюють вільні радикали, які ініціюють полімеризацію матриці фарби). Закріплення окисненням - повільний процес, тоді як твердіння під впливом УФ-випромінювання - майже миттєве. Оскільки захисний друк є дорогим і багатоетапним процесом, у якому необхідно кілька проміжних етапів закріплення, у цій галузі зазвичай воліють використовувати здатні до радикального твердіння під впливом УФ-випромінювання фарби для офсетного друку. Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-випромінювання фарби для офсетного друку наносять у вигляді тонких шарів товщиною від приблизно 0,5 мкм до приблизно 3 мкм (в стверділому стані) для одержання ознак на захищених документах.

Фарби для офсетного друку можна наносити на обидві сторони підкладки (одночасний процес) для друку ознак як фонових малюнків захищених документів, при цьому етап твердіння можна здійснювати одночасно або послідовно. Типова швидкість промислового друку становить від приблизно 8000 аркушів у годину до приблизно 12000 аркушів у годину.

Нездатність фарби швидко й ефективно висихати та твердіти приводить до перетискування. Перетискування відбувається при щонайменше частковому прилипанні друкованої фарби, яка не досить висушена або стверділа, до зворотної сторони друкованої підкладки, зверненої

нагору, під час складання друкованих підкладок при їхньому виході із друкувальних верстатів (див., наприклад, документ US 4604952). Це є особливою проблемою під час друку ознак на захищених документах, особливо на банкнотах, оскільки вказані документи, як правило, містять кілька ознак, що перекриваються або частково перекриваються, які наносять на наступних етапах. У випадку недостатнього висушування або твердіння раніше нанесеної ознаки, наприклад, фонового зображення або графічного малюнка, відбувається не лише затримка всього багатоетапного процесу друку, але й одержана у такий спосіб ознака може як і раніше страждати від перетискування або нанесення маркування через перетискування на верстаті під час будь-якого наступного друку або технологічних операцій.

Під час звичайного процесу друку банкнот фарби для офсетного друку наносять під час одного з перших етапів загального багатоетапного процесу друку, де офсетний друк супроводжується іншими етапами друку, включаючи глибокий друк і трафаретний друк. Якщо ознаку або малюнок друкують на захищеному документі, такому як банкнота, за допомогою процесу офсетного друку, і якщо вказана ознака або малюнок страждають від слабких властивостей твердіння поверхні, наступний етап друку може бути відкладений або може відбутися перетискування. Відповідно, дуже важливо, щоб фарби для офсетного друку були повністю висушені або стверділи перед початком інших етапів друку, щоб уникнути будь-яких проблем з перетискуванням, зокрема коли наступним етапом є етап глибокого друку, оскільки друкувальний верстат для глибокого друку прикладає дуже високий тиск до друкованої підкладки.

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-випромінювання фарби затвердівають за допомогою вільнорадикальних механізмів, що складаються із активації одного або більше фотоініціаторів, здатних вивільнити вільні радикали під дією випромінювання, зокрема УФ-світла, які, у свою чергу, ініціюють полімеризацію з утворенням ствердлого шару. Відомі вільнорадикальні фотоініціатори включають, наприклад, ацетофенони, бензофенони, альфа-амінокетони, альфа-гідроксикетони, фосфіноксиди та похідні фосфіноксиду та бензилдиметилкеталі.

УФ-енергія зазвичай забезпечується ртутними лампами, зокрема ртутними лампами середнього тиску. Ртутні лампи споживають велику кількість енергії, потребують ефективних і дорогих систем відведення тепла, схильні до утворення озону та мають обмежений термін служби.

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

Ефективність твердіння під впливом УФ-випромінювання покриття або шару фарби залежить, серед іншого, від перекриття спектра емісії джерела випромінювання, використовуваного для вказаного твердіння, і спектра поглинання фотоініціатора, що міститься у покритті або фарбі. Відповідно, твердіння під впливом УФ-випромінювання покриття або шарів фарби, що включає звичайно використовувані вільнорадикальні фотоініціатори з УФ-світлодіодними лампами, страждає від зниженої ефективності твердіння у результаті поганого перекриття спектра емісії лампи з поглинанням звичайно використовуваних вільнорадикальних фотоініціаторів, що приводить до повільного або поганого твердіння або дефектів твердіння.

Фотоініціатори, спектр поглинання яких приблизно відповідає довжині хвилі емісії доступних у цей час джерел УФ-світлодіодного випромінювання, включають альфа-амінокетони, тіоксантони, кетокумарини, похідні біс[4(диметиламіно)феніл]метанону (також називані кетонами Міхлера) і ацилфосфіни. Проте, альфа-амінокетони та кетони Міхлера останнім часом викликають побоювання відносно здоров'я та/або навколишнього середовища. Кетокумарини, які, як також відомо, характеризуються високою флуоресценцією, мають слабку ефективність твердіння та в основному є експериментальними та/або розроблювальними продуктами.

Фотоініціатори у вигляді ацилфосфіну широко використовуються для твердіння джерелами УФ-світлодіодного випромінювання через їхній спектр поглинання, зміщений у червону сторону (максимальна довжина хвилі поглинання приблизно 370 нм). Відомо, що вони демонструють низьку флуоресценцію. Однак фотоініціатори у вигляді ацилфосфіну можуть як і раніше страждати від повільного твердіння, особливо від повільного твердіння поверхні, та, як відомо, особливо чутливі до кисневого інгібування, що робить їх не дуже ефективними для твердіння тонких шарів.

Використовувані у цей час похідні тіоксантону мають максимальну довжину хвилі поглинання від приблизно 370 нм до приблизно 410 нм. Однак, на відміну від ацилфосфіноксидів, використовуваних у цей час тіоксантони страждають від флуоресценції.

Як згадувалося у даному документі вище, здатні до радикального твердіння під впливом УФ-випромінювання фарби для офсетного друку використовуються у галузі захисту захищених документів, цінних документів і виробів від підробки та незаконного відтворення для нанесення тонкими шарами на захищені документи у вигляді друкованих ознак або малюнків. Добре відомо, що люмінесцентні захисні ознаки широко використовуються у галузі захищених документів, зокрема для банкнот, для додання вказаним захищеним документам додаткової схованої захисної ознаки, при цьому захист вказаних захищених документів від підробки та незаконного відтворення ґрунтується на концепції, що для виявлення таких ознак, як правило, необхідно спеціальне обладнання та знання. Люмінесцентні захисні ознаки включають, наприклад, люмінесцентні волокна, люмінесцентні нитки, люмінесцентні патчі, смуги або фольгу (при цьому щонайменше частина вказаних патчів, смуг або фольги є люмінесцентною) і друковані люмінесцентні ознаки. Вказані друковані ознаки включають люмінесцентну нумерацію (надруковану високим друком), друковані патчі (надруковані високим друком), а також люмінесцентні ознаки, надруковані офсетним друком, зазвичай в один час і на одному друкованому верстаті, який використовується для виготовлення захисних ознак як фонових малюнків захищених документів.

Оскільки захищені документи додатково містять, на додаток до ознак, надрукованих офсетним друком, люмінесцентні захисні ознаки, зокрема друковані люмінесцентні захисні ознаки, або на тій же стороні, що й ознака, надрукована офсетним друком, або на протилежній стороні, необхідно сказати, що вказані ознаки, надруковані офсетним друком, власне не демонструють флуоресценцію, не демонструють флуоресценцію через підкладку, на яку вони нанесені, та не демонструють флуоресценцію при контакті між двома надрукованими захищеними документами через забруднення, щоб уникнути негативного впливу на виявлення люмінесцентних захисних ознак машиною та/або розпізнавання їх людиною.

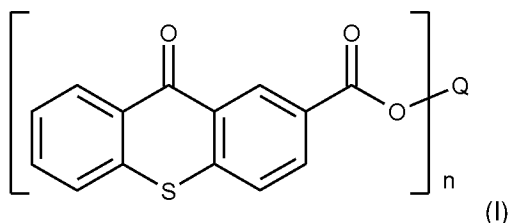
Таким чином, зберігається потреба у здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбах для офсетного друку та способах друку захисних ознак на захищених документах з високою швидкістю (тобто промисловою швидкістю), причому вказані здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку характеризуються гарними властивостями твердіння, після твердіння вказаних фарб, вони дозволяють одержувати друковані ознаки, що демонструють низьку флуоресценцію або її відсутність.

Короткий опис винаходу

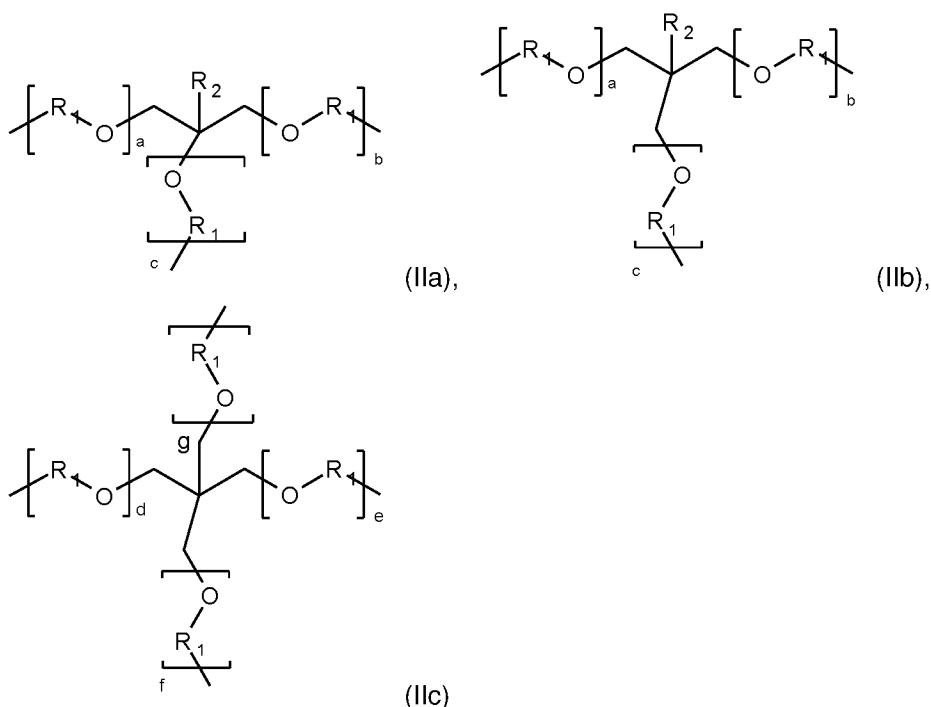
Отже, метою даного винаходу є усунення розглянутих вище недоліків попереднього рівня техніки. Її досягають шляхом забезпечення здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарб для офсетного друку, в'язкість яких становить у діапазоні від приблизно 2,5 до приблизно 25 Па·с при 40°C та 1000 с<sup>-1</sup>, для офсетного друку ознаки на підкладці, причому вказана здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку містить:

i) від приблизно 10 мас. % до приблизно 80 мас. % однієї або більше здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних сполук;

ii) від приблизно 4 мас. % до приблизно 20 мас. % одного або більше фотоініціаторів формули (I):



де Q має наступну формулу (IIa), (IIb) або (IIc):



де  $n$  дорівнює або більше 1,  $R_1$  є ідентичними або відрізняються один від одного та вибрані із групи, що складається з водню та  $C_1$ - $C_3$ -алкільних груп,  $R_2$  вибрані із групи, що складається з водню та  $C_1$ - $C_3$ -алкільних груп, і де сума  $a+b+c$  становить у діапазоні від 3 до 12, і сума  $d+e+f+g$  становить у діапазоні від 4 до 16,

iii) від приблизно 1 мас. % до приблизно 15 мас. % однієї або більше аміновмісних сполук, вибраних із групи, що складається із сполук амінобензоату, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, і їхніх комбінацій, та

iv) від приблизно 1 мас. % до приблизно 30 мас. % одного або більше неорганічних пігментів та/або одного або більше органічних пігментів, та

v) від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або більше наповнювачів та/або сухих розріджувачів,

причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описані у даному документі, є особливо придатними для твердіння під впливом УФ-світла, переважно однієї або більше довжин хвиль від приблизно 355 нм до приблизно 415 нм, джерелом УФ-світлодіодного світла. У даному документі описано способи друку однієї або більше ознак на підкладці за допомогою процесу офсетного друку, що включають етапи нанесення здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описаної у даному документі, за допомогою офсетного друку з утворенням шару фарби та піддавання шару фарби впливу УФ-світла при дозі щонайменше 150 мДж/см<sup>2</sup>, переважно щонайменше 200 мДж/см<sup>2</sup>, для твердіння вказаного шару фарби джерелом УФ-світлодіодного випромінювання.

Також у даному документі описано ознаки, що складаються із стверділого шару фарби, виконаного здатною до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбою для офсетного друку, описаною у даному документі. У даному документі описано застосування ознак, описаних у даному документі, для захисту захищеного документа, цінного документа або виробу від підробки або фальсифікації захищених документів, цінних документів або виробів, що містять одну або більше друкованих ознак, описаних у даному документі.

Також у даному документі описано захищені документи, що містять підкладку, описану у даному документі, й одну або більше друкованих ознак, описаних у даному документі.

Також у даному документі описано застосування одного або більше фотоініціаторів, описаних у даному документі, у кількості від приблизно 1 мас. % до приблизно 20 мас. %,

переважно у кількості від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. %, більш переважно у кількості від приблизно 8 мас. % до приблизно 12 мас. %, і однієї або більше аміновмісних сполук, описаних у даному документі, у кількості від приблизно 1 мас. % до приблизно 15 мас. %, для одержання здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, в'язкість якої становить у діапазоні від приблизно 2,5 до приблизно 25 Па·с при 40°C та 1000 с<sup>-1</sup>, причому вказана здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку є придатною для друку однієї або більше ознак на захищеному документі, причому вказана здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку містить від приблизно 10 мас. % до приблизно 80 мас. % здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних сполук, від приблизно 1 мас. % до приблизно 30 мас. % одного або більше неорганічних пігментів та/або одного або більше органічних пігментів та від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. % одного або більше наповнювачів та/або розріджувачів, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Короткий опис креслення

На фіг. 1 зображена банкнота, що містить підкладку (1), різні захисні ознаки (2-9), включаючи ознаку, надруковану офсетним друком, при цьому вказана ознака покриває більше 70% загальної поверхні захищеного документа.

Докладний опис

Визначення

Наступні визначення трактують значення термінів, використовуваних в описі та у формулі винаходу.

У контексті даного документа форма однини об'єкта вказує на один об'єкт або більше та не обов'язково обмежує об'єкт однією.

У контексті даного документа термін «приблизно» означає, що зазначена кількість, величина або межа може мати конкретне певне значення або деяке інше значення, наближене до нього. Загалом, термін «приблизно», який означає певне значення, призначений для зазначення діапазону у межах  $\pm 5\%$  значення. Наприклад, фраза «приблизно 100» означає діапазон  $100 \pm 5$ , тобто діапазон від 95 до 105. Загалом, при використанні терміну «приблизно» можна очікувати, що подібні результати або ефекти згідно із даним винаходом можуть бути одержані у діапазоні  $\pm 5\%$  зазначеного значення. Однак, конкретна кількість, величина або межа, доповнені терміном «приблизно», у даному документі призначені також для такої ж кількості, величини або межі, як є, тобто без додавання терміну «приблизно».

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

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

Термін «який/що містить» у контексті даного документа є невинятковим та таким, що допускає внесення змін. Таким чином, наприклад, фарба, яка містить сполуку А, може крім А містити й інші сполуки. Разом з тим термін «який/що містить» також охоплює, як і його конкретний варіант здійснення, більш обмежувальні значення «який/що складається по суті з» та «який/що складається з», так що, наприклад, «фарба, яка містить А» також може (в основному) складатися зі сполуки А.

Коли даний опис стосується «переважних» варіантів здійснення/ознак, комбінації цих «переважних» варіантів здійснення/ознак також слід розглядати як розкриті до тих пір, поки дана комбінація «переважних» варіантів здійснення/ознак має значення з технічної точки зору.

Під терміном «ультрафіолет (УФ)» у контексті даного документа мають на увазі випромінювання, що має складову з довжиною хвилі в УФ частині електромагнітного спектра; як правило, від 200 нм до 400 нм.

