



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **106883**

(13) **C2**

(51) МПК

**C09D 11/02** (2014.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2011 12942**  
(22) Дата подання заявки: **09.04.2010**  
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **27.10.2014**  
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **РСТ/ІВ2009/005227**  
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **09.04.2009**  
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **ІВ**  
(41) Публікація відомостей про заявку: **10.01.2012, Бюл.№ 1**  
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **27.10.2014, Бюл.№ 20**  
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: **РСТ/ЕР2010/054716, 09.04.2010**

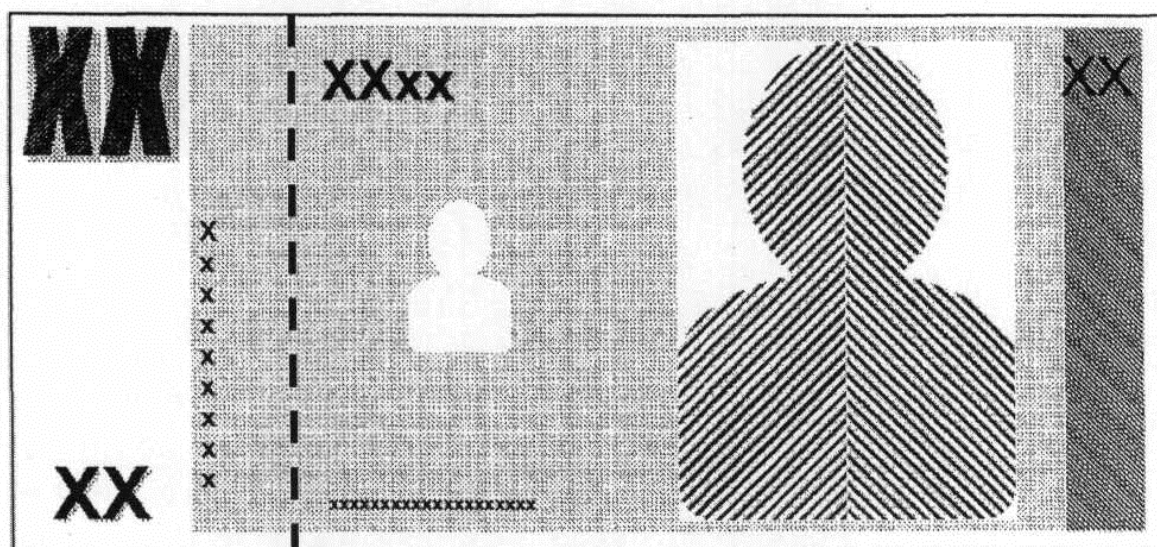
(72) Винахідник(и):  
**Кругер Джессіка (СН),**  
**Деготт П'єр (СН),**  
**Деспланд Клод-Ален (СН),**  
**Райнхард Крістіне (СН),**  
**Фірт Андреа В. (СА)**  
(73) Власник(и):  
**СІКПА ХОЛДІНГ СА,**  
Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly,  
Switzerland (CH),  
**БЕНК ОФ КЕНАДА,**  
Department of Banking Operations, 234  
Wellington Street, Ottawa, ON, K1A 0G9,  
Canada (CA)  
(74) Представник:  
**Михайлюк Ганна Валентинівна, реєстр.**  
**№184**  
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:  
WO 9323795 A1, 25.11.1993  
US 2002160194 A1, 31.10.2002  
EP 1854852 A1, 14.11.2007  
EP 1650042 A1, 26.04.2006  
EP 1138743 A1, 04.10.2001  
EP 0959108 A1, 24.11.1999  
WO 2008148201 A1, 11.12.2008

## (54) БЕЗКОЛЬОРОВА МАГНІТНА ФАРБА ДЛЯ ГЛИБОКОГО ДРУКУ

### (57) Реферат:

Винахід розкриває фарбу для способу тиснення стальним штампом, яка має в'язкість при 40 °C між 3 та 15 Па·с, переважно - між 5 та 10 Па·с, і містить полімерну органічну в'язку речовину та магнітні пігментні частинки, який відрізняється тим, що вказані магнітні пігментні частинки містять магнітний матеріал серцевини, який оточений принаймні одним шаром іншого матеріалу. Оточуючі шари, окремо або в поєднанні, надають пігментним частинкам особливі оптичні властивості у видимому і/або майже ІЧ діапазоні, обрані з високо відбиваючих або дифузного відбиття, спектрального вибіркового поглинання або відбиття та залежного від кута поглинання або відбиття, та забезпечують склади фарб, які мають велику палітру кольорів та інші оптичні функціональні характеристики.

UA 106883 C2



Фіг.3

## Область винаходу

Даний винахід стосується захищених документів, таких як банкноти, паспорти та картки, і зокрема стосується нової композиції фарби для глибокого друку, яка містить безкольоровий магнітний пігмент.

## 5 Передумови винаходу

Магнітна фарба використовується вже довгий час в області друкування банкнот, щоб надати друкованим грошовим засобам додатковий прихований елемент захисту. Ознаки, надруковані магнітною фарбою, придатні також для автоматичного визначення, приймаючи до уваги те, що магнітні властивості можна легко розпізнати електронними засобами.

10 Приклади використання магнітних ознак грошових засобів описані в US 3,599,153 та в US 3,618,765. Магнітні ознаки грошових засобів переважно накладаються шляхом друкарського способу "глибокого друку мідною формою", який здатен розміщувати на папір достатньо велику кількість магнітного матеріалу, щоб його можна було виявити та визначити.

15 Друкування банкнот характеризується використанням друкарського способу "глибокого друку мідною формою" (ротаційний процес тиснення стальним штампом), який встановлює свій власний елемент захисту та забезпечує друкований документ виразною ознакою, відчутною на дотик.

20 В ротаційному процесі тиснення стальним штампом обертовий карбований циліндр, який несе візерунок або зображення, які мають бути надруковані, забезпечується фарбою від одного чи більше шаблонних фарбувальних циліндрів, за допомогою яких візерунок фарб різних кольорів переноситься на друкарський циліндр. Після нанесення фарби будь-які надлишки фарби на плоскій поверхні друкарського циліндра витираються обертовим утиральним циліндром, вкритим "пластізолом".

25 Фарба, яка залишилась в кліше друкарського циліндра, переноситься під тиском на основу, призначену для друку, яка може бути паперовим або пластмасовим матеріалом в формі листа або тканини. Під час друкарського процесу високий тиск прикладається між карбованим циліндром та основою, призначеною для друку, призводячи до деформації (тиснення) останньої. Друкарський процес високого тиску призводить до характерного відчуття на дотик від банкноти.

30 Через унікальні характеристики ротаційного способу глибокого друку і відповідні друкарські машини, фарби, які використовуються в цьому друкарському процесі, повинні мати особливий склад.

