



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111868181 B

(45) 授权公告日 2024.10.15

(21) 申请号 201980012812.9

(22) 申请日 2019.02.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111868181 A

(43) 申请公布日 2020.10.30

(30) 优先权数据
18156380.0 2018.02.12 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.08.11

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/053332 2019.02.11

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/155068 EN 2019.08.15

(73) 专利权人 胡伯集团意大利公司
地址 意大利维琴察

(72) 发明人 G·贾内蒂 G·西里埃洛

A·尼科林 T·萨尔茨韦德尔
L·弗里施曼 S·克劳斯尼策尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
专利代理师 童春媛 杨思捷

(51) Int.Cl.
C09D 11/037 (2014.01)
C09D 11/322 (2014.01)
C09D 11/328 (2014.01)
C09D 11/03 (2014.01)
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01)
B32B 27/06 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2006068116 A1, 2006.03.30

审查员 温海旭

权利要求书4页 说明书24页 附图4页

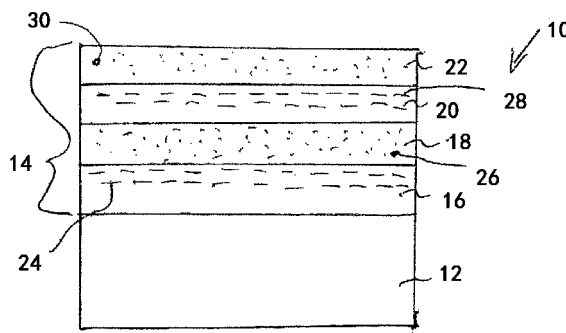
(54) 发明名称

包括片状效应颜料的具有随角异色效应的层序列

(57) 摘要

本发明涉及系统,其包括:b) 包含染料和/或颜料的至少一个第一有色层,c) 在至少一个第一有色层上的包含至少一种片状效应颜料的效应层,其中至少一种片状效应颜料由平均长度为2至500 μm、平均宽度为2至500 μm且平均厚度为至多1 μm的颗粒组成,和d) 在效应层上的包含染料和/或颜料的至少一个第二有色层,其中至少一个第一有色层和至少一个第二有色层中的每一个包含染料和/或不片状效应颜料的颜料,其中包括在至少一个第一有色层中的至少一种染料和/或至少一种颜料不同于包括在至少一个第二有色层中的至少一种染料和/或至少一种颜料,并且其中,至少当至少一个第一有色层具有小于40%的反射和散射之和,系统还包括:a) 在至少一个第一有色层下方的下层,其包含颜料且

具有至少为40%的反射和散射之和。



1. 一种油墨、膜或涂料层的系统,其包括:

b) 包含染料和/或颜料的至少一个第一有色层,

c) 在所述至少一个第一有色层上的包含至少一种片状效应颜料的效应层,其中所述至少一种片状效应颜料由平均长度为2至500 μm ,平均宽度为2至500 μm ,平均厚度为至多1 μm 的颗粒组成,和

d) 在效应层上的包含染料和/或颜料的至少一个第二有色层,

其中所述至少一个第一有色层和所述至少一个第二有色层中的每一个包含染料和/或不片状效应颜料的颜料,其中包括在所述至少一个第一有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料不同于包括在所述至少一个第二有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料,并且

其中,至少当所述至少一个第一有色层具有小于40%的反射和散射之和,所述系统还包括:

a) 在所述至少一个第一有色层下方的下层,其包含颜料并且具有至少为40%的反射和散射之和,

其中所述系统不含任何干涉颜料,其中干涉颜料被定义为产生光波干涉的颜料,

其中 $\Delta a/b$ 为至少15,其中所述 $\Delta a/b$ 根据方程 $\Delta a/b = ((a[15^\circ] - a[110^\circ])^2 + (b[15^\circ] - b[110^\circ])^2)^{1/2}$ 确定,其中 $a[15^\circ]$ 为在15°的观测值下测量的a值, $a[110^\circ]$ 为在110°的观测值下测量的a值, $b[15^\circ]$ 为在15°的观测值下测量的b值且 $b[110^\circ]$ 为在110°的观测值下测量的b值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以45°的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成135°的反射角被定义为0°观测角,并且其中所述片状效应颜料能够反射入射光但不表现出任何色度随角异色效应。

