

Предлагаемое изобретение относится к составам штемпельной краски для проставления печатей и штампов на различных изделиях из ткани, документах и ценных бумагах, обеспечивающая скрытую маркировку для каждого цвета.

Известен состав для маркировки льняных или хлопчатобумажных изделий (А.с. СССР №654660, кл. С09D11/10, 1979), включающий, мас. %:

Пигмент	1,0
Дивинилстирольный латекс	93,0
Сульфированное касторовое масло	1,0
Полиметилсилоксан	0,15
Гексаметафосфат натрия	0,125
Вода	4,725

Общих существенных признаков данный состав с предлагаемым составом не имеет. Состав [1] применяется для маркировки тканей и не может быть применен для штемпелевания бумажных документов из-за низкой пропитывающей способности.

Известен состав синей штемпельной краски для штемпелевания документов, состоящих из водно-глицеринового раствора казеина, детергента ОП-10, сажи и пигмента, антистатика (А.с. СССР №293824, кл. С09D3/06) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Водный раствор казеина с антистатиком	50
Детергент ОП-10	6,7
Сажа	2,2
Пигмент синий антрахиноновый	1,1
Глицерин	22,2
Вода	17,8

Общий признак с предлагаемым изобретением - использование в качестве связующего глицерина. Состав [2] используется только для штемпелевания бумаги.

Недостатками указанного состава штемпельной краски является использование пищевых продуктов - казеина и глицерина, низкая агрегативная устойчивость, дефицит связующих материалов и пигмента синего антрахинонового.

Известен состав штемпельной краски для скрытого гашения марок, конвертов и почтовых карточек (Патент США №4264366, кл. С09D11/10), включающий, мас. %:

2-Этил-1,3-гександиол	20 - 60
Полиэтиленгликоль с молекулярной массой 380 - 420 (ПЭГ-400)	20 - 60
Металлосодержащий азокраситель	8 - 0
Хелат триэтаноламина и ортотитановой кислоты	0,25 - 1,5
N,N,N',N'-тетра-(2-оксипропил)-этипенсиамин	0 - 15
Диэтиленгликоль	0 - 10
Октилфеноксиполиэтоксизтанол (ОФПЭ) с пятью этиленоксидными звеньями (ЭОЗ)	1 - 6
Октилфеноксиполиэтоксизтанол (ОФПЭ) с 9 - 10 этиленоксидными звеньями (ЭОЗ)	1,6 - 6
Оптический отбеливатель	0 - 0,05

Общий признак с предлагаемым изобретением использование красителя и диэтиленгликоля, а также вещество для скрытой маркировки. Недостатками вышеуказанного состава являются сложность состава, обеспечивающая лишь одну ступень защиты штемпеля от подделки, а именно свечение оптического отбеливателя под ультрафиолетовой

лампой, а также возможность удаления штемпеля под воздействием окислителей и воды.

Несложный и наиболее близкий по качественным показателям и достигаемому эффекту является состав штемпельной краски, выпускаемой по ТУ 6 - 14 - 459 - 82 ([4] Рецептура РЦ 6 - 15 - 459/2 - 82) для проставления штемпельных печатей по бумаге и тканям. Так состав штемпельной краски, например, черного цвета, имеет следующее соотношение компонентов, мас. %:

Краситель водорастворимый	
а) кислотный ярко-голубой 3	3,5
б) кислотный оранжевый	7,0
в) кислотный красный 2С	3,5
Этиленгликоль	52
Глицерин	12
Вода	22

Недостатками этой композиции являются неудовлетворительная адгезия к натуральным, искусственным и синтетическим материалам, отсутствие четких контуров одного оттиска из-за расплывания смесовой краски на бумаге под воздействием влаги, возможность удаления оттисков под воздействием окислителей и воды.