35 Фарби глибокого друку відрізняються їх в'язкою консистенцією; як правило, в'язкість фарб глибокого друку для способу тиснення стальним штампом знаходиться між 1 та 15 Па с, більш конкретно – між 3 та 8 Па с за 40 °C при швидкості зсуву 1000 сек<sup>-1</sup>. Фарби глибокого друку також відрізняються їх високим вмістом сухих речовин, як правило, більше ніж 50 % за вагою.

40 Одна з проблем, яка стосується магнітних фарб для глибокого друку, - це їх зазвичай головним чином темний вигляд і, відтак, їх обмежена доступна палітра кольорів, через темний колір відомих магнітних пігментів: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який має коричнево-червоний колір, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, який є чорним; або феритні матеріали, які є головним чином темно-сірими; більш світлі переливчасті пігменти, такі як слабо магнітне металічне залізо, також виявляються сірими у фарбі. Темний колір відомих магнітних пігментів не дозволяє мати склади фарб, які мають світлі кольори, як-то помаранчевий, жовтий або білий, а отже обмежує свободу реалізації художніх малюнків з використанням магнітних фарб. Відтак чисті магнітні пігменти та фарби для глибокого друку, які 45 містять такі пігменти, є вкрай бажаними, позаяк вони б забезпечили магнітні друковані малюнки будь-якого бажаному відтінку. Доступні магнітні фарби для глибокого друку наразі не забезпечують гнучкого поєднання з кольоровими малюнками банкнот, що стосується кольору, покриття поверхні та розміщення.

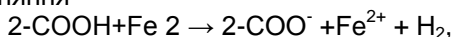
50 EP 1 650 042 A1 розкриває фарбу для глибокого друку, яка містить магнітний пластівцевий пігмент, який несе на кожному боці інтерференційну послідовність шарів, яка створює кольори. Фарби EP 1 650 042 мають перевагу в тому, що можуть створюватися фарби яскравих кольорів, шляхом використання магнітних часток, які мають такі яскраві покриття інтерференційних кольорів. Пігментні частинки EP 1 650 042 є, втім, нестійкими до корозії через піддавання, на 55 краях пластівців, металічних шарів пластівців впливу середовища фарби.

60 Друкарська фарба для друку документів способом тиснення стальним штампом включає, окрім пігменту, інші чорнильні тверді речовини формування друку, які містять олійно-смоляні компоненти; принаймні один летючий органічний розчинник, який має випаровуватись під час або після друку; і плівкотворну макромoleкулярну гідрофільну поверхнево-активну композицію на повне або частинкове заміщення вказаних олійно-смоляних компонентів, в сполученні або ні з поверхнево-активними речовинами малої молекулярної ваги. Кількість вказаних летючих

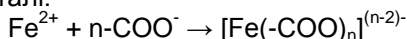
органічних розчинників є меншою ніж приблизно 15 % за вагою загальної ваги друкарської фарби. Макромолекулярна гідрофільна поверхнево-активна композиція переважно обирається з аніонних речовин, які є солями карбоксильних, фосфонових або сульфонових кислотних груп у вказаних макромолекулах з металами або амінами.

Фарби глибокого друку мідною формою, як правило, містять істотну кількість поверхнево-активної речовини, макромолекулярної або з низькою молекулярною вагою, втіленої у вигляді частинково нейтралізованої карбоксильної смоли, для того щоб i) сприяти прилипанню фарби до целюлозної друкарської основи, та ii) забезпечувати легку очистку утирального циліндра, використовуючи основний водяний розчин поверхнево-активних речовин. Ці поверхнево-активні речовини – це зазвичай різновиди молекул, які виконують кислотні функції, частинково нейтралізовані органічними або неорганічними основами, з залишковим кислотним числом. Макромолекулярна гідрофільна поверхнево-активна композиція переважно обирається з аніонних речовин, які є солями частинково нейтралізованих карбоксильних, фосфонових або сульфонових кислотних груп у вказаних макромолекулах з металами або амінами. Фарби глибокого друку для цього друкарського способу були описані в EP 0 340 163 B1 та EP 0 432 093 B1. В іншому випадку фарби глибокого друку можуть також містити молекулярні частинки, які несуть ненейтралізовані кислотні групи, які тільки нейтралізуються, коли вступають в контакт з основним утиральним розчином, щоб забезпечувати очистку утирального циліндра.

З іншого боку, ці кислотні або частинково нейтралізовані компоненти фарби глибокого друку є частою причиною для корозії пігментів, зокрема металічних пігментів, таких як бронзові пудри. Наприклад, слабо магнітна пудра карбонільного заліза, як відомо, є нестабільною в фарбі глибокого друку, яка містить карбоксильну смолу. Частково нейтралізована карбоксильна смола зокрема постачає, з одного боку, протони для окислення залізного метала, відповідно до рівняння



З іншого боку вона також діє як комплексоутворюючий/розчинний агент для звільненого іона  $\text{Fe}^{2+}$  в середовищі фарби, заважаючи їй створювати захисний оксидний шар на залізному металі:



Це розчинення окисленого заліза постійно звільняє металеву поверхню для подальшого ураження. Розчинений метал з іншого боку збільшує в'язкість фарби, до досягання точки, де остання вже непридатна для друку. Відтак фарби глибокого друку, які містять металічний залізний пігмент, схильні мати менший строк придатності. Друкарі б високо оцінили фарбу глибокого друку, яка містить магнітне залізо, з більш довгим строком придатності.

Отже існує потреба в магнітних фарбах глибокого друку, позбавлених недоліків прототипів. Відповідно, метою даного винаходу є задоволення цієї потреби.

Суть винаходу

Несподівано було виявлено, що можна створити магнітні фарби глибокого друку, які мають безкольоровий відтінок, дозволяючи таким чином робити фарби, які мають будь-який бажаний відтінок, якщо притаманний темний колір магнітної пігментної частинки маскується спеціальним покриттям частинки. Покриття для неї має обиратися так, щоб змінювати інакше темно сірий або коричневий оптичний вигляд пігментної частинки на переважно яскраво-металічний аж до білого колір. Також було виявлено, що певні різновиди пігментів слабо магнітного заліза ("карбонільне залізо"), які є нестабільними в середовищі фарби глибокого друку, яка містить карбоксильну смолу, стають сумісними з цим типом середовища фарби за допомогою вказаного покриття пігментної частинки, так що фарби глибокого друку, описані в цьому документі, мають також значно збільшений строк придатності. Також було виявлено, що численні покриття магнітної частинки дозволяють надавати магнітній частці майже будь-який бажаний "колір тіла", так щоб забезпечувати більший спектр кольорів та інших оптичних функціональних властивостей відповідних магнітних фарб.

Отже, даний винахід розкриває фарбу для процесу тиснення стальним штампом, яка має в'язкість при 40 °C між 3 та 15 Па с, переважно – між 5 та 10 Па с, і включає полімерні карбоксильні групи, які містять органічну в'язку речовину, та магнітні пігментні частинки, і відрізняється тим, що вказані магнітні пігментні частинки містять магнітний матеріал серцевини, який оточений (вкритий) принаймні одним шаром іншого матеріалу.

