



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I478990 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 01 日

- (21) 申請案號：099110871 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 08 日
- (51) Int. Cl. : *C09D11/02 (2014.01)* *C09D5/38 (2006.01)*  
*B41M3/00 (2006.01)* *B41M1/10 (2006.01)*
- (30) 優先權：2009/04/09 世界智慧財產權組織 PCT/IB2009/005227
- (71) 申請人：西克帕控股有限公司 (瑞士) SICPA HOLDING SA (CH)  
 瑞士  
 加拿大銀行 (加拿大) BANK OF CANADA (CA)  
 加拿大
- (72) 發明人：克魯哲 潔西卡 KRUEGER, JESSICA (DE)；迪葛特 皮耶 DEGOTT, PIERRE (FR)；德斯普蘭德 克勞德艾倫 DESPLAND, CLAUDE-ALAIN (CH)；雷哈德 克莉絲汀 REINHARD, CHRISTINE (CH)；弗斯 安德莉亞 V FIRTH, ANDREA V. (CA)
- (74) 代理人：蔡坤財；李世章
- (56) 參考文獻：  
 CN 1082572 CN 101316906A  
 CN 101802111A
- 審查人員：丁玫珊
- 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 29 頁

## (54) 名稱

明亮之磁性凹刻印刷油墨

CLEAR MAGNETIC INTAGLIO PRINTING INK

## (57) 摘要

本發明揭露了一種用於雕刻鋼模印刷製程的油墨，其黏度在 40°C 下為 3Pa.s 至 15Pa.s，較佳為 5 至 10Pa.s，並且其包含聚合有機黏合劑和磁性顏料顆粒，其特徵在於該磁性顏料顆粒含有一種磁性核心材料，其被至少一層其它材料包圍。外圍層，單一或是組合，賦予了顏料顆粒在可見光和/或近 IR 的特殊光學性質，其係選自高的鏡面反射率或漫射反射率、光譜選擇性吸收或反射，以及隨角度變化的吸收或反射，並且考慮到具有大的色域和其它光學功能性的油墨配方。

The invention discloses an ink for the engraved steel die printing process, having a viscosity at 40°C between 3 Pa.s to 15 Pa.s, preferably 5 to 10 Pa.s, and comprising a polymeric organic binder and magnetic pigment particle, characterized in that said magnetic pigment particles comprises a magnetic core material which is surrounded by at least one layer of another material. The surrounding layers, single or in combination, confer the pigment particle particular optical properties in the visible and/or in the near IR, chosen from high specular or diffuse reflectance, spectrally selective absorption or reflection, and angle-dependent absorption or reflection, and allow for the formulation of inks having a large gamut of color and other optical functionalities.

第 1 圖

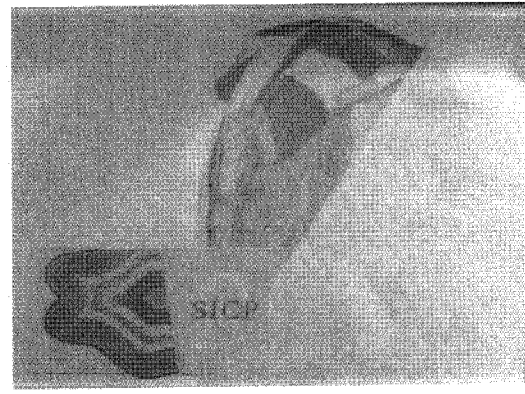
第 1a 圖



第 1b 圖



第 1c 圖



發明專利說明書

PD1106424B

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99110871

C09D 1/2 (2014.01)

※ 申請日：99.4.8

※ IPC 分類：C09D 7/8 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B41M 3/00 (2006.01)

B41M 1/00 (2006.01)

明亮之磁性凹刻印刷油墨

CLEAR MAGNETIC INTAGLIO PRINTING INK

## 二、中文發明摘要：

本發明揭露了一種用於雕刻鋼模印刷製程的油墨，其黏度在 40℃ 下為 3 Pa.s 至 15 Pa.s，較佳為 5 至 10 Pa.s，並且其包含聚合有機黏合劑和磁性顏料顆粒，其特徵在於該磁性顏料顆粒含有一種磁性核心材料，其被至少一層其它材料包圍。外圍層，單一或是組合，賦予了顏料顆粒在可見光和 / 或近 IR 的特殊光學性質，其係選自高的鏡面反射率或漫射反射率、光譜選擇性吸收或反射，以及隨角度變化的吸收或反射，並且考慮到具有大的色域和其它光學功能性的油墨配方。

### 三、英文發明摘要：

The invention discloses an ink for the engraved steel die printing process, having a viscosity at 40°C between 3 Pa.s to 15 Pa.s, preferably 5 to 10 Pa.s, and comprising a polymeric organic binder and magnetic pigment particle, characterized in that said magnetic pigment particles comprises a magnetic core material which is surrounded by at least one layer of another material. The surrounding layers, single or in combination, confer the pigment particle particular optical properties in the visible and/or in the near IR, chosen from high specular or diffuse reflectance, spectrally selective absorption or reflection, and angle-dependent absorption or reflection, and allow for the formulation of inks having a large gamut of color and other optical functionalities.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於如鈔票、護照或卡片等安全文件，特別是關於一種新的凹刻印刷油墨組成物，其含有一種明亮之磁性顏料。

### 【先前技術】

在印製鈔票的領域中，磁性油墨已被長期使用，以提供印刷貨幣一種附加的、隱藏的安全元素。假設磁性可以很容易地被電子裝置感應，以磁性油墨印刷的特徵就能夠用於機器鑑定。

在美國專利 3,599,153 號和 3,618,765 號中曾揭露使用磁性貨幣特徵的實例。這些磁性貨幣特徵較佳係經由“銅版凹刻”印刷製程，其能夠在紙張上沈積足夠高數量的磁性材料，以允許進行偵測和感應。