Задача изобретения - создание универсальной штемпельной краски, в которой при определенном соотношении компонентов, обеспечивается проведение не менее 3 - х степеней скрытой маркировки для каждого цвета и улучшение физико-технических свойств краски и за счет этого краска пригодна для различных областей применения. Улучшение физико-технических свойств конкретно состоит в:

- повышении адгезии к натуральным, искусственным и синтетическим материалам;
- отсутствии растекания на бумаге при воздействии растворителей на штамп или печать, или теплового взаимодействия через белую ткань из хлопчатобумажного или синтетического волокна.

Поставленная задача решается тем, что универсальная штемпельная краска, включающая смесь водорастворимых кислотных красителей, этиленгликоль, глицерин и воду, согласно изобретению содержит в качестве вещества для скрытой маркировки жирорастворимый или спирто(ацетон)растворимый краситель или дисперсный краситель, или азотол, триэтаноламиную соль лаурилсульфата или алкилтриметиламмоний хлорид C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> и в качестве стабилизирующей добавки - триэтаноламин или (ди)моноэтаноламин при следующем соотношении компонентов, мас. %:

1. Водорастворимый краситель:	2,5 - 14
Активный или кислотный	
черный, или нигрозин или	
Смесь кислотных красителей:	
а) красный 2С (2,4мас.ч.)	
б) фиолетовый С (1,0мас.ч.) или	
а) красный 2С (3,5мас.ч.)	
б) ярко-голубой 3 (3,5мас.ч.)	
в) оранжевый светопрозрачный	
(7,0мас.ч.)	
2. Краситель жирорастворимый	
или	
спирто(ацетон)растворимый,	
или дисперсный, или азотол	3,0 - 5,0
3. Триэтаноламинная соль	
лаурилсульфата или	0,01 - 0,03

алкилтриметиламмоний хлорид

C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>

4. Триэтаноламин или

ди(моно)этаноламин 0,025 - 0,14

5. (Ди)этиленгликоль 51,8 - 52,0

6. Глицерин 12,0 - 22,3

7. Вода До 100

Предлагаемый состав штемпельной краски отличается от известного состава дополнительным содержанием стабилизирующих добавок и жирорастворимого или спирто(ацетон)растворимого, или дисперсного красителя, или азотола в определенном соотношении. Для скрытой маркировки ценных бумаг используется в предлагаемом составе жирорастворимый или спирто(ацетон)растворимый краситель, или дисперсный краситель, применение этих красителей по такому назначению в патентной литературе не обнаружено.

Установлено, что отсутствие красителей жирорастворимых или спирто(ацетон)растворимых, или дисперсных, или азотола не может обеспечивать штемпельной краске более чем одну ступень скрытой защиты маркируемого документа, с другой стороны, за счет этого будет резко уменьшена цветовая гамма штемпельных красок.

Не установлено в патентной и научно-технической литературе использование для скрытой маркировки АТМ-хлорида и триэтаноламиновой соли лаурилсульфата.

АТМ-хлорид (алкилтриметиламмоний хлорид C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>) - желтое или коричневое мажнобразное вещество, растворим в воде, изопропанол, бензоле, уайт-спирите. Известно использование его в качестве ингибитора коррозии в кислых средах, бактерицида, фунгицида, флотореагента, экстрагента в гидрометаллургии (ТУ 38 - 40 - 855 - 80). В предлагаемом составе используется как добавка для повышения интенсивности скрытой маркировки под действием УФ-излучения.

Триэтаноламинавая соль лаурилсульфата  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3^+ \text{OSO}_3^- \text{R}$ , где R - радикал лаурилового спирта - пастообразное вещество, растворимое в воде, спиртах (ТУ 6 - 14 - 07 - 4 - 73). Известно использование ее в качестве детергента, смачивателя, диспергатора в фармацевтической и косметической промышленности, в частности, при приготовлении шампуней. В предлагаемом составе используется как добавка для повышения интенсивности свечения скрытой маркировки под УФ-излучением. Отсутствие АТМ-хлорида (алкилтриметиламмонийхлорида C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>) или триэтаноламиновой соли лаурилсульфата в предлагаемом составе резко снижает свечение скрытой маркировки в УФ-свете, что приводит к увеличению расхода дорогостоящих красителей и снижению экономической эффективности.