Переважним магнітним матеріалом серцевини є частинка з карбонільного заліза. Карбонільне залізо – це слабо магнітний сірий залізний порошок, підготовлений термальною декомпозицією пентакарбоніла заліза. Він складається зі сферичних мікрочасток діаметром, як правило, порядку від 1 до 10 мкм. Карбонільне залізо можна отримати від BASF та інших постачальників, і воно використовується в електроніці (магнітні сердечники для високочастотних

котушок), в порошковій металургії, в стелс-покриттях, в магнето-реологічних плинних речовинах, а також в фармакологічних застосуваннях. "Слабо магнітний" означає, що частинка має залишковий магнетизм близький до нуля.

Втім, для здійснення даного винаходу можуть також використовуватись й інші магнітні матеріали. Магнітний матеріал серцевини відповідно до даного винаходу переважно обирається з групи, яка складається з нікелю, кобальту, заліза та сплавів та оксидів, які містять залізо. В більш переважному варіанті здійснення магнітна частинка серцевини відповідно до даного винаходу обирається з заліза та його оксидів, зокрема  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Найбільш переважною є частинка з карбонільного заліза.

Покривний шар, який оточує серцевину, з магнітного матеріалу - переважно з двоокису титану. Таке покриття може накладатися шляхом вологого покривного способу, такого як описаний в EP 1 630 207 A1. Двоокис титану – інертна речовина, яка є зовсім нерозчинною в середовищі фарби, яка містить карбоксильну смолу. Двоокис титану також може накладатися шляхом способу хімічного осаду з газової фази (CVD) в киплячому шарі, як описано в US 5, 118, 529. Двоокис титану – матеріал з високим індексом показника заломлення ( $n=1,9$ ), який, коли накладений товщиною в чверть лямбда (65 нм при довжині хвилі 500 нм) демонструє високе відбиття падаючого світла, надаючи частці, вкритій таким чином, безкольорового вигляду.

Форма серцевини з магнітного матеріалу, який використовується в даному винаході, включає ізотропні тіла, такі як сфера, та майже сферичні форми, а також поліедри та голчасті тіла, такі як отримуються кристалізацією. Також придатною є пудра, яка має неправильну форму частинки, така як отримується подрібненням матеріалу.

В переважному варіанті здійснення серцевина з магнітного матеріалу відповідно до даного винаходу оточується принаймні двома шарами інших матеріалів, другий шар обирається так, щоб надавати частці конкретні оптичні властивості.

Переважний матеріал другого шару – срібло, таке як може бути розміщене на попередньо вкриті частинки, використовуючи вологий хімічний метод, відповідно до EP 1 630 207. Частки, які одержуються в результаті, мають дуже чистий (світлий) відтінок та дозволяють отримувати склад безкольорової магнітної фарби.

Перший та другий шари можуть обиратися, що стосується їх матеріалу та товщини, так щоб сумісно виробляти бажаний оптичний ефект, разом з матеріалом серцевини. Таким чином частинка може бути спроектована демонструвати високу відбивну здатність, спектрально вибіркове поглинання або залежний від кута колір. Щоб досягти високої відбивної здатності, другий шар переважно складається з алюмінію або срібла, і має таку товщину, щоб виробляти майже повне відбиття. Переважна товщина шару складає від 5 до 40 нм.

Для того, щоб досягти спектрально вибіркового поглинання, перший шар створюється з матеріалу з високим показником заломлення, такого як  $\text{TiO}_2$ , і має товщину, кратну півхвилям запланованої довжини хвилі, а другий шар є напівпрозорим шаром, наприклад з Cr або Ni, який має товщину порядку 5 нм.

Для того, щоб досягти залежного від кута кольору, перший шар створюється з матеріалу з низьким показником заломлення, такого як  $\text{SiO}_2$ , і має товщину, кратну півхвилям запланованої довжини хвилі, а другий шар є напівпрозорим шаром, наприклад з Cr або Ni, який має товщину порядку 5 нм.

В ще одному варіанті здійснення вказана серцевина з магнітного матеріалу оточується принаймні трьома шарами інших матеріалів. Третій шар може бути захисним шаром, створеним з полімеру, з  $\text{TiO}_2$ , або з іншого підхожого матеріалу, щоб додатково захищати другий шар від корозії, і таким чином зберігати оптичну функцію.

Відповідно до даного винаходу, матеріали, які оточують серцевину з магнітного матеріалу, таким чином можуть обиратися незалежно з групи органічних матеріалів і групи неорганічних матеріалів.

Згідно з переважним варіантом здійснення, група органічних матеріалів обирається з поліакрилатів, зокрема полі(метил метакрилату) (ПММА), полістиролів, парілену, 3-метакрилоксипропіл тріметоксисілан (ТМП). У найбільш переважному варіанті здійснення органічні матеріали – це ПММА і/або ТМП.

Згідно з переважним варіантом здійснення, група неорганічних матеріалів складається з металів алюмінію, нікелю, паладію, платини, міді, срібла, золота та їх сплавів, діелектричних одноокисів магнію та цинку, діелектричних полуторних окисів алюмінію, ітрію та лантанодів, діелектричних двоокисів кремнію, титану, цирконію та церію, і діелектричних моносольфідів цинку та кальцію.

В найбільш переважному варіанті здійснення неорганічні матеріали обираються кожен незалежно з  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та срібла. В більш переважному варіанті здійснення неорганічні

матеріали обираються кожен незалежно з  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  та срібла. В іншому переважному варіанті здійснення неорганічні матеріали обираються з  $\text{TiO}_2$  та срібла. В ще більш переважному варіанті здійснення неорганічні матеріали обираються з  $\text{SiO}_2$  та срібла.

В особливо переважному варіанті здійснення магнітна частинка серцевини спершу оточується шаром зі срібла, після чого слідує інші шари, кожен з яких незалежно обирається з органічних матеріалів і/або неорганічних матеріалів, як описано вище. В цьому варіанті здійснення магнітна частинка серцевини переважно обирається з заліза,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і/або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ще більш переважно з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а перший шар, який оточує металеву серцевину, є срібним, а подальші шари обираються з неорганічних матеріалів, як описано вище.

В іншому особливо переважному варіанті здійснення даного винаходу найвіддаленіший шар, який оточує магнітну частинку серцевини, складається зі срібла, а інші шари (шар) між магнітною частинкою серцевини та срібним шаром кожен незалежно обирається з органічних матеріалів і/або неорганічних матеріалів, як описано вище. В більш переважному варіанті здійснення магнітна частинка серцевини обирається з заліза,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і/або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , більш переважно з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і/або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а найвіддаленіший шар, який оточує серцевину, є срібним, а інші шари між серцевиною та срібним шаром обираються з неорганічних матеріалів, як описано вище. Приклад такої магнітної пігментної частинки – це залізна частинка, вкрита першим шаром з  $\text{TiO}_2$  та з другим шаром зі срібла.