鈔票印刷的特徵係在於使用“銅版凹刻”印刷製程(雕刻鋼模旋轉印刷製程)，其構成本身的安全元素，並且提供被印刷文件獨特的觸感。

在雕刻鋼模旋轉印刷中，係藉由一或多個模板上墨滾筒將油墨供應至帶有被印刷圖案或影像的旋轉雕刻圓筒上，藉此而使得不同顏色的油墨圖案轉印至印刷圓筒上。在上墨之後，藉由被“塑料溶膠”包覆的旋轉擦拭圓筒來擦拭印刷圓筒表面上任何多餘的油墨。

殘留在印刷圓筒雕紋中的油墨在受壓的情況下轉移到被印刷的基材之上，可能是薄片或織網形式的紙張或塑膠材料。在印刷製程期間，在雕刻圓筒和印刷基板之間施加

了高壓，造成後者的變形(壓紋)。這種高壓印刷製程可形成鈔票觸感的特徵。

由於旋轉凹刻印刷製程及所對應印刷機器的獨特特色，在此印刷製程中所使用的油墨必須特別地調配。

凹刻油墨的特徵在於其黏糊的稠度；用於雕刻鋼模印刷製程之凹刻油墨的一般黏度在  $1000 \text{ 秒}^{-1}$  的剪切速率及  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  之下係在 1 至 15 Pa.s 之間，更特別是 3 至 8 Pa.s 之間。凹刻油墨還有一項特徵是它們的高固體含量，通常是超過 50 重量%。

磁性凹刻油墨所面臨的特殊問題是在於它們通常具有相當深色的外觀，並且會因為已知磁性顏料的深色而限制了它們可用的色域： $\text{Fe}_2\text{O}_3$  為棕紅色； $\text{Fe}_3\text{O}_4$  為黑色；或者磁性氧化物材料大多數為暗灰色；如軟磁性金屬鐵的較淺色系顏料也是在油墨中呈現灰色。已知磁性顏料的深色並無法用於淺色的油墨配方中，如橘色、黃色或白色，因而限制了使用磁性油墨來實現藝術設計的自由度。因此，非常希望能有明亮的磁性顏料以及含有此顏料之凹刻油墨，因為它們可以依任何想要的色澤來進行磁性印刷設計。可用的磁性凹刻油墨目前在顏色、表面覆蓋率及位置方面並無法很有彈性的整合到著色鈔票的設計中。

EP 1 650 042 A1 中揭露了一種含有磁性薄片顏料之凹刻印刷油墨，其在每一側載有一種產生顏色的干涉層。經由使用具有此種鮮活干涉色彩的塗料，EP 1 650 042 的油墨具有可實現鮮活色彩油墨的優點。然而，由於顏料顆粒使薄片金屬層曝露於油墨介質中，使得 EP 1 650 042 的顏料顆粒在薄片

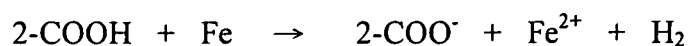
邊緣無法耐腐蝕。

藉由雕刻鋼模印刷方法來印刷文件的印刷油墨，除了顏料之外，還包括其它含有形成印刷之油墨固體的油性樹脂成分；至少一種揮發性有機溶劑，其可在印刷期間或之後揮發；以及完全或部分取代該種油性樹脂成分之成膜巨分子親水性界面活性組成物，其可與或不與較低分子量的界面活性劑組合。該種揮發性有機溶劑的數量係少於約印刷油墨總重量的 15%。巨分子親水性界面活性組成物較佳係選自在該巨分子中的羧酸基、磷酸基或磺酸基與金屬或胺之鹽類的陰離子物質。

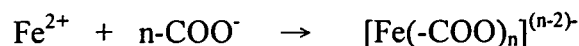
銅板凹刻油墨通常含有明顯數量之巨分子或低分子量界面活性劑，體現成部分中和的羧酸樹脂，而為了 i) 促進油墨附著於纖維質印刷基板，以及 ii) 方便清潔擦拭圓筒，可使用鹼性的界面活性劑水溶液。這些界面活性劑通常帶有酸性功能，被有機或無機鹼性物質部分中和，而具有殘留的酸值。這種巨分子親水性界面活性組成物較佳係選自在該巨分子中的羧酸基、磷酸基或磺酸基與金屬或胺之鹽類的陰離子物質。用於這種印刷製程之凹刻印刷油墨已在 EP 0 340 163 B1 和 EP 0 432 093 B1 中揭露。或者是，凹刻油墨也可以包含帶有未中和酸性基團之實質物，其只有在與鹼性擦拭溶液接觸時才會被中和，以用來清潔擦拭圓筒。

另一方面，這些酸性或部分中和的凹刻油墨成分是造成顏料經常發生腐蝕的原因，特別是金屬顏料，如青銅粉。例如，已知軟磁性羰基鐵粉在含羧基樹脂的凹刻油墨中是不穩定的。一方面，依照下列方程式，爲了鐵金屬的氧

化作用，部分中和的羧基樹脂特別供應了質子：



另一方面，它也扮演錯合／助溶劑的角色，以在油墨介質中釋放出  $\text{Fe}^{2+}$  離子，避免其在鐵金屬上形成氧化物保護層：



被氧化之鐵的溶解作用將持續釋放金屬表面，以進一步攻擊。另一方面，溶解的金屬增加了油墨的黏度，直到其使得油墨不再能夠印刷為止。因此，包含金屬鐵顏料的凹刻油墨會因而降低其儲存壽命。具有較高儲存壽命之含磁性鐵凹刻油墨將會更受到印表機的重視。

因此，對於不會呈現舊有技術之缺點的磁性凹刻印刷油墨有所需求。本發明的目的之一即是回應這樣的需求。

#### 【發明內容】

令人驚訝的發現，如果磁性顏料顆粒固有的暗色可被顆粒的特殊塗層所遮蔽的話，就可以調配出具有明亮色澤的磁性凹刻油墨，因而可製造出具有任何想要色澤之油墨。這種塗料必須加以選擇，使其將顏料顆粒的暗灰色或棕色的光學外觀修改成較佳為鮮亮的金屬色澤到白色。還進一步的發現，在含羧基樹脂的凹刻油墨介質中是不穩定的某些類型之軟磁性鐵（“羧基鐵”）顏料，藉由顏料顆粒的塗佈而變成可與這種類型的油墨介質相容，也使得本文所揭露之凹刻油墨具有更長的儲存壽命。同時也發現，磁性顆粒的多重塗佈可賦予磁性顆粒幾乎任何一種想要的“本體色”，而使得所對應的磁性油墨能夠有大的色域和與其它光