В качестве стабилизирующей добавки используется триэтаноламин или (ди)моноэтаноламин.

Триэтаноламин [(три(β-оксиэтил)амин) (НОСН<sub>2</sub>-СН<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] - жидкость темно-коричневого цвета, растворима в воде (ТУ 6 - 02 - 916 - 79). Известно применение его в производстве мыл, моющих средств, ПАВ, ингибиторов коррозии, пластификаторов. В предлагаемом составе

наряду с поддержанием необходимого значения pH он оказывает загущающее действие на краску.

(Ди)Моноэтаноламин -  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$  и  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  соответственно - вещества растворимые в воде, спирте (ТУ 6 - 02 - 916 - 79). Известно применение их в производстве пластификаторов, ПАВ, как поглотители кислых газов из промышленных газовых смесей. В предлагаемом составе наряду с поддержанием необходимого значения pH они оказывают загущающее действие на краску. При отсутствии в составе триэтаноламина или ди(моно)этаноламина резко снижается растворимость жирорастворимых или спирто(ацетон)растворимых красителей, а, следовательно, система не будет стабильной во времени, в процессе хранения будет происходить флокуляция штемпельной краски и изменение оттенков скрытой маркировки под ультрафиолетовой лампой (УФ-излучением).

Глицерин - бесцветная прозрачная жидкость, растворима в воде (ГОСТ 6259 - 75). Применяется в производстве алкидных смол, кремов для обуви, парфюмерных и косметических препаратов. В данном составе используется совместно с (ди)этиленгликолем в качестве связующего.

(Ди)Этиленгликоль - бесцветная прозрачная жидкость, смешивается с водой, спиртом, ацетоном, ограниченно растворяется в бензоле, толуоле (ГОСТ 19710 - 74). Применяется в производстве полиуретанов, антифризов, тормозных и смазочных жидкостей, в осушении газов. В данном случае используется как связующее.

Совокупность известных и новых отличительных признаков в оптимальном соотношении позволяет значительно улучшить качественные показатели штемпельной краски (растекаемость, четкость и контрастность печати, размываемость, растекаемость) и дополнительно осуществлять с их помощью скрытую маркировку, что важно для оперативно-розыскной деятельности соответствующих органов, повысить адгезионную прочность печати к бумаге и ткани, дисперсионную устойчивость при хранении.

Пример 1. В трехгорлую стеклянную колбу, снабженную термометром и мешалкой, загружают 51,8г этиленгликоля, 22,3г глицерина и при перемешивании добавляют 0,025г триэтаноламина, 2,4г красителя фиолетового 2С для чернил и 0,1г красителя красного 2С для чернил, подогревают до 45 - 50°C до полного растворения красителей. Затем после их растворения загружают тонкодисперсную суспензию красителя жирорастворимого темно-красного Ж (0,05г) с добавкой триэтаноламиновой соли лаурилсульфата (0,01г) в воде (23,315г) и после самоохладения выгружают в тару. Полученную штемпельную краску анализируют на соответствие ее техническим условиям. Аналогичным образом получают штемпельные краски других цветов. В табл.1 приведены другие примеры конкретных составов штемпельной краски для скрытой маркировки, подтверждающие возможность выполнения изобретения с получением положительного эффекта при использовании всей совокупности существенных признаков изобретения.

Состав по примеру 1 содержит компоненты в оптимальном соотношении, состав по примеру 2 -

по нижнему пределу, состав по примеру 3 - по верхнему пределу. Состав по примеру 4 содержит компоненты ниже нижнего предела и характеризуется снижением физико-технических показателей, состав по примеру 5 содержит компоненты выше верхнего предела и не обнаруживает существенных преимуществ по физико-техническим характеристикам.

Составы по примерам 6 - 9 иллюстрируют взаимное влияние между компонентами и указывают, что в случае отсутствия одного из компонентов ухудшаются те или иные физико-технические показатели, приведенные в табл.2.