2. 根据权利要求1所述的系统,其中所述至少一种片状效应颜料是片状金属效应颜料。

3. 根据权利要求1所述的系统,其中所述至少一种片状效应颜料是片状银效应颜料、片状金效应颜料、片状铝效应颜料、片状铜效应颜料或片状铜-锌合金效应颜料。

4. 根据权利要求1或2所述的系统,其中所述至少一种片状效应颜料由平均厚度为0.01至1 μm 的颗粒组成。

5. 根据权利要求4所述的系统,其中所述颗粒具有0.05至1 μm 的平均厚度。

6. 根据权利要求4所述的系统,其中所述颗粒具有0.05至0.5 μm 的平均厚度。

7. 根据权利要求1或2所述的系统,其中所述至少一种片状效应颜料由平均颗粒长度除以平均颗粒宽度的第一纵横比为1至20的颗粒组成。

8. 根据权利要求7所述的系统,其中所述颗粒的平均颗粒长度除以平均颗粒宽度的第一纵横比为1至2或2至5。

9. 根据权利要求1或2所述的系统,其中所述至少一种片状效应颜料由平均颗粒长度除以平均颗粒厚度的第二纵横比为1至75,000的颗粒组成。

10. 根据权利要求9所述的系统,其中所述颗粒的平均颗粒长度除以平均颗粒厚度的第二纵横比为1至1,000。

11. 根据权利要求9所述的系统,其中所述颗粒的平均颗粒长度除以平均颗粒厚度的第二纵横比为1至200。

12. 根据权利要求9所述的系统,其中所述颗粒的平均颗粒长度除以平均颗粒厚度的第

二纵横比为1至100。

13. 根据权利要求9所述的系统,其中所述颗粒的平均颗粒长度除以平均颗粒厚度的第二纵横比为1至60。

14. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层的平均颗粒面积比为5至75%。

15. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层的平均颗粒面积比为10至55%。

16. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层的平均颗粒面积比为15至35%。

17. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层的厚度为0.1至50 μm 。

18. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层的厚度为0.1至30 μm 。

19. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层的厚度为0.2至20 μm 。

20. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层的厚度为0.1至150 μm 。

21. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层的厚度为1至100 μm 。

22. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层的厚度为10至50 μm 。

23. 根据权利要求1或2所述的系统,其中干效应层中颜料与粘结料的重量比为0.02:1至2:1。

24. 根据权利要求1或2所述的系统,其中干效应层中颜料与粘结料的重量比为0.1至2:1。

25. 根据权利要求1或2所述的系统,其中干效应层中颜料与粘结料的重量比为0.2:1至1.8:1。

26. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层具有20%至100%的反射和散射之和。

27. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层具有30%至100%的反射和散射之和。

28. 根据权利要求1或2所述的系统,其中效应层具有40%至100%的反射和散射之和。

29. 根据权利要求1或2所述的系统,其中存在下层并且下层:

i) 是膜并且基于下层的总重量,包含0.1至10%重量的白色颜料,其中所述膜的厚度为1至100 μm ,或

ii) 是纸或纸板并且基于下层的总重量,包含0.1至50%重量,的白色颜料,或

iii) 是油墨并且基于干下层的总重量,包含10至90%重量的白色颜料,其中所述油墨的厚度为0.5至100 μm ,或

iv) 是涂料并且基于干下层的总重量,包含10至90%重量的白色颜料,其中所述涂料的厚度为0.5至1,000 μm 。

30. 根据权利要求29所述的系统,其中所述膜基于下层的总重量,包含0.25至4%重量的白色颜料。

31. 根据权利要求29所述的系统,其中所述膜基于下层的总重量,包含0.75至1.5%重量的白色颜料。

32. 根据权利要求29所述的系统,其中所述膜的厚度为2至50 μm 。

33. 根据权利要求29所述的系统,其中所述膜的厚度为10至30 μm 。

34. 根据权利要求29所述的系统,其中所述纸或纸板基于下层的总重量,包含1至10%重量的白色颜料。

35. 根据权利要求29所述的系统,其中所述纸或纸板基于下层的总重量,包含3至7%重量的白色颜料。

36. 根据权利要求29所述的系统,其中所述油墨基于干下层的总重量,包含30至90%重量的白色颜料。

37. 根据权利要求29所述的系统,其中所述涂料基于干下层的总重量,包含30至90%重量的白色颜料。

38. 根据权利要求1或2所述的系统,其中存在下层,并且包括在所述至少一个第一有色层和所述至少一个第二有色层中的每一个中的染料和/或颜料不同于包含在下层中的颜料。

39. 根据权利要求1或2所述的系统,其中,基于第一有色层和/或第二有色层的总干重,所述至少一个第一有色层和所述至少一个第二有色层中的任一个包含0.001至5%重量的至少一种染料和/或0.1至50%重量的至少一种不是白色颜料且不是金属颜料的颜料。

40. 根据权利要求1或2所述的系统,其中 $\Delta a/b$ 为至少30。

41. 根据权利要求1或2所述的系统,其中 $\Delta a/b$ 为至少38。

42. 一种油墨、膜或涂料层的系统,其包括:

b) 包含染料和/或颜料的至少一个第一有色层,

c) 在所述至少一个第一有色层上的包含至少一种效应颜料的效应层,其中所述至少一种效应颜料由平均长度为2至500 μm ,平均宽度为2至500 μm ,平均厚度为至多1 μm 的颗粒组成,和

d) 在效应层上的包含染料和/或颜料的至少一个第二有色层,

其中所述至少一个第一有色层和所述至少一个第二有色层中的每一个包含染料和/或不效应颜料的颜料,其中包括在所述至少一个第一有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料不同于包括在所述至少一个第二有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料,并且

其中,至少当所述至少一个第一有色层具有小于40%的反射和散射之和,所述系统还包括:a) 在所述至少一个第一有色层下方的下层,其包含颜料并且具有至少为40%的反射和散射之和,

其中:

i) 所述系统的 $\Delta a/b$ 至少为15,其中所述 $\Delta a/b$ 根据方程 $\Delta a/b = ((a[15^\circ] - a[110^\circ])^2 + (b[15^\circ] - b[110^\circ])^2)^{1/2}$ 确定,其中 $a[15^\circ]$ 为在15°的观测值下测量的a值, $a[110^\circ]$ 为在110°的观测值下测量的a值, $b[15^\circ]$ 为在15°的观测值下测量的b值且 $b[110^\circ]$ 为在110°的观测值下测量的b值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以45°的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成135°的反射角被定义为0°观测角,和/或

ii) 所述系统的 ΔL 至少为10,其中所述 ΔL 根据方程 $\Delta L = |L[15^\circ] - L[110^\circ]|$ 确定,其中 $L[15^\circ]$ 是在15°的观测值下测量的L值,并且 $L[110^\circ]$ 是在110°的观测值下测量的L值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以45°的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成135°的反射角被定义为0°观测角,

和/或

iii) 所述系统的 Δh° 是至少15,其中所述 Δh° 根据方程 $\Delta h^\circ = |h^\circ[15^\circ] - h^\circ[110^\circ]|$ 确定,其中 $h^\circ[15^\circ]$ 是在15°的观测值下测量的 h° 值且 $h^\circ[110^\circ]$ 是在110°的观测值下测量的 h° 值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以45°的入射角将标准化光类型照射

到系统上来进行,其中相对于水平方向成 135° 的反射角被定义为 0° 观测角,并且

其中所述系统不含任何干涉颜料,其中干涉颜料被定义为产生光波干涉的颜料,并且其中所述效应颜料能够反射入射光但不表现出任何色度随角异色效应。

43. 根据权利要求42所述的系统,其中所述系统的 $\Delta a/b$ 至少为30。

44. 根据权利要求42所述的系统,其中所述系统的 $\Delta a/b$ 至少为38。

包括片状效应颜料的具有随角异色效应的层序列

[0001] 本发明涉及一种系统,诸如油墨、膜、涂料或漆层的系统,或包括涂覆有油墨、膜或漆层的系统的基材的系统,其中所述系统表现出随角异色效应,即使该系统中不含任何干涉颜料。