學功能性對應的磁性油墨。

因此，本發明揭露了一種用於雕刻鋼模印刷製程之油墨，其黏度在 40°C 下為 3 Pa.s 至 15 Pa.s 之間，較佳為 5 至 10 Pa.s，並且其包含一種含有羧基之聚合有機黏合劑和磁性顏料顆粒，其特徵在於該磁性顏料顆粒含有一種磁性核心材料，其被至少一層其它材料包圍(塗佈)。

較佳的磁性核心材料為羰基鐵顆粒。羰基鐵是一種軟磁性的灰色鐵粉，其係藉由五羰基鐵的熱分解來製備。它是由直徑一般為 1 至 10 微米的球形微顆粒所構成。羰基鐵可由 BASF 和其它供應商取得，並且係用於電子(用於高頻線圈的磁性核心)、粉末冶金、隱形塗料、磁性流變流體，以及製藥用途。“軟磁性”係指這種顆粒具有大約為零的殘留磁性。

然而，也可以使用其它磁性材料來體現本發明。根據本發明之磁性核心材料較佳係選自由鎳、鈷、鐵和含鐵合金及氧化物所構成之群組。在一個更佳的實施實例中，本發明之磁性核心材料係選自鐵和其氧化物，特別是  $Fe_2O_3$  和  $Fe_3O_4$ 。最佳為羰基鐵顆粒。

包圍磁性核心材料的塗佈層較佳是來自二氧化鈦。此類塗料可經由如 EP1630207A1 所揭露的濕式塗佈製程來施用。二氧化鈦是一種惰性材料，其完全不溶於含有羧酸樹脂的油墨介質中。二氧化鈦也可經由流體化床中的化學氣相沈積(CVD)製程來施用，如美國專利 5,118,529 號中所揭露。二氧化鈦是一種高折射率的材料( $n=1.9$ )，當其施用的是  $1/4\lambda$  厚度時(在 500 奈米波長下為 65 奈米)，其入射光呈現

出強反射，因此賦予塗佈顆粒明亮的外觀。

在本發明中所使用磁性核心材料的形狀包括均向體 (isotropic bodies)，例如球，和近球形，以及例如藉由結晶所獲得之多面體和針狀體。具有不規則顆粒形狀之粉末也可使用，例如經由研磨材料所獲得之粉末。

在一個較佳實施實例中，本發明之磁性核心材料係被至少兩層其它材料所包圍；第二層的選擇可賦予顆粒特殊的光學性質。

較佳的第二層材料為銀；例如可依照 EP 1 630 207 使用濕式化學方法使其沈積於預先塗佈的顆粒之上。所得的顆粒具有非常明亮的(淺色的)色澤，並且可以用於明亮磁性油墨的配方。

第一和第二層的材料和厚度可以被選擇，而能與核心材料一起配合產生一種光學效應。依照這種方式，顆粒可被設計成能展現高反射率、光譜選擇性吸收或是隨角度變化的顏色。為了達到高反射率，第二層較佳為鋁或銀，並且其厚度能夠大約產生全反射。較佳的薄層厚度是在 5 至 40 奈米之間。

為了實現光譜選擇性吸收，第一層是高折射率的材料，如  $\text{TiO}_2$ ，並且具有的厚度為設計波長之半波長的倍數，並且第二層是半透明層，例如，鉻或鎳，厚度則為 5 奈米左右。

為了實現隨角度變化的顏色，第一層是低折射率的材料，如  $\text{SiO}_2$ ，並且具有的厚度為設計波長之半波長的倍數，並且第二層是半透明層，例如，鉻或鎳，厚度則為 5 奈

米左右。

在另外一個實施實例中，該種磁性核心材料係被至少三層其它材料包圍。第三層可以是保護層，例如由聚合物、 $\text{TiO}_2$  或另一種適合的材料製成，以特別保護第二層不受腐蝕，並且因而保存它的光學功能。

依照本發明，包圍磁性核心材料的材料可獨立選自有機材料群和無機材料群。

依照一種較佳的實施實例，有機材料群係選自聚丙烯酸酯，特別是聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)，聚苯乙烯、聚對二甲苯、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷(TMP)。在最佳的實施實例中，有機材料為 PMMA 和 / 或 TMP。

依照一種較佳的實施實例，無機材料群係由金屬鋁、鎳、鈮、鉑、銅、銀、金和其合金；鎂和鋅的介電一氧化物；鋁、鉍和鏷系元素的介電倍半氧化物；矽、鈦、鋯和鈾的介電二氧化物；以及鋅和鈣的介電一硫化物所構成。

在最佳的實施實例中，無機材料係各自獨立選自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  和銀。在更佳的實施實例中，無機材料係各自獨立選自  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和銀。在另一個較佳實施實例中，無機材料係選自  $\text{TiO}_2$  和銀。在一個還要更佳的實施實例中，無機材料係選自  $\text{SiO}_2$  和銀。

在一個特佳實施實例中，磁性核心顆粒首先是被一層銀包圍，接著再被各自獨立選自上述有機材料和 / 或無機材料的薄層包圍。在這個實施實例中，磁性核心顆粒較佳係選自鐵、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和 / 或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，甚至於更佳是選自  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，並且包圍金屬核心的第一層為銀，其它薄層則是

選自上述的無機材料。

在本發明的另一個特佳實施實例中，包圍磁性核心顆粒的最外層為銀，並且在磁性核心顆粒及銀層之間的其它薄層係各自獨立選自上述的有機材料和／或無機材料。在一個最佳實施實例中，磁性核心顆粒係選自鐵、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和／或 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，更佳是選自 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和／或 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，並且包圍核心的最外層為銀，並且在核心及銀層之間的其它薄層係選自上述的無機材料。此類磁性顏料顆粒的實例為鐵顆粒，其塗佈的第一層為 $\text{TiO}_2$ ，且第二層為銀。