Составы по примерам 10 - 19 содержат компоненты в оптимальном соотношении и отличаются лишь тем, что в них используются различные красители широкой цветовой гаммы.

Штемпельная краска по примерам 20 и 21 содержит компоненты по прототипу и характеризуется пониженными физико-техническими показателями.

Применение штемпельной краски и распознавание скрытой маркировки.

1. Распознавание скрытой маркировки штемпельной краски с дисперсными красителями проводится с помощью нагретого утюга или на приборе "Фиксотекст".

Штемпельная краска штемпелем наносится на бумагу. Испытуемый образец оттисков штампа размером 10 × 4 см накрывают тканью полиэфирной или полиамидной и помещают между слоями сопутствующей ткани. В таком виде образцы помещают между пластинами "Фиксотеста". Время испытания 30 сек в соответствии со стандартом при температуре 200°C и давлении 30 г/см<sup>2</sup>. При термообработке под давлением дисперсный краситель возгоняется с испытуемого образца, при этом на ткань переходит отпечаток определенного цвета, а именно цвета дисперсного красителя, входящего в состав штемпельной краски.

2. Распознавание скрытой маркировки штемпельной краски с азотом.

Испытуемые образцы оттисков подвергают термообработке, как и в предыдущем случае, но кроме ткани здесь возможно использование также фильтровальной бумаги. Азот возгоняется на х/б ткань или фильтровальную бумагу, при этом отпечаток этот не виден. Для его выявления на х/б ткань или фильтровальную бумагу в предполагаемые места невидимых отпечатков по каплям добавляют слабокислый раствор диазоля, например, диазоля алого К (в 100 г воды растворяют 0,1 - 2 г диазоля и соляной кислоты до pH 5,5 - 6) после чего появляется красный отпечаток.

3. Распознавание скрытой маркировки штемпельной краски с жирорастворимыми или спирто(ацетоно)растворимыми красителями.

Штемпельную краску наносят штемпелем на бумагу и дают ей высохнуть. Затем на полученный оттиск по каплям добавляют растворитель алифатического или ароматического ряда. При этом получается вытек цвета, отличающегося от цвета самого оттиска штампа или печати.

Предложенная универсальная штемпельная краска позволяет:

- проводить скрытую маркировку в процессе штемпелевания различного характера ценных

бумаг и документов, что позволит наладить строгий их учет, устанавливать их подлинность, вскрывать подделки;

- практически исключить растекаемость по поверхности, снизить проникающую способность на обратную сторону штемпелюемого материала;

- повысить адгезию к натуральным, искусственным и синтетическим материалам (бумаге, х/б полотну, полиамидным, полиэфирным тканям и т.п.);

- повысить свето- и погодоустойчивость (5 баллов против 2 по прототипу), биостойкость и стабильность при хранении (24 месяца против 12 месяцев по прототипу), а температура замерзания не снижает качество оттисков;

- обеспечить четкость и контрастность оттисков на любых видах бумаг и тканей;

- исключить размываемость штемпельных контуров под воздействием растворителей ароматического и алифатического рядов.

