

Nghiên cứu sản xuất mực in huỳnh quang trong công nghệ in offset Studying on Producing the Fluorescence Offset Printing Ink

Phùng Anh Tuấn^{1*}, Nguyễn Văn Huy², Nguyễn Việt Cường¹, Nguyễn Quang Hưng¹

¹Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

²Nhà máy In tiền Quốc Gia, Hà Nội, Việt Nam

*Email: tuan.phunganh@hust.edu.vn

Tóm tắt

Mực in offset huỳnh quang là vật liệu được sử dụng phổ biến trong lĩnh vực in bảo mật. Quá trình sản xuất mực in offset bao gồm hai bước chính là khuấy trộn và nghiền mực. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu xác định điều kiện tối ưu của quá trình sản xuất mực in. Các yếu tố được khảo sát thực nghiệm là hàm lượng varnish, hàm lượng pigment và mức tăng áp lực nghiền. Hàm mục tiêu là kích thước hạt của hệ mực in. Phương pháp leo dốc với mô hình thực nghiệm bậc một hai mức tối ưu được sử dụng để thiết kế thí nghiệm. Kết quả tính toán cho thấy điều kiện tối ưu là hàm lượng varnish là 74 %, hàm lượng pigment là 16 %, mức tăng áp lực nghiền là 20 bar. Ngoài ra, các mẫu mực được thực hiện ở điều kiện tối ưu cho các thông số độ dính, độ nhớt, kích thước hạt, tính chất huỳnh quang phù hợp với tiêu chuẩn của mực in offset.

Từ khóa: Mực in offset, pigment huỳnh quang, tối ưu hoá, varnish, kích thước hạt

Abstract

The fluorescent offset printing inks are the popular materials used in security printing. The producing process of offset ink includes two main steps as mixing components and grinding ink. This paper presents the studied results regarding the determination of the optimized conditions of the fluorescent offset ink producing process. Three design factors are evaluated as the varnish content, pigment content, and an enhanced degree of roller pressure. The target of the regression function is the particle size of the fluorescent offset ink. The box-wilson steep ascent method and the first-order mathematical model were applied to design a factorial experiment. The optimal conditions obtained from the surface response are varnish content of 74 % by weight, pigment content of 16 % by weight, and pressure enhance of 20 bar. Additionally, the fluorescent offset ink samples prepared under the optimized conditions meet the standards of offset ink namely viscosity, tack value, particle size, and fluorescent properties.

Keywords: Offset printing ink, fluorescent pigment, optimization, varnish, particle size.

1. Giới thiệu

In bảo mật thường được sử dụng cho các tài liệu có yêu cầu cao về bảo mật, ví dụ như tiền (giấy hoặc polime), chứng chỉ, căn cước, hộ chiếu, bao bì sản phẩm và các giấy tờ có giá trị khác. Bản chất của in bảo mật là sử dụng các kỹ thuật in, vật liệu bảo mật và kỹ thuật đồ họa tạo ra các chi tiết, hình ảnh, mật mã trên các tài liệu yêu cầu bảo mật [1-3]. Mục đích của in bảo mật là để xác nhận các tài liệu là thật thông qua các dấu hiệu bảo mật [4,5]. Có nhiều phương pháp kỹ thuật in được dùng trong lĩnh vực in bảo mật như là tạo hình mờ, phương pháp in lõm (intaglio), bảo mật vi mô và bảo mật với mực huỳnh quang dùng cho các phương pháp in kỹ thuật số hoặc in offset [4,5].