Для розміщення органічних і/або неорганічних шарів на серцевині з магнітного матеріалу можуть використовуватись всі підходящі способи осадження (фізичні і/або хімічні). Як необмежувальні приклади покривних способів зазначаються: хімічне осадження з газової фази (CVD) та вологе хімічне покриття. У випадку створення плівки органічного матеріалу (смоляної плівки) можна використовувати спосіб, в якому матеріали магнітної серцевини розсіюються в рідкій фазі, і смоляна плівка створюється на частинках емульсійною полімеризацією (спосіб рідкофазної полімеризації), або спосіб, в якому плівка створюється в газоподібній фазі (CVD) (PVD), або ще інші способи, відомі спеціалісту з цієї галузі техніки.

Магнітна пігментна частинка, яка отримується в результаті, таким чином може бути вкритою моно-частинкою, але вона також може бути скупченою частинкою. В більш переважному варіанті здійснення магнітна пігментна частинка має сферичну форму.

Розмір вкритої магнітної пігментної частинки, згідно з даним винаходом, знаходиться між 0,1 мкм та 30 мкм, так щоб бути підходящою для способу глибокого друку, де, як правило, товщина шару фарби, що накладається, складає порядку 30 мкм. Згідно з даним винаходом, розмір частинки знаходиться переважно між 1 та 20 мкм, більш переважно – між 5 та 10 мкм.

Фарба, згідно з даним винаходом, містить від 3 до 70 мас. % вказаних магнітних пігментних частинок, ґрунтуючись на загальній масі композиції фарби, переважно від 10 до 50 мас. %, більш переважно – від 20 до 40 мас. %. Ці концентрації магнітних пігментних частинок забезпечують ефективний рівень виявлення магнітного сигналу.

Шляхом розміщення відповідного найдалшого шару на пігментну частинку можна отримати цікаві додаткові властивості пігменту, такі як властивості зволоження поверхні та дисперсні властивості, які є корисними під час виробництва фарби та надають фарбі стабільної поведінки під час зберігання та під час процесу друкування.

Ще однією перевагою даного винаходу є те, що фарби глибокого друку, які містять вкритий пігмент з магнітним матеріалом серцевини, є стабільними в часі, незважаючи на той факт, що смола фарби в своїй композиції має кислотні частинки, які будуть вражати добре або частинково вкриті метали, такі як карбонільне залізо. Магнітні пігментні частинки відповідно до даного винаходу, які мають багаторазово вкрити магнітну серцевину, демонструють навіть відмінну стійкість до корозії в кислотному та такому, що утворює комплексні сполуки металу, середовищі фарби. Пігментна частинка відповідно до винаходу не призводить до ускладнень і не накладає спеціальних вимог на розробника рецептур фарби при її промисловому виробництві, в порівнянні зі звичайними фарбами глибокого друку.

Численні шари, які оточують серцевину з магнітного матеріалу, поодиноці або в сполученні, можуть використовуватись для надання пігментній частці конкретних оптичних властивостей в видимому і/або майже ІЧ діапазоні, обраних з високо дзеркального або дифузного віддзеркалення, спектрально вибіркового поглинання або відбиття та поглинання або відбиття, залежних від кута.

Особливо цікава характеристика, яка отримується нашаруванням численних шарів довкола серцевини з магнітного матеріалу, - це спектрально вибіркоче відбиття (колір). Отже, по-різному нашаровані покриття мають різні показники заломлення на поверхні серцевини з магнітного матеріалу, де товщина обирається так, що добуток показника заломлення речовини, яка утворює плівку, та товщини плівки відповідає одній четвертій призначеної довжини хвилі в

оптичному діапазоні (200 нм до 2500 нм), тоді світло призначеної довжини хвилі відбивається завдяки багатократній інтерференції на оптичних граничних шарах (відбиття Френеля).

Багатократне покриття також може застосовуватись, щоб створювати магнітну пігментну частинку, яка відбиває світло і має білий вигляд, шляхом покривання серцевини з магнітного матеріалу, яка може бути з магнітного металу, наприклад, заліза, кобальту, нікелю, магнітного сплаву, наприклад, алніко,  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , або залізо-окисною пудрою, шляхом утворення на ньому шару металу з високою відбивною здатністю, такого як срібло або алюміній в якості першого покриття, далі утворюючи на ньому шар оксиду, який має низький показник заломлення, такого як двоокис кремнію ( $n=1,45$ ) в якості другого покриття, такою товщиною, що добуток показника заломлення оксиду та товщини другого покриття дорівнює одній четвертій першої призначеної довжини хвилі видимого світла, і нарешті утворюючи на ньому шар оксиду з високим показником заломлення, такого як оксид цирконію ( $n=1,97$ ) в якості третього покриття, такою товщиною, що добуток показника заломлення матеріалу та товщини третього покриття дорівнює одній четвертій другої призначеної довжини хвилі видимого світла, перша та друга призначені довжини хвилі є переважно однаковими.

Використання інтерференційних вкритих магнітних часток в фарбі глибокого друку надає декілька переваг в порівнянні з використанням непокритих магнітних часток в тому ж самому різновиді фарби. По-перше, магнітні матеріали самі по собі здебільшого темні або мають інтенсивний колір, що має негативний вплив на можливі кольори друкарських фарб, які створюються, а відтак на кольорові магнітні ознаки, які можуть бути надруковані способом глибокого друку. Присутність багатьох шарів, відповідно до винаходу, довкола частинки серцевини з магнітного матеріалу забезпечує не тільки можливість змінювати натуральний колір пігменту, але також надає йому нові властивості, такі як власний незвичайний колір, наприклад синій або пурпуровий, або навіть переливчастий, або властивості зміни кольорів, а також приховані оптичні властивості в інфрачервоному діапазоні спектру.

В особливо переважному варіанті здійснення фарба глибокого друку містить магнітний пігмент відповідно до винаходу, де вказаний магнітний пігмент обирається так, щоб мати об'ємну яскравість  $L^*$  вищу, ніж 60 відповідно до шкали CIELAB (1976), переважно вищу ніж 75, більш переважно – вищу ніж 80.

В ще одному переважному варіанті здійснення даного винаходу фарба має дифузну ІЧ відбиваність між 800 та 1000 нм, що є більшим за 60 %.

Інша мета даного винаходу – це захищений документ, зокрема банкнота, яка несе, принаймні частинково, фарбу, яка описана вище.

Інша мета даного винаходу – це захищений документ, зокрема банкнота, ідентифікаційний документ, які несуть конструкцію шарів, яка містить принаймні один кольоровий шар, який включає магнітні пігментні частинки, які містять серцевину з магнітного матеріалу, який оточений принаймні одним шаром іншого матеріалу.

