

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202290392** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
2022.04.22

(51) Int. Cl. *C09D 11/101* (2014.01)  
*C09D 11/03* (2014.01)  
*B41M 3/14* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2020.07.24

(54) **ОТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ КРАСКИ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ПЕЧАТИ**

(31) 19189054.0

(72) Изобретатель:

(32) 2019.07.30

**Шпиттелер Жан-Даниэль (СН),  
Магнин Патрик, Боннефой Каролин  
(FR), Аннунзиата Лиана, Голлут  
Себастьян (СН)**

(33) EP

(86) PCT/EP2020/070951

(87) WO 2021/018771 2021.02.04

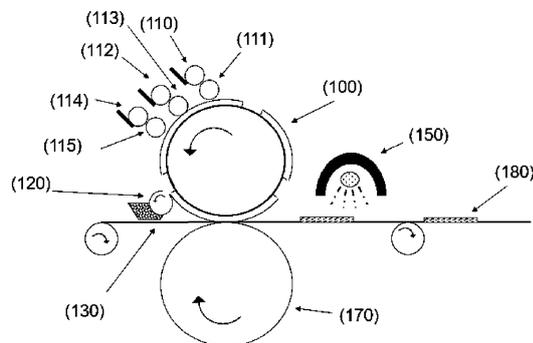
(71) Заявитель:

(74) Представитель:

**СИКПА ХОЛДИНГ СА (СН)**

**Рыбина Н.А. (RU)**

(57) Изобретение относится к области защищаемых документов и их защиты от подделки и незаконного воспроизведения, а также относится к области способов глубокой печати, предназначенных для печати указанных защищаемых документов. В частности, настоящее изобретение относится к отверждаемым под воздействием излучения краскам для глубокой печати, подходящим для глубокой печати рисунка или изображения, при этом указанная глубокая печать включает удаление избытка краски с помощью полимерного цилиндра для удаления избытка краски и очистку указанного цилиндра щелочным водным протирочным раствором. Раскрытые отверждаемые под воздействием излучения краски для глубокой печати содержат одно или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, при этом по меньшей мере одно из указанных одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляет собой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты; один или более фотоинициаторов; и высокомолекулярное модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество и/или поверхностно-активное вещество алкиларенсульфокислоты; один или более наполнителей или разбавителей.



**A1**

**202290392**

**202290392**

**A1**

## **ОТВЕРЖДАЕМЫЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ КРАСКИ ДЛЯ ГЛУБОКОЙ ПЕЧАТИ**

[001] Настоящее изобретение относится к области защищаемых документов и их защиты от подделки и незаконного воспроизведения. В частности, настоящее изобретение относится к области способов глубокой печати, предназначенных для печати защищаемых документов.

### **Предпосылки создания изобретения**

[002] В связи с постоянным повышением качества цветных фотокопий и печатных работ и в попытке защитить защищаемые документы от подделки, фальсификации или незаконного воспроизведения, стало обычной практикой включать в эти документы различные защитные средства. Такие защищаемые документы могут представлять собой банкноты, ценные документы или карты, транспортные билеты или карты, акцизные марки и этикетки продукции, которые не имеют воспроизводимых эффектов. Типичные примеры защитных средств включают защитные нити, окна, волокна, конфетти, фольгу, переводные картинки, голограммы, водяные знаки, защитные краски, содержащие оптически изменяющиеся пигменты, магнитные или намагничиваемые тонкопленочные интерференционные пигменты, частицы с интерференционным покрытием, термохромные пигменты, фотохромные пигменты, люминесцентные, поглощающие инфракрасное излучение, поглощающие ультрафиолетовое излучение или магнитные соединения. В дополнение к этим защитным признакам защищаемые документы часто несут на себе тактильно обнаруживаемый или осязаемый рисунок профиля поверхности, который может быть создан посредством печати.

[003] Глубокая печать используется в области защищаемых документов, в частности банкнот, и обеспечивает наиболее последовательную и высококачественную печать мелких линий. Кроме того, глубокая печать

наделяет напечатанный документ хорошо известными и узнаваемыми рельефными признаками, в частности, безошибочным ощущением прикосновения.

[004] Термин «глубокая печать» в контексте данной заявки будет применяться к так называемому процессу печати «тиснением гравированным стальным штампом» или «с помощью гравированных медных форм», который хорошо известен специалистам в данной области техники. Нижеследующее не относится к хорошо известным процессам ротогравюрной или гравюрной печати, в которых используются краски другого типа, причем указанные краски для гравюрной печати демонстрируют очень низкие значения вязкости по сравнению с красками для глубокой печати.

[005] Во время процессов глубокой печати на вращающийся гравированный стальной формный цилиндр или печатный цилиндр, несущий одну или более формных пластин с выгравированным рисунком или изображением, подлежащим печати, подают одну или более красок, при этом указанные краски наносят на гравированную поверхность формного цилиндра или пластины и на гравюры. Формные пластины или цилиндры, используемые в данном случае, обычно представляют собой хромированные, гравированные никелевые формные пластины или цилиндры, выполненные путем гальванической репликации оригинальной медной пластины, часто гравированной вручную. Во время процесса печати краска не только заполняет гравюры на формном цилиндре/пластинах, ее также наносят на плоскую поверхность без изображения указанного формного цилиндра/пластин. Таким образом, важно тщательно удалить краску с плоской поверхности гравированного формного цилиндра/пластин до того, как будет выполнен процесс печати на подложке. Обычно это достигается за счет вращения цилиндра для удаления избытка краски в противоположном направлении по отношению к гравированному формному цилиндру, так что две соприкасающиеся поверхности движутся в противоположных направлениях. При правильных условиях и, что особенно важно, правильной краске, это удалит лишнюю краску с плоской поверхности,

так что краска на гравированном формном цилиндре/пластинах останется только в гравюрах. Этот процесс удаления избытка краски уникален для глубокой печати. Цилиндр для удаления избытка краски, в свою очередь, постоянно очищается.

[006] Покрытую краской формную пластину для глубокой печати вводят в контакт с подложкой, например бумагой, композитом или пластиковым материалом в виде листа или в виде полотна, и краску переносят под давлением с гравюр формной пластины для глубокой печати с образованием толстого рельефного печатного рисунка на подложке. Высокое давление деформирует декельный материал, заставляя впечатывать подложку в гравюры на гравированном формном цилиндре. Это приводит к тому, что на подложке накапливается небольшое количество краски и появляется рельеф, соответствующий гравюрам на поверхности гравированного формного цилиндра.

[007] Как упомянуто в данном документе выше, процесс глубокой печати включает удаление любого избытка краски, присутствующего на поверхности формной пластины/цилиндра для глубокой печати. Процесс удаления избытка краски можно осуществлять с использованием одноразового волокнистого материала, такого как, например, бумага или тканевая протирачная система («бязь») или полимерная валиковая протирачная система («цилиндр для удаления избытка краски»). Поскольку использование этих волокнистых материалов приводит к огромному количеству пропитанных краской отходов, которые необходимо утилизировать, что представляет потенциальную опасность для окружающей среды, и из-за скорости печати на промышленной печатной машине, предпочтительно, чтобы избыток краски удаляли с помощью полимерного цилиндра для удаления избытка краски и чистящего/протирачного раствора для очистки полимерного цилиндра для удаления избытка краски. Удаление избытка краски бумагой или салфеткой на промышленной печатной машине практически не применяется.

[008] Способ удаления избытка краски с помощью цилиндра в основном применяется в большом объеме печати и использует цилиндр, покрытый материалом, к которому легко прилипает краска, например поливинилхлоридом (PVC), чтобы удалить избыток краски с гравированного формного цилиндра. Затем краска должна быть полностью удалена с покрытой поверхности цилиндра с PVC для удаления избытка краски, прежде чем эта часть поверхности вернется в контакт с гравированным формным цилиндром. Это достигается за счет сочетания соскабливания, чистки щеткой и мытья. Из-за проблем, связанных с окружающей средой, и правил по летучим органическим соединениям, очистка полимерного цилиндра для удаления избытка краски растворителем практически больше не используется. Предпочтительным является удаление избытка краски с использованием водного раствора в качестве эмульгирующей среды для удаленной избыточной краски, и подходящие чистящие растворы представляют собой щелочной водный протирочный раствор, содержащий каустическую соду и поверхностно-активное вещество, такое как, например, сульфатированное/сульфированное касторовое масло (SCO).

[009] Краска для глубокой печати затем должна быть отверждена или закреплена. Обычно это делают либо путем нагревания, либо, чаще, путем окислительного закрепления. Отверждение или закрепление закрепляющихся окислением красок обычно является медленным процессом, который приводит к более высокой склонности окислительных красок по сравнению с отверждаемыми под воздействием излучения красками давать перетиснение. Кроме того, существенный недостаток такого метода заключается в том, что это относительно медленный процесс, и документы, соответственно напечатанные и уложенные в виде листов, обычно не могут быть обработаны для дальнейшей обработки до периода времени закрепления от одного до нескольких дней. Отверждение печатных красок излучением, в частности излучением в УФ и видимой области, известно и широко применяется в области печати. Отверждение под воздействием излучения обеспечивает быстрое, почти мгновенное отверждение/закрепление печатной пленки из краски и,

следовательно, открывает путь к увеличению скорости производства. Глубокая печать отверждаемыми под воздействием излучения красками, благодаря быстрому или почти мгновенному отверждению, позволяет сократить время между печатью и обращением с печатными подложками и позволяет увеличить количество листов в стопке. Присутствия летучих органических соединений можно избежать с помощью отверждаемых под воздействием излучения красок для глубокой печати. Отверждаемые под воздействием излучения краски для глубокой печати также являются значительно более стойкими на печатной машине, чем закрепляющиеся окислением краски.

[010] Использование красок для глубокой печати, предназначенных для печати защищаемых документов, с полимерным цилиндром для удаления избытка краски, как известно, является уникальным и очень специфичным и должно удовлетворять следующим требованиям: стойкость краски до печати, на красочных валиках и до момента печати; реологические свойства в момент переноса краски на формный цилиндр для глубокой печати и в момент печати; способность краски легко и количественно удаляться с областей без изображения формной пластины (возможность удаления избытка краски) и легкость очистки полимерного цилиндра для удаления избытка краски щелочными водными протирочными растворами (моющая способность).

[011] В документе EP 1751240 A1 раскрыты отверждаемые под воздействием энергии, в частности отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области, краски для глубокой печати, содержащие в качестве фотоинициатора оксид ацилфосфина. Раскрытые краски для глубокой печати содержат связующее, содержащее один или более олигомеров, таких как эпоксиакрилаты, масла, модифицированные акриловой смолой, уретанакрилаты, полиэфиракрилаты, силиконовые акрилаты, амины, модифицированные акриловой смолой, акриловые насыщенные смолы и акриловые акрилаты и/или реакционноспособные (мет)акрилатные мономеры, такие как сложные полиэфир(мет)акрилаты, полиол(мет)акрилаты и простые полиэфир(мет)акрилаты. Типичная краска для глубокой печати, раскрытая в

таблице 1 документа EP 1751240 A1, содержит эпоксидакрилатный олигомер на основе бисфенол-А и трипропиленгликольдиакрилат. Типичная краска для глубокой печати, раскрытая в таблице 3 документа EP 1751240 A1, содержит сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты и этоксилированный пентаэритриттетраакрилат. Раскрытые краски для глубокой печати могут иметь плохую моющую способность или ее отсутствие.

[012] В документе US 2007/0179211 раскрыты отверждаемые под воздействием энергии, в частности отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области, краски для глубокой печати, содержащие пигмент, такое же связующее, как описано в документе US 2007/0179211, фотоинициатор и пластификатор, при этом считается, что указанный пластификатор улучшает способность к удалению избытка указанных красок. Краски для глубокой печати, раскрытые в таблицах документа US 2007/0179211, аналогичны краскам, раскрытым в документе EP 1751240 A1, но содержат дибутилсебацинат, ацетилтриэтилцитрат, жирную кислоту таллового масла, льняное масло, лауриновую кислоту, бутилстеарат, олеиновую кислоту и гексилталлат в качестве средств для удаления избытка краски (пластификаторов). Сообщается, что раскрытые краски демонстрируют улучшенную способность к удалению избытка краски, о чем судят по чистоте области без изображения печати и по уменьшенному количеству краски, которую переносили на бумагу.

[013] В документе EP 2489709 A1 раскрыты гибридные краски для глубокой печати, т.е. краски, обладающие как способностью к отверждению под воздействием УФ-излучения, так и способностью к окислительной полимеризации. Раскрытые гибридные краски для глубокой печати содержат по меньшей мере отверждаемую под воздействием УФ-излучения композицию, способную к окислительной полимеризации композицию, инициатор фотополимеризации, катализатор окислительной полимеризации и пигмент, при этом отверждаемая под воздействием УФ-излучения композиция содержит модифицированный кислотой эпоксиакрилат. Сообщается, что раскрытые гибридные краски для глубокой печати демонстрируют улучшенные свойства

перетиснения, улучшенное свойство предотвращения осыпания и улучшенное качество печати. Однако, гибридные краски для глубокой печати могут страдать от уменьшенного срока хранения или срока годности при хранении с образованием корки на поверхности указанных красок и могут страдать от плохой стойкости на печатной машине для глубокой печати.

[014] Таким образом, сохраняется потребность в отверждаемых под воздействием излучения красках для глубокой печати, обеспечивающих стойкость при хранении и использовании, оптимизированную реологию, хорошую протираемость и хорошую моющую способность в стандартных щелочных водных протирачных растворах.

### **Краткое описание изобретения**

[015] Соответственно, целью настоящего изобретения является устранение рассмотренных выше недостатков предшествующего уровня техники. В первом аспекте в настоящем изобретении предусмотрена отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, содержащая:

- a. от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 60 масс. % одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, при этом по меньшей мере одно из указанных одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляет собой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты, предпочтительно сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты;
- b. от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 20 масс. % одного или более фотоинициаторов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из фотоинициаторов Норриша типа I, фотоинициаторов Норриша типа II и их смесей;
- c. от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 12 масс. % высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-

активного вещества и/или поверхностно-активного вещества алкиларенсульфоукислоты;

d. от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 55 масс. % одного или более наполнителей или разбавителей, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из углеродных волокон, тальков, слюд, волластонитов, кальцинированных глин, белых глин, каолинов, карбонатов, диоксидов кремния и силикатов, сульфатов, титанатов, диоксидов титана, гидратов оксида алюминия, диоксидов кремния, коллоидальных диоксидов кремния, монтмориллонитов, графитов, анатазов, рутилов, бентонитов, вермикулитов, цинковых белил, сульфидов цинка, древесной муки, кварцевой муки, маисовых крахмалов, натуральных волокон, синтетических волокон и их комбинаций, и

причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати,

при этом вязкость отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати составляет от приблизительно 10 до приблизительно 50 Па•с при 40°C и 200 с<sup>-1</sup>.

[016] Также описанными и заявленными в данном документе являются рисунки или изображения, выполненные из отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати, описанной в данном документе, при этом указанные рисунки или изображения служат в качестве защитных признаков на подложке, на которую они нанесены.

[017] Также описанными и заявленными в данном документе являются защищаемые документы, содержащие рисунок или изображение, описанные в данном документе.

[018] Также описанными и заявленными в данном документе являются способы получения рисунков или изображений, описанных в данном документе, при этом указанные способы включают:

- a) нанесение отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати, описанной в данном документе, на гравированную формную пластину для глубокой печати,
- b) удаление любого избытка отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати с использованием полимерного цилиндра для удаления избытка краски и очистку указанного полимерного цилиндра для удаления избытка краски щелочным водным протирочным раствором в сочетании с одним или более механическими средствами,
- c) печать рисунка или изображения с помощью гравированной формной пластины для глубокой печати путем нанесения отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати на подложку, и
- d) отверждение отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати под воздействием излучения.