Термін «захищений документ» відноситься до документа, який зазвичай захищений від підробки або фальсифікації щонайменше однією захисною ознакою. Приклади захищених документів включають без обмеження цінні документи та цінні комерційні товари.

Описи конкретних варіантів здійснення даного винаходу представлені для цілей пояснення й опису. Вони не є вичерпними і не обмежують даний винахід певними описаними формами, і очевидно, що у контексті вищезгаданої ідеї можливі численні модифікації і зміни. Ілюстративні варіанти здійснення були вибрані й описані для кращого пояснення принципів даного винаходу і

його практичного застосування, щоб тим самим забезпечити фахівцям у даній галузі техніки можливість найкращого застосування даного винаходу та різних варіантів здійснення з різними модифікаціями, які є придатними для передбачуваного визначеного застосування.

У даному винаході передбачено здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку для одержання (друку) однієї або більше ознак на захищеному документі за допомогою процесу офсетного друку. У даному винаході додатково передбачено друковані ознаки, що складаються із стверділого шару фарби, виконаного здатною до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбою для офсетного друку, описаною у даному документі, та захищені документи, що містять одну або більше друкованих ознак, описаних у даному документі. Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описані у даному документі, наносять за допомогою етапу офсетного друку, при цьому вказаний офсетний друк може являти собою процес вологого друку або процес сухого офсетного друку.

Одну або більше здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних сполук здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описаної у даному документі, піддають твердінню у присутності одного або більше фотоініціаторів, описаних у даному документі, й одну або більше аміновмісних сполук, описаних у даному документі, піддають впливу УФ-світла, переважно однієї або більше довжин хвиль від приблизно 355 нм до приблизно 415 нм, більш переважно впливу УФ-світла при 365 нм, та/або 385 нм, та/або 395 нм, емітованого від джерела УФ-світлодіодного світла. Як відомо фахівцеві у даній галузі техніки, здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описані у даному документі, можуть також бути придатними для твердіння за допомогою ртутних ламп середнього тиску.

В'язкість здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описаної у даному документі, становить у діапазоні від приблизно 2,5 до приблизно 25 Па·с при 40°C та 1000 с<sup>-1</sup>; причому значення в'язкості, передбачені у даному документі, виміряні за допомогою реометра Haake Roto-Visco RV1 з геометрією «конус» 2 см 0,5°, збільшення лінійної швидкості 0-1000 с<sup>-1</sup> протягом 30 секунд.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, містить здатні до радикального твердіння (мет)акрилатні сполуки. Здатні до радикального твердіння (мет)акрилатні сполуки, описані у даному документі, присутні у кількості від приблизно 10 мас. % до приблизно 80 мас. %, переважно від приблизно 20 мас. % до приблизно 80 мас. %, більш переважно у кількості від приблизно 30 мас. % до приблизно 80 мас. %, ще більш переважно від приблизно 50 мас. % до приблизно 80 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описаної у даному документі.

Здатні до радикального твердіння сполуки затверджуються за допомогою вільнорадикальних механізмів, що складаються із активації за допомогою енергії одного або більше фотоініціаторів, які вивільняють вільні радикали, які, у свою чергу, ініціюють полімеризацію з утворенням шару або покриття.

Описані здатні до радикального твердіння (мет)акрилатні сполуки переважно складаються з одного або більше здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних олігомерів і одного або більше здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних мономерів. Термін «(мет)акрилат» у контексті даного винаходу відноситься до акрилату, а також до відповідного метакрилату.

Здатні до радикального твердіння (мет)акрилатні олігомери, описані у даному документі, переважно вибрані із групи, що складається з епоксид(мет)акрилатів, модифікованих (мет)акрилатом масел, модифікованих (мет)акрилатом епоксидованих масел, поліестер(мет)акрилатів, аліфатичних або ароматичних поліуретан(мет)акрилатів, (мет)акрилатів поліакрилової кислоти, (мет)акрилатів поліакрилатних естерів і їхніх сумішей, більш переважно вибрані із групи, що складається з епоксид(мет)акрилатів, поліестер(мет)акрилатів, аліфатичних або ароматичних поліуретан(мет)акрилатів і їхніх сумішей.

Здатні до радикального твердіння олігомери, описані у даному документі, переважно являють собою (мет)акрилатні олігомери, які можуть бути розгалуженими або по суті лінійними, та (мет)акрилатна(-і) функціональна(-і) група або групи, відповідно, можуть бути кінцевими групами та/або бічними групами, зв'язаними з ланцюгом олігомеру. Переважно, здатні до радикального твердіння олігомери вибрані із групи, що складається з (мет)акрилових олігомерів, уретан(мет)акрилатних олігомерів, поліестер(мет)акрилатних олігомерів, (мет)акрилатних олігомерів на основі поліетеру, епоксид(мет)акрилатних олігомерів і їхніх

сумішей, більш переважно вибрані із групи, що складається з поліестер(мет)акрилатних олігомерів, епоксид(мет)акрилатних олігомерів і їхніх сумішей.

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

Здатні до радикального твердіння (мет)акрилатні мономери, описані у даному документі, переважно вибрані із групи, що складається з моно(мет)акрилатів, ди(мет)акрилатів, три(мет)акрилатів, тетра(мет)акрилатів, пента(мет)акрилатів, гекса(мет)акрилатів і їхніх сумішей.

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

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

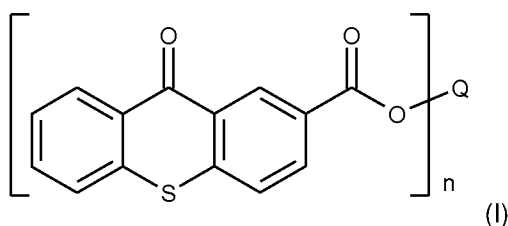
Переважні приклади три(мет)акрилатів включають триметилпропантри(мет)акрилати, алкоксильовані (такі як, наприклад, етоксильовані та пропоксильовані) триметилпропантри(мет)акрилати, алкоксильовані (такі як, наприклад, етоксильовані та пропоксильовані) гліцеринтри(мет)акрилати, пентаеритриттри(мет)акрилати,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

Переважні приклади тетра(мет)акрилатів включають дитриметилпропантетра(мет)акрилати, пентаеритриттетра(мет)акрилати, алкоксильовані (такі як, наприклад, етоксильовані та пропоксильовані) пентаеритритолтетра(мет)акрилати та їхні суміші, переважно вибрані із групи, що складається з дитриметилпропантетра(мет)акрилатів, алкоксильованих пентаеритриттетра(мет)акрилатів, а також їхніх сумішей.

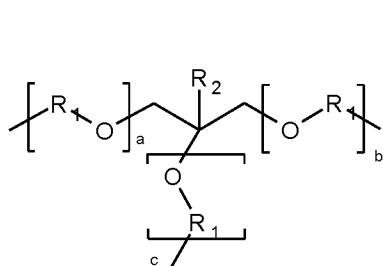
Для варіантів здійснення, у яких здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, наносять за допомогою процесу сухого офсетного друку, здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, що містить (мет)акрилатні сполуки, описані у даному документі, може додатково містити один або більше вінілових етерів та/або їхніх етоксильованих еквівалентів. Приклади переважних вінілових етерів включають метилвініловий етер, етилвініловий етер, н-пропілвініловий етер, н-бутилвініловий етер, ізобутилвініловий етер, етилгексилвініловий етер, октадецилвініловий етер, додецилвініловий етер, ізопропілвініловий етер, трет-бутилвініловий етер, трет-амілвініловий етер, циклогексилвініловий етер, циклогександиметанолмоновініловий етер, циклогександиметанолдिवініловий етер, 4-(вінілоксиметил)циклогексилметилбензоат, фенілвініловий етер, метилфенілвініловий етер, метоксифенілвініловий етер, 2-хлоретилвініловий етер, 2-гідроксиетилвініловий етер, 4-гідроксибутилвініловий етер, 1,6-гександіолмоновініловий етер, 3-аміно-1-пропанолвініловий етер, етиленглікольдिवініловий етер, етиленглікольмоновініловий етер, 1,4-бутандіолдिवініловий етер, 1,6-гександіолдिवініловий етер, 4-(вінілокси)бутилбензоат, біс[4-(вінілокси)бутил]адипат, біс[4-

(вінілокси)бутил]сукцинат, біс[4-(вінілоксиметил)циклогексилметил]глутарат, 4-(вінілокси)бутилстеарат, триметилпропантривініловий етер, пропеніловий етер, пропіленкарбонату, діетиленглікольмоновініловий етер, діетиленглікольдивініловий етер, етиленглікольбутилвініловий етер, дипропіленглікольдивініловий етер, триетиленглікольдивініловий етер, триетиленглікольметилвініловий етер, триетиленглікольмонобутиловий етер, тетраетиленглікольдивініловий етер, полі(тетрагідрофуран)дивініловий етер, метилвініловий етер поліетиленгліколю-520, дивініловий етер плуріол-E200, трис[4-(вінілокси)бутил]тримелітат, біс[4-(вінілокси)бутил]1,6-гександіілбіскарбамат, 1,4-біс(2-вінілоксиетокси)бензол, 2,2-біс(4-вінілоксиетоксифеніл)пропан, біс[4-(вінілокси)метил]циклогексил]метил]терефталат, біс[4-(вінілокси)метил]циклогексил]метил]ізофталат, біс[4-(вінілокси)бутил](4-метил-1,3-фенілен)біскарбамат і біс[4-вінілокси)бутил](метиленди-4,1-фенілен)біскарбамат. Придатні вінілові етери реалізуються компанією BASF під торговельними марками EVE, IBVE, DDVE, ODVE, BDDVE, DVE-2, DVE-3, CHVE, CHDM-di, HBVE. За наявності, один або більше вінілових етерів та/або їхні етоксильовані еквіваленти присутні у кількості від приблизно 1 мас. % до приблизно 5 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

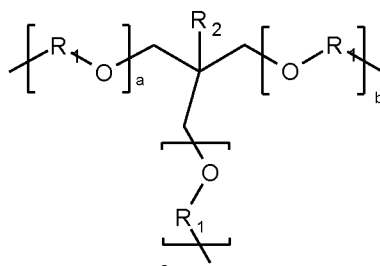
Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, містить один або більше фотоініціаторів, описаних у даному документі, причому вказані один або більше фотоініціаторів складаються з похідних тіоксантону, зв'язаних із залишком за допомогою естерного зв'язку в положенні 2, тобто здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, містить один або більше фотоініціаторів формули (I):



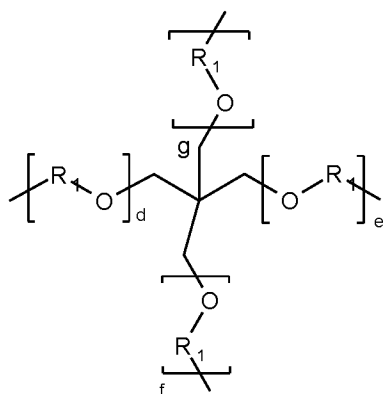
де Q має наступну формулу (IIa), (IIb) або (IIc):



(IIa),



(IIb),



(IIc)

де  $n$  більше 1,  $R_1$  є ідентичними або відрізняються один від одного та вибрані із групи, що складається з водню та  $C_1$ - $C_3$ -алкільних груп (тобто метильних ( $Me$ ,  $-CH_3$ ), етильних ( $Et$ ,  $-CH_2CH_3$ ), 1-пропільних ( $n-Pr$ ,  $n$ -пропільних,  $-CH_2CH_2CH_3$ ), 2-пропільних (ізо- $Pr$ , ізо-пропільних,  $-CH(CH_3)_2$ )),  $R_2$  вибрані із групи, що складається з водню та  $C_1$ - $C_3$ -алкільних груп (тобто метильних ( $Me$ ,  $-CH_3$ ), етильних ( $Et$ ,  $-CH_2CH_3$ ), 1-пропільних ( $n-Pr$ ,  $n$ -пропільних,  $-CH_2CH_2CH_3$ ), 2-пропільних (ізо- $Pr$ , ізо-пропільних,  $-CH(CH_3)_2$ )), та де сума  $a+b+c$  становить у діапазоні від 3 до 12, та сума  $d+e+f+g$  становить у діапазоні від 4 до 16.

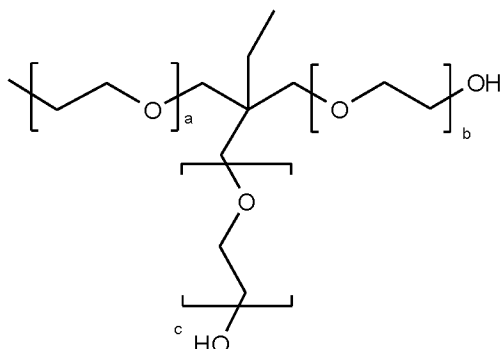
Середньомасова молекулярна маса ( $M_w$ ) одного або більше фотоініціаторів формули (I) вище або дорівнює приблизно 900 г/моль екв. PS, при цьому вказані середньомасові молекулярні маси визначені за допомогою GPC (гель-проникаючої хроматографії) згідно з методом випробувань OECD 118, у якому використовується Malvern Viskotek GPCmax, і в якому встановлюється калібрована крива ( $\log(\text{молекулярна маса}) = f(\text{утримуваний об'єм})$ ) з використанням шести стандартів полістиролу (з молекулярними масами у діапазоні від 472 до 512000 г/моль). Пристрій оснащений ізократичним насосом, дегазатором, автосамплером і потрійним детектором TDA 302, що складається із диференціального рефрактометра, віскозиметра й детектора двокутового світлорозсіювання ( $7^\circ$  та  $90^\circ$ ). Для цього конкретного вимірювання використовують лише диференціальний рефрактометр. Дві колонки Viskotek TM4008L (довжина колонки 30,0 см, внутрішній діаметр 8,0 мм) послідовно з'єднували. Нерухлива фаза складалася зі співполімеру стиролу та дивінілбензолу з розміром частинок 6 мкм і максимальним розміром пор 3000 Å. Під час вимірювань температуру фіксували на рівні  $35^\circ C$ , і зразки містили 10 мг/мл аналізованого продукту, розчиненого в THF (Acros, 99,9%, безводний). Як описано у прикладах нижче, зразки незалежно вводили зі швидкістю 1 мл/хв. Молекулярну масу сполуки розраховували за хроматограмою як середньомасову молекулярну масу, еквівалентну полістиролу (PS екв.  $M_w$ ), з рівнем вірогідності 95% і середнім значенням трьох вимірювань того самого розчину за наступною формулою:

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

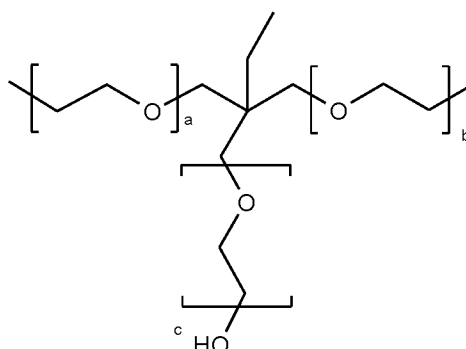
де  $H_i$  - це рівень сигналу детектора від базової лінії для утримуваного об'єму  $V_i$ ,  $M_i$  - це молекулярна маса частинки полімеру при утримуваному об'ємі  $V_i$  та  $n$  - це число точок даних. Omnisec 5.12, що поставляється із пристроєм, використовують як програмне забезпечення.

Згідно із переважним варіантом здійснення здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, містить один або більше фотоініціаторів формули (I), де  $n$  дорівнює 1, 2 або 3, та де  $Q$  має формулу (IIb), де сума  $a+b+c$  становить у діапазоні від 3 до 12. Згідно з більш переважним варіантом здійснення здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, містить один або більше фотоініціаторів формули (I), де  $n$  дорівнює 1, 2 або 3, та де  $Q$  має формулу (IIb), де сума  $a+b+c$  становить у діапазоні від 3 до 12, і  $R_1$  є однаковими та являють собою етильні групи.