Ще один варіант здійснення винаходу – це захищений документ, який включає фарбу відповідно до даного винаходу, нанесену формою глибокого друку, яка має зони різної глибини гравірування, так щоб надавати в результаті в надрукованих зонах різні рівні магнітного сигналу. Ця особливість є корисною для надання документу ще одного рівня захисту.

Ще один варіант здійснення даного винаходу – це захищений документ, який включає фарбу відповідно до даного винаходу, надруковану в поєднанні з фарбою такого ж кольору, але яка не демонструє магнітних властивостей. Ця фарба, яка використовується в поєднанні з фарбою даного винаходу, може також бути ІЧ прозорою або ІЧ поглинаючою десь в діапазоні довжини хвиль від 700 нм до 2500 нм, як описано в EP-B-I 790 701.

Інша мета винаходу – це використання фарби відповідно до даного винаходу для процесу тиснення стальним штампом для друкування захищеного документа, такого як банкнота, паспорт, чек, ваучер, картка ідентифікації або транзакції, марка, етикетка.

Захищений документ відповідно до даного винаходу отримується способом, який містить крок накладання фарби відповідно до даного винаходу на документ за допомогою способу тиснення стальним штампом.

Друкарська фарба відповідно до даного винаходу може також мати такий склад, щоб твердіти за подачі енергії, наприклад бути здатною твердіти під УФ світлом або ЕП (електронно променевим) випромінюванням, і зазвичай включає зв'язувальну речовину, яка містить один або більше олігомерів і/або реактивних мономерів. Відповідні складки відомі в даній галузі техніки, і їх можна знайти в стандартних посібниках, таких як серія "Хімія і технологія УФ та ЕП складів для покриттів, друкарських чорнил і фарб", опублікована в 7 томах в 1997-1998 рр. видавцем John Wiley & Sons спільно з SITA Technology Limited.

Підході олігомери (які також називають преполімерами) включають епоксидні акрилати,

акриловані олії, уретанові акрилати, поліестерові акрилати, силіконові акрилати, акриловані аміни і акрилові насичені смоли. Інші подробиці та приклади надаються в "Хімія і технологія УФ та ЕП складів для покриттів, друкарських чорнил і фарб", том II, "Преполімери і реактивні розріджувачі" під редакцією Дж. Вебстера.

Через високу в'язкість більшості олігомерів часто вимагаються розріджувачі, щоб зменшити загальну в'язкість фарби, яка твердіє за подачі енергії, або складу покриття, щоб сприяти приготуванню фарби та друку. Розріджувачі можуть включати звичайні органічні розчинники, воду або "реактивні" мономери, які після затвердіння включаються в плівку. Реактивні мономери зазвичай обираються з акрилатів або метакрилатів, і можуть бути монофункціональними або багатофункціональними. Приклади багатофункціональних мономерів включатимуть поліестерові акрилати або метакрилати, поліоліві акрилати або метакрилати і поліефірні акрилати або метакрилати.

У випадку фарб, які мають твердіти під УФ випромінюванням, зазвичай необхідно також включати принаймні один фотоініціатор для ініціювання реакції отвердіння олігомерів і реактивних мономерів після піддавання дії УФ або короткохвильового видимого випромінювання.

Приклади придатних фотоініціаторів можна знайти в стандартних посібниках, таких як "Хімія і технологія УФ та ЕП складів для покриттів, друкарських чорнил і фарб", том III, "Фотоініціатори для вільно-радикальної катіонної та аніонної полімеризації", 2 видання, автори Дж. В. Кривелло (J.V. Crivello) і К. Діетлікер (K. Dietliker), під редакцією Дж. Бредлі, опубліковано в 1998 р. видавництвом John Wiley & Sons спільно з SITA Technology Limited. Також може бути корисним включати в поєднанні з фотоініціатором сенсibilізатор, для того щоб досягти ефективного отвердіння.

Фарба відповідно до даного винаходу також може містити приблизно від 1 до 5 %, ґрунтуючись на масі готової фарби, воску, для того щоб поліпшити стійкість до стирання. Підходящий віск включає карнаубський віск, гірський віск, політетрафторетиленовий віск, поліетиленовий віск, віск Фішера-Тропша, силіконові плинні речовини та їх суміші.

Інші присадки можуть включатися в фарбу, включаючи, клейкі реагенти, протипінні реагенти, вирівнюючі реагенти, реагенти потоку, антиоксиданти, поглиначі ультрафіолету, інгібітори горіння, тощо, але не обмежуючись ними.

Фарби даного винаходу можуть використовуватись на стандартній машині глибокого друку, спорядженій УФ лампами, а переважна температура друкарської форми знаходиться в межах між 40 °C та 80 °C. Умови затвердіння для УФ фарб відомі спеціалістам з цієї галузі техніки.

Тепер винахід далі ілюструється наступними необмежувальними прикладами. Проценти даються за вагою. Спеціалісти з цієї галузі техніки зрозуміють, що в дусі та обсязі цих прикладів можливі численні зміни, які мають визначатися наступною формулою винаходу та її еквівалентами, в яких всі терміни слід розуміти в їх найширшому раціональному сенсі, якщо тільки не зазначено інше.

Приклади:

Загальний опис

Для кожного прикладу фарби були виготовлені змішуванням компонентів формули, наданої нижче, окрім сушильної речовини, разом, та виконанням 3 проходів в SDY300 тривалковій дробильній машині (один при 8 барах та 2 при 16 барах). Сушильні речовини додавалися в кінці та вмішувались протягом 15 хвилин, а готова фарба дегазувалася під вакуумом.

В'язкість вимірювалася на ротаційному пластометрі Haake RotoVisco 1 при 1000 с<sup>-1</sup> та 40 °C і за необхідності регулювалася розчинником.

Для пігментації фарб для Прикладу 1 можна використовувати наступні кольорові пігменти:

Білий Пігмент C.I.

Білий 6

Жовтий Пігмент C.I.

Жовтий 13

Червоний Пігмент C.I.

Червоний 170

Зелений Пігмент C.I.

Зелений 7

Синій Пігмент C.I.

Синій 15:3

Фіолетовий Пігмент C.I.

Фіолетовий 23

Спосіб для покривання металевого матеріалу серцевини з (оксиду заліза):



## 1. Срібне покриття:

Вкриті сріблом частинки оксиду заліза були отримані розсіюванням 70 г оксиду заліза в 280 мл дистильованої води і додаванням по краплі розчину нітрату срібла (суміш 140 мл гідроксиду амонію (28 %), 720 мл нітрату срібла (8,7 %) та 140 мл гідроксиду амонію (28 %)) за 70 °C під сильним збовтуванням. Після додаткової години безперервного збовтування 70 °C були швидко додані 280 мл розчину декстрази (28 %). Отриманому жовтому осаду було дозволено охолонути під збовтуванням, його відфільтрували, обмили дистильованою водою і нарешті висушили за 80 °C протягом приблизно 16 годин.