### **Краткое описание чертежей**

На **фиг. 1А-В** показаны схематические изображения машин для глубокой печати, при этом печатная машина согласно **фиг. 1А** работает с процессом непосредственного нанесения краски, а печатная машина согласно **фиг. 1В** работает с процессом косвенного нанесения краски (процесс орловской печати).

### **Подробное описание**

[019] Для трактовки значения терминов, рассмотренных в описании и изложенных в формуле изобретения, должны использоваться следующие определения.

[020] В контексте настоящего документа форма единственного числа объекта указывает на один объект или более и необязательно ограничивает его единственным числом.

[021] В контексте настоящего документа термин «приблизительно» означает,

что указанное количество или значение может представлять собой определенное значение или некоторое иное, приблизительно такое же значение. Данная фраза подразумевает, что подобные значения в диапазоне  $\pm 5\%$  указанного значения обеспечивают эквивалентные результаты или эффекты в соответствии с настоящим изобретением.

[022] В контексте настоящего документа термин «и/или» или «или/и» означает, что могут присутствовать либо все, либо только один из элементов указанной группы. Например, «А и/или В» будет означать «только А или только В, или как А, так и В».

[023] В контексте настоящего документа подразумевается, что термин «по меньшей мере» означает один или несколько, например, один, или два, или три.

[024] Термин «защищаемый документ» относится к документу, который обычно защищен от подделки или фальсификации по меньшей мере одним защитным признаком. Примеры защищаемых документов включают без ограничения ценные документы и ценные коммерческие товары.

[025] Термин «(мет)акрилат» относится к акрилату, а также к соответствующему метакрилату.

[026] В контексте настоящего документа выражение «удаление избытка краски» относится к удалению краски для глубокой печати из областей без печати гравированного формного цилиндра/пластин машины для глубокой печати.

[027] В контексте настоящего документа выражение «моющая способность» относится к способности краски для глубокой печати эмульгироваться щелочным водным протирочным раствором и удаляться из полимерного цилиндра для удаления избытка краски после эмульгирования указанным щелочным водным протирочным раствором с использованием одного или более механических средств.

[028] Вязкость отверждаемых под воздействием излучения красок для глубокой

печати, описанных в данном документе, составляет от приблизительно 10 Па•с до 50 Па•с, предпочтительно от приблизительно 10 Па•с до приблизительно 40 Па•с, при 40°C и при скорости сдвига 200 с<sup>-1</sup>, при этом указанные значения вязкости получены с помощью ротационного реометра Haake Roto Visco 1 (C20/0,5°; при 40°C и 200 с<sup>-1</sup>).

[029] Отверждаемые под воздействием излучения краски состоят из красок, которые можно отверждать под воздействием излучения с длиной волны в УФ и видимом диапазоне (далее упоминаемые в данном документе как отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области) или под воздействием электронно-лучевого излучения (далее упоминаемые как ЭЛ). Отверждаемые под воздействием излучения краски известны из уровня техники, и информацию о них можно найти в стандартных пособиях, таких как серия «Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints», опубликованная в 7 томах в 1997-1998 гг. под редакцией John Wiley & Sons совместно с SITA Technology Limited. Отверждение под воздействием излучения, в частности отверждение под воздействием излучения в УФ и видимой области, преимущественно ведет к очень быстрым процессам отверждения и, следовательно, существенно сокращает время закрепления красок, тем самым обеспечивая высокую скорость изготовления при одновременном предупреждении проблем перетиснения и блокировки. Отверждаемые под воздействием излучения краски для глубокой печати, описанные в данном документе, предпочтительно представляют собой отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для глубокой печати.

[030] Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, содержит от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 60 масс. %, предпочтительно от приблизительно 15 масс. % до приблизительно 50 масс. %, одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, при этом по меньшей мере одно из указанных одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляет собой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты,

описанный в данном документе, предпочтительно сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты, более предпочтительно сложный полиэфирмоноакрилатный олигомер жирной кислоты, сложный полиэфирдиакрилатный олигомер жирной кислоты, сложный полиэфиртриакрилатный олигомер жирной кислоты, сложный полиэфиртетраакрилатный олигомер жирной кислоты, сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты или их смесь, еще более предпочтительно сложный полиэфиртетраакрилатный олигомер жирной кислоты и/или сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати.

[031] Согласно одному варианту осуществления по меньшей мере одно из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляет собой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, предпочтительно сложный полиэфиртетраакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, или сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе.

[032] Согласно другому варианту осуществления по меньшей мере одно из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляет собой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, предпочтительно сложный полиэфиртетраакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, или сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, и по меньшей мере другое представляет собой активный разбавитель в виде (мет)акрилатного мономера, выбранный из группы, состоящей из моно(мет)акрилатных мономеров, ди(мет)акрилатных мономеров, три(мет)акрилатных мономеров, тетра(мет)акрилатных мономеров, пента(мет)акрилатных мономеров, гекса(мет)акрилатных мономеров и их смесей, при этом общее количество сложного полиэфир(мет)акрилатного

олигомера жирной кислоты, описанного в данном документе, и активного разбавителя в виде (мет)акрилатного мономера составляет от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 60 масс. %, предпочтительно от приблизительно 15 масс. % до приблизительно 50 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати. Под выражением «по меньшей мере другое, представляющее собой активный разбавитель в виде (мет) акрилатного мономера» также подразумевают любые комбинации двух или более активных разбавителей в виде (мет)акрилатного мономера, независимо выбранных из группы, состоящей из моно(мет)акрилатных мономеров, ди(мет)акрилатных мономеров, три(мет)акрилатных мономеров, тетра(мет)акрилатных мономеров, пента(мет)акрилатных мономеров и гекса(мет)акрилатных мономеров, как описано в данном документе.

[033] Согласно другому варианту осуществления по меньшей мере одно из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляет собой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, предпочтительно сложный полиэфиртетраакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, или сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, а по меньшей мере другое представляет собой уретан(мет)акрилатный олигомер и/или эпокси(мет)акрилатный олигомер, при этом общее количество сложного полиэфир(мет)акрилатного олигомера жирной кислоты, описанного в данном документе, и уретан(мет)акрилатного олигомера и/или эпокси(мет)акрилатного олигомера составляет от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 60 масс. %, предпочтительно от приблизительно 15 масс. % до приблизительно 50 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати.

[034] Согласно другому варианту осуществления по меньшей мере одно из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений

представляет собой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, предпочтительно сложный полиэфиртетраакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, или сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, по меньшей мере другое представляет собой активный разбавитель в виде (мет)акрилатного мономера, выбранный из группы, состоящей из моно(мет)акрилатных мономеров, ди(мет)акрилатных мономеров, три(мет)акрилатных мономеров, тетра(мет)акрилатных мономеров, пента(мет)акрилатных мономеров, гекса(мет)акрилатных мономеров и их смесей, и по меньшей мере другое представляет собой уретан(мет)акрилатный олигомер и/или эпокси(мет)акрилатный олигомер, при этом общее количество по меньшей мере одного из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, представляющего собой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, активного (мет)акрилатного мономера и уретан(мет)акрилатного олигомера и/или эпокси(мет)акрилатного олигомера составляет от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 60 масс. %, предпочтительно от приблизительно 15 масс. % до приблизительно 50 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати. Под выражением «по меньшей мере другое, представляющее собой активный разбавитель в виде (мет)акрилатного мономера» также подразумевают любую комбинацию двух или более активных разбавителей в виде (мет)акрилатного мономера, независимо выбранных из группы, состоящей из моно(мет)акрилатных мономеров, ди(мет)акрилатных мономеров, три(мет)акрилатных мономеров, тетра(мет)акрилатных мономеров, пента(мет)акрилатных мономеров, гекса(мет)акрилатных мономеров, как описано в данном документе.

**[035]** Сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, предпочтительно сложный полиэфиртетраакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, или сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты,

описанный в данном документе, содержит остатки жирных кислот. Предпочтительно, остатки жирных кислот сложного полиэфир(мет)акрилатного олигомера жирной кислоты, описанного в данном документе, в частности сложного полиэфиртетраакрилатного олигомера жирной кислоты, описанного в данном документе, или сложного полиэфиргексаакрилатного олигомера жирной кислоты, описанного в данном документе, представляют собой остаток насыщенной жирной кислоты, более предпочтительно остаток насыщенной жирной кислоты с 14–20 атомами углерода (т. е. миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, стеариновой кислоты и арахидиновой кислоты), еще более предпочтительно с 16–18 атомами углерода (т. е. пальмитиновой кислоты и стеариновой кислоты). Согласно предпочтительному варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, содержит по меньшей мере одно из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, представляющих собой сложный полиэфиртетраакрилатный олигомер жирной кислоты, описанный в данном документе, и/или сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты, при этом остатки жирных кислот представляют собой насыщенные жирные кислоты, более предпочтительно остатки насыщенных жирных кислот с 14–20 атомами углерода (т. е. миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, стеариновой кислоты и арахидиновой кислоты), еще более предпочтительно с 16–18 атомами углерода (т. е. пальмитиновой кислоты и стеариновой кислоты). Особенно подходящие сложные полиэфиртетраакрилатные олигомеры жирной кислоты и сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты реализуются компанией Allnex под обозначением EBECRYL<sup>®</sup> 657, EBECRYL<sup>®</sup> 1657, EBECRYL<sup>®</sup> 870, EBECRYL<sup>®</sup> 1870 и EBECRYL<sup>®</sup> 450.

**[036]** Согласно одному варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, содержит одно или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, при этом одно или более других соединений одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, описанных в данном

документе, представляют собой активные разбавители в виде (мет)акрилатного мономера. Активные разбавители используются для снижения вязкости краски. Один или более активных разбавителей выбраны из группы, состоящей из моно(мет)акрилатов, ди(мет)акрилатов, три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов, пента(мет)акрилатов, гекса(мет)акрилатов и их смесей, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из три(мет)акрилатов, тетра(мет)акрилатов и их смесей. Согласно одному варианту осуществления один или более активных разбавителей выбраны из группы, состоящей из моноакрилатов, диакрилатов, триакрилатов, тетраакрилатов, пентаакрилатов, гексаакрилатов и их смесей, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из триакрилатов, тетраакрилатов и их смесей.

[037] Примеры ди(мет)акрилатных соединений включают без ограничения 1,3-бутиленгликольдиакрилат, 1,3-бутиленгликольдиметакрилат, 1,4-бутандиолдиакрилат, 1,4-бутандиолдиметакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиметакрилат, алкоксилированный диакрилат, алкоксилированный диметакрилат, эстердиолдиакрилат, этоксилированный диакрилат на основе бисфенол-А, этоксилированный диметакрилат на основе бисфенол-А, этиленгликольдиакрилат, этиленгликольдиметакрилат, диэтиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольдиметакрилат, тетраэтиленгликольдиакрилат, тетраэтиленгликольдиметакрилат, дипропиленгликольдиакрилат, дипропиленгликольдиметакрилат, трипропиленгликольдиакрилат, трипропиленгликольдиметакрилат, полиэтиленгликольдиакрилат (например, PEG 200, 300, 400, 600 и диакрилаты), полиэтиленгликольдиметакрилат (например, PEG 200, 400, 600 и 800 диметакрилат), 1,9-нонандиолдиакрилат, неопентилгликольдиакрилат, алкоксилированный неопентилгликольдиакрилат (например, пропоксилированный неопентилгликольдиакрилат), неопентилгликольдиметакрилат, трициклодекандиметанолдиакрилат, трициклодекандиметанолдиметакрилат, алкоксилированный диакрилат на основе бисфенол-А (например, этоксилированный диакрилат на основе бисфенол-А и пропоксилированный диакрилат на основе бисфенол-А),

алкоксилированный диметакрилат на основе бисфенол-А (например, этоксилированный диметакрилат на основе бисфенол-А) и их смеси.

[038] Примеры три(мет)акрилатов включают без ограничения триметилпропантриакрилат, триметилпропантриметакрилат, алкоксилированный триметилпропантриакрилат (например, этоксилированный триметилпропантриакрилат и пропоксилированный триметилпропантриакрилат), алкоксилированный триметилпропантриметакрилат (например, этоксилированный триметилпропантриметакрилат и пропоксилированный триметилпропантриметакрилат), алкоксилированный глицеринтриакрилат (например, этоксилированный глицеринтриакрилат и пропоксилированный глицеринтриакрилат), пентаэритриттриакрилат, алкоксилированный пентаэритриттриакрилат (например, этоксилированный пентаэритриттриакрилат, пропоксилированный пентаэритриттриакрилат) и их смеси.

[039] Примеры тетра(мет)акрилатов включают без ограничения дитриметилпропантетраакрилат, пентаэритриттетраакрилат, алкоксилированный пентаэритриттетраакрилат (например, этоксилированный пентаэритриттетраакрилат и пропоксилированный пентаэритриттетраакрилат) и их смеси.

[040] Примеры пента(мет)акрилатов включают без ограничения дипентаэритритпентаакрилат.

[041] Примеры гекса(мет)акрилатов включают без ограничения дипентаэритритгексаакрилат и этоксилированный сорбитгексаакрилат.

[042] Согласно одному варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, содержит одно или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, при этом одно или более других соединений одного или более

отверждаемых под воздействием излучения соединений, описанных в данном документе, представляют собой уретан(мет)акрилатные олигомеры и/или эпокси(мет)акрилатные олигомеры. Подходящие примеры уретан(мет)акрилатных олигомеров включают без ограничения алифатические уретан(мет)акрилатные олигомеры, в частности диакрилаты, триакрилаты, тетраакрилаты и гексаакрилаты, и ароматические (мет)акрилатные олигомеры, в частности диакрилаты, триакрилаты, тетраакрилаты и гексаакрилаты. Уретан(мет)акрилатные олигомеры могут быть основаны на простых полиэфирах или сложных полиэфирах, которые вступают в реакцию с ароматическими, алифатическими или циклоалифатическими диизоцианитами и закрыты гидроксиакрилатами. Особенно подходящие алифатические уретан(мет)акрилатные олигомеры реализуются компанией Rahn под обозначением Genomer\* 4316.

[043] Подходящие примеры эпокси(мет)акрилатных олигомеров включают без ограничения алифатические эпокси(мет)акрилатные олигомеры, в частности моноакрилаты, диакрилаты и триакрилаты, и ароматические эпокси(мет)акрилатные олигомеры, в частности эпокси(мет)акрилатные олигомеры на основе бисфенол-А, такие как продукт, реализуемый компанией Allnex под обозначением EBECRYL® 1606 EBECRYL® 3608.

[044] Как упомянуто выше, для отверждения под воздействием излучения соединений необходимо присутствие одного или более фотоинициаторов. Как упомянуто в данном документе и как известно специалистам в данной области техники, отверждаемая под воздействием излучения, в частности отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области, краска для глубокой печати, описанная в данном документе, подлежащая отверждению и затвердеванию на подложке, такой как описанные в данном документе, содержит один или более фотоинициаторов, причем указанные один или более фотоинициаторов выбраны согласно его/их спектру/спектрам поглощения в корреляции со спектром испускания источника излучения. В зависимости от степени прохождения электромагнитного излучения через подложку

затвердевание краски для глубокой печати может быть достигнуто за счет увеличения времени облучения. Однако, в зависимости от материала подложки время облучения ограничивается материалом подложки и его чувствительностью к теплу, которое может выделяться источником излучения.