п/п	Наименование компонентов			п/п	Наименование компонентов	Соста		
		1				8	9	10
1	Активный краситель черный С или нигрозин водорастворимый или кислотные красители (смесь): фиолетовый С для чернил (2,4 мас.ч.) красный 2С для чернил (1 мас.ч.) или ярко-голубой 3 для чернил (3,5 мас.ч.) красный 2С для чернил (3,5 мас.ч.) оранжевый светопроочный (7 мас.ч.)	— — 2,4 0,1 — — —		1	Активный краситель черный С или нигрозин водорастворимый или кислотные красители (смесь): фиолетовый С для чернил (2,4 мас.ч.) красный 2С для чернил (1 мас.ч.) или ярко-голубой 3 для чернил (3,5 мас.ч.) красный 2С для чернил (3,5 мас.ч.) оранжевый светопроочный (7 мас.ч.)	— — — — 3,5 3,5 7,0	11 — — — — — —	14 — — — — — —
2	Этиленгликоль	51,8	5	2	Этиленгликоль	52	52	52
3	Глицерин	22,3	1	3	Глицерин	12	12	12
4	Триэтаноламин или (ди)моноэтаноламин	0,025	0	4	Триэтаноламин или (ди)моноэтаноламин	0,1	0,1	0,1
5	Триэтаноламинная соль лаурилсульфата или Алкилтриметиламмоний хлорид C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> или Азотол	0,01 — —	0	5	Триэтаноламинная соль лаурилсульфата или Алкилтриметиламмоний хлорид C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> или Азотол	— 0,02 —	— — —	0,02 — 3,0
6	Красители: а) жирорастворимый темно-красный Ж б) спирторастворимый ярко-красный С в) ацеторастворимый красный 2С г) дисперсный красный 2С д) дисперсный розовый Ж е) дисперсный красно-коричневый Ж ж) дисперсный желтый 63 з) дисперсный синий К и) дисперсный желтый полиэфирный	0,05 — — — — — — — — —	0	6	Красители: а) жирорастворимый темно-красный Ж б) спирторастворимый ярко-красный С в) ацеторастворимый красный 2С г) дисперсный красный 2С д) дисперсный розовый Ж е) дисперсный красно-коричневый Ж ж) дисперсный желтый 63 з) дисперсный синий К и) дисперсный желтый полиэфирный	— — 0,06 0,06 — — — — — — —	— 0,06 — — — — — — — — —	— — — — — — — — — — —
7	Вода	23,315	2	7	Вода	21,82	24,84	18,8
	Итого:	100	100		Итого:	100	100	100

п/п	Наименование компонентов	Со		№ п/п	Название показателя (ТУ 6-14-459-82)	Показатели качества по прототипу, примеры 20,21	Показатели
		15	16				
1	Активный краситель черный С или нигрозин водорастворимый или кислотные красители (смесь): фиолетовый С для чернил (2,4 мас.ч.) красный 2С для чернил (1 мас.ч.) или ярко-голубой 3 для чернил (3,5 мас.ч.) красный 2С для чернил (3,5 мас.ч.) оранжевый светопрозрачный (7 мас.ч.)	— 7,0 — — — — —	— — — — — — —	1	Растекаемость по бумаге Шлейхер и Шюль (5 капель) через 30 сек. см	Наблюдается растекание до 10%	Оттиски, бумага не
2	Этиленгликоль	52	—	2	Проникающая способность на обратную сторону бумаги	Наблюдается частичное проникновение на обратную сторону бумаги	Оттиски, бумага не
3	Глицерин	12	—	3	Адгезия к бумаге писчей, х/б и льняному полотну	Оттиск частично стирается карандашной резинкой	Оттиск не
4	Триэтаноламин или (ди)моноэтаноламин	0,1	—	4	Адгезия к синтетическим тканям (лавсан, капрон) при температурном воздействии 200°C	Полностью отсутствует	Наблюдается при темп
5	Триэтаноламинная соль лаурилсульфата или Алкилтриметиламмоний хлорид C10-C16 или Азотол	— 0,02	— 0	5	Четкость и контрастность оттиска на бумаге и полиэфирных тканях	Первые три оттиска затекают, последующие три не имеют четких контуров по всей площади	Оттиск менее 6
6	Красители: а) жирорастворимый темно-красный Ж б) спирторастворимый ярко-красный С в) ацеторастворимый красный 2С г) дисперсный красный 2С д) дисперсный розовый Ж е) дисперсный красно-коричневый Ж ж) дисперсный желтый 63 з) дисперсный синий К и) дисперсный желтый полиэфирный	— — — — 3,0 — — — — —	— — — — — — — — — —	6	Размываемость штемпельных контуров под воздействием растворителей	Наблюдается размывание штемпельного оттиска при воздействии растворителями	Размывание воздействием
7	Вода	25,88	25,88				
	Итого:	100	100	100	100	100	100