Mực in bảo mật dùng trong công nghệ in offset là kết quả của quá trình phân tán chất màu trong chất mang (bao gồm dung môi và nhựa liên kết) [6]. Trong đó, chất màu được sử dụng là các chất màu huỳnh quang hấp thụ ánh sáng UV, có thể là thuốc nhuộm, pigment vô cơ hoặc pigment hữu cơ. Trước đây, mực in

bảo mật thường dùng chất màu là pigment vô cơ phát quang như $\text{BaCaBO}_3\text{:Eu}^{3+}$, Li^{2+} , các pigment vô cơ này sẽ phát ánh sáng nhìn thấy ($\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$) khi được chiếu ánh sáng UV ($\lambda = 200 - 400 \text{ nm}$) [3, 7, 8]. Gần đây, các pigment huỳnh quang là chất màu tổng hợp hữu cơ như dẫn xuất của hợp chất Coumarin được nghiên cứu vì phát ra lượng tử cao và bền sáng [9]. Tuy nhiên mực in sử dụng các chất màu huỳnh quang hấp thụ ánh sáng UV ngày càng dễ bị chế tạo một cách bất hợp pháp. Để nâng cao tính bảo mật các chất màu huỳnh quang hấp thụ ánh sáng hồng ngoại ngày càng được quan tâm nghiên cứu [10]. Mực in bảo mật với chất màu hấp thụ ánh sáng IR có tính bảo mật cao hơn, có thể tạo ra giá trị màu chính xác tùy theo hàm lượng pigment trong mực [11].

Công nghệ in offset là kỹ thuật in bản phẳng và gián tiếp. Trên bản in, phần tử in là vật liệu ưa dầu và nhận mực, ngược lại phần tử không in là vật liệu ưa nước và nhận dung dịch ẩm. Trong quá trình in, mực in sẽ được truyền từ bản in, sang vật liệu trung gian là

cao su offset, sau đó truyền lên vật liệu nền bằng lực ép in [12]. Ưu điểm của công nghệ in offset là có thể in số lượng lớn với giá thành rẻ. Tại Việt Nam, kỹ thuật in bảo mật sử dụng công nghệ in offset được áp dụng cho nhiều loại sản phẩm in bao gồm các sản phẩm đặc thù như tiền, thẻ căn cước và các sản phẩm phổ thông như bao bì, nhãn hàng giá trị cao. Tuy nhiên, mực in bảo mật sử dụng trong nước đa phần là phải nhập từ nước ngoài với giá thành cao.

Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu sản xuất mực in bảo mật huỳnh quang dùng trong công nghệ in offset. Sản phẩm tạo thành đáp ứng được các yêu cầu về tính chất của mực in offset như độ dính, độ nhớt, khả năng in và tính chất huỳnh quang.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

Pigment 4(3H)-Quinazolinone sử dụng làm chất màu huỳnh quang, cấu tạo dạng bột, kích thước hạt khoảng 0,5 μm (được cung cấp bởi BASF). Hệ varnish sử dụng để phân tán pigment huỳnh quang chế tạo mực in offset (high tack varnish DM-04, Dainippon Ink and Chemical). Dung môi điều chỉnh độ nhớt là Mineral Oil Distillate PKWF (Haltermann, Pháp).

2.2. Phương pháp

Phân tán pigment huỳnh quang: bột pigment huỳnh quang được trộn với hệ varnish và dung môi, khuấy ở tốc độ thấp 20 vòng/phút, trong thời gian 15 phút. Hệ huyền phù tạo thành sau đó được cho vào máy nghiền 03 trục, áp lực nghiền lần lượt là 90/110/130 bar, tốc độ quay của 03 trục là 200 vòng/phút. Thực hiện nghiền lặp lại 03 lần với áp lực như trên. Nhiệt độ nghiền được giữ ở 25 ± 1 °C. Quá trình nghiền 03 trục được mô tả trong Hình 1.