[0002] 例如分别涂覆有油墨的系统,例如物品或基材,其中所述油墨赋予随角异色效应,分别在不同的视角或观测角下显示出色彩性能的变化。这样的效应分别称为随角异色效应(flop effect)或随角异色效应(flip-flop effect)。在不同观测角下变化的色彩性能可以是油墨的亮度或色度。更具体而言,通常将印刷物品的亮度随观测角的变化称为亮度随角异色效应,而将印刷物品的色度随观测角的变化称为色度随角异色效应或颜色随角变化效应(colour travel effect)。

[0003] 赋予涂覆有其的物品这样的随角异色效应的油墨,例如对于涂覆用于安全应用的物品(例如用于防伪安全纸,例如钞票、信用卡、邮票、电话卡和身份证)是令人感兴趣的,而赋予涂覆有其的物品这样的随角异色效应的漆例如对于涂覆汽车以赋予汽车特定的外观是令人感兴趣的。

[0004] 为了将色度随角异色效应赋予到系统中,经常使用全息箔。为了相同的目的,通常还将干涉颜料分别添加到油墨、漆或膜中。这样的干涉颜料构成至少两个不同的层,其导致光波的各部分在不同平面处的反射和光波的一部分的折射,使得从不同平面反射的光波行进不同的距离,从而导致干扰。干扰是一种现象,其中两个波叠加以形成更大、更小或相同振幅的合成波。干扰通常是指彼此相关或相干的波的相互作用,这或者是因为它们来自同一来源,或者是因为它们具有相同或几乎相同的频率。干涉效应可以对所有类型的波观测到,例如光、无线电波、声波、地表水波或物质波。这种干涉颜料的实例例如是载体薄片,例如氧化铝薄片或二氧化硅薄片,它们涂覆有高折射金属氧化物,例如涂覆有二氧化钛和氧化铁(III)。

[0005] US 7,077,897 B2描述了一种用于安全应用的多层干涉颜料,其由透明的载体材料组成,该透明的载体材料涂覆有高和低折射率的无色非吸收性金属氧化物的交替层,其中折射率之差至少为0.1。可以通过湿法通过水解相应的水溶性无机金属化合物用高折射率的金属氧化物和低折射率的金属氧化物交替涂覆透明的载体材料和分离开、干燥并任选煅烧所得颜料而获得相应的颜料。

[0006] 然而,由于干涉颜料的复杂结构和用于合成干涉颜料的费力的生产过程,基于干涉颜料的已知系统是昂贵的。基于干涉颜料的已知系统的另一个重要缺点是,这些油墨中的每一种只能用于一种特定的色度随角异色,例如红色-绿色。

[0007] 有鉴于此,本发明的根本目的是提供一种系统,诸如油墨序列、漆序列或膜/箔序列,该系统赋予涂覆有其的物品随角异色效应,特别是色度随角异色效应和/或亮度随角异色效应,但是仍然具有成本效益,因为它不需要包含任何干涉颜料。此外,该系统应对任何所需的色度随角异色效应和/或亮度随角异色效应易于可调。

[0008] 根据本发明,该目的通过提供一种系统诸如油墨或漆序列来实现,所述系统包括:

[0009] b) 包含染料和/或颜料的至少一个第一有色层,

[0010] c) 在所述至少一个第一有色层上的包含至少一种片状效应颜料的效应层,其中所述至少一种片状效应颜料由平均长度为2至500 μm ,平均宽度为2至500 μm ,平均厚度为至多1 μm 的颗粒组成,和

[0011] d) 在效应层上的包含染料和/或颜料的至少一个第二有色层,

[0012] 其中所述至少一个第一有色层和所述至少一个第二有色层中的每一个包含染料和/或不为片状效应颜料的颜料,其中包括在所述至少一个第一有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料不同于包括在所述至少一个第二有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料,并且

[0013] 其中,至少当所述至少一个第一有色层具有小于40%的反射和散射之和,所述系统还包括:

[0014] a) 在所述至少一个第一有色层下方的下层,所述下层包含颜料并且具有至少为40%的反射和散射之和。

[0015] 该解决方案基于以下令人惊讶的发现,即通过在包含染料和/或不为片状效应颜料的颜料的一个或多个第一有色层b) 和包含染料和/或不为片状效应颜料的颜料的一个或多个第二有色层d) 之间布置包含至少一种片状效应颜料的效应层c),所述片状效应颜料由具有特定的上述平均长度、平均宽度和平均厚度的尺寸的颗粒组成,其中包括在所述至少一个第一有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料与包括在所述至少一个第二有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料不同,其中所述至少一个第一有色层b) 具有至少为40%的反射和散射之和和/或其中在第一有色层b) 下方布置包含颜料且具有至少为40%的反射和散射之和的下层,来获得系统,诸如油墨系统、漆系统或膜/箔系统,该系统表现出色度随角异色效应,即表现出色度随观测角的变化,和/或表现出亮度随角异色效应,即表现出亮度随观测角的变化。根据本发明,优选组成各个层,使得系统的 $\Delta a/b$ 至少为15,其表征了颜色随角异色效应,和/或使得系统的 ΔL 至少为10,其表征了亮度随角异色效应。参数a、b和L指的是CIE $L^*a^*b^*$ 颜色空间,该颜色空间在DIN EN ISO 11664-4“色度--第4部分:CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 颜色空间”中标准化,并在数学上分别以三个维度描述了所有可感知颜色,L代表明度或亮度,a代表绿色-红色颜色分量(opponent),b代表绿色-红色和蓝色-黄色颜色分量。由于不需要包含干涉颜料,而仅相应地包含标准染料和颜料,因此根据本发明的系统具有成本效益。此外,由于可以将任何已知的染料和/或颜料用于所述至少一个第一有色层b),用于所述至少一个第二有色层d) 以及用于任何可能的另外的任意的有色层,因此可以根据需要精调色度效应至所需的色度效应。总而言之,本发明允许配制一种系统,该系统表现出任何期望的色度随角异色效应和/或亮度随角异色效应。甚至可以在同一基材上的不同区域中实现不同的色度随角异色。

[0016] 为了测量随角异色效应,根据本发明,在黑暗环境中以相对于水平方向成45°的入射角将可见光照射到系统上(即,照射到系统最上层的表面上)。该系统将至少一部分光反射和散射,并以不同的视角测量该反射和散射的光的颜色。传统上,五个角度或六个角度的颜色测量提供了一种方便的解决方案。下面进一步定义了用于测量反射和散射的光的颜色的角度的示例。更多或更少的不同角度下的测量也适用于颜色随角变化的检测。除了可见光以外,还可以使用其他标准化的光类型,例如A、C、D50、D65、F2、F7、F11或F12,其中D50是特别优选的。

[0017] 根据本发明,将效应颜料定义为由能够反射入射光但不表现出任何色度随角异色效应的片状效应颜料颗粒组成,其中根据本发明,干涉颜料被明确地排除在效应颜料的定义之外。干涉颜料通常由薄的高折射层组成,其会产生光波的干涉。

[0018] 原则上,本发明不特别限制包括在效应层c)中的效应颜料的种类,只要其足量反射入射光即可。优选地,效应颜料选自金属或矿物。因此,合适的实例是由银、金、铝、合金(诸如黄铜青铜、铜-锌合金和铝青铜)、云母、金属氧化物掺杂的 α -氧化铁(诸如锰掺杂的 α -氧化铁、氧化铝掺杂的 α -氧化铁和二氧化硅掺杂的 α -氧化铁)以及上述物质中的两种或更多种的任意组合组成的颜料。更优选地,包含在效应层c)中的效应颜料是金属效应颜料,即由金属组成的效应颜料。