[045] Один или более фотоинициаторов, описанных в данном документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из фотоинициаторов Норриша типа I, фотоинициаторов Норриша типа II и их смесей. Фотоинициаторы Норриша типа I предпочтительно выбраны из группы, состоящей из аминокетонов (например, альфа-аминокетонов), гидроксикетонов (например, альфа-гидроксикетонов), алкоксикетонов (например, альфа-алкоксикетонов), ацетофенонов, кетосульфонон, бензилкеталей, простых эфиров бензоина, сложных эфиров бензоилформиата, фосфиноксидов, фенилглиоксилатов и их смесей, и предпочтительно выбраны из группы, состоящей из фосфиноксидов, альфа-гидроксикетонов и их смесей. Фотоинициаторы Норриша типа II предпочтительно выбраны из группы, состоящей из комбинаций аминов, спиртов, простых эфиров, сложных эфиров или тиолов с ароматическими кетонами, предпочтительно комбинаций аминов и ароматических кетонов, предпочтительно третичных аминов и ароматических кетонов. Один или более фотоинициаторов, описанных в данном документе, могут представлять собой низкомолекулярные фотоинициаторы, высокомолекулярные фотоинициаторы и/или полимерные фотоинициаторы. Один или более фотоинициаторов, описанных в данном документе, могут представлять собой полифункциональные фотоинициаторы. Один или более фотоинициаторов, описанных в данном документе, могут представлять собой сополимеризуемые фотоинициаторы, т. е. фотоинициаторы, несущие одну или более групп (например, акрилатные группы), способных к совместному введению в реакцию во время реакции отверждения под воздействием излучения.

[046] Для достижения эффективного отверждения преимущественным может быть также включение в состав сенсibilизатора вместе с одним или более фотоинициаторами. Типичные примеры подходящих фотосенсibilизаторов

включают без ограничения 2-метилтиоксантон; 2,4-диметилтиоксантон; 2,4-диэтилтиоксантон; 2-изопропилтиоксантон (ITX); 1-хлор-2-пропокситиоксантон (CPTX); 1-хлор-4-пропокситиоксантон, 2-хлортиоксантон (CTX) и 2,4-диэтилтиоксантон (DETX); и полимерные производные тиоксантона и смеси двух или более из них.

[047] Подходящие примеры альфа-гидроксикетонов включают без ограничения (1-[4-(2-гидроксиэтокси)-фенил]-2-гидрокси-2-метил-1-пропан-1-он); 1-гидроксициклогексилфенилкетон; 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропан-1-он; 2-гидрокси-2-метил-1-(4-трет-бутил)фенилпропан-1-он; 2-гидрокси-1-[4-[[4-(2-гидрокси-2-метилпропаноил)фенил]метил]фенил]-2-метилпропан-1-он; 2-гидрокси-1-[4-[4-(2-гидрокси-2-метилпропаноил)феноксифенил]-2-метилпропан-1-он]; и олиго[2-гидрокси-2-метил-1-[4-(1-метилвинил)фенил]пропанон].

[048] Подходящие примеры альфа-аминокетонов включают такие, что содержат бензоильный фрагмент, другими словами, так называемые альфа-аминоацетофеноны, например, 2-метил-1-[4-(метилтио)фенил]-2-морфолинопропан-1-он; 2-бензил-2-диметиламино-1-(4-морфолинофенил)-бутан-1-он; и 2-диметиламино-2-(4-метилбензил)-1-(4-морфолин-4-илфенил)-бутан-1-он.

[049] Подходящие примеры ацетофенонов включают без ограничения 2,2-диэтоксияцетофенон; 2-этилгексил-4-диметиламинобензоат; и 2-метокси-2-фенилацетофенон.

[050] Подходящий пример кетосульфона включает без ограничения 1-[4-(4-бензоилфенилсульфанил)фенил]-2-метил-2-(4-метилфенилсульфонил)пропан-1-он.

[051] Подходящий пример бензилкеталей включает без ограничения 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон.

[052] Подходящие примеры простых эфиров бензоина включают без ограничения простой бензоинметилловый эфир; простой бензоинизопропиловый эфир; 2-этокси-1,2-дифенилэтанон; 2-изопропокси-1,2-дифенилэтанон; 2-изобутоксид-1,2-дифенилэтанон; 2-бутоксид-1,2-дифенилэтанон; 2,2-диметокси-1,2-дифенилэтанон; и 2,2-диэтоксиацетофенон.

[053] Подходящие примеры фосфиноксидов включают без ограничения 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид; этил-(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфинат; фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид; бис(2,6-диметоксибензоил)-2,4,4-триметилпентилфосфиноксид; замещенные ацил-фосфиноксиды, реализуемые как Speedsure ХКм от компании Lambson; смесь дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида; смесь дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, смесь фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона; и смесь этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината и 2-гидрокси-2-метилпропиофенона.

[054] Подходящие примеры фенилглиоксилатов включают без ограничения метилбензоилформиат; 2-[2-оксо-2-фенилацетоксиэтокси]этила 2-оксо-2-фенилацетат; и смесь 2-[2-оксо-2-фенилацетоксиэтокси]этила 2-оксо-2-фенилацетата и оксифенилуксусной кислоты сложного 2-[2-гидроксиэтокси]-этилового эфира.

[055] Подходящие примеры ароматических кетонов включают без ограничения бензофенон; 2-метилбензофенон; 3-метилбензофенон; 4-метилбензофенон; 2,4,6-триметилбензофенон; смесь 4-метилбензофенона и 2,4,6-триметилбензофенона; 3,3'-диметил-4-метоксибензофенон; 2-гидроксибензофенон; 3-гидроксибензофенон; 4-гидроксибензофенон; 4-хлорбензофенон; 4,4'-дихлорбензофенонметилортобензоилбензоат; 4-фенилбензофенон; 4-(4-метилфенилтио)-бензофенон; 4,4'-бис(диметиламино)-бензофенон (кетон

Михлера); 4,4'-бис(диэтиламино)-бензофенон; 4,4'-бис(этилметиламино)-бензофенон; 4,4'-дифеноксibenзофенон; 4,4'-бис(4-изопропилфенокси)-бензофенон; 2-метилтиоксантон; 2,4-диметилтиоксантон; 2,4-диэтилтиоксантон; 2-изопропилтиоксантон (ITX); 1-хлор-2-пропокситиоксантон (CPTX); 1-хлор-4-пропокситиоксантон; 2-хлортиоксантон (CTX) и 2,4-диэтилтиоксантон (DETX); полимерные тиоксантоны; ксантон; 2-бензоилксантон; антрахинон; 2-этилантрахинон; 9,10-фенантренхинон; метилбензоилформиат; этилбензоилформиат; камфорхинон; дибензосуберенон.

[056] Подходящие примеры аминов включают без ограничения метилдиэтаноламин; триэтаноламин; этил-4-диметиламинобензоат; третичные амины, модифицированный акриловой смолой (например, 2-(диметиламино)этилметакрилат); 2-диметиламиноэтилметакрилат; моно-алкильные, ди-алкильные или три-алкильные производные третичного амина; и полимерные моно-алкильные, ди-алкильные или три-алкильные производные третичного амина.

[057] Другие примеры используемых фотоинициаторов можно найти в стандартных пособиях, таких как «Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints», Том III, «Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Polymerization», 2-е издание, J. V. Crivello & K. Dietliker, под редакцией G. Bradley и опубликованном в 1998 г. John Wiley & Sons совместно с SITA Technology Limited.

[058] Один или более фотоинициаторов, описанных в данном документе, предпочтительно присутствуют в отверждаемой под воздействием излучения краске для глубокой печати, описанной в данном документе, в количестве от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 20 масс. %, более предпочтительно в количестве от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 15 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати.

[059] Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, содержит от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 12 масс. %, предпочтительно от приблизительно 5,5 масс. % до приблизительно 10 масс. %, либо высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества, описанного в данном документе, и/либо поверхностно-активного вещества алкиларенсульфокислоты, описанного в данном документе, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати.

[060] Согласно одному варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, содержит от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 12 масс. %, предпочтительно от приблизительно 5,5 масс. % до приблизительно 10 масс. %, высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества, предпочтительно имеющего молекулярную массу от приблизительно 3000, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати. Молекулярная масса высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества предпочтительно составляет от приблизительно 3000, как описано в данном документе, до приблизительно 20000, предпочтительно от приблизительно 5000 до приблизительно 15000. Молекулярную массу высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества измеряют с помощью GPC (гель-проникающей хроматографии) с использованием Agilent GPC50+, при этом указанное устройство оснащено изократическим насосом, дегазатором, автосамплером и тройным детектором, содержащим дифференциальный рефрактометр, вискозиметр и детектор двухуглового светорассеяния (15° и 90°). Калибровочную кривую ( $\log(\text{молекулярная масса}) = f(\text{удерживаемый объем})$ ) строят с использованием двенадцати стандартов полиметилметакрилата (PMMA) (с молекулярными массами в диапазоне от 650 до 2299000 г/моль). Последовательно соединяют

одну защитную колонку (длина колонки 50 мм, внутренний диаметр 7,5 мм) и три колонки Polargel M, M и L (длина колонки 300 мм, внутренний диаметр 7,5 мм; неподвижная фаза: гидрофобные и гидрофильные сополимеры с размером частиц 8 мкм). Во время измерения температуру фиксируют на 40°C. Проанализированные образцы содержат 3 мг/мл высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества, растворенного в THF (ACROS ORGANICS, 99,9%, безводный), и 100  $\mu$ л вводят при скорости 1 мл/мин. GPC обеспечивала относительную молекулярную массу полимера как среднемассовую молекулярную массу, эквивалентную PMMA (PMMA экв. молекулярная масса).

[061] Высокомолекулярное модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество, описанное в данном документе, содержит остатки ненасыщенных жирных кислот, остатки насыщенных жирных кислот или их смеси, а также содержит кислотные группы. Модифицированные кислотой алкидные поверхностно-активные вещества представляют собой продукты реакции одного или более многоатомных спиртов (полиолов) (таких как глицерин, полиглицерин 3-10, триметилпропан, монопентаэритрит, дипентаэритрит, сорбит, алкоксилированный сорбит и т. д.), одно или более поликарбоновых соединений (таких как фталевая кислота, изофталевая кислота, терефталевая кислота, малеиновая кислота, алифатическая дикислота, их производные или их ангидрид) и одно или более соединений жирной кислоты. Соединения насыщенных и ненасыщенных жирных кислот можно получить из природных и/или искусственных источников. Природные источники включают источники животного происхождения и/или источники растительного происхождения. Источники животного происхождения могут включать жир животного происхождения, молочный жир, рыбий жир, свиной жир, жиры печени, тунцовый жир, кашалотовый жир и/или талловое масло и воски. Источники растительного происхождения могут включать воски и/или масла, такие как масла растительного происхождения и/или масла нерастительного происхождения. Примеры растительных масел включают без ограничения масло

из китайской горькой тыквы, бурачника, календулы, канолы, клещевины обыкновенной, китайское древесное масло, кокосовое масло, масло из семян хвойного дерева, кукурузы, семян хлопчатника, дегидратированное касторовое масло, льняное масло, масло из семян винограда, из семян *Jacaranda mimosifolia*, олифу, пальмовое масло, пальмоядровое масло, масло земляного ореха, масло из семян граната, рапсовое масло, сафлоровое масло, масло из трихозанта змеевидного, масло из сои (фасоли), подсолнечное масло, тунговое масло и/или масло из проростков пшеницы. Искусственные источники включают синтетические воски (такие как микрокристаллический и/или парафиновый воск), перегонные хвостовые фракции нефтепродукта и/или продукты, полученные посредством химических или биохимических синтетических способов. Подходящие жирные кислоты также включают (Z)-гексаян-9-еновую[пальмитолеиновую]кислоту ( $C_{16}H_{30}O_2$ ), (Z)-октадекан-9-еновую[олеиновую]кислоту ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), (9Z,11E,13E)-октадека-9,11,13-триеновую[ $\alpha$ -элеостеариновую]кислоту ( $C_{18}H_{30}O_2$ ), ликановую кислоту, (9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновую[линоевую]кислоту ( $C_{18}H_{32}O_2$ ), (5Z,8Z,11Z,14Z)-эйкоза-5,8,11,14-тетраеновую[арахидоновую]кислоту ( $C_{20}H_{32}O_2$ ), 12-гидрокси-(9Z)-октадека-9-еновую[рицинолевою]кислоту ( $C_{18}H_{34}O_3$ ), (Z)-докозан-13-еновую[эруковую]кислоту ( $C_{22}H_{42}O_3$ ), (Z)-эйкозан-9-еновую[гадолеиновую]кислоту ( $C_{20}H_{38}O_2$ ), (7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-докоза-7,10,13,16,19-пентаеновую[крупнопанодоновую]кислоту и их смеси. Подходящие жирные кислоты включают C2-C24 карбоновые кислоты, содержащие этиленовые сопряженные или несопряженные двойные связи, такие как миристолеиновая, пальмитолеиновая, арахидоновая, эруковая, гадолеиновая, крупнопанодоновая, олеиновая, рицинолевая, линолевая, линоленовая, ликановая, низиновая кислота и элеостеариновая кислоты или их смеси, как правило, используемые в виде смесей жирных кислот, полученных из природных или синтетических масел.

[062] Согласно одному варианту осуществления высокомолекулярное модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество,

описанное в данном документе, предпочтительно имеет знаки кислоты, которые равны или больше приблизительно 30, предпочтительно больше приблизительно 50 и более предпочтительно больше приблизительно 60, причем указанные знаки кислоты измерены титрованием. В частности, раствор высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества (1 г) в 50 мл 1:1 смеси ксилола/этанола титруют 0,5 М КОН водного раствора и фенолфталеином как рН индикатором, с использованием, например, Dosimat 776 (от компании Metrohm).

[063] Согласно другому варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, содержит от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 12 масс. %, предпочтительно от приблизительно 5,5 масс. % до приблизительно 10 масс. %, поверхностно-активного вещества алкиларенсульфокислоты, описанного в данном документе, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати. Поверхностно-активное вещество алкиларенсульфокислоты, описанное в данном документе, предпочтительно представляет собой (C1-C16-алкил)-аренсульфокислоту, такую как моно-, ди- и три-(C1-C16-алкил)-бензолсульфокислоты и моно-, ди- и три-(C1-C16-алкил)-нафталинсульфокислоты. Примеры поверхностно-активных веществ алкиларенсульфокислоты включают дибutilнафталинсульфонат, додецилдифенилэфирсульфонат, кумилсульфонат, октилбензолсульфонат, нонилбензолсульфонат, додецилбензолсульфонат и тридецилбензолсульфонат. Предпочтительно, поверхностно-активное вещество алкиларенсульфокислоты, описанное в данном документе, представляет собой моно- или ди-(C4-C14-алкил)-нафталинсульфокислоту или моно- или ди-(C4-C14-алкил)-бензолсульфокислоту, в частности моно-(C4-C14-алкил)-бензолсульфокислоту. Более предпочтительно, поверхностно-активное вещество алкиларенсульфокислоты, описанное в данном документе, представляет собой соль щелочного металла (например, соль натрия или калия), соль щелочноземельного металла (например, соль кальция), соль аммония или

замещенную алкилом соль аммония (C4-C14-алкил)-аренсульфоукислоты. Еще более предпочтительно, поверхностно-активное вещество алкиларенсульфоукислоты, описанное в данном документе, представляет собой соль щелочного металла (например, соль натрия или калия), соль щелочноземельного металла (например, соль кальция), соль аммония или замещенную алкилом соль аммония моно-(C4-C14-алкил)-бензолсульфоукислоты. Еще более предпочтительно, поверхностно-активное вещество алкиларенсульфоукислоты, описанное в данном документе, представляет собой соль аммония или замещенную алкилом соль аммония моно-(C4-C14-алкил)-бензолсульфоукислоты, в частности соль аммония или замещенную алкилом соль аммония моно-(C12-алкил)-бензолсульфоукислоты (т. е. соль аммония или замещенную алкилом соль аммония додецилбензолсульфоукислоты). Особенно подходящий пример поверхностно-активного вещества алкиларенсульфоукислоты реализуется компанией Croda под номером класса Zephyrum™ 3300B.