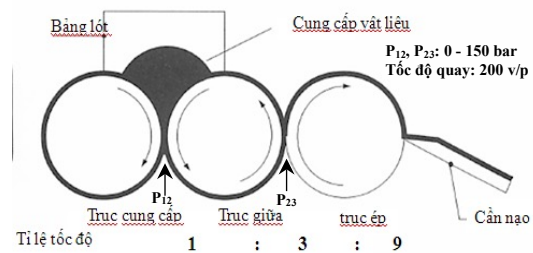
Xác định kích thước hạt mực: Kích thước hạt mực được đo bằng thiết bị đo Fineness-of-Grind Gauge. Phương pháp thực hiện phép đo kích thước hạt là đặt một lượng mẫu mực nhỏ vừa đủ vào đầu thước đo độ mịn và kéo mẫu mực bằng thanh gạt cầm tay vuông góc với thước đo về phía cuối thước. Các vị trí trên thang đo mà các hạt pigment có kích thước to, nhỏ sẽ xuất hiện trên thước giúp ta đánh giá được kích thước hạt pigment sau mỗi lần nghiền. Dải đo kích thước hạt từ 0 đến 25 μm.

Độ dính của mẫu mực sau khi nghiền được đo bằng thiết bị Tack-O-Scope (IGT Testing System) tại điều kiện: nhiệt độ 25 °C, tốc độ lò 100 m/phút và thời gian phân phối 60 s.

Độ nhớt của mẫu mực sau khi nghiền được đo bằng thiết bị Rheometer HAAKER RV1 tại điều kiện: nhiệt độ 400 °C, tốc độ trượt từ 0 – 1000 s⁻¹ trong vòng 30 s và thời gian đo 60 s.

Tính chất phát quang của mẫu mực in được kiểm tra bởi thiết bị Luminescent Lamp DM-04 (Đức), dải bước sóng λ = 250 - 360 nm.

Các thí nghiệm được xây dựng theo phương pháp qui hoạch thực nghiệm bậc một hai mức tối ưu toàn phần. Hàm mục tiêu là kích thước hạt của mực in offset huỳnh quang, có 03 biến độc lập là tỷ lệ varnish trong mực, tỷ lệ pigment trong mực, mức tăng áp lực sau mỗi lần nghiền. Giá trị biến thực và giá trị biến mã được trình bày ở Bảng 1. Kế hoạch gồm 08 thí nghiệm và 03 thí nghiệm tại tâm, ma trận các yếu tố ảnh hưởng được thể hiện trong Bảng 2, 3.



Hình 1. Sơ đồ minh họa quá trình nghiền 03 trục

Bảng 1. Giá trị biến thực và biến mã của các yếu tố ảnh hưởng

Các yếu tố ảnh hưởng	Ký hiệu	Giá trị của các yếu tố		
		-1	0	1
Tỷ lệ varnish (%)	x_1	64	69	74
Tỷ lệ pigment huỳnh quang (%)	x_2	16	20	24
Mức tăng áp lực sau mỗi lần nghiền	x_3	6	13	20

Bảng 2. Ma trận thí nghiệm

STT	Biến mã			Kết quả
	x_1	x_2	x_3	
1	-1	-1	-1	y_1
2	+1	-1	-1	y_2
3	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	-1	y_4
5	-1	-1	+1	y_5
6	+1	-1	+1	y_6
7	-1	+1	+1	y_7
8	+1	+1	+1	y_8

Mô hình thống kê biểu diễn mối quan hệ giữa kích thước hạt của mực in offset huỳnh quang (hàm mục tiêu) và các thông số công nghệ ảnh hưởng đến kích thước hạt (các biến mã hoá) có dạng:

$$\hat{y} = b_0 + b_1.x_1 + b_2.x_2 + b_3.x_3 + b_{12}.x_1.x_2 + b_{13}.x_1.x_3 + b_{23}.x_2.x_3 + b_{123}.x_1.x_2.x_3 \quad (1)$$

trong đó:

$b_{i(i=1,2,3)}$: Hệ số trong phương trình hồi quy ứng với ảnh hưởng bậc 1 của các yếu tố đối với kích thước hạt;

b_{ij} ($i=1,2,3; j=1,2,3$): Hệ số trong phương trình hồi quy ứng với ảnh hưởng của tương tác cặp của các yếu tố đối với kích thước hạt;

b_{123} : Hệ số trong phương trình hồi quy ứng với ảnh hưởng của tương tác của ba yếu tố đối với kích thước hạt.