[0019] 最优选地,包括在效应层c)中的片状效应颜料是片状金属颜料,该片状金属颜料由选自以下的金属制成的颗粒组成:银、金、铝、铜、黄铜青铜、铜-锌合金或其他合金,诸如 Stapa AE 8 NL/80 Aluminium、Metalstar 07 0095 Silver、Aluminium Stapa AE Reflexal VIII/80、Stapa Reflexal 88 NL/80、Metalstar 06 7000 Silver、Rotoflex XA 6-203 Bleichgold、Rotoflex XA 6-206 Reichbleichgold、Rotoflex XA 6-209 Reichgold、RotoVario 530080 Silver、Rotovario 500 042 Silver、Rotovario 500022 Silber、Hydro Pellet 1300、Rotovario 500001 Silber(得自Eckart)或Decomet 1010/10、Grandor 4140 Reichgold、Grandor 4140 Reichbleichgold、Grandor 4140 Bleichgold(得自Schlenk)或Silvet ET 2016(得自Silberline)以及上述物质中的两种或更多种的任意组合。

[0020] 除效应颜料外,效应层c)还可包含一种或多种非效应颜料或染料。

[0021] 根据本发明,将片状效应颜料定义为平均长度为2至500 μm 、平均宽度为2至500 μm 、平均厚度至多为1 μm 的效应颜料。当片状效应颜料由平均长度为2至40 μm ,更优选为2至20 μm 或2至500 μm ,更优选为2至100 μm 的颗粒组成时,尤其获得良好的结果。就此而言,将颗粒长度定义为颗粒的最长广度,而平均颗粒长度是指至少600个被测量颗粒、优选至少1,000个被测量颗粒的长度的平均值。例如,如下文进一步详细描述的那样,对1,000个片状效应颜料颗粒进行光学表征,由此确定1,000个颗粒的长度。然后,计算1,000个长度的之和,然后将其除以1,000。

[0022] 如果系统是通过印刷技术制备的,即,如果系统的各层是油墨层,则片状效应颜料颗粒的平均长度优选为2至40 μm ,更优选为2至20 μm 。如果系统是通过例如喷涂技术制备的,即,如果系统的各层是涂料或漆层,则片状效应颜料颗粒的平均长度优选为2至500 μm ,更优选为2至100 μm 。当系统是混合系统(其中一个或多个但不是所有层都是油墨层而至少包括效应层c)的其他层是涂料或漆层)时,优选同样如此。如果系统是通过层合箔或膜制备的,即,如果系统的各层是箔或膜层,则在相应的箔或膜层中片状效应颜料颗粒的平均长度优选为2至40 μm ,更优选为2至20 μm 。根据本发明,箔是指铝箔,而膜是指塑料膜。

[0023] 根据本发明的另一个优选实施方案,片状效应颜料由平均宽度为2至40 μm ,更优选为2至20 μm 或2至500 μm ,更优选为2至100 μm 的颗粒组成。就此而言,将颗粒宽度定义为在垂直于颗粒长度的方向上颗粒的最长广度,而平均颗粒宽度是指至少600个被测量颗粒的宽度的平均值,优选至少1000个被测量颗粒的宽度的平均值。

[0024] 如果系统是通过印刷技术制备的,即,如果系统的各层是油墨层,则片状效应颜料

颗粒的平均宽度优选为2至40 μm ,更优选为2至20 μm 。如果系统是通过例如喷涂技术制备的,即,如果系统的各层是涂料或漆层,则片状效应颜料颗粒的平均宽度优选为2至500 μm ,更优选为2至100 μm 。当系统是混合系统(其中一个或多个但不是所有层都是油墨层而至少包括效应层c)的其他层选自涂料和漆层)时,优选同样如此。如果系统是通过层压箔或膜制备的,即,如果系统的各层是箔或膜层,则片状效应颜料颗粒的平均宽度优选为2至40 μm ,更优选为2至20 μm 。