**[064]** Гидрофильно-липофильный баланс (HLB) поверхностно-активного вещества алкиларенсульфоукислоты, описанного в данном документе, предпочтительно больше 8, более предпочтительно больше или равен 10 и еще более предпочтительно больше или равен 11, при этом указанное значение HLB и их измерение описаны в «The HLB System, a time saving guide to emulsifiers selection», Ed by ICI Americas Inc. 1976.

**[065]** Предпочтительно, отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, содержит высокомолекулярное модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество, описанное в данном документе, поскольку указанные краски демонстрируют улучшенную физико-химическую стойкость в сравнении с отверждаемой под воздействием излучения краской для глубокой печати, описанной в данном документе, содержащей поверхностно-активное вещество алкиларенсульфоукислоты, описанное в данном документе.

[066] Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, содержит от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 55 масс. %, предпочтительно от приблизительно 20 масс. % до приблизительно 55 масс. %, более предпочтительно от приблизительно 30 масс. % до приблизительно 55 масс. %, одного или более наполнителей или разбавителей, описанных в данном документе. Один или более наполнителей или разбавителей, описанных в данном документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из углеродных волокон, тальков, слюд (мусковитов), волластонитов, кальцинированных глин, белых глин, каолинов, карбонатов (например, карбоната кальция, карбоната алюминия натрия), диоксидов кремния и силикатов (например, силиката магния, силиката алюминия), сульфатов (например, сульфата магния, сульфата бария), титанатов (например, титаната калия), диоксидов титана, гидратов оксида алюминия, диоксидов кремния, коллоидальных диоксидов кремния, монтмориллонитов, графитов, анатазов, рутилов, бентонитов, вермикулитов, цинковых белил, сульфидов цинка, древесной муки, кварцевой муки, маисовых крахмалов, натуральных волокон, синтетических волокон и их комбинаций.

[067] Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, может дополнительно содержать один или более восков, описанных в данном документе. Один или более восков, описанных в данном документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из синтетических восков, нефтяных восков и природных восков. Предпочтительно, один или более восков выбраны из группы, состоящей из микрокристаллических восков, парафиновых восков, полиэтиленовых восков, фторуглеродных восков, политетрафторэтиленовых восков, восков Фишера-Тропша, силиконовых жидкостей, пчелиных восков, канделильских восков, монтанных восков, карнаубских восков и их смесей, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати. При наличии, один или более восков предпочтительно присутствуют в количестве от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 7 масс. %, предпочтительно от приблизительно 3 масс. % до

приблизительно 6,5 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати.

[068] Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, может дополнительно содержать один или более красящих компонентов, выбранных из группы, состоящей из пигментов с постоянным цветом, красителей и их смесей. При наличии, один или более красящих компонентов предпочтительно присутствуют в отверждаемой под воздействием излучения краске для глубокой печати, описанной в данном документе, в количестве от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 10 масс. %, более предпочтительно в количестве от приблизительно 3 масс. % до приблизительно 10 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати. Согласно одному варианту осуществления отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, может дополнительно содержать один или более оптически изменяющихся пигментов, таких как описанные в данном документе, и один или более красящих компонентов, таких как описанные в данном документе.

[069] Красящие компоненты, представляющие собой пигменты с постоянным цветом, описанные в данном документе, могут представлять собой органические или неорганические частицы пигмента. Типичные примеры органических и неорганических пигментов с постоянным цветом включают без ограничения C.I. Pigment Yellow 12, C.I. Pigment Yellow 42, C.I. Pigment Yellow 93, 109, 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 57-1, 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 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, оксиды металлов, сурьму желтую, хромат свинца, сульфат хромата свинца, молибдат свинца, ультрамарин синий, синий кобальт, марганцевый синий, зеленый оксид хрома, зеленый гидратированный оксид хрома, зеленый кобальт и сульфиды металлов, такие как сульфид церия или сульфид кадмия, сульфоселениды кадмия, феррит цинка, ванадат висмута, прусский синий,  $Fe_3O_4$ , углеродную сажу, азопигменты, азометиновые, метиновые, антрахиноновые, фталоцианиновые, периноновые, периленовые, дикетопирролопирроловые пигменты, тиоиндигопигменты, тиазининдигопигменты, диоксазиновые, иминоизоиндолиновые, иминоизоиндолиноновые, хинакридоновые, флавантроновые, индантроновые, антрапиримидиновые и хинофталоновые пигменты.

[070] Красители, подходящие для отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати, описанной в данном документе, известны из уровня техники, при этом указанные красители могут представлять собой активные красители, прямые красители, анионные красители, катионные красители, кислотные красители, основные красители, пищевые красители, металлокомплексные красители, растворимые красители, а также их смеси. Типичные примеры красителей, подходящих для настоящего изобретения, выбраны из группы, состоящей из кумаринов, цианинов, оксазинов, уранинов, фталоцианинов, индолиноцианинов, трифенилметанов, нафталоцианинов, индонанафтало-металлических красителей, антрахинонов, антрапиридонов, азокрасителей, родаминов, скварилиевых красителей, крокониевых красителей и их смесей. Типичные примеры красителей, подходящих для настоящего изобретения, выбраны из группы, состоящей из C.I. Acid Yellow 1, 3, 5, 7, 11, 17, 19, 23, 25, 29, 36, 38, 40, 42, 44, 49, 54, 59, 61, 70, 72, 73, 75, 76, 78, 79, 98, 99, 110, 111, 121, 127, 131, 135, 142, 157, 162, 164, 165, 194, 204, 236, 245; C.I. Direct Yellow 1, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 33, 39, 44, 50, 58, 85, 86, 87, 88, 89, 98, 106, 107,

110, 132, 142, 144; C.I. Basic Yellow 13, 28, 65; C.I. Reactive Yellow 1, 2, 3, 4, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 37, 42; C.I. Food Yellow 3, 4; C.I. Acid Orange 1, 3, 7, 10, 20, 76, 142, 144; C.I. Basic Orange 1, 2, 59; C.I. Food Orange 2; C.I. Orange B; C.I. Acid Red 1, 4, 6, 8, 9, 13, 14, 18, 26, 27, 32, 35, 37, 42, 51, 52, 57, 73, 75, 77, 80, 82, 85, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106, 111, 114, 115, 117, 118, 119, 129, 130, 131, 133, 134, 138, 143, 145, 154, 155, 158, 168, 180, 183, 184, 186, 194, 198, 209, 211, 215, 219, 221, 249, 252, 254, 262, 265, 274, 282, 289, 303, 317, 320, 321, 322, 357, 359; C.I. Basic Red 1, 2, 14, 28; C.I. Direct Red 1, 2, 4, 9, 11, 13, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 46, 62, 63, 75, 79, 80, 81, 83, 84, 89, 95, 99, 113, 197, 201, 218, 220, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 253; C.I. Reactive Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45, 46, 49, 50, 58, 59, 63, 64, 108, 180; C.I. Food Red 1, 7, 9, 14; C.I. Acid Blue 1, 7, 9, 15, 20, 22, 23, 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 54, 59, 60, 62, 72, 74, 78, 80, 82, 83, 90, 92, 93, 100, 102, 103, 104, 112, 113, 117, 120, 126, 127, 129, 130, 131, 138, 140, 142, 143, 151, 154, 158, 161, 166, 167, 168, 170, 171, 182, 183, 184, 187, 192, 193, 199, 203, 204, 205, 229, 234, 236, 249, 254, 285; C.I. Basic Blue 1, 3, 5, 7, 8, 9, 11, 55, 81; C.I. Direct Blue 1, 2, 6, 15, 22, 25, 41, 71, 76, 77, 78, 80, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 120, 123, 158, 160, 163, 165, 168, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 225, 226, 236, 237, 246, 248, 249; C.I. Reactive Blue 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 44, 46, 77; C.I. Food Blue 1, 2; C.I. Acid Green 1, 3, 5, 16, 26, 104; C.I. Basic Green 1, 4; C.I. Food Green 3; C.I. Acid Violet 9, 17, 90, 102, 121; C.I. Basic Violet 2, 3, 10, 11, 21; C.I. Acid Brown 101, 103, 165, 266, 268, 355, 357, 365, 384; C.I. Basic Brown 1; C.I. Acid Black 1, 2, 7, 24, 26, 29, 31, 48, 50, 51, 52, 58, 60, 62, 63, 64, 67, 72, 76, 77, 94, 107, 108, 109, 110, 112, 115, 118, 119, 121, 122, 131, 132, 139, 140, 155, 156, 157, 158, 159, 191, 194; C.I. Direct Black 17, 19, 22, 32, 39, 51, 56, 62, 71, 74, 77, 94, 105, 106, 107, 108, 112, 113, 117, 118, 132, 133, 146, 154, 168; C.I. Reactive Black 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 18, 31; C.I. Food Black 2; C.I. Solvent Yellow 19, C.I. Solvent Orange 45, C.I. Solvent Red 8, C.I. Solvent Green 7, C.I. Solvent Blue 7, C.I. Solvent Black 7; C.I. Disperse Yellow 3, C.I. и их смесей, Disperse Red 4, 60, C.I. Disperse Blue 3, металлических

азокрасителей, раскрытых в документах US 5074914, US 5997622, US 6001161, JP 02-080470, JP 62-190272, JP 63-218766. При наличии, один или более красителей, описанных в данном документе, предпочтительно присутствуют в отверждаемой под воздействием излучения краске для глубокой печати, описанной в данном документе, в количестве от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 10 масс. %, предпочтительно от приблизительно 3 до приблизительно 10 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати.

[071] Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, может дополнительно содержать один или более оптически изменяющихся пигментов. При наличии, один или более оптически изменяющихся пигментов предпочтительно присутствуют в отверждаемой под воздействием излучения краске для глубокой печати, описанной в данном документе, в количестве от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 30 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати.

[072] Оптически изменяющиеся пигменты известны в области защищенной печати. Оптически изменяющиеся пигменты используются для печати оптически изменяющихся элементов (также называемых в данной области техники гониохроматическими элементами), т. е. элементов, цвет которых зависит от угла обзора или угла падения. Оптически изменяющиеся элементы используются, например, для защиты банкнот и других защищаемых документов от подделки и/или незаконного воспроизведения с помощью общедоступного офисного оборудования для цветного сканирования, печати и копирования. Как правило, оптически изменяющиеся пигменты могут быть выбраны из группы, состоящей из тонкопленочных интерференционных пигментов, пигментов с интерференционным покрытием, холестерических жидкокристаллических пигментов и их смесей, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из

тонкопленочных интерференционных пигментов, магнитных тонкопленочных интерференционных пигментов, пигментов с интерференционным покрытием и их смесей.

[073] Примеры пленок и пигментов, выполненных из холестерических жидкокристаллических материалов, и их получение раскрыты в документах US 5211877; US 5362315; US 6423246; EP 1213338 A1; EP 1046692 A1 и EP 0601483 A1, соответствующее раскрытие которых включено в данный документ посредством ссылки. Холестерические жидкокристаллические пигменты могут быть магнитными. Подходящие магнитные холестерические жидкокристаллические пигменты, проявляющие характеристики изменения цвета, включают без ограничения магнитные однослойные холестерические жидкокристаллические частицы пигмента и магнитные многослойные холестерические жидкокристаллические частицы пигмента. Такие частицы пигмента раскрыты, например, в документах WO 2006/063926 A1, US 6582781 и US 6531221. В документе WO 2006/063926 A1 раскрыты монослои и полученные из них частицы пигмента с повышенным блеском и свойствами изменения цвета, а также с дополнительными особыми свойствами, такими как намагничиваемость. Раскрыты монослои и частицы пигмента, которые получены из них с помощью измельчения указанных монослоев, включают трехмерно сшитую холестерическую жидкокристаллическую смесь и магнитные наночастицы. В документах US 6582781 и US 6410130 раскрыты холестерические многослойные частицы пигмента, которые содержат последовательность  $A^1/B/A^2$ , где  $A^1$  и  $A^2$  могут быть идентичными или разными, и каждый содержит по меньшей мере один холестерический слой, а В представляет собой промежуточный слой, поглощающий весь свет или некоторую часть света, пропускаемого слоями  $A^1$  и  $A^2$  и придающего магнитные свойства указанному промежуточному слою. В документе US 6531221 раскрыты пластинчатые холестерические многослойные частицы пигмента, которые содержат последовательность  $A/B$  и необязательно С, где А и С представляют собой поглощающие слои, содержащие частицы пигмента, придающие им магнитные свойства, а В представляет собой холестерический слой.

[074] Подходящие тонкопленочные интерференционные пигменты, проявляющие оптически изменяющиеся характеристики, известны специалистам в данной области техники и раскрыты в документах US 4705300, US 4705356, US 4721271, US 5084351, US 5214530, US 5281480, US 5383995, US 5569535, US 5571624 и в документах, относящихся к ним. Если по меньшей мере часть оптически изменяющихся пигментов состоит из тонкопленочных интерференционных пигментов, предпочтительно, чтобы тонкопленочные интерференционные пигменты содержали многослойную структуру Фабри-Перо отражатель/диэлектрик/поглотитель, и более предпочтительно многослойную структуру Фабри-Перо поглотитель/диэлектрик/отражатель/диэлектрик/поглотитель, при этом поглощающие слои являются частично пропускающими и частично отражающими, диэлектрические слои являются пропускающими, а отражающий слой отражает поступающий свет. Предпочтительно, отражающий слой выбран из группы, состоящей из металлов, сплавов металлов и их комбинаций, предпочтительно выбран из группы, состоящей из отражающих металлов, сплавов отражающих металлов и их комбинаций, и более предпочтительно выбран из группы, состоящей из алюминия (Al), хрома (Cr), никеля (Ni) и их смесей, и еще более предпочтительно – из алюминия (Al). Предпочтительно, диэлектрические слои независимо выбраны из группы, состоящей из фторида магния ( $MgF_2$ ), диоксида кремния ( $SiO_2$ ) и их смесей, и более предпочтительно из фторида магния ( $MgF_2$ ). Предпочтительно, поглощающие слои независимо выбраны из группы, состоящей из хрома (Cr), никеля (Ni), сплавов металлов и их смесей, и более предпочтительно – из хрома (Cr). Если по меньшей мере часть оптически изменяющихся пигментов состоит из тонкопленочных интерференционных пигментов, особенно предпочтительно, чтобы тонкопленочные интерференционные пигменты содержали многослойную структуру Фабри-Перо поглотитель/диэлектрик/отражатель/диэлектрик/поглотитель, состоящую из многослойной структуры Cr/ $MgF_2$ /Al/ $MgF_2$ /Cr.