所有適合的沈積製程(物理和／或化學)皆可用來將有機和／或無機層沈積於磁性核心材料之上。用於塗佈製程的非限制性實例可包括：化學氣相沈積(CVD)和濕式化學塗佈。如果是形成有機材料薄膜(樹脂膜)，可以利用的方法是將磁性核心材料分散於液相中，並且藉由乳化聚合反應(液相聚合方法)使樹脂膜在顆粒上形成，或者是在氣相中形成薄膜的方法(CVD)(PVD)，或是習於本技術領域者已知的其它方法。

因此，所得之磁性顏料顆粒可以是一種經塗佈的單顆粒，但它也可以是黏聚顆粒。在較佳實施實例中，磁性顏料顆粒為球形。

為適合用於凹刻印刷製程，本發明之經塗佈磁性顏料顆粒的大小是在0.1微米和30微米之間，而沈積之油墨層的厚度一般為30微米左右。依照本發明，顆粒的大小較佳是在1和20微米之間，最佳是在5和10微米之間。

本發明之油墨含有3至70重量%的該種磁性顏料顆粒

，其係以油墨組成物的總重量為基準，較佳為 10 至 50 重量%，最佳為 20 至 40 重量%。磁性顏料顆粒的這種濃度可提供磁性訊號有效偵測的水準。

經由在顏料顆粒上沈積適當的最外層，可獲得有趣的增補顏料性質，如表面濕潤性質和分散性質，其在油墨製造期間是相當有幫助的，並且賦與油墨在儲存和在印刷製程期間具有穩定的反應。

本發明的另一項優點是：即使油墨樹脂在其組成中具有可攻擊經整齊或部分塗佈之金屬(如羰基鐵)的酸性部分，含有經塗佈磁性核心材料顏料之磁性凹刻油墨仍可常時穩定。即使在酸性和金屬複合物的油墨形成介質中，本發明之具有經多重塗佈磁性核心的磁性顏料顆粒可顯現出優異的耐蝕性。與傳統的凹刻油墨相比，本發明之顏料顆粒不會在其工業製造時造成複雜性或是對油墨配方器強加一些特殊需求。

包圍磁性核心材料的多重薄層，單一或是組合，可以用來賦予顏料顆粒在可見光和／或近 IR 的特殊光學性質，其係選自高的鏡面反射率或漫射反射率、光譜選擇性吸收或反射，以及隨角度變化的吸收或反射。

藉由將多重薄層環繞著磁性核心材料疊置的方式所可獲得特別有趣的特性是光譜選擇性反射(顏色)。因此，在磁性核心材料表面上交替疊置具有不同折射率的塗料，其厚度的選擇可使得構成薄膜之物質的折射率和薄膜厚度的乘積相當於在光學範圍內之設計波長(200 奈米至 2500 奈米)的四分之一，然後由於在光學邊界層的多重干涉而使得

設計波長的光線被反射(Fresnel 反射)。

也可以利用多重塗佈來產生反射光線且具有白色外觀的磁性顏料顆粒，其係藉由在磁性核心材料〔可以是磁性金屬，如鐵、鈷、鎳、磁性合金(例如 Alnico、 $\text{SmCo}_5$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  或是氧化鐵粉末)]上塗佈而形成高反射率的金屬薄層，如銀或鋁做為第一塗層，再進一步於其上形成具有低折射率的氧化物薄層，如二氧化矽( $n=1.45$ )，做為第二塗層，其厚度可使得氧化物的折射率與第二塗層厚度的乘積為可見光第一設計波長的四分之一，並且最後於其上形成具有高折射率的氧化物薄層，如氧化鋯( $n=1.97$ )，做為第三塗層，其厚度可使得此材料的折射率與第三塗層厚度的乘積為可見光第二設計波長的四分之一；第一和第二設計波長較佳為相同。

與在相同類型油墨中使用未經塗佈磁性顆粒的情況相比，在凹刻油墨中使用經干涉塗佈磁性顆粒可呈現出數個優點。首先，磁性材料本身大多為深色或是很濃的顏色，其對於可完成之印刷油墨的可能顏色具有負面影響，因而影響可藉由凹刻印刷製程所印出之著色磁性特徵。包圍顆粒磁性核心材料之本發明多重薄層的存在不只是提供了修改顏料天然顏色的可能性，還可賦予它新穎的性質，例如擁有不尋常的顏色，如藍色或洋紅色，甚至於是彩虹色，或者是顏色偏移性質，以及在紅外線光譜範圍中的隱藏光學特徵。

在特佳的一個實施實例中，凹刻油墨包含本發明之磁性顏料，其中依照 CIELAB(1976)級別，該磁性顏料具有的

主體亮度  $L^*$  高於 60，較佳為高於 75，最佳為高於 80。

在本發明的一個較佳實施實例中，油墨在 800 和 1000 奈米之間的漫射 IR 反射率高於 60%。

本發明的另一個目標是載有至少部分上述油墨的安全文件，特別是鈔票。

本發明的另一個目標是載有層狀結構之安全文件（特別是鈔票）、識別的文件，其包含至少一個含有磁性顏料顆粒的顏色層，該種顆粒含有磁性核心材料，其被至少一層其它材料包圍。

本發明還有一個實施實例是含有本發明之油墨的安全文件，其係以具有不同雕刻深度之區域的凹刻板印刷，以形成不同磁場訊號層次的印刷區域。這對於賦予文件另一種安全層次特別有用。

本發明還有一個實施實例是含有本發明之油墨的安全文件，其係結合另一種具有相同顏色但不顯示磁性性質之油墨來印刷。這種與本發明油墨結合在一起使用的油墨可以進一步在 700 奈米至 2500 奈米的波長範圍內為 IR 透明或 IR 吸收，如同 EP-B-1 790 701 中所揭露。

本發明的另一個目標是本發明之油墨的用途，該油墨用於雕刻鋼模印刷製程，該製程用於印刷安全文件，而該安全文件諸如鈔票、護照、支票、憑證、ID 或交易卡、戳記、標籤。

本發明之安全文件係藉由包括以下步驟之製程來獲得：  
：將本發明之油墨藉由雕刻鋼模印刷製程施用於文件上。

本發明之印刷油墨也可配方成可以能量來硬化，例如

能夠以 UV 光或 EB(電子束)照射來硬化，並且通常包括一種含有一或多種寡聚物和／或反應性單體之黏合劑。對應的配方在此領域已為人所熟知，可在標準教科書中發現，如 John Wiley & Sons 聯合 SITA 技術有限公司在 1997-1998 年出版共七冊 “Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints” 的系列叢書。