2. Покриття SiO<sub>2</sub>:

Отримані таким чином вкриті сріблом частинки оксиду заліза були далі вкриті SiO<sub>2</sub> шляхом розсіювання відповідного пігменту та 165 г полівінілпірролідону (PVP K10) в суміші 600 мл дистильованої води, 3 л 28 % гідроксиду амонію та 4,78 л 1-пропанолу протягом однієї години. Після додавання 650 мл тетраетоксисілану (TEOS) суміш збовтувалась протягом ночі зі швидкістю 150 об/хв. (протягом приблизно 16 годин) за кімнатної температури. Гідросуміш потім була відфільтрована і тверда речовина, отримана в результаті, була промита 2 л дистильованої води, з постійним збовтуванням залишку. Отримана тверда речовина висушувалась на повітрі протягом 5 годин. Отриманий продукт був також висушений в печі за 80 °C протягом приблизно 16 годин.

3. Покриття TiO<sub>2</sub>:

Залізо, вкриті TiO<sub>2</sub>, було приготоване шляхом розсіювання 4 г заліза в розчині 100 мл безводного етанолу, який містив 60 мкл неіонної поверхнево-активної речовини, такої як 0.4 Leutensol (BASF). Після 15 хвилин ретельного збовтування були одночасно додані 120 мкл ізопропоксиду титану (TTIP). [Хімічна] реакція збовтувалась протягом 2 годин в інертному сеєрдовищі та протягом однієї ночі на повітрі.

Приклад 1: Залізний пігмент, вкритий сріблом та TiO<sub>2</sub>

Світла слабо магнітна фарба глибокого друку із закріпленням окисленням для способу глибокого друку мідною формою на листовій друкарській машині з водним утиранням.

Композиція	%
Жирна алкідна смола, розведена в олії з високою точкою кипіння (до 80 % вмісту сухих речовин)	14
Алкільфенольний аддукт з тунгового масла, розведений в олії з високою точкою кипіння (до 80 % вмісту сухих речовин)	6
Макромолекулярна поверхнево-активна речовина, як описано в US 4,966,628	20
Вкритий залізний пігмент	9
Фарбований пігмент	6
Двоокис титану	2
Флуорований віск	2
Карнауцький віск	5
Тальк	1,5
Рослинна олія та складні ефіри жирної кислоти	2,5
Мінеральна олія	3
Карбонат кальцію (натуральна крейда)	26,5
Багатометалева сушильна речовина (октоатні солі кобальту, марганцю та цирконію, розведені з мінеральною олією з високою точкою кипіння до 80 % вмісту сухих речовин)	2,5

Фарби, отримані таким чином, були надруковані стандартною прес-формою глибокого друку на банкнотному папері в формі візерунку, який містить видимі кольори та приховані магнітні ознаки. Таким чином, магнітні візерунки, які використовуються для машинної обробки грошових знаків, можуть створюватись повністю незалежно від видимого вигляду документа.

Для порівняння, схожі фарби були приготовані на основі звичайного непокритого залізного пігменту. Для того, щоб отримати такий самий відтінок за допомогою звичайного залізного пігменту, концентрацію пігменту довелося знизити до 20-50 % початкової величини (в залежності від видимого кольору фарби), одночасно збільшивши концентрацію двоокису титану до максимально можливого значення в 15 %.

З іншого боку різниця у видимому відтінку між помаранчевою фарбою на основі вкритого та непокритого залізного пігменту, які мають однаковий магнітний сигнал, показується на Фігурах 1a та 1b. Відповідний ІЧ малюнок (850 нм фільтр) надається на Фігурі 1c.

Приклад 2: Вкриті пігменти оксиду заліза зі сріблом та SiO<sub>2</sub>

Світла сильно магнітна фарба глибокого друку із закріпленням окисленням для способу глибокого друку мідною формою на листовій друкарській машині з водним утиранням.

Композиція	%
Жирна алкідна смола	7,5
Алкілфенольна смола, модифікована тунговим маслом в розчиннику фарби	16
Продукт приєднання фенольної смоли, модифікованої тунговою олією та малеїновою кислотою в мінеральній олії (PKWF 28/31) з високою точкою кипіння	25
Поліетиленовий віск (точка плавлення 130 °C)	1,5
Карбонат кальцію (натуральна крейда)	13
Вкритий залізний пігмент	15
Фарбований пігмент	6
Розчинник фарби 6/9 (S.I.C.)	6
Кобальтова октоатна сушильна речовина (11 % металу)	0,1
Марганцева октоатна сушильна речовина (10 % металу)	0,1

5 В'язкість фарби була відрегульована за допомогою "Розчинника фарби 6/9" (виробництва Shell Industrial Chemicals) до значення між 5 та 10 Па · с за 40 °C.

Фарби, отримані таким чином, були надруковані стандартною прес-формою глибокого друку на банкетному папері в формі візерунку, який містить видимі кольори та приховані магнітні ознаки.

10 Для порівняння, схожі фарби були приготовані на основі звичайного непокритого залізно-окисного пігменту. Для того, щоб отримати такий самий відтінок за допомогою звичайного залізного пігменту, концентрацію магнітного пігменту довелося знизити до 10-40 % початкової величини (в залежності від видимого кольору фарби), одночасно збільшивши концентрацію двоокису титану до максимального можливого значення в 15 %.

15 Приклад 3: Залізний пігмент, вкритий сріблом та  $\text{TiO}_2$

Світла слабо магнітна фарба глибокого друку із закріпленням окисленням для способу глибокого друку мідною формою на листовій друкарській машині з водним утиранням з особливими піками ІЧ поглинання.

Композиція	%
Жирна алкідна смола	7,5
Алкілфенольна смола, модифікована тунговою олією, в розчиннику фарби 6/9 (S.I.C.)	16
Продукт приєднання фенольної смоли, модифікованої тунговою олією та малеїновою кислотою в мінеральній олії (PKWF 28/31) з високою точкою кипіння	25
Поліетиленовий віск (точка плавлення 130 °C)	1,5
Карбонат кальцію (натуральна крейда)	28,65
Вкритий залізний пігмент	10
Фарбований пігмент	5
Гексадека-(3-етоксітіофенолато)-фталоціанато-цинк (II)	0,15
Розчинник фарби 6/9 (S.I.C.)	6
Кобальтова октоатна сушильна речовина (11 % металу)	0,1
Марганцева октоатна сушильна речовина (10 % металу)	0,1

20 В'язкість фарби була відрегульована за допомогою "Розчинника фарби 6/9" (виробництва Shell Industrial Chemicals) до значення між 5 та 10 Па · с за 40 °C.

25 За мети порівняння, була підготовлена безкольорова магнітна фарба з поглиначем ІЧ діапазону і без нього. Фігура 2 порівнює спектральну характеристику ІЧ відбиття відповідних фарб. Це показує, що покритий залізний пігмент не лише дозволяє використовувати більш широкий кольоровий діапазон видимої фарби. Також можуть додаватися особливі ІЧ властивості, оскільки сам пігмент суттєво не впливає на здатність ІЧ поглинання фарби.