[075] Тонкопленочные интерференционные пигменты, описанные в данном документе, могут представлять собой магнитные тонкопленочные интерференционные пигменты, проявляющие оптически изменяющиеся характеристики, известны специалистам в данной области техники и раскрыты в документах US 4838648; WO 2002/073250 A2; EP 0686675 B1; WO 03/00801 A2; US 6838166; WO 2007/131833 A1, WO 2015/086257 A1, и в документах, относящихся к ним. Если по меньшей мере часть оптически изменяющихся пигментов состоит из магнитных тонкопленочных интерференционных пигментов, предпочтительно, чтобы магнитные тонкопленочные интерференционные пигменты содержали 5-слойную структуру Фабри-Перо поглотитель/диэлектрик/отражатель/диэлектрик/поглотитель, при этом отражатель и/или поглотитель также представляет собой магнитный слой, такую как раскрытые в документе US 4838648, и/или 7-слойную структуру Фабри-Перо поглотитель/диэлектрик/отражатель/магнитный материал/отражатель/диэлектрик/поглотитель, такую как раскрытые в документе WO 02/073250; и более предпочтительно 7-слойную структуру Фабри-Перо поглотитель/диэлектрик/отражатель/магнитный материал/отражатель/диэлектрик/поглотитель. Предпочтительные пятислойные структуры Фабри-Перо состоят из многослойных структур поглотитель/диэлектрик/отражатель/диэлектрик/поглотитель, при этом отражатель и/или поглотитель представляет собой также магнитный слой, предпочтительно отражатель и/или поглотитель представляет собой магнитный слой, содержащий никель, железо и/или кобальт, и/или магнитный сплав, содержащий никель, железо и/или кобальт, и/или магнитный оксид, содержащий никель (Ni), железо (Fe) и/или кобальт (Co).

[076] Предпочтительные шестислойные структуры Фабри-Перо состоят из многослойных структур поглотитель/диэлектрик/отражатель/магнитный материал/диэлектрик/поглотитель. Предпочтительные семислойные структуры Фабри-Перо состоят из многослойных структур поглотитель/диэлектрик/отражатель/магнитный материал/отражатель/диэлектрик/поглотитель, таких как описанные в документе

US 4838648. Предпочтительно, отражающие слои, описанные в данном документе, независимо выполнены из одного или более материалов, выбранных из группы, состоящей из металлов и сплавов металлов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из отражающих металлов и сплавов отражающих металлов, более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из алюминия (Al), серебра (Ag), меди (Cu), золота (Au), платины (Pt), олова (Sn), титана (Ti), палладия (Pd), родия (Rh), ниобия (Nb), хрома (Cr), никеля (Ni) и их сплавов, еще более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из алюминия (Al), хрома (Cr), никеля (Ni) и их сплавов, и еще более предпочтительно — алюминия (Al). Предпочтительно, диэлектрические слои независимо выполнены из одного или более материалов, выбранных из группы, состоящей из фторидов металлов, таких как фторид магния ( $MgF_2$ ), фторид алюминия ( $AlF_3$ ), фторид церия ( $CeF_3$ ), фторид лантана ( $LaF_3$ ), алюмофториды натрия (например,  $Na_3AlF_6$ ), фторид неодима ( $NdF_3$ ), фторид самария ( $SmF_3$ ), фторид бария ( $BaF_2$ ), фторид кальция ( $CaF_2$ ), фторид лития (LiF), а также оксидов металлов, таких как оксид кремния ( $SiO$ ), диоксид кремния ( $SiO_2$ ), оксид титана ( $TiO_2$ ), оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из фторида магния ( $MgF_2$ ) и диоксида кремния ( $SiO_2$ ), и еще более предпочтительно — фторида магния ( $MgF_2$ ). Предпочтительно, поглощающие слои независимо выполнены из одного или более материалов, выбранных из группы, состоящей из алюминия (Al), серебра (Ag), меди (Cu), палладия (Pd), платины (Pt), титана (Ti), ванадия (V), железа (Fe), олова (Sn), вольфрама (W), молибдена (Mo), родия (Rh), ниобия (Nb), хрома (Cr), никеля (Ni), оксидов этих металлов, сульфидов этих металлов, карбидов этих металлов, а также сплавов этих металлов, более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из хрома (Cr), никеля (Ni), железа (Fe), оксидов этих металлов и сплавов этих металлов, и еще более предпочтительно выбранных из группы, состоящей из хрома (Cr), никеля (Ni) и сплавов этих металлов. Предпочтительно, магнитный слой содержит никель (Ni), железо (Fe) и/или кобальт (Co); и/или магнитный сплав, содержащий никель (Ni), железо (Fe) и/или кобальт (Co); и/или магнитный оксид, содержащий никель (Ni), железо (Fe) и/или

кобальт (Co). Если магнитные тонкопленочные интерференционные частицы пигмента, содержащие семислойную структуру Фабри-Перо, являются предпочтительными, особенно предпочтительно, чтобы магнитные тонкопленочные интерференционные частицы пигмента содержали семислойную структуру Фабри-Перо поглотитель/диэлектрик/отражатель/магнитный материал/отражатель/диэлектрик/поглотитель, состоящую из многослойной структуры Cr/MgF<sub>2</sub>/Al/M/Al/MgF<sub>2</sub>/Cr, где M представляет собой магнитный слой, содержащий никель (Ni), железо (Fe) и/или кобальт (Co); и/или магнитный сплав, содержащий никель (Ni), железо (Fe) и/или кобальт (Co); и/или магнитный оксид, содержащий никель (Ni), железо (Fe) и/или кобальт (Co). Магнитные тонкопленочные интерференционные частицы пигмента, описанные в данном документе, могут представлять собой многослойные частицы пигмента, которые считаются безопасными для здоровья человека и окружающей среды и выполнены на основе, например, пятислойных структур Фабри-Перо, шестислойных структур Фабри-Перо и семислойных структур Фабри-Перо, при этом указанные частицы пигмента содержат один или более магнитных слоев, содержащих магнитный сплав, имеющий по существу безникелевую композицию, включающую от приблизительно 40 масс. % до приблизительно 90 масс. % железа, от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 50 масс. % хрома и от приблизительно 0 масс. % до приблизительно 30 масс. % алюминия. Типичные примеры многослойных частиц пигмента, которые считаются безопасными для здоровья человека и окружающей среды, можно найти в документе EP 2402401 A1, который полностью включен в данный документ посредством ссылки.

[077] Пигменты с интерференционным покрытием включают без ограничения структуры, состоящие из подложки, выбранной из группы, состоящей из металлических сердечников, таких как титан, серебро, алюминий, медь, хром, железо, германий, молибден, тантал или никель, покрытых одним или более слоями, выполненными из оксидов металлов, а также структуру, состоящую из сердечника, выполненного из синтетической или натуральной слюды, других

слоистых силикатов (например, талька, каолина и серицита), стекол (например, боросиликатов), диоксидов кремния ( $\text{SiO}_2$ ), оксидов алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксидов титана ( $\text{TiO}_2$ ), графитов и их смесей, покрытых одним или более слоями, выполненными из оксидов металлов (например, из оксидов титана, оксидов циркония, оксидов олова, оксидов хрома, оксидов никеля, оксидов меди и оксидов железа), структуры, описанные в данном документе выше, раскрытые, например, в Chem. Rev. 99 (1999), G. Pfaff and P. Reynders, стр. 1963-1981 и WO 2008/083894. Типичные примеры этих пигментов с интерференционным покрытием включают без ограничения сердечники из оксида кремния, покрытые одним или более слоями, выполненными из оксида титана, оксида олова и/или оксида железа; сердечники из натуральной или синтетической слюды, покрытые одним или более слоями, выполненными из оксида титана, оксида кремния и/или оксида железа, в частности, сердечники из слюды, покрытые чередующимися слоями, выполненными из оксида кремния и оксида титана; сердечники из боросиликата, покрытые одним или более слоями, выполненными из оксида титана, оксида кремния и/или оксида олова; и сердечники из оксида титана, покрытые одним или более слоями, выполненными из оксида железа, оксида/гидроксида железа, оксида хрома, оксида меди, оксида церия, оксида алюминия, оксида кремния, ванадата висмута, титаната никеля, титаната кобальта и/или легированного сурьмой, легированного фтором или легированного индием оксида олова; сердечники из оксида алюминия, покрытые одним или более слоями, выполненными из оксида титана и/или оксида железа. Пигменты с интерференционным покрытием, описанные в данном документе, могут быть магнитными и содержать один или более магнитных материалов, при этом указанные пигменты состоят из подложки, выбранной из группы, состоящей из сердечника, покрытого одним или более слоями, при этом по меньшей мере один из сердечника или одного или более слоев имеет магнитные свойства. Например, подходящие пигменты с интерференционным покрытием содержат сердечник, выполненный из магнитного материала, такого как описанные в данном документе выше, при этом указанный сердечник покрыт одним или более слоями, выполненными из одного или более оксидов металлов,

или они имеют структуру, состоящую из сердечника, выполненного из синтетической или натуральной слюды, слоистых силикатов (например, талька, каолина и серицита), стекол (например, боросиликатов), диоксидов кремния ( $\text{SiO}_2$ ), оксидов алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксидов титана ( $\text{TiO}_2$ ), графитов и смесей двух или более из них. Более того, могут присутствовать один или более дополнительных слоев, таких как окрашивающие слои.

[078] Для вариантов осуществления, в которых магнитные оптически изменяющиеся пигменты содержатся в отверждаемой под воздействием излучения краске для глубокой печати, описанной в данном документе, указанные пигменты могут быть дополнительно ориентированы после глубокой печати и перед отверждением путем приложения приемлемого магнитного поля и последовательно обездвижены в своих соответствующих положениях и ориентациях путем отверждения нанесенной краски.

[079] Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, может дополнительно содержать один или более УФ-стабилизаторов с целью стабилизации указанной краски, в частности во время ее хранения. Типичные примеры подходящих УФ-стабилизаторов включают без ограничения гидрохинон, монометилловый эфир гидрохинона, 4-трет-бутилкатехол, 4-трет-бутилфенол, 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ВНТ), пирогаллол, фенотиазин (PTZ), 2,4-диазабицикло[2.2.2]октан (DABCO), соли меди (II) (такие как, например, феноксид меди (II), ацетилацетонат меди (II), глюконат меди (II), тартрат меди (II), ацетат меди (II), карбамат меди (II), тиокарбамат меди (II), дитиокарбамат меди (II) или диметилдитиокарбамат меди (II)), соли меди (I) (такие как, например, хлорид меди (I) или ацетат меди (I)), трис[N-(гидроксил-КО)-N-(нитрозо-КО)бензоламинато]-алюминий, а также любые их смеси. При наличии, один или более УФ-стабилизаторов, описанных в данном документе, предпочтительно присутствуют в отверждаемой под воздействием излучения краске для глубокой печати, описанной в данном документе, в количестве от приблизительно 0,1 масс. % до приблизительно 3 масс. %, более предпочтительно в количестве от приблизительно 0,1 масс. %

до приблизительно 2,5 масс. %, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати.

**[080]** Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, может дополнительно содержать один или более машиночитаемых материалов. При наличии, один или более машиночитаемых материалов предпочтительно выбраны из группы, состоящей из магнитных материалов, люминесцентных материалов, электропроводных материалов, поглощающих инфракрасное излучение материалов и их смесей. В контексте настоящего документа термин «машиночитаемый материал» относится к материалу, который проявляет по меньшей мере одно отличительное свойство, которое можно обнаружить с помощью устройства или машины, и который может содержаться в слое таким образом, чтобы представить способ аутентификации указанного слоя или изделия, содержащего указанный слой, с использованием конкретного оборудования для его обнаружения и/или аутентификации.

**[081]** Согласно одному варианту осуществления один или более машиночитаемых материалов представляют собой магнитные материалы, предпочтительно магнитные частицы пигмента, содержащие магнитный сердечник (предпочтительно выполненный из никеля, кобальта, железа и железосодержащих сплавов и оксидов) и окруженные одним или более дополнительными слоями, выполненными из одного или более материалов, выбранных из группы, состоящей из органических материалов, и группы неорганических материалов, таких как описанные, например, в документах WO 2010/115986 A2 и WO 2016/005158 A1. Органические материалы, описанные в данном документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из полиакрилатов, полистиролов, париленов, алкоксисиланов и их смесей. Неорганические материалы, описанные в данном документе, предпочтительно выбраны из группы, состоящей из металлов (предпочтительно выбранных из группы, состоящей из серебра, алюминия и золота), оксидов металлов

(предпочтительно выбранных из группы, состоящей из MgO и ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где Ln представляет собой лантанид), SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и их смесей) и сульфидов металлов (предпочтительно выбранных из группы, состоящей из ZnS; CaS и их смесей).

[082] Согласно одному варианту осуществления один или более машиночитаемых материалов представляют собой поглощающие инфракрасное излучение материалы. Поглощающие ИК-излучение материалы включают неорганические материалы, стекла, содержащие значительные количества поглощающих ИК-излучение атомов или ионов, или вещества, проявляющие поглощение ИК-излучения в качестве сопутствующего эффекта, поглощающие ИК-излучение органические соединения и поглощающие ИК-излучение металлоорганические соединения (комплексы катиона(-ов) с органическим(-и) лигандом(-ами), причем либо отдельный катион и/или отдельный лиганд, либо оба в сочетании обладают свойствами поглощения ИК-излучения). Неограничивающие примеры поглощающих ИК-излучение соединений для использования в настоящем изобретении включают соединения, раскрытые в документе WO 2007/060133 A2, при этом поглощающее ИК-излучение соединение включает соединение переходного элемента, и поглощение инфракрасного излучения которого является следствием электронных переходов внутри d-оболочки атомов или ионов переходных элементов, таких как описанные в документе WO 2007/060133 A2. Примеры поглощающих ИК-излучение соединений, раскрытых в документе WO 2007/060133 A2, включают фторид меди (II) (CuF<sub>2</sub>), гидроксифторид меди (CuFOH), гидроксид меди (Cu(OH)<sub>2</sub>), гидрофосфат меди (Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O), безводный фосфат меди (Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), основные фосфаты меди (II) (например, Cu<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(OH), «Libethenite», чья формула иногда пишется как Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*Cu(OH)<sub>2</sub>; Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)(OH)<sub>3</sub>, «Cornetite», Cu<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>, «Pseudomalachite», CuAl<sub>6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>8</sub>\*5H<sub>2</sub>O «Turquoise», и т. д.), пирофосфат меди (II) (Cu<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)\*3H<sub>2</sub>O), безводный пирофосфат меди (II) (Cu<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)), метафосфат меди (II) (Cu(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, более корректно пишется как Cu<sub>3</sub>(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>), фторид железа (II) (FeF<sub>2</sub>\*4H<sub>2</sub>O), безводный фторид железа (II) (FeF<sub>2</sub>), фосфат железа (II) (Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O, «Vivianite»),

фосфат железа (II) лития ( $\text{LiFePO}_4$ , «Triphylite»), фосфат железа (II) натрия ( $\text{NaFePO}_4$ , «Maricite»), силикаты железа (II) ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , «Fayalite»;  $\text{Fe}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SiO}_4$ , «Olivine»), карбонат железа (II) ( $\text{FeCO}_3$ , «Ankerite», «Siderite»); фосфат никеля (II) ( $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), и метафосфат титана (III) ( $\text{Ti}(\text{P}_3\text{O}_9)$ ). Более того, кристаллический поглощающий ИК-излучение материал также может представлять собой смешанное ионное соединение, т. е. в котором два или более катиона участвуют в кристаллической структуре, как, например, в  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , «Anapaite». Точно так же в структуре могут участвовать два или более аниона, как в упомянутых основных фосфатах меди, где  $\text{OH}^-$  представляет собой второй анион, или даже оба вместе, как во фториде фосфата железа магния,  $\text{MgFe}(\text{PO}_4)\text{F}$ , «Wagnerite».