適合的寡聚物(亦稱為預聚合物)包括環氧丙烯酸酯、丙烯酸化油、胺甲酸乙酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、聚矽氧丙烯酸酯、丙烯酸化胺和丙烯酸飽和樹脂。進一步的詳細內容和實例可參考 G. Webster 編輯的 “Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints”，第 II 冊：Prepolymers & Reactive Diluents。

由於大多數的寡聚物具有高黏度，經常需要稀釋劑來降低能量硬化油墨或塗料配方的整體黏度，以協助油墨配方和印刷。稀釋劑可包括一般的有機溶劑、水或是硬化時會摻入薄膜中的“反應性”單體。反應性單體一般係選自丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，並且可以是單官能或是多官能。多官能單體的實例可包括聚酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、多元醇丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，以及聚醚丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

如果油墨係藉由 UV 照射來硬化，通常還必需包括至少一種光起始劑以啟動寡聚物和反應單體在曝露於 UV 或短波可見光照射之下的硬化反應。

可用之光起始劑的實例可在標準教科書中發現，如 John Wiley & Sons 聯合 SITA 技術有限公司在 1998 年出版，由 J.V.

Crivello & K. Dietliker 著作，G. Bradley 編輯的 “ Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints ”，第 III 冊，“ Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Polymerisation ”，第 2 版。爲了達到有效率的硬化，可以將光起始劑搭配使用敏化劑，這也是較爲有利的。

爲了改善耐擦性，本發明之油墨也可含有 1 至 5% 的蠟，其係以油墨成品的重量爲基準。適合的蠟包括棕櫚蠟、褐碳蠟、聚四氟乙烯蠟、聚乙烯蠟、Fischer-Tropsch 蠟、矽油和其混合物。

可摻入油墨的其它添加劑包括，但並不侷限於黏著劑、消泡劑、均染劑、助流劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、阻燃劑..等。

本發明之油墨可用於裝配了 UV 燈的標準凹刻印刷機，並且較佳的板溫是在 40°C 和 80°C 的範圍內。UV 油墨的硬化條件已爲習於本技術領域者所熟知。

現在將藉由以下的非限制性實施例來對本發明做進一步的說明。百分比係以重量爲單位。習於本技術領域者將可瞭解，在這些實施例的精神和範疇內，有許多變化的可能，其係由以下的申請專利範圍和其均等物所界定，除非另外提出說明，否則其中所有的名詞係代表其最廣泛的合理意義。

實施例：

一般性描述

在每一個實施例中，油墨係藉由將以下所列的配方成分(除了乾燥劑之外)一起混合而製得，並且在 SDY300 三軌

輥研磨機(其中一個輥壓力為 8 巴，另外二個輥壓力為 16 巴)。乾燥劑係在最後添加，並且攪拌 15 分鐘，並且在真空下使最終的油墨除氣。

黏度係以 Haake RotoVisco 1 旋轉流變儀在  $1000\text{ s}^{-1}$  和  $40^\circ\text{C}$  的條件下進行量測，如有需要可以溶劑加以調整。

爲了實施例 1 油墨之著色，可使用下列顏色的顏料：

白色	C.I. 顏料
	白色 6 號
黃色	C.I. 顏料
	黃色 13 號
紅色	C.I. 顏料
	紅色 170 號
綠色	C.I. 顏料
	綠色 7 號
藍色	C.I. 顏料
	藍色 15:3 號
紫色	C.I. 顏料
	紫色 23 號

塗佈金屬核心材料(氧化鐵)之製程

#### 1. 塗佈銀：

在  $70^\circ\text{C}$  及強力攪拌的情況下，將 70 克氧化鐵分散在 280 毫升蒸餾水中並且滴入硝酸銀溶液(140 毫升的氫氧化銨(28%)、720 毫升硝酸銀(8.7%)和 140 毫升氫氧化銨之混合物)以獲得塗佈銀的氧化鐵顆粒。在  $70^\circ\text{C}$  下再持續攪拌 1 小時之後，快速加入 280 毫升的 D-葡萄糖溶液(28%)。將

所得的黃色沈澱物在攪拌的情況下予以冷卻、過濾，並且以蒸餾水加以沖洗，最後在 80°C 下乾燥約 16 小時。

## 2. 塗佈 SiO<sub>2</sub> :

以 SiO<sub>2</sub> 來進一步塗佈所獲得之經銀塗佈的氧化鐵顆粒，其係將對應的顏料和 165 克聚乙烯吡咯烷酮 (PVP K10) 分散於 600 毫升蒸餾水、3 升 28% 氫氧化銨和 4.78 升 1-丙醇的混合物中達一小時。在添加 650 毫升的四乙氧矽烷 (TEOS) 之後，在室溫下將此混合物以 150 rpm 的速度攪拌整晚 (約 16 小時)。接著過濾此漿液，並且以 2 升的蒸餾水沖洗所得之固體，同時仍持續攪拌此濾液。將所得的固體在空氣中乾燥 5 小時。將所得之產物在 80°C 的烘箱中進一步乾燥約 16 小時。

## 3. TiO<sub>2</sub> 塗佈

將 4 克的鐵分散於含有 60 微升非離子界面活性劑 (如 0.4 M Lutensol (BASF)) 的 100 毫升無水乙醇溶液中，以製備塗佈 TiO<sub>2</sub> 的鐵。在 15 分鐘的完全攪拌之後，立即加入 120 微升的異丙氧化鈦 (TTIP)。在惰性環境下攪拌此反應 2 小時，並且在空氣中攪拌一晚。