Bảng 3. Ma trận thực nghiệm của các yếu tố ảnh hưởng

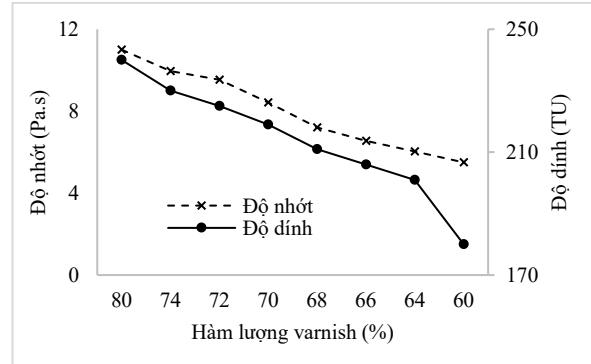
ST T	x_0	x_1	x_2	x_3	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$	y
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	y_1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	y_2
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	y_3
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	y_4
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	y_5
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	y_6
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	y_7
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	y_8

Các hệ số của phương trình hồi quy thực nghiệm được ước lượng bằng phương pháp bình phương cực tiểu; tính tương thích chung của mô hình được đánh giá bằng phương pháp phân tích phương sai (ANOVA; $\alpha = 0,05$); ý nghĩa của các hệ số được kiểm tra bằng kiểm định Student ($\alpha = 0,05$). Cực trị của hàm hồi qui thu được theo kế hoạch thực nghiệm được xác định bằng phương pháp leo dốc theo bề mặt biểu diễn (phương pháp Box-Wilson) [13], sử dụng phần mềm Matlab R2020b.

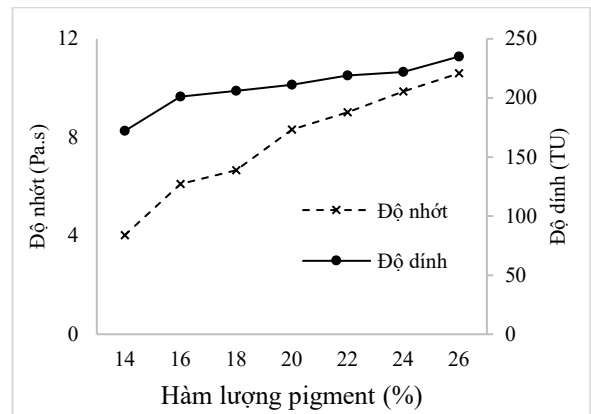
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng varnish và pigment đến độ nhớt và độ dính của mực in offset huỳnh quang

Hàm lượng varnish và pigment có ảnh hưởng đến độ nhớt và độ dính của mực in offset. Theo tiêu chuẩn, mực in offset có độ dính khoảng từ 200 - 230 TU ($T = 25^\circ\text{C}$) và độ nhớt nằm trong khoảng từ 6 - 10 Pa.s ($T = 40^\circ\text{C}$) là phù hợp với công nghệ [6]. Hình 2 cho thấy khi giảm hàm lượng varnish thì độ nhớt và độ dính của mực in giảm. Ở hàm lượng varnish là 74 % thì độ dính của mực là 230 TU và độ nhớt là 10 Pa.s. Ngoài ra, khi hàm lượng varnish giảm xuống 64 % thì mực in có độ dính là 201 TU và độ nhớt là 6,03 Pa.s. Như vậy, khoảng biến thiên thích hợp của hàm lượng varnish là 64 - 74 %. Với hàm lượng pigment trong mực là 16 % thì mực in có độ dính là 201 TU và độ nhớt là 6.1 Pa.s. Khi hàm lượng pigment tăng lên 24 % thì mực in có độ dính là 222 TU và độ nhớt là 9,86 Pa.s. Kết luận, khoảng biến thiên thích hợp của hàm lượng pigment là 16 - 24 % (xem Hình 3).