Приклад 4: Така ж композиція, як в прикладах 1 та 3, додатково вкрита  $\text{SiO}_2$

30 Світла слабо магнітна фарба глибокого друку із закріпленням окисленням для способу глибокого друку мідною формою на листовій друкарській машині з водним утиранням.

Пігменти, підготовлені для прикладів 1 та 3, були додатково вкриті  $\text{SiO}_2$  розсіюванням відповідних пігментів в 15 мл зневодненого етанолу при високошвидкісному механічному збовтуванні. На першому кроці був одночасно доданий розчин 1 мл TEOS в 15 мл етанолу. Потім було додано 0,11 мл дистильованої води в 5 мл зневодненого етанолу. Ці операції

проводилися в інертному середовищі. Розчин потім збовтувався ще 6 годин, а потім осад був відфільтрований та висушений у вакуумі.

Фарба для глибокого друку, яка не розпадається на шари і містить воду, виготовляється за наступною формулою:

5

Композиція	%
Жирна алкідна смола, розведена в олії з високою точкою кипіння (до 80 % вмісту сухих речовин)	10
Алкілфенольний аддукт з тунгового масла, розведений в олії з високою точкою кипіння (до 80 % вмісту сухих речовин)	8
Макромолекулярна поверхнево-активна речовина, як описано в US 4,966,628	15
Натрієва сіль сульфованої касторової олії в воді (вміст сухих речовин 60 %)	2
Дрібно подріблений поліетиленовий віск	2
Вкритий залізний пігмент	9
Барвний пігмент	6
Мінеральна олія з високою точкою кипіння	3
Карбонат кальцію	28
Багатометалева сушільна речовина (октоатні солі кобальту, марганцю та цирконію, розведені з мінеральною олією з високою точкою кипіння до 80 % вмісту сухих речовин)	2
Деіонізована вода, згущена простим ефіром целюлози (MC або sod-CMC 2,5 % до 3 %)	15

\* Ефір целюлози був обраний з групи метилцелюлози (MC) і/або натрієвої карбометилцелюлози (sod-CMC) та використовувався, як описано К. Бейкером (C. Baker), The Book and Paper Group Annual, vol. 1 (1982)

Сушільні речовини і вода були додані в кінці та змішувались протягом 15 хвилин, і закінчена фарба була дегазована під вакуумом. В'язкість фарби була відрегульована до 10 Па·с за 40 °C.

10 Для отримання фарб відповідних кольорів, але без магнітних властивостей, магнітний пігмент був замінений на таку ж саму питому вагову карбонату кальцію. Магнітні та немагнітні фарби були роздруковані та описані. У відтинках двох фарб не було знайдено жодних відмінностей.

15

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Фарба для способу тиснення стальним штампом, що має в'язкість при 40 °C між 3 та 15 Па·с, переважно - між 5 та 10 Па·с, і містить полімерну органічну в'язку речовину, що містить карбоксильні групи, та магнітні пігментні частинки, яка **відрізняється** тим, що вказані магнітні пігментні частинки містять серцевину з магнітного матеріалу, вибраного із заліза, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, яка оточена двошаровим покриттям, вибраним із наступних покриттів, що містять:

20

- перший шар TiO<sub>2</sub> та другий шар Al;

- перший шар TiO<sub>2</sub> та другий шар Cr або Ni;

- перший шар SiO<sub>2</sub> та другий шар Cr або Ni;

25

- перший шар Ag та другий шар SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> або Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

- перший шар Ag та другий шар органічного матеріалу, вибраного із поліакрилатів, полістиролів, париленив та 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану;

- перший шар SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> або Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та другий шар Ag;

30

- перший шар органічного матеріалу, вибраного із поліакрилатів, полістиролів, париленив та 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану, та другий шар Ag.

2. Фарба за п. 1, яка **відрізняється** тим, що оточуючі шари магнітного матеріалу серцевини, кожен незалежно, є результатом процесу, вибраного з хімічного осадження з газової фази (CVD) та вологого покривання.

3. Фарба за одним з пп. 1 або 2, яка **відрізняється** тим, що розмір магнітної пігментної частинки складає від 0,1 мкм до 30 мкм, переважно - від 1 до 20 мкм, більш переважно - від 5 до 10 мкм.

35

4. Фарба за одним з пп. 1-3, яка **відрізняється** тим, що магнітна пігментна частинка має сферичну форму.

5. Фарба за одним з пп. 1-4, яка **відрізняється** тим, що вона містить від 3 до 70 мас. % вказаних магнітних пігментних частинок, ґрунтуючись на загальній масі композиції фарби, переважно від 10 до 50 мас. %, більш переважно - від 20 до 40 мас. %.

40

6. Фарба за одним з пп. 1-5, яка **відрізняється** тим, що вказаний магнітний пігмент має об'ємну яскравість  $L^*$ , вищу ніж 60, відповідно до шкали CIELAB (1976), переважно вищу ніж 75, більш переважно - вищу ніж 80.
- 5 7. Фарба за одним з пп. 1-6, яка **відрізняється** тим, що має дифузну інфрачервону відбиваність між 800 та 1000 нм, що є більшим за 60 %.
8. Фарба для способу тиснення стальним штампом, що має в'язкість при 40 °C між 3 та 15 Па·с, переважно - між 5 та 10 Па·с, і містить полімерну органічну в'язку речовину, що містить карбоксильні групи, та магнітні пігментні частинки, яка **відрізняється** тим, що вказані магнітні пігментні частинки містять серцевину з магнітного матеріалу, вибраного із заліза,  $Fe_2O_3$  та  $Fe_3O_4$ , яка оточена тришаровим покриттям, що містить перший шар Ag або Al, другий шар  $SiO_2$  та третій шар  $ZrO_2$ .
- 10 9. Застосування фарби для способу тиснення стальним штампом відповідно до одного з пп. 1-8 для друкування захищеного документа, такого як банкнота, паспорт, чек, ваучер, картка ідентифікації або транзакції, марка, етикетка.
- 15 10. Захищений документ, зокрема банкнота, яка несе принаймні частково фарбу за одним з пп. 1-8.
11. Захищений документ за п. 10, який **відрізняється** тим, що несе фарбу відповідно до одного з пп. 1-8, нанесену в сполученні з іншою фарбою глибокого друку, яка має такий самий колір, але не демонструє магнітних властивостей.
- 20 12. Спосіб виробництва захищеного документа відповідно до будь-якого з пп. 10 або 11, який **відрізняється** тим, що містить крок накладання фарби відповідно до одного з пп. 1-8 на вказаний захищений документ за допомогою способу тиснення стальним штампом.