實施例 1：塗佈銀和 TiO<sub>2</sub> 的鐵顏料

用於水拭銅版凹刻印刷製程之淺色軟磁氧化乾燥式單張印刷凹刻油墨

組成	%
在高沸點油(達 80%固體含量)中稀釋之長油醇酸樹脂	14
在高沸點油(達 80%固體含量)中稀釋之烷基酚桐油加成化合物	6
如美國專利 4,966,628 號中所述之巨分子界面活性劑	20
經塗佈之鐵顏料	9
上色顏料	6
二氧化鈦	2
氟化蠟	2
棕櫚蠟	5
滑石	1.5
蔬菜油和脂肪酸酯	2.5
礦油	3
碳酸鈣(天然白堊)	26.5
多金屬乾燥劑(以高沸點礦油(達 80%固體含量)稀釋之鈷、錳和鋅的辛酸鹽	2.5

將所獲得的油墨上墨於標準的凹刻印刷機上而以含有可見顏色和隱藏磁性特徵之圖案的形式印在鈔票紙上。依照這種方法，用於貨幣機器處理之磁性圖案可以完全獨立於文件可見外觀的方式被實現。

為進行比較，以傳統未經塗佈的鐵顏料為基材來製備類似的油墨。為了使傳統的鐵顏料可獲得相同的色澤，必須將顏料濃度降低至原始數值的 20-50% (由可見的油墨顏色來決定)，同時使二氧化鈦的濃度增加可能最大值的 15%

另一方面，以經塗佈和未經塗佈之鐵顏料為基材且具相同磁訊號之橘色油墨之間的可見色澤差異係在第 1a 和 1b 圖中說明。圖 1c 則是提供了相對應的 IR 影像(850 奈米濾色片)。

#### 實施例 2：塗佈銀和 SiO<sub>2</sub> 的氧化鐵顏料

用於水拭銅版凹刻印刷製程之淺色硬磁氧化乾燥式單張印刷凹刻油墨

組成	%
長油醇酸樹脂	7.5
在油墨溶劑 6/9 (S.I.C.)中以桐油改質之烷基酚樹脂	16
在高沸點礦油(PKWF 28/31)中經桐油和順丁烯二酸加成生成物改質之酚樹脂	25
聚乙烯蠟(熔點 130°C)	1.5
碳酸鈣(天然白堊)	13
經塗佈之鐵顏料	15
上色顏料	6
油墨溶劑 6/9 (S.I.C.)	6
辛酸鈷乾燥劑 (11%的金屬)	0.1
辛酸錳乾燥劑 (10%的金屬)	0.1

以“油墨溶劑 6/9”(Shell Industrial Chemicals 製)將油墨的黏度值調整成在 40°C 下為 5 到 10 Pa.s 之間。

將所獲得的油墨上墨於標準的凹刻印刷機上而以含有可見顏色和隱藏磁性特徵之圖案的形式印在鈔票紙上。

為進行比較，以傳統未經塗佈的氧化鐵顏料為基材來製備類似的油墨。為了使傳統的磁性顏料可獲得相同的色

澤，必須將磁性顏料濃度降低至原始數值的 10-40% (由可見的油墨顏色來決定)，同時使二氧化鈦的濃度增加至可能最大值的 15%。

實施例 3：塗佈銀和 TiO<sub>2</sub> 的鐵顏料

用於紙拭銅版凹刻印刷製程且具特定 IR 吸收峰之淺色軟磁氧化乾燥式單張印刷凹刻油墨

組成	%
長油醇酸樹脂	7.5
在油墨溶劑 6/9 (S.I.C.)中以桐油改質之烷基酚樹脂	16
在高沸點礦油(PKWF 28/31)中經桐油和順丁烯二酸加成生成物改質之酚樹脂	25
聚乙烯蠟(熔點 130°C)	1.5
碳酸鈣(天然白堊)	28.65
經塗佈之鐵顏料	10
上色顏料	5
十六-(3-乙氧硫酚氧)-酞菁鋅(II)	0.15
油墨溶劑 6/9 (S.I.C.)	6
辛酸鈷乾燥劑 (11%的金屬)	0.1
辛酸錳乾燥劑 (10%的金屬)	0.1

以“油墨溶劑 6/9”(Shell Industrial Chemicals 製)將油墨的黏度值調整成在 40°C 下為 5 到 10 Pa.s 之間。

為進行比較，製備含和不含 IR 吸收劑之明亮色澤磁性油墨。第 2 圖係比較所對應油墨之 IR 反射光譜。結果顯示經塗佈之鐵顏料不只是可以用於較大的可見油墨色域。當顏料本身不能明顯幫助油墨的 IR 吸收時，還可以加入特殊的 IR 特徵。

實施例 4：如實施例 1 和 3 之相同組成物再進一步以  $\text{SiO}_2$  塗佈

用於水拭銅版凹刻印刷製程之淺色軟磁氧化乾燥式凹刻油墨配方

將實施例 1 和 3 所製備之顏料進一步以  $\text{SiO}_2$  塗佈，其係將對應的顏料在高速機械攪拌的條件下分散於 15 毫升的無水乙醇中。在第一個步驟中，將 1 毫升 TEOS 在 15 毫升乙醇所形成的溶液一次加入。接著加入在 5 毫升無水乙醇中的 0.11 毫升蒸餾水。這樣的操作係在惰性環境中完成。將漿液再攪拌 6 小時，接著濾除沈澱物並且在真空中乾燥。

依照以下配方來製造含水、非交叉式凹刻油墨：

組成	%
在高沸點油(達 80%固體含量)中稀釋之長油醇酸樹脂	10
在高沸點油(達 80%固體含量)中稀釋之烷基酚桐油加成物	8
如美國專利 4,966,628 號中所述之巨分子界面活性劑	15
在水中(固體含量 60%)之磺化蓖麻油鈉鹽	2
微米化的聚乙烯蠟	2
經塗佈之鐵顏料	9
上色顏料	6
高沸點礦油	3
碳酸鈣(天然白堊)	28
多金屬乾燥劑(以高沸點礦油(達 80%固體含量)稀釋之鈷、錳和鋅的辛酸鹽	2
以纖維素醚*(2.5 至 3%的 MC 或 sod-CMC)稠化之去離子水	15