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng varnish đến độ dính và độ nhớt của mực in offset huỳnh quang



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng pigment đến độ nhớt và độ dính của mực in offset huỳnh quang

3.2. Xác định hàm hồi qui của kích thước hạt mực in offset huỳnh quang

Mỗi điều kiện của quá trình sản xuất mực in offset huỳnh quang được lặp lại 03 lần, tương ứng với 03 giá trị đo kích thước hạt. Giá trị kích thước hạt trung bình được sử dụng để tối ưu hoá quá trình sản xuất mực in. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở Bảng 4.

Các hệ số của phương trình hồi quy cấp 1 được tính toán và kết quả được chỉ ra ở Bảng 5. Mức độ ảnh hưởng của các yếu tố, sự tương tác của các yếu tố đến kích thước hạt của mực in offset huỳnh quang, ý nghĩa của các hệ số b trong phương trình hồi quy được đánh giá qua giá trị p , với độ tin cậy 95%.

Kết quả tính toán cho thấy các hệ số b_1, b_{12} ảnh hưởng không có ý nghĩa thống kê đối với hàm mục tiêu. Do đó, các hệ số của phương trình hồi qui được chọn là $b_0, b_2, b_3, b_{13}, b_{23}, b_{123}$. Phương trình hồi qui sau khi đánh giá mức độ ảnh hưởng và kiểm tra ý nghĩa hệ số b có dạng:

$$\hat{y} = 6,4 + 1,425x_2 - 1,325x_3 - 1,075x_1x_3 - 0,85x_2x_3 - 0,75x_1x_2x_3 \quad (2)$$

Kết quả tính phương sai dư và phương sai lặp, giá trị chuẩn số Fisher của phương trình (2) $F_{tính} = 4,27 < F_{0,05;2;2} = 19,0$ nên mô hình thực nghiệm là tương hợp. Thay thế các giá trị biến mã x trong

phương trình (2) bằng các giá trị biến thực Z , ta có phương trình biến thực là

$$\hat{y} = -0,99Z_1 - 4,05Z_2 - 4,86Z_3 + 0,07Z_1Z_2 + 0,07Z_1Z_3 + 0,34Z_2Z_3 - 0,005Z_1Z_2Z_3 + 62,33 \quad (3)$$

Bảng 4. Kết quả thí nghiệm các giá trị ở biên và trung tâm

S T T	Biến mã			Hàm mục tiêu y	
	x_1	x_2	x_3		
	Nồng độ Varnish (%)	Nồng độ Pigment (%)	Mức tăng áp lực nghiền		
1	64	16	6	20	4.3
2	74	16	6	10	6.6
3	64	24	6	12	8
4	74	24	6	2	12
5	64	16	20	20	4
6	74	16	20	10	5
7	64	24	20	12	7.3
8	74	24	20	2	4
9	69	20	13	11	5
10	69	20	13	11	5
11	69	20	13	11	6

Bảng 5. Hệ số b trong phương trình hồi qui và giá trị p

STT	Hệ số b	Giá trị	Giá trị p
1	b_0	6.400	< 0.05
2	b_1	0.500	> 0.05
3	b_2	1.425	< 0.05
4	b_3	-1.325	< 0.05
5	b_{12}	-0.325	> 0.05
6	b_{13}	-1.075	< 0.05
7	b_{23}	-0.850	< 0.05
8	b_{123}	-0.750	< 0.05

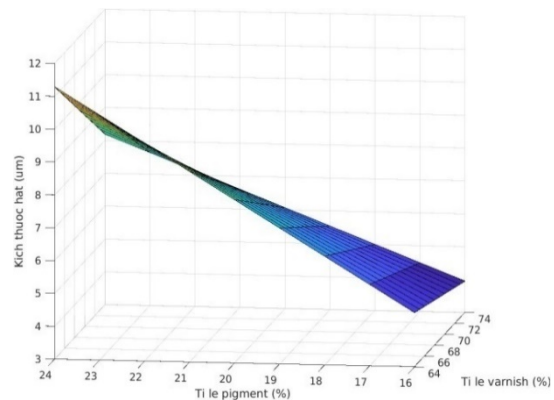
3.3. Tác động qua lại của các yếu tố và ảnh hưởng của các yếu tố đến kích thước hạt mực