Згідно з ще більш переважним варіантом здійснення здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, містить один або більше фотоініціаторів формули (I), де  $n$  дорівнює 1 (див. формулу IIb-1), 2 (див. формулу IIb-2) або 3 (див. формулу IIb-3), та де  $Q$  має формулу (IIb), де сума  $a+b+c$  становить у діапазоні від 3 до 12, і  $R_1$  є однаковими та являють собою етиленові групи, та  $R_2$  являє собою етильну групу:

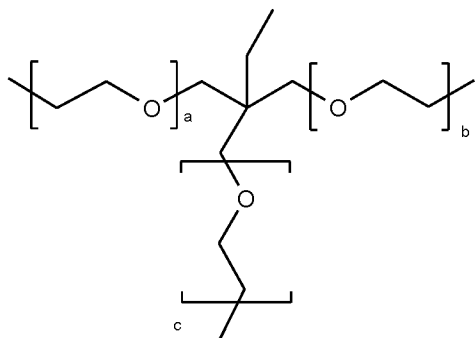


(IIb-1),



(IIb-

2),



(IIc-3),

Особливо придатні фотоініціатори формули (I) реалізуються компанією Rahn під торговельною маркою Genopol® TX-2.

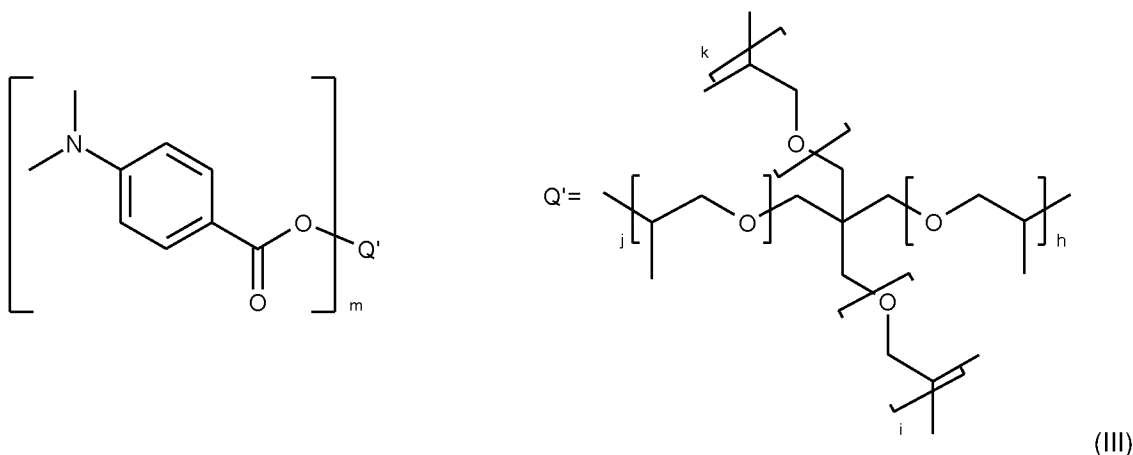
Один або більше фотоініціаторів, описаних у даному документі, присутні у кількості від приблизно 4 мас. % до приблизно 20 мас. %, переважно у кількості від приблизно 5 мас. % до приблизно 15 мас. %, більш переважно у кількості від приблизно 8 мас. % до приблизно 12 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Слід також зазначити, що даний винахід також охоплює сполуки, у яких один або більше атомів замінені ізотопним варіантом, як, наприклад, один або більше атомів водню можуть бути замінені  $^2\text{H}$  або  $^3\text{H}$ , та/або один або більше атомів вуглецю можуть бути замінені  $^{14}\text{C}$  або  $^{13}\text{C}$ .

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, містить від приблизно 1 мас. % до приблизно 15 мас. %, переважно від приблизно 2 мас. % до приблизно 12 мас. %, однієї або більше аміновмісних сполук, вибраних із групи, що складається із сполук амінобензоату, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, і їхніх комбінацій, при цьому середньомасова молекулярна маса виміряна, як описано у даному документі, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку. Вказані аміновмісні сполуки поведуться як донори водню. Однак, з рівня техніки відомо, що через їхню досить високу гідрофільність вказані сполуки негативно впливають на характеристики здатних до твердіння під впливом УФ-випромінювання фарб при використанні процесів вологого офсетного друку (тобто аміни мають тенденцію робити звичайно олеофільну фарбу гідрофільною, вказана гідрофільна фарба, у свою чергу, забруднює область без зображення друкованої форми).

Середньомасова молекулярна маса однієї або більше сполук амінобензоату, описаних у даному документі, становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, переважно щонайменше 700 г/моль екв. PS, і більш переважно щонайменше 900 г/моль екв. PS.

Згідно з одним варіантом здійснення одна або більше сполук амінобензоату, описаних у даному документі, містять один або більше третинних амінів, переважно одну або більше 4-діалкіламінобензоатних груп, більш переважно одну або більше 4-диметиламінобензоатних груп. Одна або більше сполук амінобензоату, описаних у даному документі, переважно являють собою сполуки на основі поліетеру, що є похідними алкоксильованих (таких як, наприклад, етоксильованих і пропоксильованих) гліцеринів або алкоксильованих (таких як, наприклад, етоксильованих і пропоксильованих) пентаеритритів. Придатні приклади однієї або більше сполук амінобензоату мають наступну формулу (III):



де  $m$  більше 1, переважно у діапазоні від 1 до 4, і де сума  $h+i+j+k$  становить у діапазоні від 3 до 12.

Особливо придатні сполуки амінобензоату реалізуються компанією Lambson під торговельною маркою SpeedCure 7040.

Середньомасова молекулярна маса одного або більше акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, описаних у даному документі, становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, переважно щонайменше 700 г/моль екв. PS, і більш переважно щонайменше 900 г/моль екв. PS. Переважно, один або більше акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, описаних у даному документі, характеризуються високою в'язкістю (такою як значення в'язкості вище 500 мПа·с, переважно вище 1000 мПа·с при 20-25°C) та високоакрилатною функціональністю (наприклад, число акрилатних груп на молекулу, зокрема акрилатна функціональність вище 2, переважно вище 3). Згідно з одним варіантом здійснення один або більше акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, описаних у даному документі, одержують шляхом приведення в реакцію малої частки (приблизно 2-15 мас. %) акрилатних подвійних зв'язків поліетеракрилату з аміном (Radiation curing, P. Glöckner, Vincentz, 2008, стор. 66-67). Вказані аміни переважно являють собою первинні або вторинні алкільні або циклоалкільні аміни або аліфатичні циклічні вторинні аміни, такі як піролідін, піперидин або піперазин. Особливо придатні поліетеракрилати мають акрилатну функціональність щонайменше 3. Відповідні приклади включають етоксильований або пропоксильований гліцеринтриакрилат, етоксильований або пропоксильований триметилпропантриакрилат, етоксильований або пропоксильований пентаеритриттетраакрилат і т. п. Придатні акрилати на основі модифікованого аміном поліетеру реалізуються компанією Allnex під торговельною маркою Ebecryl® 80), компанією Rahn під торговельною маркою Genomer® 3457 та 3480, компанією IGM Resins під торговельною маркою Photomer® 5662 та компанією DSM Resins під торговельною маркою Neorad™ P-82 та Agisyn™ 701.

Кількість однієї або більше аміновмісних сполук, описаних у даному документі (зокрема однієї або більше сполук амінобензоату, описаних у даному документі, й одного або більше акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, описаних у даному документі), й одного або більше фотоініціаторів формули (I), описаних у даному документі, переважно вибрана таким чином, що молярне співвідношення азоту однієї або більше аміновмісних сполук, описаних у даному документі (зокрема однієї або більше сполук амінобензоату, описаних у даному документі, й одного або більше акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, описаних у даному документі), і тіоксантонового фрагмента одного або більше фотоініціаторів формули (I), описаних у даному документі, переважно становить у діапазоні від приблизно 0,1 до приблизно 1, більш переважно від приблизно 0,2 до приблизно 0,8, і навіть більш переважно від приблизно 0,4 до приблизно 0,6. Переважні діапазони, описані у даному документі, є особливо придатними для варіантів здійснення, у яких здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, наносять за допомогою процесу вологого офсетного друку.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, додатково містить один або більше неорганічних пігментів та/або один або більше органічних пігментів, описаних у даному документі, при цьому вказані один або більше неорганічних пігментів та/або один або більше органічних пігментів, описаних у даному документі, присутні у кількості від приблизно 1 мас. %

до приблизно 30 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Типові приклади органічних і неорганічних пігментів включають без обмеження C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 42, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 147, C.I. Pigment Yellow 173, C.I. Pigment Orange 34, C.I. Pigment Orange 48, C.I. Pigment Orange 49, C.I. Pigment Orange 61, C.I. Pigment Orange 71, C.I. Pigment Orange 73, C.I. Pigment Red 9, C.I. Pigment Red 22, C.I. Pigment Red 23, C.I. Pigment Red 67, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 144, C.I. Pigment Red 146, C.I. Pigment Red 170, C.I. Pigment Red 177, C.I. Pigment Red 179, C.I. Pigment Red 185, C.I. Pigment Red 202, C.I. Pigment Red 224, C.I. Pigment Brown 6, C.I. Pigment Brown 7, C.I. Pigment Red 242, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Brown 23, C.I. Pigment Blue 15, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 60, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Violet 23, C.I. Pigment Violet 32, C.I. Pigment Violet 37, C.I. Pigment Green 7, C.I. Pigment Green 36, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Black 11, C.I. Pigment White 4, C.I. Pigment White 6, C.I. Pigment White 7, C.I. Pigment White 21, C.I. Pigment White 22, сурму жовту, хромат свинцю, сульфат хромату свинцю, молібдат свинцю, ультрамариновий синій, синій кобальт, марганцевий синій, зелений оксид хрому, зелений гідратований оксид хрому, зелений кобальт, сульфід церію, сульфід кадмію, сульфоселеніди кадмію, ферит цинку, ванадат вісмуту, прусський синій, змішані оксиди металів, азопігменти, азометинові, метинові, антрахінонові, фталоціанінові, перинонові, периленові, дикетопіролопіролові пігменти, тіоіндігопігменти, тіазиніндігопігменти, діоксазинові, іміноізоіндолінові, іміноізоіндолінонові, хінакридонові, флавантронові, індантронові, антрапіримідинові та хінофталонові пігменти. За наявності, неорганічні пігменти, органічні пігменти або їхні суміші, описані у даному документі, переважно присутні у кількості від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 45 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Згідно із переважним варіантом здійснення розмір частинок одного або більше неорганічних пігментів, описаних у даному документі, та одного або більше органічних пігментів, описаних у даному документі, незалежно становить менше або дорівнює 5 мкм, переважно менше або дорівнює 3 мкм, при вимірюванні за допомогою приладу для вимірювання дисперсності (такого як grindometer Erichsen модель 232, шкала 0-15 мкм) згідно зі стандартом ISO 1524:2013. Випробування на вимірювання дисперсності проводять безпосередньо з готовою до використання фарбою, тобто фарбою, яка містить усі інгредієнти та була одержана та здрібнена, як описано для прикладів E1-E2 та порівняльних прикладів C1-C4, описаних у даному документі далі.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, додатково містить один або більше наповнювачів та/або розріджувачів у кількості від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 10 мас. %, переважно від приблизно 0,5 до приблизно 5 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку. Переважно, один або більше наповнювачів та/або розріджувачів вибрані із групи, що складається з вуглецевих волокон, тальків, слюд (мусковітів), воластонітів, глин (кальцинованих глин і білих глин), каолінів, карбонатів (наприклад, карбонату кальцію, карбонату алюмінію натрію), силікатів (наприклад, силікату магнію, силікату алюмінію), сульфатів (наприклад, сульфату магнію, сульфату барію), титанатів (наприклад, титанату калію), гідратів оксиду алюмінію, діоксиду кремнію (також включаючи колоїдальних діоксидів кремнію), монтморилонітів, графітів, анатазів, рутилів, бентонітів, вермикулітів, цинкового білила, сульфідів цинку, деревного борошна, кварцового борошна, натуральних волокон, синтетичних волокон і їхніх комбінацій. Більш переважно, один або більше наповнювачів та/або розріджувачів вибрані із групи, що складається з вуглецевих волокон, тальків, слюд, воластонітів, глин, каолінів, карбонатів, силікатів, сульфатів, титанатів, гідратів оксиду алюмінію, діоксиду кремнію, монтморилонітів, графітів, бентонітів, вермикулітів, деревного борошна, кварцового борошна, натуральних волокон, синтетичних волокон і їхніх комбінацій. Ще більш переважно, один або більше наповнювачів та/або розріджувачів вибрані із групи, що складається з карбонатів (наприклад, карбонату кальцію, карбонату алюмінію натрію), діоксидів кремнію, тальків, глин і їхніх сумішей.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, може додатково містити один або більше восків, переважно вибраних із групи, що складається із синтетичних восків, нафтових восків і натуральних восків. Переважно, один або більше восків вибрані із групи, що складається з