\*纖維素醚係選自甲基纖維素(MC)和 / 或羧甲基纖維素鈉

(sod-CMC)之組群，且依 C. Baker 在 “ The Book and Paper Group Annual ”  
，第 1 冊 (1982 年) ，中所述來使用。

乾燥劑和水在最後添加，然後攪拌 15 分鐘，並且在真空下使最終的油墨除氣。油墨的黏度被調整成在 40°C 下為 10 Pa.s。

爲了獲得對應顏色但不具磁性特徵的油墨，以相同重量的碳酸鈣來取代磁性顏料。如所述的方式來印刷磁性和非磁性的油墨。觀察到兩種油墨的色澤沒有差異。

#### 【圖式簡單說明】

第 1a 圖及第 1b 圖說明以經塗佈和未經塗佈之鐵顏料爲基材且具相同磁訊號之橘色油墨之間的可見色澤差異，第 1a 圖左側：在標準軟磁性鐵顏料上的橘色油墨，右側：與左側的油墨相同但具有經塗佈之鐵顏料；

第 1b 圖爲與第 1a 圖的油墨相同但轉換爲灰色標度；

第 1c 圖則是提供如第 1a 圖之油墨的 IR 響應 (850 奈米濾色片)；

第 2a 圖及第 2b 圖係比較所對應油墨之 IR 反射光譜，其中第 2a 圖爲透明磁性凹刻油墨的 IR 響應，第 2b 圖爲具有額外特定 IR 吸收峰之透明磁性凹刻油墨的 IR 響應；

第 3 圖爲應用於鈔票上的實例。

#### 【主要元件符號說明】

無。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種用於雕刻 (engraved) 鋼模印刷製程之油墨，該油墨的黏度在 40°C 下為 3 Pa.s 至 15 Pa.s 之間，並且該油墨包含一含有羧基之聚合有機黏合劑和磁性顏料顆粒，其特徵在於，該磁性顏料顆粒包括一磁性核心材料，該磁性核心材料選自鐵、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，且被下述材料包圍：

$\text{TiO}_2$  之第一層與 Al 之第二層；

$\text{TiO}_2$  之第一層與 Cr 或 Ni 之第二層；

$\text{SiO}_2$  之第一層與 Cr 或 Ni 之第二層；

Ag 之第一層與  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、或  $\text{Y}_2\text{O}_3$  之第二層；

Ag 之第一層與有機材料之第二層，該有機材料選自聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚對二甲苯、以及 3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷；

$\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、或  $\text{Y}_2\text{O}_3$  之第一層與 Ag 之第二層；

有機材料之第一層與 Ag 之第二層，該有機材料選自聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚對二甲苯、以及 3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷；或

Ag 或 Al 之第一層、 $\text{SiO}_2$  之第二層、與  $\text{ZrO}_2$  之第三層。

2. 如請求項 1 所述之油墨，其中該磁性核心材料係被至少三層之其它材料包圍。

- 3.如請求項 1 或 2 所述之油墨，其中包圍的該等層單獨或相互組合地賦予該磁性顏料顆粒表面性質和色散性質。
- 4.如請求項 1 或 2 所述之油墨，其中包圍該磁性核心材料的該等層係各自獨立地為一製程之結果，該製程選自化學氣相沈積(CVD)和濕式塗佈。
- 5.如請求項 1 或 2 所述之油墨，其中包圍的該等層單獨或相互組合地賦予該磁性顏料顆粒在可見光和／或近 IR 的特殊光學性質，所述特殊光學性質係選自高的鏡面反射率或漫射反射率、光譜選擇性吸收或反射，以及隨角度變化的吸收或反射。
- 6.如請求項 1 或 2 所述之油墨，其中該磁性顏料顆粒的大小是在 0.1 微米和 30 微米之間。
- 7.如請求項 1 或 2 所述之油墨，其中該磁性顏料顆粒為球形。
- 8.如請求項 1 或 2 所述之油墨，其中該油墨含有 3 至 70 重量%的該磁性顏料顆粒，其係以油墨組成物的總重量為基準。
- 9.如請求項 1 或 2 所述之油墨，其中，依照 CIELAB(1976)

級別，該磁性顏料具有的主體亮度  $L^*$  高於 60。

10. 如請求項 1 或 2 所述之油墨，該油墨的在 800 和 1000 奈米之間的漫射 IR 反射率高於 60%。
11. 一種如請求項 1 至 10 任一項所述之用於雕刻鋼模印刷製程之油墨的用途，該油墨用於印刷安全文件上。
12. 一種安全文件，該安全文件至少部分載有如請求項 1 至 10 任一項所述之油墨。
13. 如請求項 12 所述之安全文件，該安全文件載有如請求項 1 至 10 任一項所述之油墨，該油墨係以具有不同雕刻深度之區域的一凹刻板 (intaglio plate) 印刷，以形成不同磁場訊號層次的多個印刷區域。
14. 如請求項 13 所述之安全文件，該安全文件載有如請求項 1 至 10 任一項所述之油墨，該油墨係結合另一具有相同顏色但不顯示磁性性質之凹刻油墨來印刷。
15. 一種製造安全文件之製程，該安全文件係如請求項 12 至 14 任一項所述之安全文件，該製程包括下述步驟：將如請求項 1 至 10 任一項所述之油墨藉由一雕刻鋼模印刷製程施用於該安全文件之上。