Từ phương trình (2) cho thấy hàm lượng varnish có ảnh hưởng không đáng kể đến kích thước của hạt mực. Trong khi đó, hàm lượng pigment có tác động tỷ lệ thuận đến kích thước hạt ($b_2 > 0$). Và mức tăng áp lực nghiền có tác động tỷ lệ nghịch đến kích thước hạt. Ngoài ra, sự tương tác của các cặp yếu tố hàm lượng pigment và sự tăng áp lực nghiền, hàm lượng varnish và sự tăng áp lực nghiền, và sự tương tác của cả 03 yếu tố đều ảnh hưởng tỷ lệ nghịch đến kích thước hạt mực.

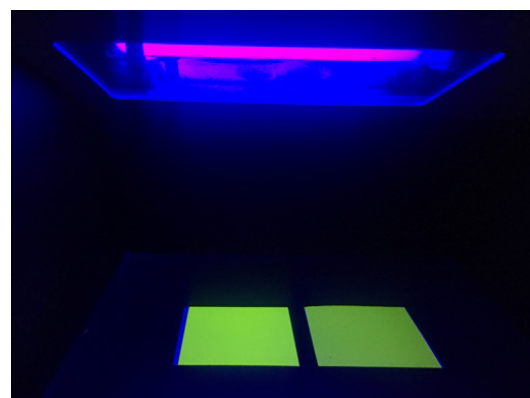
Từ phương trình (3) cho thấy rõ hơn ảnh hưởng của áp lực nghiền đến kích thước hạt (tăng áp lực nghiền thêm 1 bar kích thước hạt có thể giảm khoảng 8% kích thước hạt của mực in).

3.4. Tối ưu hoá điều kiện sản xuất mực in offset huỳnh quang

Để tìm điều kiện tốt nhất cho quá trình sản xuất mực in offset huỳnh quang với kích thước hạt nhỏ nhất trong vùng thực nghiệm. Phương pháp xác định cực trị được áp dụng, sử dụng phần mềm Matlab R2020b. Kết quả thu được kích thước hạt mực nhỏ nhất là 3,95 μm ở điều kiện hàm lượng varnish 74 %, hàm lượng pigment 16 %, mức tăng áp lực nghiền giữa mỗi lần nghiền là 20 bar. Bề mặt đáp trị biểu diễn kích thước hạt mực theo hàm lượng pigment và mức tăng áp lực nghiền được trình bày ở Hình 4.



Hình 4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tỉ lệ varnish (%) và pigment (%) đến kích thước hạt (tại mức tăng áp lực mỗi lần nghiền 20 bar).



Hình 5. Kết quả so sánh sự phát quang của mực in ở điều kiện tối ưu (bên trái) và điều kiện không tối ưu (bên phải).

Để đánh giá kết quả tính toán thống kê, mẫu mực được sản xuất trong điều kiện tối ưu, kiểm tra các tính chất cho thấy mực phù hợp với công nghệ in offset (xem Bảng 6). Ngoài ra, sự phát quang của mực tối ưu (hàm lượng pigment 16%) được đối sánh với mẫu mực trong điều kiện không tối ưu (hàm lượng pigment là 24%). Kết quả cho thấy mực in ở điều kiện tối ưu có hình ảnh phát quang đồng đều và sáng hơn

($\lambda = 350 \text{ nm}$) (xem Hình 5). Như vậy, sự phát quang của mực in không chỉ phụ thuộc vào nồng độ pigment mà còn phụ thuộc vào kích thước hạt mực và sự phân tán đồng đều của hệ mực in [14].