**Фіг. 1а:**

Ліва сторона:

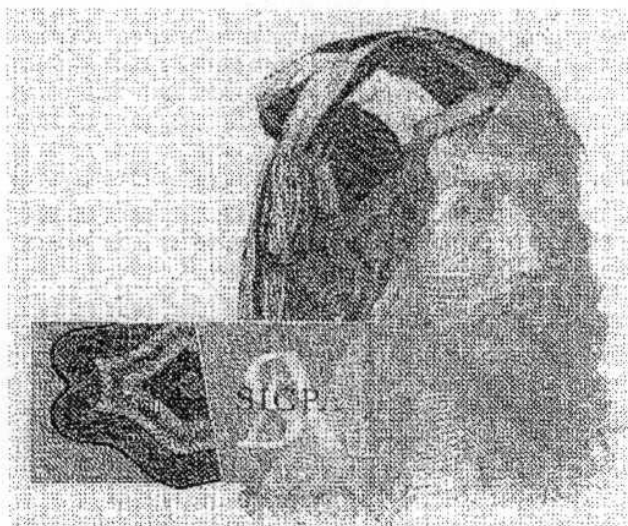
Помаранчева фарба на  
основі стандартного  
магнітом'якого залізного  
пігмента

Права сторона:

Та ж сама фарба, що і на  
лівій стороні, але вкрита  
залізним пігментом

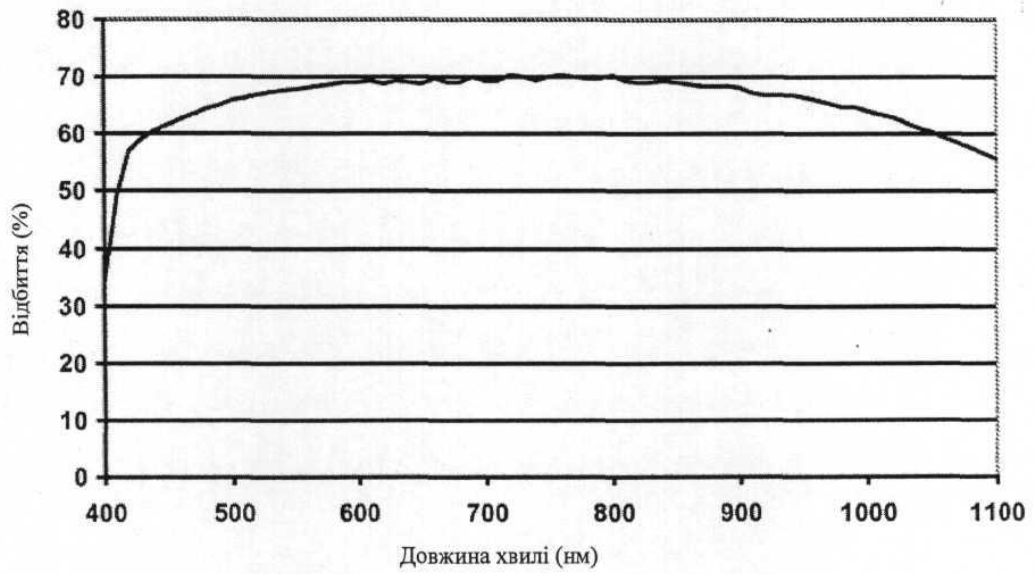


**Фіг. 1b:** Ті ж самі фарби,  
що і на 1а, але  
перетворені у шкалу  
сірих тонів

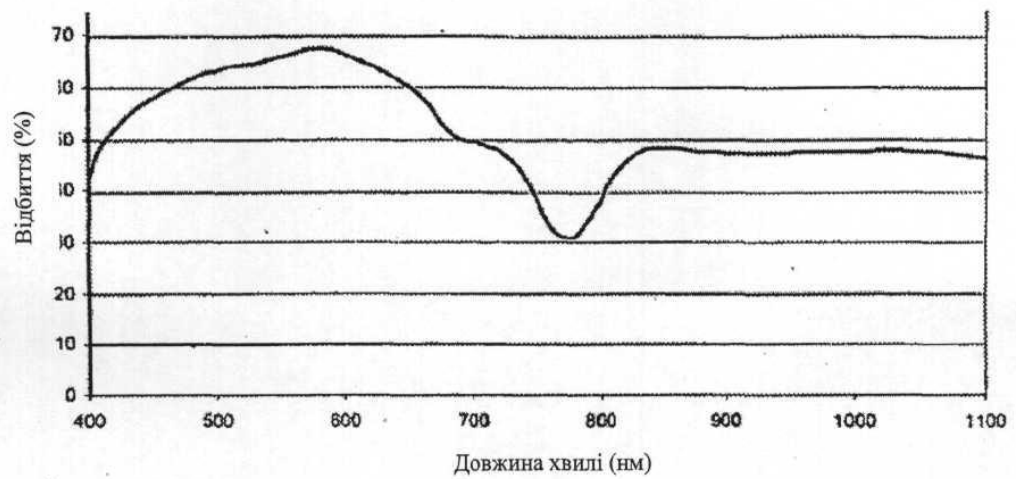


**Фіг. 1с:** ІЧ відбиття  
(фільтр 850 нм) фарб  
описаних на 1а

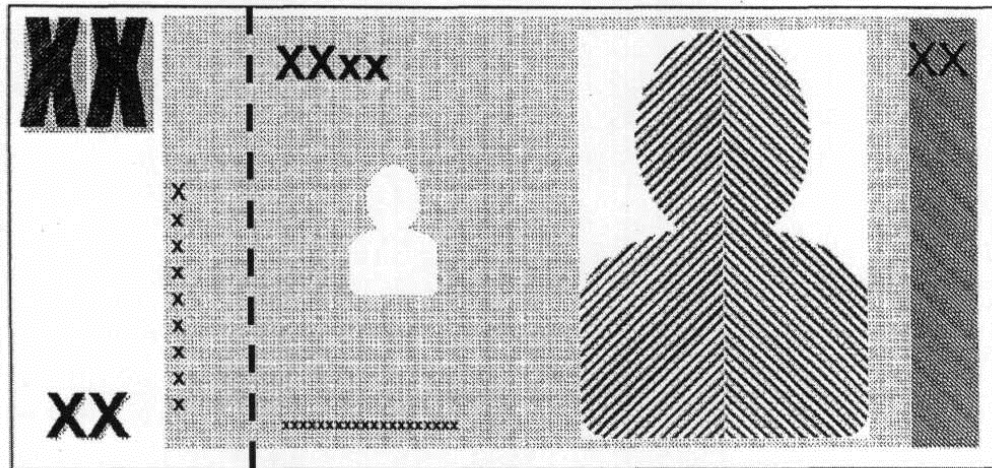




**Фіг. 2а:**ІЧ відбиття прозорих магнітних фарб для глибокого друку



**Фіг. 2б:**ІЧ відбиття прозорих магнітних фарб для глибокого друку із додатковими особливими піками ІЧ поглинання



Фіг.3

---

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601