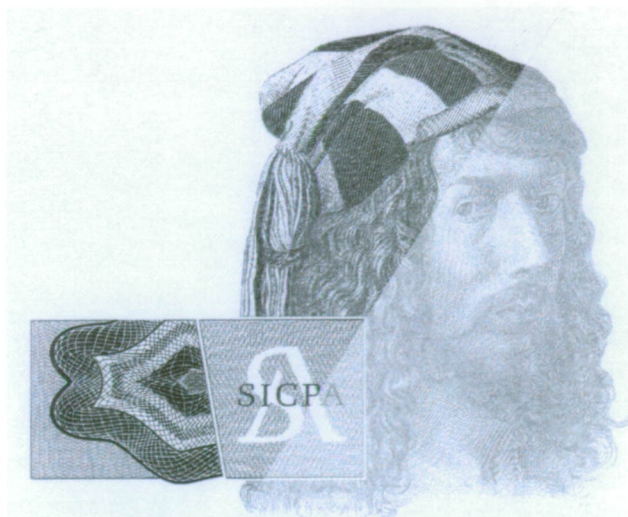
八、圖式：

第1圖

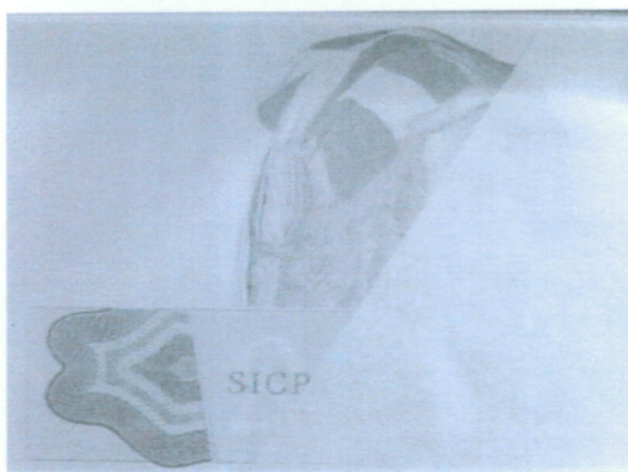
第1a圖



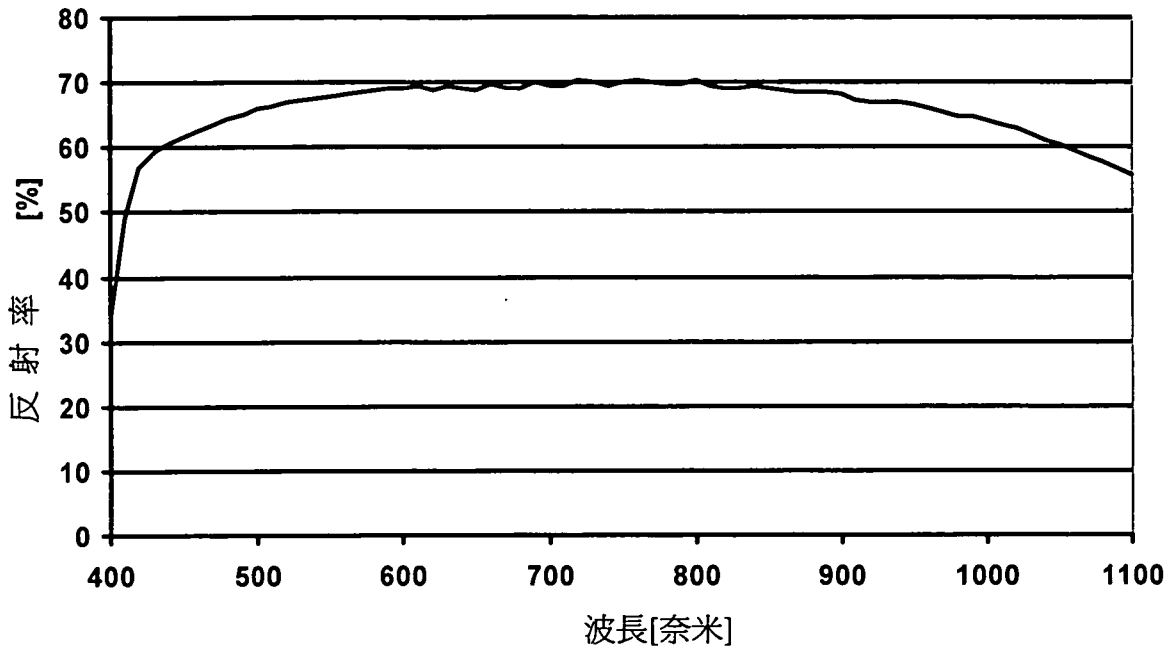
第1b圖



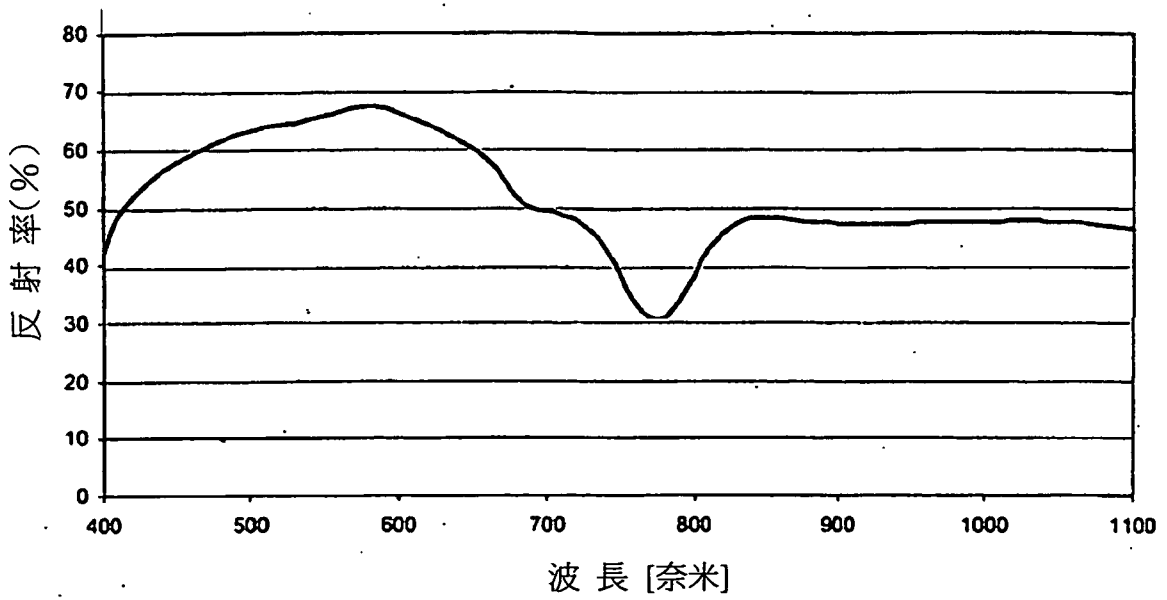
第1c圖



第2圖



第2a圖



第2b圖

第3圖：