амідних восків, ерукамідних восків, парафінових восків, поліетиленових восків, поліпропіленових восків, фторвуглецевих восків, політетрафторетиленових восків, восків Фішера-Тропша, силіконових рідин, бджолиних восків, канделільських восків, монтанових восків, карнаубських восків і їхніх сумішей, більш переважно вибрані із групи, що складається з парафінових восків, поліетиленових восків, фторвуглецевих восків, політетрафторетиленових восків, карнаубських восків і їхніх сумішей. За наявності, один або більше восків переважно присутні у кількості від приблизно 0,1 до приблизно 5 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, може додатково містити один або більше фосфіноксидів як коініціатори. Придатні приклади фосфіноксидів включають без обмеження 2,4,6-триметилбензоїлдіфенілфосфіноксид; етил-(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфінат; фенілбіс(2,4,6-триметилбензоїл)фосфіноксид; біс(2,6-диметоксибензоїл)-2,4,4-триметилпентилфосфіноксид; заміщені ацил-фосфіноксиди, реалізовані як Speedcure XKm від компанії Lambson; суміш дифеніл(2,4,6-триметилбензоїл)фосфіноксиду та фенілбіс(2,4,6-триметилбензоїл)фосфіноксиду; суміш дифеніл(2,4,6-триметилбензоїл)фосфіноксиду та 2-гідрокси-2-метилпропіофенону, суміш фенілбіс(2,4,6-триметилбензоїл)фосфіноксиду та 2-гідрокси-2-метилпропіофенону; та суміш етил(2,4,6-триметилбензоїл)фенілфосфінату та 2-гідрокси-2-метилпропіофенону. За наявності одного або більше фосфіноксидів, описаних у даному документі, здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку переважно містять від приблизно 6 мас. % до приблизно 25 мас. %, переважно від приблизно 10 мас. % до приблизно 20 мас. % комбінації одного або більше фотоініціаторів формули (I), описаних у даному документі, й одного або більше фосфіноксидів, описаних у даному документі, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, може додатково містити один або більше машинозчитуваних матеріалів, вибраних із групи, що складається з магнітних матеріалів, здатних до поглинання ІЧ-випромінювання матеріалів і їхніх сумішей. У контексті даного документа термін «машинозчитуваний матеріал» відноситься до матеріалу, який характеризується щонайменше однією відмітною властивістю, яка виявляється пристроєм або машиною, такими як, наприклад, CCD- або CMOS-датчик, магнітний детектор (коли машинозчитувані матеріали характеризуються магнітними властивостями) або ІЧ-камера (коли машинозчитувані матеріали характеризуються властивостями поглинання ІЧ-випромінювання), і який може міститися у захисній ознаці, виконаній здатною до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбою для офсетного друку, описаною у даному документі, щоб забезпечити спосіб автентифікації вказаної захисної ознаки шляхом використання конкретного обладнання для її виявлення та/або автентифікації. Один або більше машинозчитуваних матеріалів, описаних у даному документі, присутні у кількості від приблизно 1 мас. % до приблизно 60 мас. %, переважно від приблизно 5 мас. % до приблизно 40 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Магнітні матеріали характеризуються конкретними виявними магнітними властивостями феромагнітного або феримагнітного типу та включають постійні магнітні матеріали (магнітно-тверді матеріали з коерцитивною силою  $H_c > 1000$  А/м) та намагнічувані матеріали (магнітно-м'які матеріали з коерцитивною силою  $H_c \leq 1000$  А/м згідно зі стандартом IEC60404-1 (2000)). Типові приклади магнітних матеріалів включають залізо, нікель, кобальт, марганець і їхні магнітні сплави, карбонільне залізо, діоксид хрому  $\text{CrO}_2$ , магнітні оксиди заліза (наприклад,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), магнітні ферити  $\text{M(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$  та гексаферити  $\text{M(II)Fe(III)}_{12}\text{O}_{19}$ , магнітні гранати  $\text{M(III)}_3\text{Fe(III)}_5\text{O}_{12}$  (такі як залізоїтрієвий гранат  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) і їхні магнітні ізоструктурні продукти заміщення та частинки з постійною намагніченістю (наприклад,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Магнітні частинки пігменту, що містять матеріал магнітної серцевини, який оточений (покритий) щонайменше одним шаром іншого матеріалу, такі як описані у документі WO 2010/115986 A2, можна також використовувати для даного винаходу. За наявності, один або більше магнітних матеріалів переважно присутні у кількості від приблизно 5 до приблизно 60 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Здатні до поглинання інфрачервоного (ІЧ) випромінювання матеріали, тобто матеріали, що поглинають у ближньому інфрачервоному (БІЧ) діапазоні електромагнітного спектра, найчастіше у діапазоні довжин хвиль від 700 нм до 2500 нм, є широко відомими та використовуються як маркувальні матеріали у охоронних застосуваннях для забезпечення додаткового, схованого, захисного елемента друкованим документам, що сприяє встановленню їхньої справжності. Наприклад, захисні ознаки, що мають властивості поглинання ІЧ-випромінювання, були реалізовані у банкнотах для використання обладнанням для автоматичної обробки банкнот у банківській і торговельній сферах (банкомати, торговельні автомати тощо) для розпізнавання купюри певного номіналу та засвідчення її справжності, зокрема, щоб відрізнити її від реплік, виконаних на кольорових копіювальних пристроях. Здатні до поглинання ІЧ-випромінювання матеріали включають неорганічні здатні до поглинання ІЧ-випромінювання матеріали, стекла, що містять значні кількості здатних до поглинання ІЧ-випромінювання атомів або іонів, або речовини, що проявляють поглинання ІЧ-випромінювання як супутній ефект, здатні до поглинання ІЧ-випромінювання органічні матеріали та здатні до поглинання ІЧ-випромінювання металоорганічні матеріали, (комплекси катіона(-ів) з органічним(-и) лігандом(-ами), причому як окремий катіон та/або окремий ліганд, так і обидва у поєднанні мають властивості поглинання ІЧ-випромінювання). Типові приклади здатних до поглинання ІЧ-випромінювання матеріалів включають, крім усього іншого, вуглецеву сажу, солі хінон-діімонію або амінію, поліметини (наприклад, ціаніни, скварени, кроконени), сполуки фталоціанінового або нафтоціанінового типу (здатна до поглинання ІЧ-випромінювання рі-система), дітіолени, дііміди кватерилену, метал (наприклад, перехідні метали або лантаніди), фосфати, гексаборид лантану, оксид олова індію, оксид олова сурми у формі наночастинок і легований оксид олова(IV) (асоціативна частина кристала  $\text{SnO}_4$ ). Здатні до поглинання ІЧ-випромінювання матеріали, що містять сполуку перехідного елемента, інфрачервоне поглинання яких є наслідком електронних переходів усередині d-оболонки атомів або іонів перехідних елементів, такі як описані у документі WO 2007/060133 A2, також можуть бути використані у даному винаході. За наявності, один або більше здатних до поглинання ІЧ-випромінювання матеріалів переважно присутні у кількості від приблизно 1 до приблизно 40 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, може додатково містити один або більше маркерів та/або міток.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, може додатково містити один або більше УФ-стабілізаторів для стабілізації вказаної фарби, зокрема під час її зберігання. Типові приклади придатних УФ-стабілізаторів включають без обмеження гідрохінон, монометилловий етер гідрохінону, 4-трет-бутилкатехол, 4-трет-бутилфенол, 2,8-ди-трет-бутил-4-метилфенол (BHT), пірогалол, фенотіазін (PTZ), 2,4-діазабіцикло[2.2.2]октан (DABCO), солі міді (II) (такі як, наприклад, феноксид міді (II), ацетилацетонат міді (II), глюконат міді (II), тартрат міді (II), ацетат міді (II), карбамат міді (II), тіокарбамат міді (II), дітіокарбамат міді (II) або диметилдітіокарбамат міді (II)), солі міді (I) (такі як, наприклад, хлорид міді (I) або ацетат міді (I)), трис[N-(гідроксил- $\Gamma$ O)-N-(нітроз- $\Gamma$ O)бензоламінато]-алюміній, а також будь-які їхні суміші. За наявності, один або більше УФ-стабілізаторів, описаних у даному документі, присутні у здатній до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбі для офсетного друку у кількості від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 5 мас. %, переважно у кількості від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 2 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описаної у даному документі.

Як відомо фахівцям у даній галузі техніки, здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, може додатково містити один або більше розчинників та/або розріджувачів.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, може додатково містити одну або більше інертних смол (тобто смол, які не беруть участь у реакції полімеризації). Інертні смоли можна використовувати для коректування в'язкості здатної до радикального твердіння фарби для офсетного друку, описаної у даному документі, для зниження температури склування шару фарби, одержаного за допомогою здатної до радикального твердіння фарби для офсетного друку, описаної у даному документі, або для збільшення адгезії шару фарби, одержаного за

допомогою здатної до радикального твердіння фарби для офсетного друку, описаної у даному документі. Одна або більше інертних смол переважно вибрані із групи, що складається з вуглеводнів (таких як, наприклад, вуглеводневі смоли на основі стиrolу), акрилів (таких як, наприклад, акрилові співполімери), стиролалілових спиртів, фенольних смол, смол, модифікованих каніфоллю, кетонів смол, алкідних смол і їхніх сумішей. За наявності, одна або більше інертних смол, описаних у даному документі, присутні у здатній до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбі для вологого офсетного друку, описаній у даному документі, у кількості від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 10 мас. %, переважно у кількості від приблизно 0,5 мас. % до приблизно 2 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси здатної до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для вологого офсетного друку, описаної у даному документі.

Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, описана у даному документі, може додатково містити добавки, які включають, але без обмеження, один або більше із наступних компонентів, а також їхні комбінації: коініціатори, речовини, які запобігають осіданню, піногасники, поверхнево-активні речовини й інші технологічні добавки, відомі у галузі фарб для офсетного друку. Добавки, описані у даному документі, можуть бути присутніми у здатних до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбах для вологого офсетного друку, описаних у даному документі, у кількостях і у формах, відомих з рівня техніки, у тому числі у формі так званих наноматеріалів, у яких щонайменше один з розмірів часток знаходиться у діапазоні 1-1000 нм.

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку можна наносити за допомогою процесів офсетного друку, описаних у даному документі, для друку ознак на захищених документах, при високій швидкості, при цьому вказані здатні до твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку мають гарні властивості твердіння й, після твердіння, дозволяють робити друковані ознаки, при цьому вказані друковані ознаки демонструють низьку флуоресценцію або її відсутність. Переважно, це дозволяє виробникам фарб використовувати у своїх інтересах цю низьку флуоресценцію або її відсутність для виробництва фарб із низькою флуоресценцією або її відсутністю й друкованих ознак з низькою флуоресценцією або її відсутністю. Також у даному документі описані композиції, що містять здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, і один або більше люмінесцентних матеріалів. Використовуючи перевагу низької флуоресценції або її відсутності здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарб для офсетного друку, це дозволяє створювати композиції, що містять один або більше люмінесцентних матеріалів, описаних у даному документі, при цьому характеристики люмінесценції вказаних композицій були навмисно й вільно вибрані, оскільки між компонентами здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку й включеними люмінесцентними матеріалами не відбувається маскування або інтерференції. Іншими словами, здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку можна використовувати для одержання композицій і захисних ознак із цільовими флуоресцентними властивостями (тобто флуоресцентними властивостями, які є прогнозованими й незмінними компонентами/інгредієнтами самої здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку). Іншими словами, комбінація у здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбах для офсетного друку, описаних у даному документі, одного або більше здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних сполук, описаних у даному документі, одного або більше фотоініціаторів формули (I), описаних у даному документі, однієї або більше аміновмісних сполук, вибраних із групи, що складається із сполук амінобензоату, акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру і їхніх комбінацій, описаних у даному документі, одного або більше неорганічних пігментів та/або одного або більше органічних пігментів, описаних у даному документі, одного або більше наповнювачів та/або розріджувачів і необов'язкових добавок, описаних у даному документі, власне дозволяє робити фарби з низькою флуоресценцією або її відсутністю й друковані ознаки з низькою флуоресценцією або її відсутністю або дозволяє робити композиції з одним або більше люмінесцентними сполуками та друковані захисні ознаки з низькою флуоресценцією або її відсутністю з контрольованими та бажаними люмінесцентними властивостями шляхом включення люмінесцентних матеріалів, описаних у даному документі, при цьому люмінесцентні властивості вказаних люмінесцентних сполук по суті не змінюються або маскуються здатними до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбами для офсетного друку, описаними у даному документі. Більш того, і

внаслідок низької флуоресценції або її відсутності здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарб для офсетного друку, кількість одного або більше люмінесцентних матеріалів, описаних у даному документі, можна зменшити, тим самим зменшуючи витрати на виготовлення та виробництво.

5 Типові приклади люмінесцентних матеріалів включають без обмеження неорганічні пігменти (такі як неорганічні кристали-хазяї або стекла, леговані люмінесцентними іонами), органічні й металоорганічні (комплекси люмінесцентного(-их) іона(-ів) з органічним(-и) лігандом(-ами)) речовини. За наявності, один або більше люмінесцентних матеріалів, що є неорганічними пігментами, переважно присутні у композиції, що містить здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, у кількості від приблизно 1 до приблизно 40 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси композиції, описаної у даному документі. За наявності, один або більше люмінесцентних матеріалів, що є органічними сполуками, переважно присутні у композиції, що містить здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, у кількості від приблизно 1 до приблизно 20 мас. %, причому масовий відсотковий вміст розрахований виходячи із загальної маси композиції, описаної у даному документі. Люмінесцентні сполуки можуть поглинати певні типи енергії, що діють на них, і, отже, емітувати щонайменше частково дану поглинену енергію як електромагнітне випромінювання. Люмінесцентні сполуки виявляються за допомогою впливу певної довжини хвилі світла й аналізу емітованого світла. Люмінесцентні сполуки перетворення зі зниженням частоти поглинають електромагнітне випромінювання на більш високій частоті (більш короткій довжині хвилі) і щонайменше частково повторно емітують його на більш низькій частоті (більш довгій довжині хвилі). Люмінесцентні сполуки перетворення з підвищенням частоти поглинають електромагнітне випромінювання на більш низькій частоті й щонайменше частково повторно емітують його на більш високій частоті. Емісія світла люмінесцентними матеріалами виникає внаслідок збуджених станів атомів або молекул. Радіоактивний розпад таких збуджених станів має характерний час розпаду, який залежить від матеріалу та може варіювати у діапазоні від  $10^{-9}$  секунд аж до декількох годин. Як флуоресцентні, так і фосфоресцентні сполуки є придатними для даного винаходу. У випадку фосфоресцентних сполук, вимірювання характеристик розпаду також може бути виконане й використане як машинозчитувана ознака. Люмінесцентні сполуки у вигляді пігменту широко використовувалися у фарбах (див. документи US 6565770, WO 2008/033059 A2 та WO 2008/092522 A1). Приклади люмінесцентних сполук включають, крім усього іншого, сульфіді, оксисульфіді, фосфати, ванадати тощо нелюмінесцентних катіонів, легуваних щонайменше одним люмінесцентним катіоном, вибраним із групи, що складається з перехідного металу та рідкісноземельних іонів; комплекси рідкісноземельних оксисульфідів і рідкісноземельних металів, такі як описані у документах WO 2009/005733 A2 або US 7108742. Приклади матеріалів неорганічних сполук включають без обмеження  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ,  $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}$  та  $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ .

40 Здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, як правило, одержують способом, що включає етап диспергування, змішування та/або здрібнювання всіх інгредієнтів, описаних у даному документі, тобто одного або більше фотоініціаторів формули (I), описаних у даному документі, однієї або більше аміновмісних сполук, описаних у даному документі, одного або більше неорганічних пігментів та/або одного або більше органічних пігментів, описаних у даному документі, одного або більше наповнювачів та/або розріджувачів, описаних у даному документі, одного або більше восків, описаних у даному документі, за наявності, та однієї або більше добавок, за наявності, у присутності (мет)акрилатних сполук, описаних у даному документі, тим самим утворюючи пастоподібні композиції. Один або більше фотоініціаторів, описаних у даному документі, можна додавати у фарбу або під час етапу диспергування/змішування/здрібнювання всіх інших інгредієнтів, або можна додавати на останній стадії.

Також у даному документі розкриті фарби для глибокого друку (також згадувані у даній галузі техніки як фарби для друку «тисненням гравірованим сталевим штампом» або «за допомогою гравірованих мідних форм») та фарби для високого друку, що містять інгредієнти, описані у даному документі, зокрема що містять i) один або більше фотоініціаторів формули (I), описаних у даному документі, й ii) одну або більше аміновмісних сполук, вибраних із групи, що складається із сполук амінобензоату, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, та їхніх комбінацій.

Як описано у даному документі, спосіб одержання друкованої ознаки, описаної у даному документі, включає етап а) нанесення здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описаної у даному документі, офсетним друком з утворенням шару фарби, та б) піддавання шару фарби впливу УФ-світла при дозі щонайменше  $150 \text{ мДж/см}^2$ , переважно щонайменше  $200 \text{ мДж/см}^2$ , для твердіння вказаного шару фарби джерелом УФ-світлодіодного випромінювання. Як описано у даному документі далі, дозу можуть вимірювати за допомогою радіометра UV Power Puck® II від компанії EIT, Inc., США.

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описані у даному документі, наносять за допомогою етапу офсетного друку, при цьому вказаний офсетний друк може являти собою процес вологого друку або процес сухого офсетного друку.

Також у даному документі описані способи, у яких здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, наносять офсетним друком, описаним у даному документі, на обидві сторони підкладки, описаної у даному документі, з утворенням шарів фарби на обох сторонах, тобто ту саму здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку використовують на обох сторонах. Також у даному документі описані способи, у яких дві здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описані у даному документі, наносять офсетним друком, описаним у даному документі, на обидві сторони підкладки, описаної у даному документі, з утворенням шарів фарби на обох сторонах, тобто дві різні здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку використовують на обох сторонах.

Переважно, етап б), описаний у даному документі, складається з піддавання шару фарби впливу однієї або більше довжин хвиль у діапазоні від 355 до 415 нм. Як правило, комерційно доступні джерела УФ-світлодіодного випромінювання використовують одну або більше довжин хвиль, таких як, наприклад, 365 нм, 385 нм, 395 нм та 405 нм. Згідно з одним варіантом здійснення етап б), описаний у даному документі, складається з піддавання шару фарби впливу однієї довжини хвилі у діапазоні від 355 до 415 нм.

Спосіб, описаний у даному документі, є особливо придатним для одержання однієї або більше друкованих ознак на підкладці, яка є придатною як підкладка для захищеного документа. Одна або більше друкованих ознак, описаних у даному документі, можуть бути безперервними або переривчастими.