**[083]** Неограничивающие примеры поглощающих ИК-излучение соединений для использования в настоящем изобретении также включают соединения, раскрытые в находящейся на рассмотрении заявке PCT/EP2019/054055, при этом поглощающие ИК-излучение соединения выбраны из группы, состоящей из ортофосфатов железа (II) без кристаллизационной воды общей формулы  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  с кристаллической структурой графтонита, металлосодержащих ортофосфатов железа (II) без кристаллизационной воды, металлосодержащих фосфонатов железа (II) без кристаллизационной воды, металлосодержащих пирофосфатов железа (II) без кристаллизационной воды, металлосодержащих метафосфатов железа (II) без кристаллизационной воды общей формулы  $\text{Fe}_a\text{M}_b(\text{PO}_c)_d$ , где  $a$  представляет собой число от 1 до 5,  $b$  представляет собой число от  $>0$  до 5,  $c$  представляет собой число от 2,5 до 5,  $d$  представляет собой число от 0,5 до 3, и  $M$  представляет собой один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (блок d), в частности Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, Co, Ni, Ag, Au, металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой основных групп, в частности B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi и лантаноидов, и их смесей.

**[084]** Неограничивающие примеры поглощающих ИК-излучение соединений для использования в настоящем изобретении также включают легированные

оловом оксиды (такие как, например, оксид сурьмы и олова, АТО), легированные индием оксиды (такие как, например, оксид индия и олова, ИТО), восстановленные оксиды вольфрама, вольфрамовые бронзы и их смеси.

[085] Поглощающие ИК-излучение соединения, описанные в данном документе, могут использоваться по отдельности или могут использоваться в их комбинациях.

[086] Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, может дополнительно содержать одну или более добавок, причем указанные одна или более добавок включают без ограничения соединения и материалы, которые используются для корректировки физических, реологических и химических параметров краски для глубокой печати, таких как консистенция (например, вещества, препятствующие оседанию пигмента в краске, и пластификаторы), смазочные свойства (воски), адгезионные свойства, свойства поверхности (увлажнители, олеофобные и гидрофобные средства), свойства высушивания/отверждения (ускорители отверждения, сенсibilизаторы, сшиватели) и т. д. Добавки, описанные в данном документе, могут присутствовать в отверждаемых под воздействием излучения красках для глубокой печати, описанных в данном документе, в количествах и формах, известных в данной области техники, в том числе в форме так называемых наноматериалов, у которых по меньшей мере один из размеров добавок находится в диапазоне 1-1000 нм.

[087] В настоящем изобретении дополнительно предусмотрены способы получения отверждаемых под воздействием излучения красок для глубокой печати, описанных в данном документе, и отверждаемые под воздействием излучения краски для глубокой печати, получаемые такими способами. Отверждаемые под воздействием излучения краски для глубокой печати, описанные в данном документе, можно получать путем смешивания всех ингредиентов, например, с помощью скоростного миксера, с образованием тем самым паст. Образованные таким образом пасты затем полностью смешивают и

диспергируют с использованием, например, трехвалочной мельницы для получения однородных пастообразных красок для глубокой печати.

[088] Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, описанная в данном документе, является подходящей для нанесения путем глубокой печати на подложку, описанную в данном документе, для получения защитного признака в виде рисунка или изображения. В настоящем изобретении предусмотрены способы получения рисунка или изображения и рисунки или изображения, получаемые такими способами. Отверждаемую под воздействием излучения, в частности отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области, краску для глубокой печати, описанную в данном документе, можно использовать на стандартной машине для глубокой печати, оснащенной лампами излучения, в частности лампами излучения в УФ и видимой области, включая лампы с низким энергопотреблением (LE или HUV) и LED-лампы. Способ, описанный в данном документе, включает этап а) нанесения отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати, описанной в данном документе, на гравированную формную пластину для глубокой печати.

[089] Как упомянуто в данном документе, в ходе процессов глубокой печати на вращающийся формный цилиндр для глубокой печати, несущий формную пластину, гравированную рисунком или изображением, подлежащим печати, наносят краску одним или множеством селективным(-ых) красочным(-ых) цилиндром(-ов) (или цилиндром-шаблоном), причем каждый селективный красочный цилиндр покрывают краской по меньшей мере одного соответствующего цвета. После этапа а), описанного в данном документе, способ, описанный в данном документе, дополнительно включает этап б) удаления любого избытка отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати. В частности, процесс глубокой печати включает удаление любого избытка краски, присутствующего на поверхности формной пластины для глубокой печати. В способе, описанном в данном документе, процесс удаления избытка краски осуществляют с использованием полимерного

цилиндра для удаления избытка краски, а затем указанный полимерный цилиндр для удаления избытка краски очищают щелочным водным протирающим раствором в сочетании с одним или более механическими средствами, в частности одной или более щетками и/или подушками (например, подушки Scotch-Brite™) с удалением краски, эмульгированной щелочным протирающим раствором, из полимерного цилиндра для удаления избытка краски. После этапа удаления избытка краски, способ, описанный в данном документе, включает этап с) печати рисунка или изображения с помощью гравированной формной пластины для глубокой печати путем нанесения отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати на подложку. Иными словами, после этапа удаления избытка краски b), покрытую краской формную пластину для глубокой печати приводят в контакт с подложкой, описанной в данном документе, и отверждаемую под воздействием излучения краску переносят под давлением из гравюр формной пластины для глубокой печати на подложку, подлежащую печати, с образованием толстого печатного рисунка или изображения на подложке. После этапа с), описанного в данном документе, способ, описанный в данном документе, дополнительно включает этап d) отверждения отверждаемой под воздействием излучения, в частности отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области, краски для глубокой печати путем излучения, в частности излучения в УФ и видимой области.

[090] На фиг. 1А и 1В показаны схематические изображения машин для глубокой печати, при этом печатная машина согласно фиг. 1А работает с процессом непосредственного нанесения краски, а печатная машина согласно фиг. 1В работает с процессом косвенного нанесения краски (процесс орловской печати). Как показано на фиг. 1А и 1В, вращающийся формный цилиндр (100) для глубокой печати несет формные пластины для глубокой печати, т. е. формные пластины, на которых выгравированы рисунок или изображение, подлежащие печати. Красочные аппараты используются для облегчения распределения и переноса краски из красочного ящика в формный цилиндр, несущий формную пластину для глубокой печати. Красочный ящик играет роль

резервуара для краски для глубокой печати. Три красочных аппарата для трех красок для глубокой печати изображены на фиг. 1А и 1В, при этом каждая краска для глубокой печати подается из отдельного красочного ящика, и при этом каждый из указанных трех красочных аппаратов независимо состоит из ряда валиков, содержащих красочный валик (110, 112, 114), покрытый полимерным материалом и шаблоном (111, 113, 115). Поскольку шаблон окрашивается соответствующим красочным устройством и, таким образом, переносит одну краску в соответствующий формный цилиндр (100) (непосредственный процесс) или в собирающий цилиндр (160) (косвенный процесс), в литературе он также упоминается как селективный красочный формный цилиндр.

[091] Согласно одному варианту осуществления, в котором способ, описанный в данном документе, использует процесс непосредственного нанесения краски (фиг. 1А), красочный валик (110, 112, 114) переносит соответствующую краску для глубокой печати на шаблон (111, 113, 115), который состоит из листа с некоторым рельефом, на который наносят краску и который размещают между красочным валиком (110, 112, 114) и формной пластиной для глубокой печати на формном цилиндре (100). Краску вытесняют с рельефа шаблона на гравюры формной пластины для глубокой печати. В то время как краску для глубокой печати переносят из шаблона (111, 113, 160) в гравюры формной пластины для глубокой печати, некоторый избыток краски может также переноситься на негравированную поверхность формной пластины. Соответственно, способ, описанный в данном документе, включает этап удаления любого избытка отверждаемой под воздействием излучения, в частности отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области, краски для глубокой печати, описанной в данном документе, с использованием полимерного цилиндра для удаления избытка краски и щелочного водного протирочного раствора. Избыток краски на поверхности формного цилиндра убирают путем вытирания формного цилиндра для глубокой печати, несущего формную пластину (100) для глубокой печати, с помощью полимерного цилиндра (120) для удаления избытка краски и очистки указанного полимерного цилиндра (120) для удаления избытка краски

щелочным водным протирающим раствором в сочетании с одним или более механическими средствами, в частности одной или более щетками и/или подушками (например, подушки Scotch-Brite™). Способ, описанный в данном документе, дополнительно включает этап печати рисунка или изображения с помощью гравированной формной пластины для глубокой печати путем нанесения отверждаемой под воздействием излучения, в частности отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области, краски для глубокой печати на подложку. После этапа удаления избытка краски покрытую краской формную пластину для глубокой печати приводят в контакт с подложкой, описанной в данном документе, и краску переносят под давлением из гравюр формной пластины для глубокой печати на подложку, подлежащую печати, с образованием рисунка или изображения на подложке. Из формного цилиндра (100) краску под высоким давлением переносят на подложку (130), подлежащую печати, для образования рисунка или изображения (180), выполненных глубокой печатью. Как правило, во время процесса глубокой печати прикладывают давление от нескольких десятков до нескольких сотен кН. Цилиндр (170) противодействия расположен на противоположной стороне подложки. Красочные ящики, валики (110, 112 и 114) красочных аппаратов и формный цилиндр (100) обычно оснащены системой контроля температуры. Типичные настройки для машины для глубокой печати включают поддержание температуры красочного ящика на уровне 20°C, в то время как температуру формного цилиндра для глубокой печати поддерживают от приблизительно 60°C до приблизительно 80°C.

[092] Согласно одному варианту осуществления, в котором способ, описанный в данном документе, использует процесс косвенного нанесения краски (процесс орловской печати) (фиг. 1В), в котором красочный валик (110, 112, 114) переносит соответствующую краску для глубокой печати на шаблон (111, 113, 115), который состоит из листа с некоторым рельефом, на который наносят краску, а затем на собирающий цилиндр (160), называемый «*бланк*». Собирающий цилиндр (160) затем переносит краску в формный цилиндр (100), несущий формную пластину для глубокой печати. В то время как краску для

глубокой печати переносят из шаблона (111, 113, 115) в собирающий цилиндр (160) и в гравюры формной пластины для глубокой печати, некоторый избыток краски может также переноситься на негравированную поверхность формной пластины. Соответственно, способ, описанный в данном документе, включает этап удаления любого избытка отверждаемой под воздействием излучения, в частности отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области, краски для глубокой печати, описанной в данном документе, с использованием полимерного цилиндра для удаления избытка краски и очистки указанного полимерного цилиндра (120) для удаления избытка краски щелочным водным протирочным раствором в сочетании с одним или более механическими средствами, в частности одной или более щетками и/или подушками (например, подушки Scotch-Brite™).

[093] Способ, описанный в данном документе, дополнительно включает этап печати рисунка или изображения с помощью гравированной формной пластины для глубокой печати путем нанесения отверждаемой под воздействием излучения, в частности отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области, краски для глубокой печати на подложку. После этапа удаления избытка краски покрытую краской формную пластину для глубокой печати приводят в контакт с подложкой, описанной в данном документе, и краску переносят под давлением из гравюр формной пластины для глубокой печати на подложку, подлежащую печати, с образованием рисунка или изображения на подложке. Из формного цилиндра (100) краску под высоким давлением переносят на подложку (130), подлежащую печати, для образования признаков (180), выполненных глубокой печатью, в виде рисунков или изображений. Как правило, во время процесса глубокой печати прикладывают давление от нескольких десятков до нескольких сотен кН. Цилиндр (170) противодействия расположен на противоположной стороне подложки.

[094] Полимерный цилиндр для удаления избытка краски, описанный в данном документе, как правило, выполнен из поливинилхлорида (PVC) или резины, предпочтительно PVC.

[095] Как правило, подходящие водные щелочные растворы содержат от приблизительно 0,3 масс. % до приблизительно 1,2 масс. %, предпочтительно приблизительно 0,8 масс. %, щелочного основания, такого как, например, каустическая сода, и от приблизительно 0,3 масс. % до приблизительно 1,0 масс. %, предпочтительно приблизительно 0,5 масс. %, поверхностно-активного вещества, такого как, например, сульфатированное/сульфирированное касторовое масло (SCO), причем процентное содержание рассчитано исходя из общего количества водных щелочных растворов.

[096] Способ, описанный в данном документе, дополнительно включает этап d) отверждения отверждаемой под воздействием излучения, в частности отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области, краски для глубокой печати путем излучения, в частности излучения в УФ и видимой области. Как показано на фиг. 1А и 1В, машина для глубокой печати, либо используемая в способе, описанном в данном документе, с процессом непосредственного нанесения краски, либо используемая в способе, описанном в данном документе, с процессом косвенного нанесения краски, содержит источник (150) излучения, в частности источник излучения в УФ и видимой области, для отверждения отверждаемой под воздействием излучения, в частности отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области, краски для глубокой печати.

[097] В настоящем изобретении дополнительно предусмотрены рисунки или изображения, действующие как защитные признаки, выполненные из отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати, описанной в данном документе, на подложке, описанной в данном документе.

[098] Подложки, описанные в данном документе, могут быть представлены в виде листа или в виде полотна и предпочтительно выбраны из группы, состоящей из видов бумаги или других волокнистых материалов (включая тканые и нетканые волокнистые материалы), таких как целлюлоза, материалы, содержащие бумагу, стекло, металлов, видов керамики, пластмасс и полимеров,

металлизированных пластмасс или полимеров, композиционных материалов и смесей или комбинаций двух или более из них. Типичные бумажные, бумагоподобные или иные волокнистые материалы выполнены из самых разных волокон, включая без ограничения манильскую пеньку, хлопчатобумажное волокно, льняное волокно, древесную массу и их смеси. Как хорошо известно специалистам в данной области техники, для банкнот предпочтительными являются хлопчатобумажное волокно и смеси хлопчатобумажного/льняного волокна, в то время как для защищаемых документов, не являющихся банкнотами, обычно используется древесная масса. Типичные примеры пластмасс и полимеров включают полиолефины, такие как полиэтилен (PE) и полипропилен (PP), включая двухосноориентированный полипропилен (BOPP), полиамиды, сложные полиэфиры, такие как поли(этилентерефталат) (PET), поли(1,4-бутилентерефталат) (PBT), поли(этилен-2,6-нафтоат) (PEN) и поливинилхлориды (PVC). В качестве подложки также можно использовать олефиновые волокна, формованные с эжектированием высокоскоростным потоком воздуха, такие как реализуемые под товарным знаком Tyvek®. Типичные примеры металлизированных пластмасс или полимеров включают пластмассовые или полимерные материалы, описанные в данном документе выше, на поверхности которых непрерывно или прерывисто расположен металл. Типичные примеры металлов включают без ограничения алюминий (Al), хром (Cr), медь (Cu), золото (Au), серебро (Ag), их сплавы и комбинации двух или более из вышеупомянутых металлов. Металлизацию пластмассовых или полимерных материалов, описанных в данном документе выше, можно осуществлять с помощью процесса электроосаждения, процесса высоковакуумного нанесения покрытия или с помощью процесса напыления. Типичные примеры композиционных материалов включают без ограничения многослойные структуры или слоистые материалы из бумаги и по меньшей мере одного пластмассового или полимерного материала, такого как описанные в данном документе выше, а также пластмассовые и/или полимерные волокна, включенные в бумагоподобный или волокнистый материал, такой как описанные в данном документе выше. Разумеется, подложка может содержать

дополнительные добавки, известные специалисту, такие как наполнители, проклеивающие средства, осветлители, технологические добавки, усиливающие средства или средства для придания влагопрочности и т. д.

[099] С целью дальнейшего повышения уровня безопасности и защищенности от подделки и незаконного воспроизведения подложка, описанная в данном документе, может содержать напечатанные, с покрытием или маркированные лазером или перфорированные лазером знаки, водяные знаки, защитные нити, волокна, конфетти, люминесцентные соединения, окна, фольгу, переводные картинки, грунтовки и комбинации двух или более из них.