Bảng 6. Tính chất của mực in offset huỳnh quang được thực hiện ở điều kiện tối ưu

Thông số	Giá trị
Độ nhớt (40 °C), Pa.s	8,86
Độ dính (25 °C, 100 m/s), TU	225
Kích thước hạt, μm	4
Tính chất phát quang	Tốt

4. Kết luận

Mô hình hồi qui mô tả kích thước hạt của mực in offset huỳnh quang được biểu diễn:

$$y = 6,4 + 1,425x_2 - 1,325x_3 - 1,075x_1x_3 - 0,85x_2x_3 - 0,75x_1x_2x_3.$$

Điều kiện tốt nhất trong vùng thực nghiệm để kích thước hạt mực nhỏ nhất là hàm lượng varnish 74%, hàm lượng pigment 16%, mức tăng áp lực nghiền là 20 bar sau mỗi lần nghiền. Mực tạo thành có độ nhớt, độ dính phù hợp với công nghệ in offset và có tính bảo mật cao.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ziljak V., Pap K., Ziljak I., CMYKIR security graphics separation in the infrared area, *Infrared Physics and Technology*, 52, 2009, 62-69.
<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2009.01.001>
- [2] Jay R., Bertrand H., Multiple color fluorescence security imprint, US Patent, US8147900B2, 2008.
[https://doi.org/10.1016/S1353-4858\(08\)70115-6](https://doi.org/10.1016/S1353-4858(08)70115-6)
- [3] Basta A. H., Girgis A. S., El-Saied H., Fluorescence behavior of new 3-pyridinecarbonitrile containing compounds and their application in security paper, *Dyes and Pigments*, 54, 2002, 1-10.
[https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00009-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00009-8)
- [4] Iftime G., Breton M. P., Lee F. P.-H., Magdalinis A. V., Chopra N., Odell P. G., Moorlag C., Photochromic security enabled ink for digital offset printing applications, US Patent, US9868873B2, 2018.
- [5] Spowart A. R., Security printing, US patent, US6966998 B1, 2005.
- [6] Leach R. H., Pierce R. J., Hickman E. P., Mackenzie M. J., Smith H. G., *The Printing Ink Manual*, Springer, 2007.
- [7] Meng J., Sun C., Wang J. Q., Study on europium polymeric fluorescent material and paper-based screen printing fluorescent security ink, *Applied Mechanics and Materials*, 469, 2014, 7-12.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.469.7>
- [8] Xu Y., Wang K., Zhang Y., Xie Z., Zou B., Ma Y., Fluorescence mutation and structural evolution of a π -conjugated molecular crystal during phase transition, *Journal of Materials Chemistry C*, 4, 2016, 1257-1262.
<https://doi.org/10.1039/C5TC03745J>
- [9] Talebnia F., Nourmohammadian F., Bastani S., Development of novel fluorescent offset ink based on coumarin dyes: Synthesis and properties, *Progress in Organic Coatings*, 77, 2014, 1351-1359.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.022>
- [10] Yao W., Tian Q., Wu W., Tunable Emissions of Upconversion Fluorescence for Security Applications, *Advanced Optical Materials*, 7, 2019, 1-19.
<https://doi.org/10.1002/adom.201801171>
- [11] Meruga J. M., Baride A., Cross W., Kellar J. J., May P. S., Red-green-blue printing using luminescence-upconversion inks, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 2014, 2221-2227.
<https://doi.org/10.1039/c3tc32233e>
- [12] Kipphan H., *Handbook of Print Media*, Springer, 2001.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-29900-4>
- [13] Tuyển N. M., Quy hoạch thực nghiệm, NXB Khoa học và Kỹ Thuật, 2005.
- [14] Minli Y., Junjie Z., Yuan H., Zhenfeng D., Min L., Feng X., Inkjet printing of upconversion nanoparticles for anti-counterfeit applications, *Nanoscale*, 7, 2015, 4423-4431.
<https://doi.org/10.1039/c4nr06944g>