Згідно з варіантом здійснення одну або більше ознак, описаних у даному документі, використовують як фонові ознаки або малюнки на підкладці або захищеному документі (або на одній, або на обох сторонах) для наступного друку або обробки іншими фарбами або захисними ознаками. Це означає, що поверх однієї або більше ознак, надрукованих за допомогою процесу офсетного друку, описаного у даному документі, здатною до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбою для офсетного друку, описаною у даному документі, додаткові ознаки друкують або наносять в одному або більше додаткових тиражах друку або нанесення, та одна або більше ознак, надрукованих за допомогою процесу офсетного друку, описаного у даному документі, та додаткові ознаки щонайменше частково перекриваються. На фіг. 1 зображена лицьова сторона захищеного документа, зокрема банкноти, яка містить нефлуоресцентну підкладку (1) для виготовлення фідучіарних грошей, таку як підкладка на основі целюлози або полімерна підкладка, фоновий малюнок (10), що складається із друкованої ознаки, одержаної шляхом нанесення та твердіння здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарб для офсетного друку, описаних у даному документі, за допомогою етапу офсетного друку, описаного у даному документі, та додаткових захисних елементів (2-9). Вказані захисні елементи (2-9) включають, крім іншого, серійний номер (2), надрукований високим друком, захисну нитку (3), флуоресцентний або фосфоресцентний патч (4), захисну ознаку (5), надруковану глибоким друком, прозоре вікно (6), цифру (7), флуоресцентні захисні нитки (8) і друкований люмінесцентний захисний елемент (9). Флуоресцентні волокна (8) включаються у підкладку під час її підготовки, а флуоресцентний або фосфоресцентний патч (4) може бути або нанесений в окремому процесі, або надрукований на наступному етапі. Друкований люмінесцентний захисний елемент (9) може бути заснований на композиції, яка описана у даному документі та містить здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, та один або більше люмінесцентних матеріалів, описаних у даному документі, та може бути нанесений офсетним друком під час

того ж етапу друку, що й фоновий малюнок, виконаний здатними до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбами для офсетного друку, описаними у даному документі.

Згідно з одним варіантом здійснення загальна поверхня однієї або більше друкованих ознак, які описані у даному документі та складаються із стверділого шару фарби, виконаного здатною до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбою для офсетного друку, описаною у даному документі (тобто додавання поверхні всіх однієї або більше друкованих ознак, описаних у даному документі), більше або дорівнює приблизно 50%, переважно більше або дорівнює приблизно 60%, ще більш переважно більше або дорівнює приблизно 70%, причому % розрахований виходячи із загальної поверхні підкладки, на якій присутні вказані одна або більше друкованих ознак. Одну або більше друкованих ознак можна наносити на одну або на обидві сторони підкладки, описаної у даному документі. Коли обидві сторони підкладки містять одну або більше друкованих ознак, описаних у даному документі, відсотковий вміст, описаний у даному документі, тобто що більше або дорівнює приблизно 50%, переважно більше або дорівнює приблизно 60%, ще більш переважно більше або дорівнює приблизно 70%, може бути однаковим для обох сторін або може бути різним для обох сторін.

Типові приклади підкладки включають без обмеження підкладки на основі волокон, переважно підкладки на основі целюлозних волокон, таких як папір, матеріали, що містять папір, підкладки на основі полімерів, композитні матеріали (наприклад, підкладки, одержані шляхом ламінування шарів паперу та полімерних плівок), метали або металізовані матеріали, стекла, види кераміки та їхні комбінації. Типові приклади підкладок на основі полімерів являють собою підкладки, виконані з гомо- та співполімерів на основі етилену або пропілену, таких як поліпропілен (PP) і поліетилен (PE), полікарбонат (PC), полівінілхлорид (PVC) і поліетилентерефталат (PET). Як відомо фахівцям у даній галузі техніки, підкладки на основі полімерів не демонструють флуоресценцію. Типові приклади композитних матеріалів включають без обмеження багатшарові структури (наприклад, ламінати) щонайменше одного шару паперу та щонайменше однієї полімерної плівки, включаючи полімери, такі як описані у даному документі вище, а також підкладки, подібні паперу, на основі сумішей целюлозних волокон і синтетичних полімерних волокон. В одному переважному варіанті здійснення ознаки друкують на підкладці, вибраній з офсетного паперу та паперу для виготовлення фідуціарних грошей. Офсетний папір виготовляють із целюлози з деревної маси із властивостями, які роблять папір придатним для офсетного друку, включаючи стабільність розмірів, стійкість до скручування, високу поверхневу міцність, поверхню, вільну від сторонніх частинок, і високий рівень стійкості до проникнення вологи. Як правило, основна маса офсетного паперу становить від 30 г/м<sup>2</sup> до 250 г/м<sup>2</sup>, переважно від 50 г/м<sup>2</sup> до 150 г/м<sup>2</sup>.

Папір для виготовлення фідуціарних грошей (також згадуваний у даній галузі техніки як захисний папір) виготовляють із целюлози, що не містить лігніну, але містить бавовну. У порівнянні з офсетними паперами додаткові властивості паперів для виготовлення фідуціарних грошей включають підвищену механічну захищеність (особливо опір розриву та зношуванню), стійкість до забруднення та захист від руйнування мікроорганізмами (бактеріями, вірусами та грибами). Механічну захищеність паперів для виготовлення фідуціарних грошей можна підвищувати за рахунок уведення у паперову (на бавовняній основі) пульпу синтетичних волокон, а властивості, що попереджують забруднення, можна поліпшувати шляхом нанесення покриття або друку полімерного шару, що попереджує забруднення, перед друком або нанесенням ознак банкноти. Як правило, обробка біоцидами поєднується з обробкою, що попереджує забруднення. Як правило, основна маса паперу для виготовлення фідуціарних грошей становить від 50 до 150 г/м<sup>2</sup>, переважно від 80 до 120 г/м<sup>2</sup>.

Крім того, використання паперу для виготовлення фідуціарних грошей замість офсетного паперу додає додатковий елемент захисту від підробок, оскільки папір для виготовлення фідуціарних грошей виготовляють на спеціальних машинах з виробництва паперу, які доступні тільки виробникам захисного паперу, а ланцюг поставок захищений таким чином, щоб запобігти передачі паперу для виготовлення фідуціарних грошей фальшивомонетникам. На відміну від звичайного паперу для листа, папір для виготовлення фідуціарних грошей не містить оптичних відбілювачів. Вказані оптичні відбілювачі використовуються для додання більш білого і яскравого виду звичайному паперу для листа, але в той же час демонструють сильну синю флуоресценцію при впливі УФ-світла, у той час як папір для виготовлення фідуціарних грошей залишається порівняно темним при аналогічній опроміненні. Папір, позбавлений оптичних відбілювачів, є недоступним за межами області захисту, а це означає, що яскраво-синя флуоресценція в УФ-світлі вже є ознакою підробки (Optical Document Security, третє вид., 2005, Artech House, 3.2.5 стор. 71).

Згідно з одним варіантом здійснення підкладки, описана у даному документі, являє собою нефлуоресцентну підкладку, переважно нефлуоресцентну підкладку на основі полімеру або папір для виготовлення фідучіарних грошей без оптичного відбілювача.

Термін «захищений документ» відноситься до документа, що має цінність, що робить його потенційно підданим спробам підробки або незаконного відтворення, і який зазвичай захищений від підробки або фальсифікації однією або більше ознаками. Приклади захищених документів включають без обмеження цінні документи та цінні комерційні товари. Типовий приклад цінних документів включає без обмеження банкноти, юридичні документи, квитки, чеки, ваучери, гербові марки й акцизні марки, угоди й таке інше, документи, що засвідчують особу, такі як паспорти, посвідчення особи, візи, банківські карти, кредитні карти, транзакційні карти, документи для одержання доступу, знаки захисту, вхідні квитки, транспортні квитки або документи, що дають право на проїзд у суспільному транспорті, і таке інше.

Термін «цінний комерційний товар» відноситься до пакувального матеріалу, зокрема, для фармацевтичної, косметичної, електронної або харчової промисловості, який може містити одну або більше ознак для гарантування дійсності вмісту впакування, як, наприклад, справжні лікарські засоби. Приклад даного пакувального матеріалу включає без обмеження етикетки, такі як товарні етикетки для автентифікації, акцизні марки, етикетки й печатки із захистом від розкриття. Захищений документ, описаний у даному документі, може додатково містити один або більше додаткових шарів або покриттів або під, або поверх захисної ознаки, описаної у даному документі. У випадку недостатньої адгезії між підкладкою та друкованою ознакою, яка описана у даному документі та складається із стверділого шару фарби, виконаного здатною до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбою для офсетного друку, описаною у даному документі, наприклад, внаслідок матеріалу підкладки, нерівності поверхні або неоднорідності поверхні, між підкладкою та друкованою ознакою можна наносити додатковий шар, покриття або ґрунтовку, як відомо фахівцям у даній галузі техніки.

З метою додаткового збільшення рівня захисту та захищеності від підробки та незаконного відтворення захищених документів підкладка може містити водяні знаки, захисні нитки, волокна, конфетті, люмінесцентні сполуки, вікна, фольгу, перевідні картинки, покриття та їхні комбінації.

Підкладка, описана у даному документі, на яку наносять здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, може складатися із власне частини захищеного документа, або альтернативно, здатну до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарбу для офсетного друку, описану у даному документі, наносять на допоміжну підкладку, таку як, наприклад, захисна нитка, захисна смужка, фольга, перевідна картинка або етикетка, а потім на окремому етапі переносять на захищений документ.

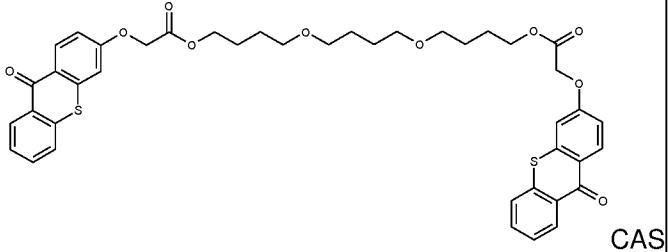
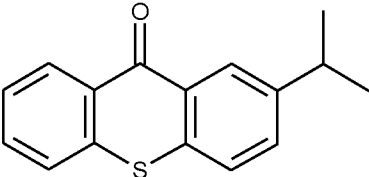
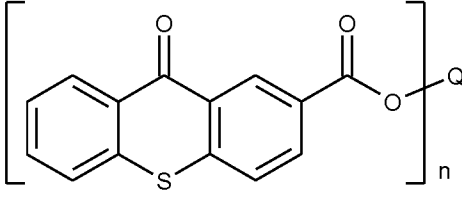
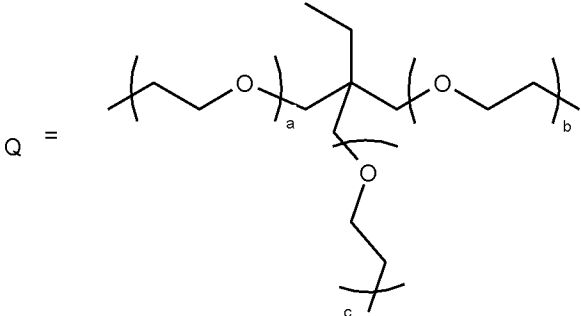
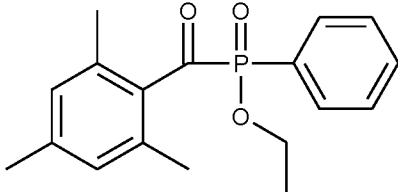
Також у даному документі описано застосування одного або більше фотоініціаторів, описаних у даному документі, для одержання здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, описаної у даному документі, причому вказана здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку є придатною для друку однієї або більше ознак на захищеному документі.

#### Приклад

Даний винахід буде далі описано більш докладно з посиланням на необмежувальні приклади. Далі приклади більш докладно розкривають одержання здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарб для друку та використання фотоініціаторів і аміновмісних сполук згідно із даним винаходом, а також порівняльні дані.

Фотоініціатори та аміновмісні сполуки

Таблиця 1А

|    | Комерційна назва<br>(постачальник) | Структура, CAS № та молекулярна маса                                                                                                                                                                                                                                        | Фрагмент ТХ<br>/ммоль/г |
|----|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| P1 | OMNIPOL TX<br>(IGM Resins)         |  <p>№: 813452-37-8<br/>761±17 г/моль екв. PS</p>                                                                                                                                          | 2,40                    |
| P2 | Genocure* ITX<br>(Rahn)            |  <p>CAS №: 5495-84-1<br/>254,35 (реалізований постачальником)</p>                                                                                                                         | 3,91                    |
| P3 | Genopol® TX-2<br>(Rahn)            |  <p>де n=1-3</p>  <p>Q =</p> <p>де a+b+c=3-12<br/>CAS №: не доступний<br/>918±12 г/моль екв. PS</p> | 1,70                    |
| P4 | SPEEDCURE<br>TPO-L (Lambson)       |  <p>CAS №: 84434-11-7<br/>316,34 (реалізований постачальником)</p>                                                                                                                      | -                       |

5 Концентрація тіоксантонового фрагмента у фотоініціаторах P1-P3: визначення за допомогою ED-XRF

Молярну концентрацію тіоксантонового фрагмента визначали за допомогою ED-XRF (Spectro XEPOS) з використанням сигналу атома сірки. Для кожного з фотоініціаторів P1-P3 з таблиці 1A одержували три розчини по 50 мл з концентрацією 2 мг/мл відповідного фотоініціатора в ацетонітрилі (Sigma-Aldrich, 99,9%). З кожного розчину відбирали зразки по 5 мл і додавали зростаючі кількості розчину Genocure ITX (Rahn, 99,3% згідно із сертифікатом аналізу) в ацетонітрилі з концентрацією 5 мг/мл. Кожний зразок доводили до 10 мл ацетонітрилом. Одержували наступні розчини, представлені у таблиці 1B.

Таблиця 1B

| Рівень | Розчин P1-P3 [мл] | Розчин ITX [мл] | Ацетонітрил [мл] |
|--------|-------------------|-----------------|------------------|
| 0      | 5                 | 0               | 5                |
| 1      | 5                 | 1               | 4                |
| 2      | 5                 | 3               | 2                |
| 3      | 5                 | 4               | 1                |

Кожен зразок незалежно піддавали вимірюванню ED-XRF (Spectro XEPOS) і записували спектр. Холосте вимірювання (чистий ацетонітрил) одержували із усіх спектрів. Для кожної серії зразків (потрійне вимірювання) вимірювана інтенсивність флуоресценції при 2,31 кеВ (пік S K $\alpha$ 1) відображалася як функція концентрації доданого ITX, і виконувалася лінійна регресія. Відрізок по осі X (абсциса на початку координат) лінії регресії вказує на концентрацію тіоксантонового фрагмента, присутнього на рівні 0 у кожному зразку. Середні значення (середнє із трьох вимірювань) представлені у таблиці 1A. Відповідне середнє значення використовували для визначення концентрації тіоксантону у кожному з фотоініціаторів P1-P3 у ммоль/г і для розрахунку кількості фотоініціатора P1-P3, яку потрібно додати для одержання прикладів і порівняльних прикладів.

Таблиця 1C

|    | Комерційна назва (постачальник) | Структура, CAS № та молекулярна маса                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Азот / ммоль/г |
|----|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| S1 | Genocure EHA (Rahn)             | 2-етилгексил-4-(диметиламіно)бензоат CAS №: 21245-02-3 277,4 (реалізований постачальником)                                                                                                                                                                                                                                                         | 3,63           |
| S2 | Ebecryl* 80 (Allnex)            | Суміш активної речовини, 30 % гліцерину, пропоксильованих естерів з акриловою кислотою й 0,5 % дипропіленглікольдіакрилату CAS №: 69,5 % активного інгредієнта (не доступний), 0,5 % CAS № 57472-68-1 та 30 % CAS № 52408-84-1 3983 $\pm$ 226 (г/моль екв. PS)                                                                                     | 1,03           |
| S3 | Speedcure 7040 (Lamb son)       | Суміш 1,3-ди ({4-(диметиламіно)бензоїлполі[окси(1-метилетилен)]}окси)-2,2-біс({4-(диметиламіно)бензоїлполі[окси(1-метилетилен)]}оксиметил)пропану та {а-4(диметиламіно)бензоїлполі(оксиетилен)-полі[окси(1-метилетилен)]-полі(оксиетилен)}-4-диметиламіно)бензоату Суміш CAS №: 1003567-84-7 та CAS №: 1003557-17-2 1085 $\pm$ 20 (г/моль екв. PS) | 2,71           |

Концентрація азоту в аміновмісних сполуках S1-S3: визначення потенціометричним титруванням

Молярну концентрацію азоту в аміновмісних сполуках S1-S3 з таблиці 1C одержували потенціометричним титруванням хлорною кислотою. Для кожної сполуки S1-S3 одержували три зразки по 50 мл з концентрацією 3 мг/мл у дихлорметані (Acros, 99,99%). 5 мл кожного зразка переносили у мірну колбу та доводили до 50 мл дихлорметаном. Ці розчини титрували 0,01 М розчином хлорної кислоти у крижаній оцтовій кислоті, одержаній шляхом змішування 9 частин крижаної оцтової кислоти (Sigma-Aldrich, 99%) і 1 частини розчину хлорної кислоти (Sigma-Aldrich, 0,1 моль/л у крижаній оцтовій кислоті). Титрування проводили на приладі Metrohm Titrand 905, оснащеному кондуктометром 826 і електродом Solvotrode для неводних розчинів (насичений LiCl в етанолі). Точку перегину визначали графічно. Середні значення (у ммоль/г) трьох вимірювань представлені у таблиці 1C.