[0100] С целью повышения долговечности путем повышения стойкости к загрязнению или химической стойкости и чистоты и, таким образом, срока службы подложек и защищаемых документов, или с целью изменения их эстетичного внешнего вида (например, оптического глянца), один или более защитных слоев можно дополнительно наносить поверх нанесенного глубокой печатью рисунка или изображения, описанного в данном документе. При наличии, один или более защитных слоев, как правило, выполнены из защитных лаков, которые могут быть прозрачными, или слегка цветными, или тонированными, и могут быть более или менее глянцевыми. Защитные лаки могут представлять собой отверждаемые под воздействием излучения композиции, закрепляющиеся под воздействием тепла композиции или любую их комбинацию. Предпочтительно, один или более защитных слоев выполнены из отверждаемых под воздействием излучения композиций, и более предпочтительно отверждаемых под воздействием УФ и видимого излучения композиций.

[0101] Как упомянуто в данном документе выше, рисунки или изображения, описанные в данном документе, можно использовать в качестве защитных признаков для защиты и аутентификации защищаемого документа или декоративных элементов.

[0102] Типичные примеры декоративных элементов или объектов включают без ограничения предметы роскоши, упаковки косметических изделий, автомобильные детали, электронные/электротехнические приборы, мебель и изделия для ногтей.

[0103] Защищаемые документы включают без ограничения ценные документы и ценные коммерческие товары. Типичные примеры ценных документов включают без ограничения банкноты, юридические документы, билеты, чеки, ваучеры, гербовые марки и акцизные марки, соглашения и т. п., документы, удостоверяющие личность, такие как паспорта, удостоверения личности, визы, водительские удостоверения, банковские карты, кредитные карты, транзакционные карты, документы или карты для доступа, входные билеты, билеты на проезд в общественном транспорте, аттестат о высшем образовании или ученые звания и т. п., предпочтительно банкноты, документы, удостоверяющие личность, документы, предоставляющие право на владение, водительские удостоверения и кредитные карты. Термин «ценный коммерческий товар» относится к упаковочным материалам, в частности для косметических изделий, нутрицевтических изделий, фармацевтических изделий, спиртных напитков, табачных изделий, напитков или пищевых продуктов, электротехнических/электронных изделий, тканей или ювелирных изделий, т. е. изделий, которые должны быть защищены от подделки и/или незаконного воспроизведения, для гарантирования подлинности содержимого упаковки, как, например, подлинных лекарственных средств. Примеры этих упаковочных материалов включают без ограничения этикетки, такие как товарные этикетки для аутентификации, этикетки и пломбы с защитой от вскрытия. Следует отметить, что раскрытые подложки, ценные документы и ценные коммерческие товары приведены исключительно для примера без ограничения объема настоящего изобретения.

[0104] Специалист может внести ряд изменений в пределах сути настоящего изобретения в конкретные варианты осуществления, описанные выше. Такие модификации охватываются настоящим изобретением.

[0105] В дополнение к этому, все документы, на которые по всему тексту настоящего описания приводятся ссылки, настоящим полностью включены в настоящее описание, как если бы они были полностью изложены в нем.

## Примеры

[0106] Настоящее изобретение будет далее описано более подробно со ссылкой на неограничивающие примеры. В приведенных ниже примерах более подробно представлены сведения о получении и использовании излучения, в частности УФ, отверждаемых красок для глубокой печати, предназначенных для печати защитного признака.

[0107] Получали и наносили на подложку две серии отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для глубокой печати согласно настоящему изобретению (см. таблицы 1A-B):

E1-E4: Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для глубокой печати, содержащие а) одно или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, при этом по меньшей мере одно из указанных одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляло собой сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты (E1-E4), необязательно по меньшей мере другое из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляло собой активный разбавитель в виде (мет)акрилатного мономера (E1-E3), и необязательно по меньшей мере другое из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляло собой эпокси(мет)акрилатный олигомер (E3), б) фотоинициатор, в) высокомолекулярное модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество, д) один или более наполнителей, е) один или более восков, ф) один или более пигментов и г) один или более УФ-стабилизаторов. Сравнительные краски C1-C4, соответственно, содержали акрилатный олигомер, уретановый олигомер, эпоксиакрилатный олигомер или хлорированный сложный полиэфирный олигомер, активный разбавитель в виде

(мет)акрилатного мономера и высокомолекулярное модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество (т. е. без сложного полиэфиракрилатного олигомера жирной кислоты), тогда как сравнительная краска С5 содержит сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты и активный разбавитель в виде (мет)акрилатного мономера (т. е. без высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества).

Е5: Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска для глубокой печати, содержащая а) одно или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, при этом по меньшей мере одно из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляло собой сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты, и по меньшей мере другое из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляло собой активный разбавитель в виде (мет)акрилатного мономера, б) фотоинициатор, с) поверхностно-активное вещество алкилбензолсульфокислоты, d) один или более наполнителей, e) один или более восков, f) один или более пигментов и g) один или более УФ-стабилизаторов. Сравнительные краски С6-С9, соответственно, содержали акрилатный олигомер, уретановый олигомер, эпоксиакрилатный олигомер или хлорированный сложный полиэфирный олигомер, активный разбавитель в виде (мет)акрилатного мономера и поверхностно-активное вещество алкилбензолсульфокислоты (т. е. без сложного полиэфиракрилатного олигомера жирной кислоты).

Синтез высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества

[0108] Высокомолекулярное модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество, содержащееся в С1-С4 и Е1-Е4, получали согласно примеру II, часть 1 документа EP 0340163 B1, путем поликонденсации в течение 5 часов при 220°C триметилпропана (номер CAS: 77-99-6, 99,9% от

компании Penpet) (9 масс. %), пентаэритрита (номер CAS: 115-77-5, 98% от компании Perstop) (6 масс. %), этоксилированного сорбита (номер CAS: 53694-15-8, Sorbitol 20x этоксилированный, 99,9% от компании KLK OLEO) (8 масс. %) в качестве полиолов, изофталевой кислоты (номер CAS: 121-91-5, 99,9% от компании Perstop) (14 масс. %) и 1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида (номер CAS: 85-43-8, 99,5% от компании Polynt) (13 масс. %) в качестве поликислот и конъюгированного подсолнечного масла жирной кислоты (номер CAS: 68953-27-5, содержание твердых веществ >99,9% от компании Smit) (34 масс. %) в качестве жирной кислоты. Полученный в результате продукт поликонденсации разбавляли при комнатной температуре этилдигликолем (номер CAS: 111-90-0, 99,9% от компании Brenntag) (16 масс. %).

[0109] Полученное таким образом модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество имело кислотное число 60 мг KOH/г (как описано в данном документе далее) и среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  приблизительно 6600 г/моль (как описано в данном документе далее).

#### Метод измерения молекулярной массы

[0110] Среднемассовую молекулярную массу высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества определяли с помощью GPC (гель-проникающей хроматографии) с использованием Agilent GPC50+, причем указанное устройство оснащено изократическим насосом, дегазатором, автосамплером и тройным детектором, содержащим дифференциальный рефрактометр, вискозиметр и детектор двухуглового светорассеяния (15° и 90°). Для этого конкретного измерения использовали только дифференциальный рефрактометр. Калибровочную кривую ( $\log(\text{молекулярная масса}) = f(\text{удерживаемый объем})$ ) строили с использованием двенадцати стандартов полиметилметакрилата (PMMA) (с молекулярными массами в диапазоне от 650 до 2299000 г/моль). Последовательно соединяли одну защитную колонку (длина колонки 50 мм, внутренний диаметр 7,5 мм) и три колонки Polargel M, M и L (длина колонки 300 мм, внутренний диаметр

7,5 мм; неподвижная фаза: гидрофобные и гидрофильные сополимеры с размером частиц 8 мкм). Во время измерения температуру фиксировали на 40°C. Проанализированный образец содержал 3 мг/мл высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества, растворенного в THF (ACROS ORGANICS, 99,9 %, безводный), и 100  $\mu$ л вводили при скорости 1 мл/мин. GPC обеспечивала относительную молекулярную массу поверхностно-активного вещества как среднемассовую молекулярную массу, эквивалентную PMMA (PMMA экв. молекулярная масса).

Кислотное число метода измерения высокомолекулярного поверхностно-активного вещества

[0111] Кислотное число высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества определяли титрованием. Раствор указанного поверхностно-активного вещества (1 г) в 50 мл смеси 1:1 ксилола (99% от компании Thommen-Furler AG)/этанола (99% от компании ACROS ORGANICS) титровали 0,5 М водным раствором KOH и фенолфталеином в качестве индикатора pH, с использованием Dosimat 776 (от компании Metrohm). Добавляли 0,5 М раствор KOH до тех пор, пока титрованный раствор не превращался из бесцветного в пурпурный. Приведенное значение кислотного числа представляет собой среднее значение трех измерений.

Получение отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для глубокой печати E1-E5 и C1-C9 (см. таблицы 1A-B)

[0112] Ингредиенты, соответственно перечисленные в таблицах 1A-B, независимо смешивали при комнатной температуре с помощью скоростного миксера DAC 150 SP CM 31 (Hauschild) в течение 3 минут при 2500 об/мин. Полученные в результате пасты независимо измельчали на трехвалковой мельнице SDY200 (Bühler) за три прохода при 25°C (первый проход под давлением 8 бар, второй и третий проход под давлением 11 бар).

[0113] Значения вязкости, перечисленные в таблицах 1A-B, независимо измеряли

на каждой отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краске для глубокой печати с помощью ротационного реометра Haake Roto Visco 1 (C20/0,5°; при 40°C и 200 с<sup>-1</sup>).

#### Комментарии для таблиц 1A-B

[0114]«<sup>a</sup>»: сравнительная краска C2 содержала общее количество активного разбавителя в виде пропоксилированного глицеринтриакрилата: 8 масс. % (от компании EBECRYL<sup>®</sup> 53) +4,2 масс. % (от компании EBECRYL<sup>®</sup> 3608).

[0115]«<sup>b</sup>»: сравнительная краска C3 содержала количество активного разбавителя в виде триметилпропантриакрилата 6,3 масс. % (от компании EBECRYL<sup>®</sup> 1606).

[0116]«<sup>c</sup>»: сравнительная краска C4 содержала общее количество активного разбавителя в виде пропоксилированного глицеринтриакрилата: 8 масс. % (от компании EBECRYL<sup>®</sup> 53) +11,2 масс. % (от компании EBECRYL<sup>®</sup> 438).

[0117]«<sup>d</sup>»: краска согласно настоящему изобретению E3 содержала количество активного разбавителя в виде триметилпропантриакрилата 1,08 масс. % (от компании EBECRYL<sup>®</sup> 1606).

[0118]«<sup>e</sup>»: сравнительная краска C8 содержала общее количество активного разбавителя в виде пропоксилированного глицеринтриакрилата: 8 масс. % (от компании EBECRYL<sup>®</sup> 53) +4,2 масс. % (от компании EBECRYL<sup>®</sup> 3608).

[0119]«<sup>f</sup>»: сравнительная краска C9 содержала количество активного разбавителя в виде триметилпропантриакрилата 6,3 масс. % (от компании EBECRYL<sup>®</sup> 1606).

#### Испытание на моющую способность отверждаемых под воздействием излучения красок для глубокой печати

[0120] Даже несмотря на то, что отверждаемые под воздействием излучения краски для глубокой печати согласно настоящему изобретению были

разработаны для печати посредством процесса глубокой печати, в котором любой избыток указанной краски удаляют с формной пластины с использованием полимерного цилиндра для удаления избытка краски, и в котором указанный полимерный цилиндр для удаления избытка краски очищают щелочным водным протирочным раствором в сочетании с одним или более механическими средствами, такими как щетки и/или подушки, испытание на моющую способность осуществляли так, как описано в данном документе далее.

[0121]  $10 \pm 2$  мг каждой из отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для глубокой печати из таблиц 1А-В независимо наносили на формную пластину из PVC в виде слоя диска диаметром приблизительно 15 мм.

[0122] Поверх слоя диска краски по каплям добавляли пять капель стандартного водного протирочного раствора, содержащего 0,8 масс. % каустической соды и 0,5 масс. % сульфатированного/сульфированного касторового масла. Смешивание краски и протирочного раствора выполняли растиранием смеси кончиками пальцев в течение приблизительно 30 секунд.

[0123] Затем смесь по меньшей мере частично эмульгированных отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для глубокой печати в водном протирочном растворе независимо удаляли из формной пластины из PVC путем бережной очистки формной пластины тканью. Формную пластину визуально проверяли на наличие или отсутствие каких-либо остатков слоя отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для глубокой печати.

[0124] Моющая способность для каждой из отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для глубокой печати представлена в таблицах 1А-В, при этом сочетание полного эмульгирования и полного удаления соответствующей отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для глубокой печати из формной пластины из PVC оценивали как положительный результат (выраженный как «Д»), а отсутствие сочетания

полного эмульгирования и/или полного удаления соответствующей отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для глубокой печати из формной пластины из PVC оценивали как отрицательный результат (выраженный как «Н»).

[0125] Как показано в таблицах 1А-В, все сравнительные краски С1-С9 провалили испытание на моющую способность, либо из-за отсутствия или плохого эмульгирования краски с водным протирочным раствором, и/либо из-за остаточной краски на формной пластине из PVC при бережной очистке ее тканью.

[0126] С одной стороны, отсутствие сложного полиэфиракрилатного олигомера жирной кислоты в сравнительных красках, содержащих высокомолекулярное модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество (С1-С4), или отсутствие сложного полиэфиракрилатного олигомера жирной кислоты в сравнительных красках, содержащих поверхностно-активное вещество алкилбензолсульфокислоты (С6-С9), привело к плохим характеристикам отверждаемых под воздействием излучения в УФ и видимой области красок для глубокой печати. С другой стороны, отсутствие высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества в сравнительной краске, содержащей сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты (С5), также привело к плохим характеристикам отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для глубокой печати.

[0127] Отверждаемая под воздействием излучения в УФ и видимой области краска для глубокой печати согласно настоящему изобретению (Е1-Е5) демонстрировала хорошую стойкость в отношении срока хранения/срока годности, поскольку она не показывала какого-либо образования корки на своей поверхности при хранении (в течении по меньшей мере 30 дней).