Вимірювання середньомасової молекулярної маси

Середньомасову молекулярну масу фотоініціаторів P1 і P3 та аміновмісних сполук S2 і S3 незалежно визначали за допомогою GPC (гель-проникаючої хроматографії) згідно з методом, описаним далі (на основі методу випробувань OECD 118):

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

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

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

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, що містять кольорові пігменти, та друковані ознаки, одержувані з них (C1-C4 та E1-E2)

Таблиця 2А

| Інгредієнти | Комерційна назва (постачальник) | Хімічна назва (CAS №)                                                                                                      | C1    | C2    | C3    | C4    | E1    | E2    |
|-------------|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Олігомер    | Ebecryl® 811 (Allnex)           | Поліестер акрилатний олігомер (24,4 % активної речовини (CAS невідомий) + 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 |
| Олігомер    | Ebecryl® 1606 (Allnex)          | Епоксидіакрилат на основі бісфенол-А, розведений ТМРТА (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 |
| Олігомер    | Ebecryl® 150 (Allnex)           | Етоксильований діакрилатний олігомер на основі бісфенол-А (CAS невідомий)                                                  | 10,08 | 10,5  | 10,59 | 11,73 | 9,59  | 10,43 |
| Мономер     | Miramer M4004                   | Етоксильований пентаеритритом тетраакрилатний мономер (51728-26-8)                                                         | 2,52  | 2,63  | 2,65  | 2,93  | 2,40  | 2,61  |
| Пігменти    | Heliogen® Blue D7088 (BASF)     | Pigment Blue 15:3 (147-14-8) де розмір частинок становить 3-5 мкм згідно з ISO1524:2013                                    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    |
| Наповнювач  | Finntalc M03 (Grolman)          | Тальк (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  |
| Наповнювач  | Aerosil® 200 (Evonik)           | Колоїдний діоксид кремнію (7631-86-9)                                                                                      | 0,36  | 0,38  | 0,38  | 0,42  | 0,34  | 0,37  |

|                                    |                              |                                                                                                      |       |       |       |      |       |       |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| Стабілізатор                       | Florstab UV-1<br>(Kromatech) | Розчин<br>диметилдитіокарбамату<br>міді (II) (5 % 137-29-1+55 %<br>55818-57-0 4-40 % 52408-<br>84-1) | 1,08  | 1,13  | 1,13  | 1,26 | 1,03  | 1,12  |
| Віск                               | S394 N1<br>(Shamrock)        | Поліетиленовий віск (8002-<br>74-2)                                                                  | 0,36  | 0,38  | 0,38  | 0,42 | 0,34  | 0,37  |
| Желуючий<br>засіб                  | Bentone® 34<br>(Elementis)   | Органічне похідне<br>бентонітової глини (97 %<br>68953-58-2+3 % 14808-60-<br>7)                      | 0,36  | 0,38  | 0,38  | 0,42 | 0,34  | 0,37  |
| Фотоініціатор                      | P1                           |                                                                                                      | 8     |       |       |      |       |       |
|                                    | P2                           |                                                                                                      |       | 5     |       |      |       |       |
|                                    | P3                           |                                                                                                      |       |       | 11,5  |      | 11,5  | 11,5  |
|                                    | P4                           |                                                                                                      |       |       |       | 6,22 |       |       |
| А мінний<br>синергіст              | S1                           |                                                                                                      |       |       | 2,86  |      |       |       |
|                                    | S2                           |                                                                                                      | 10    | 10    |       |      | 10    |       |
|                                    | S3                           |                                                                                                      |       |       |       |      |       | 4     |
| В'язкість [Па·с]                   |                              |                                                                                                      | 3,91  | 2,92  | 3,63  | 3,27 | 3,69  | 4,11  |
| Концентрація тіоксантону / ммоль/г |                              |                                                                                                      | 0,192 | 0,196 | 0,196 |      | 0,196 | 0,196 |
| Концентрація аміну / ммоль/г       |                              |                                                                                                      | 0,103 | 0,103 | 0,104 |      | 0,103 | 0,108 |
| Співвідношення аміну/тіоксантону   |                              |                                                                                                      | 54 %  | 53 %  | 53 %  |      | 53 %  | 55 %  |

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, що містять кольорові пігменти та люмінесцентні пігменти, та друковані ознаки, одержувані з них (C5-C8 та E3-E4)

5

Таблиця 2В

| Інгредієнти           | Комерційна<br>назва<br>(постачальник) | Хімічна назва (CAS №)                                                                                                                        | C5    | C6    | C7    | C8    | E3    | E4    |
|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Олігомер              | Ebecryl® 811<br>(Allnex)              | Поліестеракрилатний<br>олігомер (24,4 %<br>активної речовини (CAS<br>невідомий) + 75°о<br>94108-97-1+0.4 %<br>15625-89-5+0,2 % 150-<br>76-5) | 35,28 | 35,28 | 41,05 | 41,05 | 33,57 | 33,57 |
| Олігомер              | Ebecryl® 1606<br>(Allnex)             | Епоксидиакрилат на<br>основі бісфенол-А,<br>розведений ТМРТА<br>(74,7 % 55818-57-<br>0+25 % 15625-89-<br>5+0,3 % 42978-66-5)                 | 21,60 | 21,60 | 25,13 | 25,13 | 20,55 | 20,55 |
| Олігомер              | Ebecryl® 150<br>(Allnex)              | Етоксильований<br>диакрилатний олігомер<br>на основі бісфенол-А<br>(CAS недоступний)                                                         | 10,08 | 10,08 | 11,73 | 11,73 | 9,59  | 9,59  |
| Мономер               | Miramer M4004                         | Етоксильований<br>пентаеритритом<br>тетраакрилатний<br>мономер (51728-26-8)                                                                  | 2,52  | 2,52  | 2,93  | 2,93  | 2,40  | 2,40  |
| Кольоровий<br>пігмент | Heliogen® Blue<br>D7088 (BASF)        | Pigment Blue 15:3 (147-<br>14-8), де розмір<br>частинок становить 3-5<br>мкм згідно з ISO<br>1524:2013                                       | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     | 5     |

|                        |                                           |                                                                                                                   |      |      |   |   |   |   |
|------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|---|---|---|---|
| Люмінесцентний пігмент | RADGLO VSF02 UV GREEN (Radiant Colors)    | 2-(2-гідрокеифеніл)-4(3Н)-хіназолінон (1026-04-6), де розмір частинок < 3 мкм згідно з методом лазерної дифракції | 5    |      | 5 |   | 5 |   |
|                        | LUMILUX GREEN CD 140 FS 52155 (Honeywell) | ZnS:Cu (CAS недоступний), де розмір частинок становить 1,5 мкм згідно з Coulter Lasersizer 230                    |      | 5    |   | 5 |   | 5 |
| Наповнювач             | Firmtalc M03 (Grolman)                    | Тальк (97 % 14807-96-6+1 % 1318-59-8+1 % 16389-88-1+1 % 13717-00-5)                                               | 0,36 | 0,36 |   |   |   |   |
| Наповнювач             | Aerosil® 200 (Evonik)                     | Колоїдний діоксид кремнію (7631-86-9)                                                                             | 0,36 | 0,36 |   |   |   |   |

|                                  |                          |                                                                                       |       |       |      |      |       |       |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| Стабілізатор                     | FlorstabUV-1 (Kromatech) | Розчин диметилдитіокарбамату міді (II) (5 % 137-29-1+55 % 55818-57-0+40 % 52408-84-1) | 1,08  | 1,08  |      |      |       |       |
| Віск                             | S394N1 (Shamrock)        | Поліетиленовий віск (8002-74-2)                                                       | 0,36  | 0,36  |      |      |       |       |
| Желуючий засіб                   | Bentone® 34 (Elementis)  | Органічне похідне бентонітової глини (97 % 68953-58-2+3 % 14808-60-7)                 | 0,36  | 0,36  |      |      |       |       |
| Фотоініціатор                    | P1                       |                                                                                       | 8     | 8     |      |      |       |       |
|                                  | P3                       |                                                                                       |       |       |      |      | 11,5  | 11,5  |
|                                  | P4                       |                                                                                       |       |       | 6,22 | 6,22 |       |       |
| Амінний синергіст                | S2                       |                                                                                       | 10    | 10    |      |      | 10    | 10    |
| В'язкість [Па·с]                 |                          |                                                                                       | 4,1   | 3,77  | 3,19 | 2,95 | 3,62  | 3,35  |
| Концентрація тіоксантону ммоль/г |                          |                                                                                       | 0,192 | 0,192 |      |      | 0,196 | 0,196 |
| Концентрація аміну / ммоль/г     |                          |                                                                                       | 0,103 | 0,103 |      |      | 0,103 | 0,103 |
| Співвідношення аміну/тіоксантону |                          |                                                                                       | 54 %  | 54 %  |      |      | 53 %  | 53 %  |

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку з таблиці 2А одержували для оцінки ефективності фотоініціаторів P1-P4 (таблиця 1А) та амінних синергістів S1-S3 (таблиця 1С) для твердіння шарів, надрукованих вказаними фарбами, а також для оцінки їхнього впливу на залишкову флуоресценцію надрукованих і стверділих шарів.

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку з таблиці 2В одержували для оцінки ефективності фотоініціаторів P1, P3 та P4 (таблиця 1А) та амінних синергістів S2 (таблиця 1С) для твердіння шарів, надрукованих вказаними фарбами, а також для оцінки їхнього впливу на вимірювану люмінесценцію надрукованих і стверділих шарів, що містять або флуоресцентний пігмент (RADGLO VSF02 UV GREEN), або фосфоресцентний пігмент (LUMILUX GREEN CD 140 FS 52155 (Honeywell)). Ціль полягала в тому, щоб установити, чи впливає залишкова флуоресценція надрукованих і стверділих шарів через присутність фотоініціатора (P1, P3 та P4, таблиця 1А) на сигнали люмінесценції люмінесцентних пігментів.

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку з таблиці 2А-В незалежно одержували шляхом змішування за допомогою SpeedMixer™ (DAC 150 SP CM31 від компанії Hauschild Engineering) при кімнатній температурі інгредієнтів, перерахованих у таблицях 2А-В, за винятком фотоініціаторів P1-P4. Одержані у результаті пасти незалежно подрібнювали на тривалковому млині SDY300 за три проходи (перший прохід під тиском 5 бар, другий і третій прохід під тиском 11 бар).

В одержані у такий спосіб пасти незалежно додавали фотоініціатори P1-P4 та одержані у

такий спосіб фарби змішували в SpeedMixer™ (DAC 150 SP CM31 від компанії Hauschild Engineering) зі швидкістю 2500 об/хв протягом трьох хвилин при кімнатній температурі, подрібнювали на млині Loher (3 x 50 обертів з масою 7,5 кг) і знову змішували за допомогою SpeedMixer™ протягом трьох хвилин.

5 Значення в'язкості здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарб для офсетного друку з таблиць 2А-В незалежно вимірювали при 40°C та 1000 с<sup>-1</sup> на реометрі Haake Roto-Visco RV1 з геометрією «конус» 2 см 0,5, збільшення лінійної швидкості 0-1000 с<sup>-1</sup> протягом 30 секунд, і вони представлені у таблицях 2А-В.

Ефективність твердіння

10 Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку з таблиць 2А-В незалежно друкували у вигляді ознаки (4,5 см x 23 см) на полімерній підкладці для виготовлення фідучіарних грошей (Guardian™, CCL Secure) за допомогою Prüfbaу під тиском 1000 Н (Т = 22°C, відносна вологість = 54%).

15 Одержані надруковані шари незалежно стверджували УФ-світлодіодною УФ-лампою (LUV3 385 нм, IST) при дозі приблизно 200 мДж/см<sup>2</sup>. Дозу опромінення визначали з наступними деталями:

20 включали джерело опромінення (LUV3 385 нм, IST). Радіометр Power Puck® II (EIT, Inc., США) розміщали на конвеєрній стрічці пристрою опромінення, призначеного для приймання зразків, які підлягають опроміненню. Power Puck®, оснащений чотирма фільтрами (UVA, UVB, UVC та UVA2), опромінювали джерелом опромінення при різних швидкостях стрічки. Зберігали лише дозу, одержану в області UVA2. Визначали, що швидкість конвеєрної стрічки для одержання опромінення приблизно 200 мДж/см<sup>2</sup> становила приблизно 36 м/хв (середнє значення двох вимірюваних значень).

25 Друковані ознаки стверджували при швидкості 36 м/хв (відповідній до дози приблизно 200 мДж/см<sup>2</sup>) за допомогою УФ-світлодіодної УФ-лампи (LUV3 385 нм, IST). Точну кількість надрукованих і стверділих шарів розраховували для кожного зразка шляхом зважування підкладки до та після друку та твердіння. Маса надрукованих і стверділих шарів усіх надрукованих ознак становила 1 г/м<sup>2</sup> ± 3%.

30 Для кожного зразка проводили випробування на твердіння шляхом розміщення шматочка порожньої підкладки (тобто підкладки без друку) на лицьову сторону підкладки, що несе надрукований і стверділий шар, і шляхом піддавання сформованої у такий спосіб збірки протитиску в 3,4 бар при 65°C за допомогою ORMAG Intaglio Proof Press. Підкладку, що несе надрукований і стверділий шар, і порожню підкладку розділяли й оптичну щільність порожньої підкладки перевіряли на предмет перенесення фарби (перетискування). Одержували два бланки для визначення двох можливих крайніх значень поведінки при твердінні. Перший бланк для визначення максимальної ефективності (ефективність твердіння 100%) одержували шляхом вимірювання оптичної щільності зразка підкладки без друку, тоді як мінімальну ефективність (ефективність твердіння 0%) визначали шляхом вимірювання оптичної щільності зразка, одержаного протитиском повністю нестверділого шару фарби (без проходу під УФ-світлодіодною УФ-лампою) відразу після друку. Максимальну оптичну щільність (відповідну до ефективності твердіння 0%) визначали як OD<sub>max</sub>, у той час як мінімальну оптичну щільність (відповідну до ефективності твердіння 100%) визначали як OD<sub>min</sub>. Фактичну ефективність твердіння (ефективність твердіння для кожного зразка в %) визначали як OD, і розраховували як

$$\text{Ефективність твердіння (\%)} = \frac{OD_{\max} - OD}{OD_{\max} - OD_{\min}} \cdot 100$$

45 У таблиці 3 представлені результати ефективності твердіння надрукованого шару, одержаного із здатних до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарб для офсетного друку з таблиць 2А-В.

Таблиця 3

| Доза<br>випромінювання  | C1   | C2   | C3   | C4   | C5   | C6   | C7   | C8   | E1   | E2   | E3   | E4   |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 200 мДж/см <sup>2</sup> | 93 % | 95 % | 85 % | 44 % | 86 % | 85 % | 51 % | 49 % | 95 % | 96 % | 95 % | 92 % |

50

Як показано у таблиці 3, порівняльна фарба для офсетного друку 4, 7 та 8 (C4, C7 та C8), що містить фосфіноксид як фотоініціатор, страждала від дуже поганої ефективності твердіння.

Як показано у таблиці 3, порівняльна фарба для офсетного друку 3 (C3), що містить фотоініціатор у вигляді тіоксантону формули (I), середньомасова молекулярна маса (MW) якого

становить більше 900 г/моль екв. PS, а також що містить бензоатну сполуку як аміновмісну сполуку, молекулярна маса якої становить менше 400 г/моль екв. PS (зокрема молекулярна маса 277,4, як зазначено постачальником), страждала від середньої ефективності твердіння.