**Таблица 1А**

Ингредиенты	C1	C2 <sup>a</sup>	C3 <sup>b</sup>	C4 <sup>c</sup>	C5	E1	E2	E3 <sup>d</sup>	E4
	Количество [масс. %]								
EBECRYL <sup>®</sup> 1657 (Allnex) Сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты: сложный полиэфиртетраакрилат стеариновой/пальмитиновой кислоты					28	28	10	4,8	
EBECRYL <sup>®</sup> 450 (Allnex) Сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты: сложный полиэфиргексаакрилат стеариновой/пальмитиновой кислоты									36
GENOMER* 4316 (RAHN) Уретанакрилатный олигомер: алифатический сложный полиэфируретантриакрилатный олигомер	28								
EBECRYL <sup>®</sup> 3608 (Allnex) Эпоксиакрилатный олигомер: эпоксидиакрилатный олигомер на основе бисфенол-А, разбавленный в 15% пропоксилированного глицеринтриакрилата		28							
EBECRYL <sup>®</sup> 1606 (Allnex) Эпоксиакрилатный олигомер: эпоксидиакрилатный олигомер на основе бисфенол-А, разбавленный в 20-25% триметилпропантриакрилата (номер CAS: 55818-57-0 в 15625-89-5)			28					4,8	
EBECRYL <sup>®</sup> 438 (Allnex) Хлорированный сложный полиэфирный олигомер, разбавленный 40% пропоксилированного глицеринтриакрилата				28					

EBECRYL® 53 (Allnex) Активный разбавитель: пропоксилированный глицеринтриакрилат (номер CAS: 52408-84-1)	8	8	8	8	8	8	8	14,2	
Высокомолекулярное модифицированное кислотой алкидное поверхностно-активное вещество (см. подробности в данном документе выше)	10	10	10	10	-	10	10	9,5	10
Omnirad 819 (IGM) Фотоинициатор: бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид (номер CAS: 162881-26-7)	8	8	8	8	8	8	8	7,6	8
Omyalite 50 (Omya) Наполнитель: карбонат кальция (номер CAS: 1317-65-3)	32	32	32	32	42	32	50	45,7	32
Finntalc M15 (Mondo Mineralis) Наполнитель: тальк (Mg-силикат) (номер CAS: 14807-96-6)	3	3	3	3	3	3	3	2,9	3
Карнаубский воск T1 + T3 (A. Smit Trading AG) Воск: Карнаубский воск (номер CAS: 8015-86-9)	4	4	4	4	4	4	4	3,8	4
Heliogen Blue D 7079 (BASF) Пигмент: C.I. Pigment Blue 15:3, фталоцианин (147-14-8)	5	5	5	5	5	5	5	4,8	5
Florstab UV-1 (Kromachem) УФ-стабилизатор	2	2	2	2	2	2	2	1,9	2
<b>Вязкость [Па·с]</b>	<b>32,5</b>	<b>26,4</b>	<b>18,3</b>	<b>24,6</b>	<b>27,2</b>	<b>31,2</b>	<b>33,6</b>	<b>24,5</b>	<b>10,7</b>
<b>Моющая способность</b>	<b>Н</b>	<b>Н</b>	<b>Н</b>	<b>Н</b>	<b>Н</b>	<b>Д</b>	<b>Д</b>	<b>Д</b>	<b>Д</b>

**Таблица 1В**

Ингредиенты	C5	C6	C7	C8 <sup>e</sup>	C9 <sup>f</sup>	E5
	Количество [масс. %]					
EBECRYL <sup>®</sup> 1657 (Allnex) Сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты: сложный полиэфиртетраакрилат стеариновой/пальмитиновой кислоты	28					28
GENOMER* 4316 (RAHN) Уретанакрилатный олигомер: алифатический сложный полиэфируретантриакрилатный олигомер			28			
EBECRYL <sup>®</sup> 3608 (Allnex) Эпоксиакрилатный олигомер: модифицированный жирной кислотой эпоксиакрилатный олигомер, разбавленный в 15% пропоксилированного глицеринтриакрилата				28		
EBECRYL <sup>®</sup> 1606 (Allnex) Эпоксиакрилатный олигомер: эпоксидиакрилатный олигомер на основе бисфенол-А, разбавленный в 20-25% триметилпропантриакрилата (номер CAS: 55818-57-0 в 15625-89-5)					28	
EBECRYL <sup>®</sup> 438 (Allnex) Хлорированный сложный полиэфирный олигомер, разбавленный 40% пропоксилированного глицеринтриакрилата		28				
EBECRYL <sup>®</sup> 53 (Allnex) Активный разбавитель: пропоксилированный глицеринтриакрилат (номер CAS: 52408-84-1)	8	8	8	8	8	8
Zephyr <sup>™</sup> 3300B (Croda) поверхностно-активное вещество алкилбензолсульфокислоты: соль	-	6	6	6	6	6

додecilбензолсульфокислоты 2-аминопропана (номер CAS: 84961-74-0, HLB : 11,4)						
Omnirad 819 (IGM) Фотоинициатор: бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид (номер CAS: 162881-26-7)	8	8	8	8	8	8
Omyalite 50 (Omya) Наполнитель: карбонат кальция (номер CAS: 1317-65-3)	42	36	36	36	36	36
Finntalc M15 (Mondo Mineralis) Наполнитель: тальк (Mg-силикат) (номер CAS: 14807-96-6)	3	3	3	3	3	3
Карнаубский воск T1 + T3 (A. Smit Trading AG) Воск: Карнаубский воск (номер CAS: 8015-86-9)	4	4	4	4	4	4
Heliogen Blue D 7079 (BASF) Пигмент: C.I. Pigment Blue 15:3, фталоцианин (147-14-8)	5	5	5	5	5	5
Florstab UV-1 (Kromachem) УФ-стабилизатор	2	2	2	2	2	2
<b>Вязкость [Па•с]</b>	<b>27,2</b>	<b>35,8</b>	<b>55,0</b>	<b>35,5</b>	<b>27,6</b>	<b>38,4</b>
<b>Моющая способность</b>	<b>Н</b>	<b>Н</b>	<b>Н</b>	<b>Н</b>	<b>Н</b>	<b>Д</b>

Испытание на излом напечатанных и отвержденных красок для глубокой печати

[0128] Даже несмотря на то, что отверждаемые под воздействием излучения краски для глубокой печати согласно настоящему изобретению были разработаны для печати посредством процесса глубокой печати, в котором любой избыток указанной краски удаляют с формной пластины с использованием полимерного цилиндра для удаления избытка краски, и в котором указанный полимерный цилиндр для удаления избытка краски очищают щелочным водным протирочным раствором в сочетании с одним или более механическими средствами, такими как щетки и/или подушки, испытание на излом осуществляли на образцах, которые были напечатаны с использованием процесса глубокой печати, в котором любой избыток указанной краски удаляли с формной пластины с использованием бумаги.

[0129] Отверждаемые под воздействием излучения краски для глубокой печати E1 и E5 независимо печатали с помощью пробопечатного станка для глубокой печати Ormag. Соответствующую отверждаемую под воздействием излучения краску для глубокой печати наносили на формную пластину для глубокой печати полимерным ручным красочным валиком. Избыток отверждаемых под воздействием излучения красок для глубокой печати вручную удаляли бумагой. Композицию краски для глубокой печати печатали на стандартной хлопковой бумажной подложке, используемой для применений в банкнотах (Cotton Banknote Paper от компании Louisenenthal; 17 см x 14,5 см), причем формную пластину для глубокой печати нагревали до 60°C. Напечатанные образцы отверждали путем облучения лампой Ga-In и Hg (2 x 15 А; 2 x 150 Вт/см) от компании IST (два прохода при скорости 100 м/мин).

[0130] Квадратный образец размером 6,5 см x 6,5 см брали из каждой подложки, напечатанной с использованием композиций красок (E1 и E5), описанных в таблицах 1А-В.

[0131] Каждый квадратный образец отдельно сворачивали так, чтобы напечатанный слой был обращен внутрь рулона. Образец помещали в

металлический цилиндр прибора для испытания на излом от IGT Reptest и сминали. Помятый квадратный образец извлекали из цилиндра. Его разворачивали, сворачивали по следующему краю квадратного образца по часовой стрелке и повторяли процедуру излома. Ту же процедуру применяли последовательно вдоль двух других краев квадратного образца.

[0132] Сворачивание и смятие вдоль каждого из четырех краев квадратного образца повторяли, когда напечатанный слой был обращен к окружающей среде.

[0133] Квадратный образец разворачивали и оценивали слой краски для глубокой печати: подложка, содержащая слой, выполненный из отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати E1, имела оценку 5, и подложка, содержащая слой, выполненный из отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати E5, имела оценку 3-4, где «5» означает «никакого изменения слоя краски, видимого невооруженным оком»; «4» означает «небольшое изменение»; «3» означает «значительное изменение < 50%», «2» означает «большое изменение > 50%» и «1» означает «исчезновение слоя краски».

[0134] Отверждаемые под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для глубокой печати согласно настоящему изобретению (E1 и E5) демонстрировали хорошую стойкость на пробопечатном станке для глубокой печати, поскольку они не показали какого-либо образования корки в течение по меньшей мере одной ночи.

### Формула изобретения

1. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати, содержащая:

a. от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 60 масс. % одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений, при этом по меньшей мере одно из указанных одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляет собой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты, предпочтительно сложный полиэфиракрилатный олигомер жирной кислоты;

b. от приблизительно 2 масс. % до приблизительно 20 масс. % одного или более фотоинициаторов, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из фотоинициаторов Норриша типа I, фотоинициаторов Норриша типа II и их смесей;

c. от приблизительно 5 масс. % до приблизительно 12 масс. % высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества и/или поверхностно-активного вещества алкиларенсульфокислоты;

d. от приблизительно 10 масс. % до приблизительно 55 масс. % одного или более наполнителей или разбавителей, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из углеродных волокон, тальков, слюд, волластонитов, кальцинированных глин, белых глин, каолинов, карбонатов, диоксидов кремния и силикатов, сульфатов, титанатов, диоксидов титана, гидратов оксида алюминия, диоксидов кремния, коллоидальных диоксидов кремния, монтмориллонитов, графитов, анатазов, рутилов, бентонитов, вермикулитов, цинковых белил, сульфидов цинка, древесной муки, кварцевой муки, маисовых крахмалов, натуральных волокон, синтетических волокон и их комбинаций, и

причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати,

при этом вязкость отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати составляет от приблизительно 10 до приблизительно 50 Па•с при 40°C и 200 с<sup>-1</sup>.

2. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати по п. 1, в которой молекулярная масса высокомолекулярного модифицированного кислотой алкидного поверхностно-активного вещества составляет от приблизительно 3000 до приблизительно 20000, предпочтительно от приблизительно 5000 до приблизительно 15000.

3. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати по любому из предыдущих пунктов, в которой сложный полиэфир(мет)акрилат жирной кислоты представляет собой сложный полиэфиртетраакрилатный олигомер жирной кислоты или сложный полиэфиргексаакрилатный олигомер жирной кислоты.

4. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати по любому из предыдущих пунктов, в которой сложный полиэфир(мет)акрилатный олигомер жирной кислоты содержит остатки насыщенных жирных кислот, предпочтительно остатки насыщенных жирных кислот с 14–20 атомами углерода, еще более предпочтительно с 16–18 атомами углерода.

5. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати по любому из предыдущих пунктов, в которой одно или более других отверждаемых под воздействием излучения соединений из одного или более отверждаемых под воздействием излучения соединений представляют собой активные разбавители в виде (мет)акрилатного мономера, выбранные из группы, состоящей из моно(мет)акрилатных мономеров, ди(мет)акрилатных мономеров, три(мет)акрилатных мономеров, тетра(мет)акрилатных мономеров и их смесей.

6. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати по любому из предыдущих пунктов, в которой одно или более других отверждаемых под воздействием излучения соединений из одного или более

отверждаемых под воздействием излучения соединений выбраны из группы, состоящей из уретан(мет)акрилатных олигомеров, эпокси(мет)акрилатных олигомеров и их смесей.

7. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати по любому из предыдущих пунктов, в которой поверхностно-активное вещество алкиларенсульфокислоты представляет собой (C1-C14-алкил)-аренсульфокислоту, предпочтительно соль аммония или замещенную алкилом соль аммония (C4-C14-алкил)-аренсульфокислоты, более предпочтительно соль аммония или замещенную алкилом соль аммония (C4-C14-алкил)-бензолсульфокислоты.

8. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая от приблизительно 1 масс. % до приблизительно 7 масс. % одного или более восков, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из микрокристаллических восков, парафиновых восков, полиэтиленовых восков, фторуглеродных восков, политетрафторэтиленовых восков, восков Фишера-Тропша, силиконовых жидкостей, пчелиных восков, канделильских восков, монтанных восков, карнаубских восков и их смесей, причем массовое процентное содержание рассчитано исходя из общей массы отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати.

9. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая один или более красящих компонентов, выбранных из группы, состоящей из пигментов с постоянным цветом, красителей и их смесей, предпочтительно выбранных из группы, состоящей из органических пигментов с постоянным цветом, неорганических пигментов с постоянным цветом и их смесей.

10. Отверждаемая под воздействием излучения краска для глубокой печати по любому из предыдущих пунктов, дополнительно содержащая один или более машиночитаемых материалов, предпочтительно выбранных из группы,

состоящей из магнитных материалов, люминесцентных материалов, электропроводных материалов, поглощающих инфракрасное излучение материалов и их смесей.

11. Рисунок или изображение, выполненные из отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати по любому из пп. 1–10.

12. Защищаемый документ, содержащий рисунок или изображение по п. 11.

13. Способ получения рисунка или изображения, причем указанный способ включает

а) нанесение отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати по любому из пп. 1–10 на гравированную формную пластину для глубокой печати,

б) удаление любого избытка отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати с использованием полимерного цилиндра для удаления избытка краски и очистку указанного полимерного цилиндра для удаления избытка краски щелочным водным протирочным раствором в сочетании с одним или более механическими средствами,

с) печать рисунка или изображения с помощью гравированной формной пластины для глубокой печати путем нанесения отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати на подложку, и

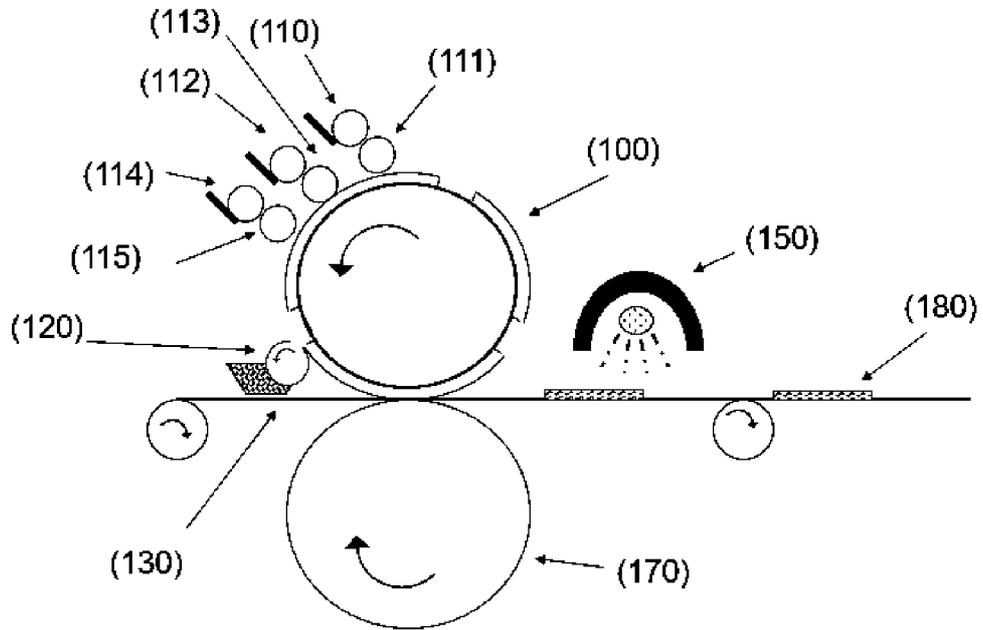
д) отверждение отверждаемой под воздействием излучения краски для глубокой печати под воздействием излучения.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что подложка выбрана из группы, состоящей из видов бумаги или других волокнистых материалов, материалов, содержащих бумагу, пластмасс и полимеров, металлизированных пластмасс или полимеров, композиционных материалов и их смесей или комбинаций.

15. Способ по п. 13 или 14, отличающийся тем, что отверждаемая под

воздействием излучения краска для глубокой печати представляет собой отверждаемую под воздействием излучения в УФ и видимой области краску для глубокой печати, и при этом этап d) отверждения отверждаемой под воздействием излучения в УФ и видимой области краски для глубокой печати осуществляют под воздействием излучения в УФ и видимой области.

Фиг. 1А



Фиг. 1В