Як показано у таблиці 3, порівняльні фарби для офсетного друку 1, 2, 5 та 6 (C1, C2, C5 та C6), тобто фарби, що містять фотоініціатор у вигляді тіоксантону формули (I), відмінної від формули (I), середньомасова молекулярна маса (MW) якого становить менше 900 г/моль екв. PS, та що містять акрилатну сполуку на основі модифікованого аміном поліетеру як аміновмісну сполуку, молекулярна маса якої становить більше 400 г/моль екв. PS (зокрема приблизно 4000 г/моль екв. PS), демонстрували середню або гарну ефективність твердіння, тоді як фарби для офсетного друку згідно із даним винаходом (E1-E4), тобто фарби, що містять фотоініціатор у вигляді тіоксантону формули (I), середньомасова молекулярна маса (MW) якого становить більше 900 г/моль екв. PS, та що містять або акрилатну сполуку на основі модифікованого аміном поліетеру як аміновмісну сполуку, молекулярна маса якої становить більше 400 г/моль екв. PS (зокрема приблизно 4000 г/моль екв. PS), або бензоатну сполуку як аміновмісну сполуку, молекулярна маса якої становить більше 400 г/моль екв. PS (зокрема приблизно 1000 г/моль екв. PS), демонстрували гарну ефективність твердіння.

#### Вимірювання флуоресценції

Здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку з таблиць 2A-B незалежно друкували у вигляді друкованої ознаки (4,5 см x 23 см) на бавовняній підкладці для виготовлення фідуціарних грошей (папір BNP від компанії Louisenthal, 100 г/м<sup>2</sup>) на Prüfbaui при 800 Н. Одержані надруковані шари незалежно стверджували УФ-світлодіодною УФ-лампою (LUV3 385 нм, IST) при дозі 200 мДж/см<sup>2</sup> (36 м/хв). Точну кількість надрукованих і стверділих шарів розраховували для кожного зразка шляхом зважування підкладки до та після друку й твердіння. Маса надрукованих і стверділих шарів усіх надрукованих ознак становила 2 г/м<sup>2</sup> ± 3%.

Флуоресценцію надрукованих і стверділих шарів, виконаних фарбами з таблиць 2A-B, оцінювали з використанням методу, як описано у даному документі далі. Результати випробувань на флуоресценцію представлені у таблицях 4A-B.

#### Флуоресценція лицьової сторони (C1-C8 та E1-E4)

Залишкову флуоресценцію надрукованих і стверділих шарів оцінювали за допомогою пристрою Fluorolog II (Spex) при 254 нм і 365 нм, використовуючи наступні параметри:

- Детектор: R928/0115/0381
- Кут: 30°
- Положення: лицьова сторона
- Щільність збудження: 2 нм (254 нм) та 1,2 нм (365 нм)
- покрита довжина хвилі: 400-700 нм (крок 1 нм)
- Щільність виявлення: 1 нм (254 нм) та 0,6 нм (365 нм).

Спочатку вимірювали спектр флуоресценції шматочка порожньої підкладки (тобто підкладки без друку). Потім записували спектр флуоресценції надрукованих і стверділих шарів. По одержаному спектру визначали максимум інтенсивності флуоресценції, розраховували флуоресценцію порожньої підкладки при тій же довжині хвилі та повідомляли одержане значення з відповідною довжиною хвилі. Це відповідає максимальній флуоресценції лицьової сторони (друкованої сторони).

Люмінесценцію лицьової сторони надрукованих і стверділих шарів, виконаних фарбами з таблиці 2B, оцінювали для визначення впливу залишкової флуоресценції надрукованого та стверділого шару на власне інтенсивність люмінесценції доданої люмінесцентної сполуки. УФ-кабінет CAMAG 4 (оснащений двома УФ-трубками на 254 нм та 366 нм, по 8 Вт кожна) використовували для спостереження неозброєним оком сприйманого кольору надрукованих і стверділих захисних ознак. Вимірювана інтенсивність люмінесценції та спостережуваний колір представлені у таблиці 4B.

#### Флуоресценція зворотної сторони (C1-C4 та E1-E2)

Кожен з надрукованих і стверділих шарів поміщали на шматочок рівного розміру порожньої підкладки (тобто підкладки без друку), так що надрукована поверхня (поверхня «лицьова сторона» у таблиці 4) стикалася з порожньою підкладкою. Обидва шматочки втримували між двома скляними пластинами (20 см x 15 см x 3 мм), і цю збірку поміщали горизонтально у піч при 60 °C та 50% відносної вологості протягом 72 годин. Потім виконували два вимірювання флуоресценції, як описано у даному документі:

флуоресценція зворотної сторони надрукованого шару: результат (середнє значення трьох вимірювань у трьох різних місцях зворотної сторони) відзначено як «зворотна сторона надрукованого зразка» у табл. 4;

флуоресценція зворотної сторони ненадрукованого зразка: результат (середнє значення трьох вимірювань у трьох різних місцях зворотної сторони) відзначено як «зворотна сторона ненадрукованого зразка» у таблиці 4 і свідчить про перенесення флуоресцентних сполук із надрукованого шару одного аркуша на зворотну сторону аркуша, що лежить на ньому.

- 5 У всіх випадках спочатку вимірювали спектр флуоресценції порожньої підкладки (тобто підкладки без друку), а результат визначали за флуоресценцією надрукованих і стверділих шарів.

Таблиця 4А

| Довжина хвилі збудження                                                   |                                       | C1                               | C2                  | C3                | C4                | E1                | E2                |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 254 нм                                                                    | Лицьова сторона                       | 2.5E+06 <sup>a)</sup><br>(519 %) | 4.8E+05<br>(контр.) | 1.7E+05<br>(36 %) | 7.5E+04<br>(16 %) | 2.0E+05<br>(42 %) | 1.6E+05<br>(34 %) |
|                                                                           | Зворотна сторона друкованого зразка   | 1.2E+05<br>(13 %)                | 9.4E+05<br>(контр.) | 1.4E+05<br>(14 %) | 1.0E+05<br>(11 %) | 1.3E+05<br>(13 %) | 1.0E+05<br>(11 %) |
|                                                                           | Зворотна сторона недрукованого зразка | 1.8E+05<br>(14 %)                | 1.2E+06<br>(контр.) | 1.6E+05<br>(13 %) | 1.3E+05<br>(10 %) | 1.8E+05<br>(15 %) | 1.4E+05<br>(12 %) |
| 365 нм                                                                    | Лицьова сторона                       | 9.6E+05<br>(340 %)               | 2.8E+05<br>(контр.) | 1.3E+05<br>(47 %) | 5.6E+04<br>(20 %) | 1.6E+05<br>(56 %) | 1.2E+05<br>(42 %) |
|                                                                           | Зворотна сторона друкованого зразка   | 3.6E+05<br>(56 %)                | 6.5E+05<br>(контр.) | 2.4E+05<br>(37 %) | 2.5E+05<br>(39 %) | 2.6E+05<br>(40 %) | 2.2E+05<br>(33 %) |
|                                                                           | Зворотна сторона недрукованого зразка | 4.1E+05<br>(49 %)                | 8.3E+05<br>(контр.) | 2.7E+05<br>(33 %) | 2.3E+05<br>(28 %) | 3.1E+05<br>(37 %) | 2.5E+05<br>(30 %) |
| Довжина хвилі максимальної інтенсивності флуоресценції / нм <sup>b)</sup> |                                       | 448                              | 442                 | 444               | 443               | 442               | 447               |

- 10 а) абсолютні значення дані у фотонах/секунду; значення у дужках відносяться до інтенсивності флуоресценції порівняльного прикладу C2 (ITX), використовуваного як контроль (контр. = 100%),  
b) при збудженні при 365 нм.

Таблиця 4В

| Довжина хвилі збудження |                                           | C5                 | C6                 | C7                | C8               | E3                | E4                |
|-------------------------|-------------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 254 нм                  | Інтенсивність люмінесценції <sup>a)</sup> | 4.9E+06<br>(100 %) | 5.0E+06<br>(100 %) | 1.7E+06<br>(35 %) | 4.3E+05<br>(9 %) | 1.4E+06<br>(29 %) | 3.8E+05<br>(8 %)  |
|                         | Сприйманий колір                          | Синій              | Синій              | Зелений           | Зелений          | Зелений           | Зелений           |
| 365 нм                  | Інтенсивність люмінесценції <sup>a)</sup> | 1.2E+06<br>(100 %) | 5.8E+05<br>(100 %) | 9.4E+05<br>(78 %) | 4.7E+04<br>(8 %) | 8.5E+05<br>(71 %) | 6.9E+04<br>(12 %) |
|                         | Сприйманий колір                          | Синій              | Синій              | Зелений           | Зелений          | Зелений           | Зелений           |

- 15 а) абсолютні значення дані у фотонах/секунду; значення у дужках відносяться до інтенсивності люмінесценції порівняльного прикладу C5 відн. C6 (фотоініціатор P1), використовуваного як контроль (контр. = 100%)

- 20 Як показано у таблиці 4А, друкована ознака, виконана порівняльною фарбою для офсетного друку 4 (C4), що містить фосфіноксид як фотоініціатор, демонструвала дуже низьку флуоресценцію на лицьовій і зворотній сторонах.

- 25 Як показано у таблиці 4А, друкована ознака, виконана порівняльною фарбою для офсетного друку 3 (C3), що містить фотоініціатор у вигляді тіоксантону формули (I), а також що містить бензоатну сполуку як аміновмісну сполуку, молекулярна маса якої становить менше 400 г/моль екв. PS (зокрема молекулярна маса 277,4, як зазначено постачальником), демонструвала низьку флуоресценцію.

Як показано у таблиці 4А, друкована ознака, виконана порівняльними фарбами для офсетного друку 1 та 2 (C1 та C2), тобто фарбами, що містять фотоініціатор у вигляді

тіоксантону формули (I), відмінної від формули (I), середньомасова молекулярна маса (MW) якого становить менше 900 г/моль екв. PS, та що містять акрилатну сполуку на основі модифікованого аміном поліетеру як аміносвімісну сполуку, молекулярна маса якої становить більше 400 г/моль екв. PS (зокрема приблизно 4000 г/моль екв. PS), демонструвала сильну флуоресценцію на лицьовій стороні, що робить її непридатною. Як показано у таблиці 4A, друкована ознака, виконана порівняльною фарбою для офсетного друку 2 (C2), тобто фарбою, що містить фотоініціатор у вигляді тіоксантону формули (I), відмінної від формули (I), середньомасова молекулярна маса (MW) якого становить менше 900 г/моль екв. PS, та що містить акрилатну сполуку на основі модифікованого аміном поліетеру як аміновмісну сполуку, молекулярна маса якої становить більше 400 г/моль екв. PS), демонструвала сильну флуоресценцію не лише на лицьовій і зворотній сторонах друкованої ознаки, але також на зворотній стороні порожньої підкладки (підкладки без друку).

Як показано у таблиці 4A, друкована ознака, виконана фарбами для офсетного друку згідно із даним винаходом (E1 та E2), тобто фарбами, що містять фотоініціатор у вигляді тіоксантону формули (I), середньомасова молекулярна маса (MW) якого становить більше 900 г/моль екв. PS, та що містять або акрилатну сполуку на основі модифікованого аміном поліетеру як аміновмісну сполуку, молекулярна маса якої становить більше 400 г/моль екв. PS (зокрема приблизно 4000 г/моль екв. PS), або бензоатну сполуку як аміновмісну сполуку, молекулярна маса якої становить більше 400 г/моль екв. PS (зокрема приблизно 1000 г/моль екв. PS), демонструвала низьку флуоресценцію на лицьовій і зворотній сторонах.

Як показано у таблицях 3 та 4A, здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку згідно із даним винаходом (E1 та E2) поєднували в собі гарну ефективність твердіння та дозволяли одержувати ознаки, що демонструють низьку флуоресценцію на їхній лицьовій і зворотній сторонах, у той час як порівняльні фарби або страждали від дуже поганої або поганої ефективності твердіння, або забезпечували ознаки, що страждають від флуоресценції.

Як показано у таблиці 4B, люмінесцентна друкована ознака, виконана порівняльними фарбами для офсетного друку C7 та C8 (що містять фотоініціатор у вигляді фосфіноксиду), демонструвала сильний сигнал зеленої люмінесценції доданих люмінесцентних сполук (C7: флуоресцентний пігмент; C8: фосфоресцентний пігмент). Іншими словами, синя залишкова флуоресценція надрукованого й стверділого шару, одержаного з фарби, що містить фотоініціатор у вигляді фосфіноксиду, не впливала негативно на сигнал доданих люмінесцентних пігментів.

Як показано у таблиці 4B, люмінесцентна друкована ознака, виконана порівняльними фарбами для офсетного друку C5 та C6 (що містять тіоксантон зі структурою, відмінною від формули (I), середньомасова молекулярна маса (MW) якого становить менше 900 г/моль екв. PS, та що містять акрилатну сполуку на основі модифікованого аміном поліетеру, молекулярна маса якої становить більше 400 г/моль екв. PS (зокрема приблизно 4000 г/моль екв. PS)), демонструвала сигнал синьої люмінесценції, по суті обумовлений сильною залишковою флуоресценцією надрукованого та стверділого шару. Іншими словами, сигнал зеленої люмінесценції, обумовлений доданими люмінесцентними сполуками (C5: флуоресцентний пігмент; C6: фосфоресцентний пігмент), був схований сильною залишковою флуоресценцією надрукованих і стверділих шарів, що дуже утрудняло виявлення сигналу люмінесценції доданих люмінесцентних сполук.

Як показано у таблиці 4B, люмінесцентна друкована ознака, виконана фарбами для офсетного друку згідно із даним винаходом (E3 та E4), тобто фарбами, що містять фотоініціатор у вигляді тіоксантону формули (I), середньомасова молекулярна маса (MW) якого становить менше 900 г/моль екв. PS, та що містять акрилатну сполуку на основі модифікованого аміном поліетеру, молекулярна маса якої становить більше 400 г/моль екв. PS (зокрема приблизно 4000 г/моль екв. PS)), демонструвала сильний сигнал зеленої люмінесценції доданих люмінесцентних сполук (E3: флуоресцентний пігмент, E4: фосфоресцентний пігмент). Іншими словами, синя залишкова флуоресценція надрукованих і стверділих шарів, одержаних з фарби, що містить фотоініціатор у вигляді тіоксантону зі структурою згідно з формулою (I), середньомасова молекулярна маса (MW) якого становить менше 900 г/моль екв. PS, не впливала негативно на сигнал доданих люмінесцентних пігментів.

Як показано у таблицях 3 та 4B, здатні до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку згідно із даним винаходом (E3 та E4) поєднували в собі гарну ефективність твердіння та дозволяли одержувати люмінесцентні захисні ознаки, що демонструють сильні люмінесцентні сигнали від доданих люмінесцентних (флуоресцентних або фосфоресцентних) пігментів, тоді як порівняльні фарби (C5-C8) або

страждали від поганої ефективності твердіння, або забезпечували люмінесцентні захисні ознаки, що страждають від сильної залишкової флуоресценції надрукованих і стверділих шарів, що дуже утрудняло правильне виявлення власне сигналів люмінесценції доданих люмінесцентних пігментів.

5

# ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку, в'язкість якої становить у діапазоні від 2,5 до 25 Па·с при 40 °С та 1000 с<sup>-1</sup>, для офсетного друку ознаки на підкладці,

10

причому вказана здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку містить:

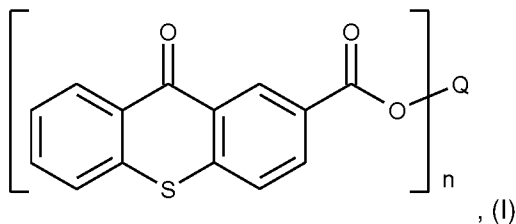
i) від 10 до 80 мас. % однієї або більше здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних сполук, що складаються із одного або більше здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних олігомерів і одного або більше здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних олігомерів, причому вказані здатні до радикального твердіння (мет)акрилатні олігомери вибрані із групи, що складається з епоксид(мет)акрилатів, модифікованих (мет)акрилатом масел, модифікованих (мет)акрилатом епоксидованих масел, поліестер(мет)акрилатів, аліфатичних або ароматичних поліуретан(мет)акрилатів, (мет)акрилатів поліакрилової кислоти, (мет)акрилатів поліакрилатних естерів і їхніх сумішей; та вказані здатні до радикального твердіння (мет)акрилатні мономери вибрані із групи, що складається з моно(мет)акрилатів, ди(мет)акрилатів, три(мет)акрилатів, тетра(мет)акрилатів, пента(мет)акрилатів, гекса(мет)акрилатів і їхніх сумішей;

15

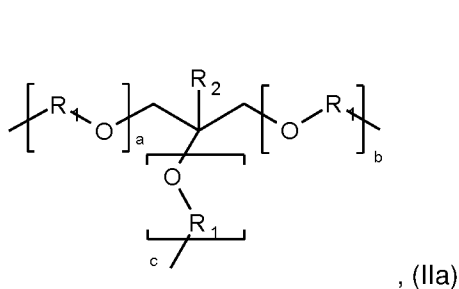
20

ii) від 4 до 20 мас. % одного або більше фотоініціаторів формули (I):

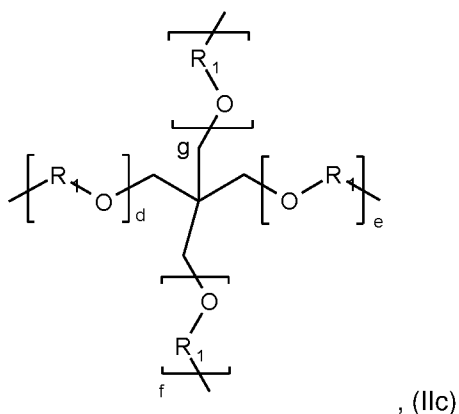
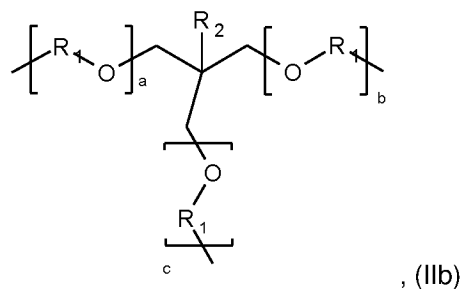
25



де Q має наступні формули (IIa), (IIb) або (IIc):



30



де n дорівнює або більше 1, R<sup>1</sup> є ідентичними або відрізняються один від одного та вибрані із

групи, що складається з C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкіленових груп, R<sup>2</sup> вибрані із групи, що складається з водню та C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алкільних груп, і де сума a+b+c становить у діапазоні від 3 до 12, і сума d+e+f+g становить у діапазоні від 4 до 16,

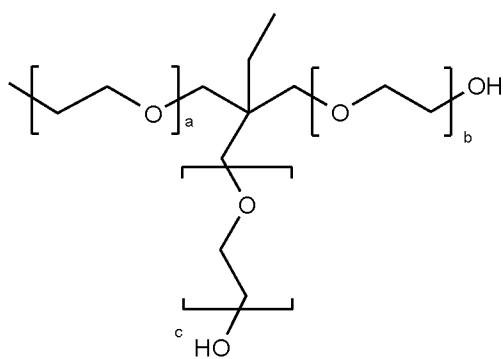
iii) від 1 до 15 мас. % однієї або більше аміновмісних сполук, вибраних із групи, що складається із сполук амінобензоату, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, і їхніх комбінацій, та

iv) від 1 до 30 мас. % одного або більше неорганічних пігментів та/або одного або більше органічних пігментів, та

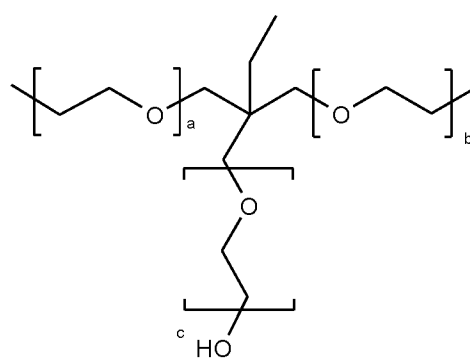
v) від 0,5 до 10 мас. % одного або більше наповнювачів та/або розріджувачів, вибраних із групи, що складається з вуглецевих волокон, тальків, слюд, воластонітів, глин, каолінів, карбонатів, силікатів, сульфатів, титанатів, гідратів оксиду алюмінію, діоксиду кремнію, монтморилонітів, графітів, бентонітів, вермикулітів, деревного борошна, кварцового борошна, натуральних волокон, синтетичних волокон і їхніх комбінацій,

причому масовий відсотковий вміст розрахований, виходячи із загальної маси, здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

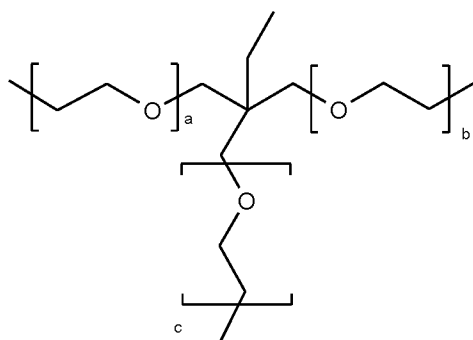
2. Фарба за п. 1, у якій щонайменше один з одного або більше фотоініціаторів має формулу (I), і в якій Q має наступні формули (IIb-1), (IIb-2) або (IIb-3):



, (IIb-1)



, (IIb-2)



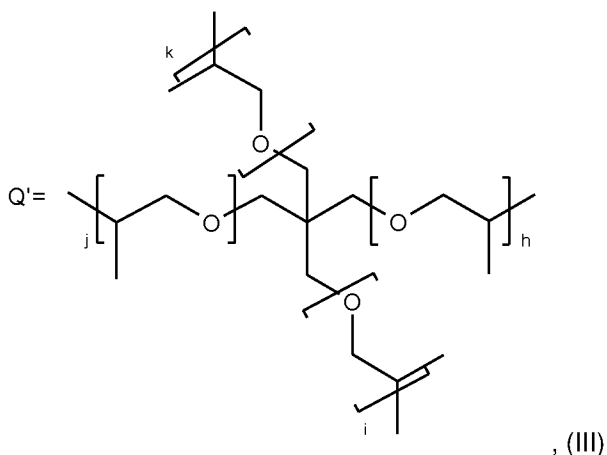
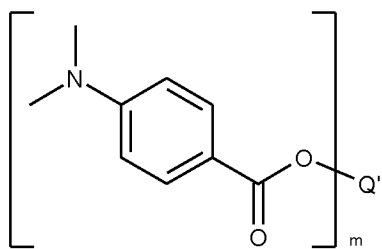
, (IIb-3)

де n дорівнює 1, 2 або 3, і де сума a+b+c становить у діапазоні від 3 до 12.

3. Фарба за будь-яким із попередніх пунктів, у якій одна або більше аміновмісних сполук вибрані із групи, що складається із сполук амінобензоату, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 700 г/моль екв. PS, акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 700 г/моль екв. PS, і їхніх комбінацій.

4. Фарба за будь-яким із попередніх пунктів, у якій одна або більше аміновмісних сполук вибрані із групи, що складається із сполук амінобензоату, переважно сполук, що містять 4-діалкіламінобензоат.

5. Фарба за п. 4, у якій одна або більше аміновмісних сполук вибрані із групи, що складається із сполук амінобензоату з формулою (III):



, (III)

де  $m$  більше 1, переважно у діапазоні від 1 до 4, і де сума  $h+i+j+k$  становить у діапазоні від 3 до 12.

6. Фарба за будь-яким із попередніх пунктів, у якій розмір частинок одного або більше неорганічних пігментів і одного або більше органічних пігментів незалежно менше або дорівнює 5 мкм, переважно менше або дорівнює 3 мкм, при вимірюванні за допомогою приладу для вимірювання дисперсності.

7. Фарба за будь-яким із попередніх пунктів, що додатково містить один або більше восків, переважно вибраних із групи, що складається з парафінових восків, поліетиленових восків, фторвуглецевих восків, політетрафторетиленових восків, карнаубських восків і їхніх сумішей.

8. Спосіб друку ознаки на підкладці за допомогою процесу офсетного друку, що включає етапи:

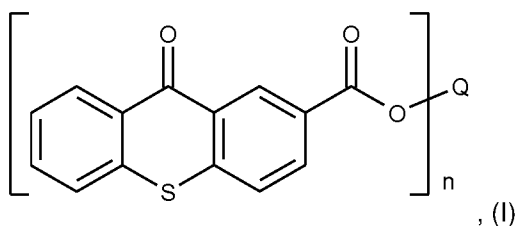
а) нанесення здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку за будь-яким із пп. 1-7 за допомогою офсетного друку з утворенням шару фарби, та

б) піддавання шару фарби впливу УФ-світла при дозі щонайменше 150 мДж/см<sup>2</sup> для твердіння вказаного шару фарби джерелом УФ-світлодіодного випромінювання.

9. Спосіб за п. 8, який **відрізняється** тим, що етап б) складається з піддавання шару фарби впливу УФ-світла при дозі щонайменше 200 мДж/см<sup>2</sup> для твердіння вказаного шару фарби джерелом УФ-світлодіодного випромінювання.

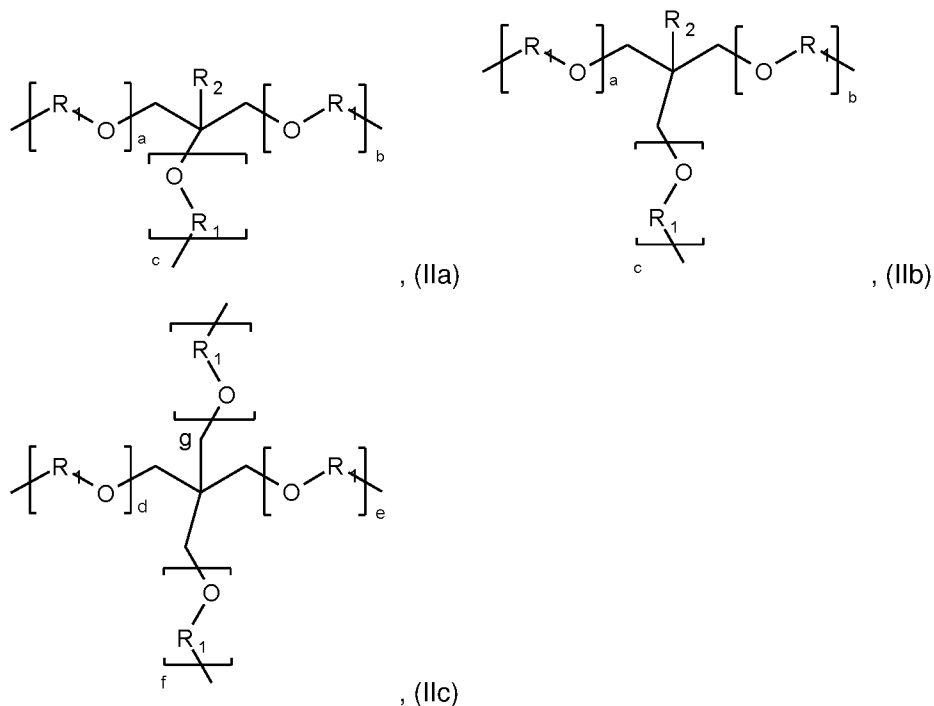
10. Спосіб за п. 8 або 9, який **відрізняється** тим, що етап б) складається з піддавання шару фарби впливу однієї або більше довжин хвиль у діапазоні від 355 до 415 нм.

11. Спосіб одержання здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку, в'язкість якої становить у діапазоні від 2,5 до 25 Па·с при 40 °C та 1000 с<sup>-1</sup> шляхом застосування одного або більше фотоініціаторів у кількості від 4 до 20 мас. % і однієї або більше аміновмісних сполук у кількості від 1 до 15 мас. %, причому один або більше фотоініціаторів мають формулу (I):



, (I)

де  $Q$  має наступні формули (IIa), (IIb) або (IIc):



де  $n$  дорівнює або більше 1,  $R^1$  є ідентичними або відрізняються один від одного та вибрані із групи, що складається з  $C_1$ - $C_3$ -алкіленових груп,  $R^2$  вибрані із групи, що складається з водню та  $C_1$ - $C_3$ -алкільних груп, і де сума  $a+b+c$  становить у діапазоні від 3 до 12, і сума  $d+e+f+g$  становить у діапазоні від 4 до 16;

причому одна або більше аміновмісних сполук вибрані із групи, що складається із сполук амінобензоату, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, акрилатів на основі модифікованого аміном поліетеру, середньомасова молекулярна маса яких становить щонайменше 400 г/моль екв. PS, і їхніх комбінацій;

причому вказана здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку є придатною для друку однієї або більше ознак на захищеному документі, причому вказана здатна до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарба для офсетного друку містить від 10 до 80 мас. % здатних до радикального твердіння (мет)акрилатних сполук, від 1 до 30 мас. % одного або більше неорганічних пігментів та/або одного або більше органічних пігментів і від 0,5 до 10 мас. % одного або більше наповнювачів та/або розріджувачів, причому масовий відсотковий вміст розрахований, виходячи із загальної маси здатної до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку.

12. Захисна ознака, що складається із стверділого шару виконаної здатною до радикального твердіння під впливом УФ-світлодіодного випромінювання фарби для офсетного друку за будь-яким із пп. 1-7.

13. Захищений документ, що містить підкладку й одну або більше друкованих ознак за п. 12.

14. Захищений документ за п. 13, який **відрізняється** тим, що загальна поверхня однієї або більше друкованих ознак більше або дорівнює 50 %, переважно більше або дорівнює 60 %, більш переважно більше або дорівнює 70 %, причому % розрахований, виходячи із загальної поверхні підкладки, на якій представлені вказані одна або більше друкованих ознак.

15. Захищений документ за п. 13 або 14, який **відрізняється** тим, що підкладка являє собою нефлуоресцентну підкладку.

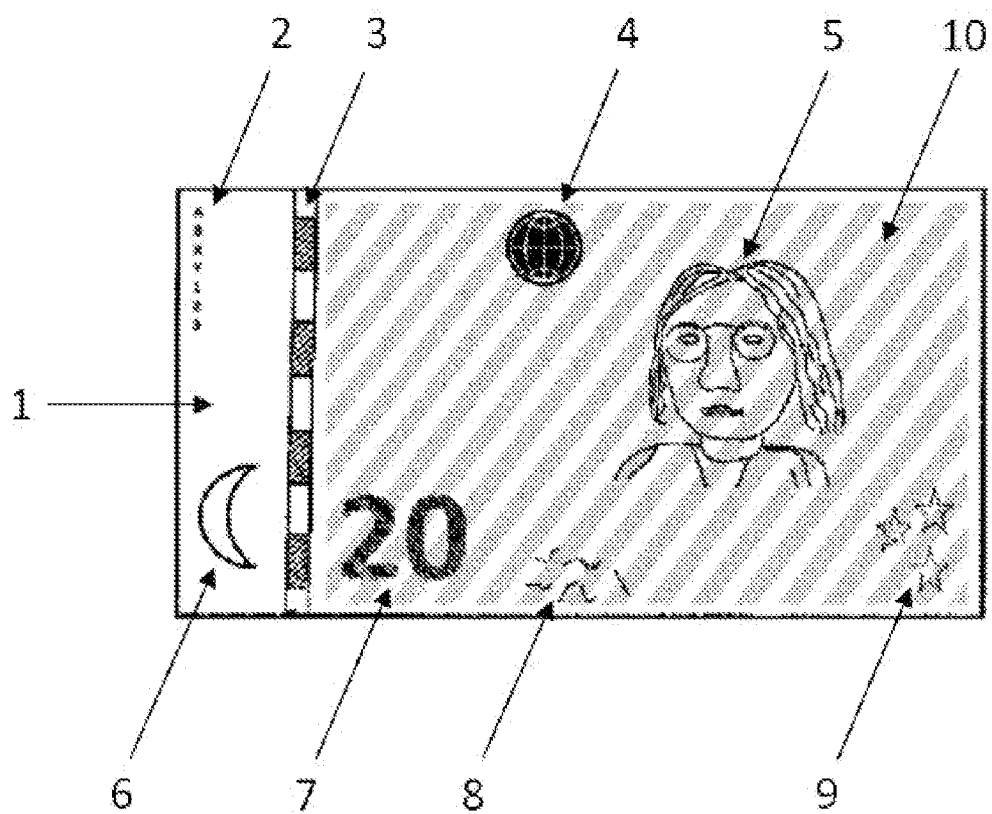


Fig. 1