[0025] 通常,优选如下根据本发明测量颗粒的长度和宽度、尤其是片状效应颜料颗粒的长度和宽度:为了制备样品,用丙酮洗净颜料颗粒,然后将几滴颜料颗粒在丙酮中的分散体施加到例如固定在转盘上并在室温下干燥的PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)或玻璃板或云母基材上。以这种方式,大多数颜料颗粒将它们自身定向为平行于基材的表面。通过选择适当的稀释因子,可以避免单个颜料在基材上的重叠,并且可以光学地确定各个颜料的长度和宽度。然后光学地确定长度和宽度,优选地通过用来自荷兰埃因霍温的Thermo Fisher Scientific, Phenom World BV的Phenom Pro XL进行的扫描电子显微镜术,以BSE(背散射电子)测量方式、使用15 kV的电压且使用1.7毫微安的射束电流。然后使用软件工具“ParticleMetric”从获得的图像中分析颗粒长度和宽度,该工具包括在荷兰埃因霍温的Phenom-World BV发售的ProSuite软件中。更具体地,优选地放大图像,使得可以检查20至80个颗粒。然后确定单个颗粒的颗粒长度和宽度。为了分别计算平均长度和宽度,如上所述,至少要测量600个颗粒,优选至少1,000个颗粒,然后分别计算所测得的长度和宽度之和,然后将其除以被测量颗粒的数目。

[0026] 片状效应颜料颗粒可以具有规则的横截面形状,诸如圆形的横截面形状。然而,片状效应颜料颗粒可以具有规则或任何不规则的横截面形状。不论片状效应颜料颗粒是具有规则的还是不规则的横截面形状,根据本发明,它们还可以通过计算的平均直径来表征。更具体地,根据方程 $(L + W) / 2$ 计算平均直径,其中L是颗粒的平均长度,W是颗粒的平均宽度。片状效应颜料颗粒的平均直径优选为2至500 μm ,更优选为2至40 μm ,甚至更优选为2至20 μm 或2至500 μm ,更优选为2至100 μm ,诸如2至100 μm 或2至50 μm 。如果系统是通过印刷技术制备的,即,如果系统的各层是油墨层,则片状效应颜料颗粒的平均直径优选为2至40 μm ,更优选为2至20 μm 。如果系统是通过例如喷涂技术制备的,即,如果系统的各层是涂料或漆层,则片状效应颜料颗粒的平均直径优选为2至500 μm ,更优选为2至100 μm 。当系统是混合系统(其中一个或多个但不是所有层都是油墨层而至少包括效应层c)的其他层选自涂料、漆、膜和箔层)时,优选同样如此。如果系统是通过层合箔或膜制备的,即,如果系统的各层是箔或膜层,则片状效应颜料颗粒的平均直径优选为2至40 μm ,更优选为2至20 μm 。

[0027] 在本发明的理念的进一步发展中,建议所述至少一种片状效应颜料由平均厚度为0.01至至多1 μm ,更优选为0.05至1 μm ,甚至更优选0.05至0.5 μm 的颗粒组成,特别是当系统由油墨组成时。当系统由涂料或漆组成时,建议所述至少一种片状效应颜料由平均厚度为0.01至1 μm 的颗粒组成。当系统是混合系统(其中一个或多个但不是所有层都是油墨层而至少包括效应层c)的其他层是涂料或漆层)时,优选同样如此。就此而言,将颗粒厚度定义为在垂直于由颗粒长度和颗粒宽度限定的二维平面的方向上颗粒的最短广度,而平均颗粒厚度是指至少600个被测量颗粒的厚度的平均值,优选至少1,000个被测量颗粒的厚度的平均值。颗粒厚度的这些数适用于所有基于油墨、涂料、漆、膜和箔的系统。

[0028] 通常,优选如下根据本发明被测量颗粒的厚度且特别是片状效应颜料颗粒的厚度:将电子显微镜术中常用的树脂,例如德国明斯特的Gerhard Neubauer Chemikalien发售的TEMPFIX施加到样品板上,并在加热板上加热直至变软。随后,将样品板从加热板上移走,并将相应的颜料颗粒撒在或铺在软化的树脂上。在冷却时树脂再次变固态,由于粘附力和重力之间的相互作用,颜料颗粒几乎直立布置,并固定在样品板上。这使得在电子显微镜中容易横向地测量颜料。将所得样品放在样品架上,并用来自荷兰埃因霍温的Thermo Fisher Scientific, Phenom World BV的Phenom Pro XL,以BSE(背散射电子)测量方式使用15 kV的电压并使用1.7毫微安的束射电流进行扫描电子显微镜术。然后使用软件工具“ParticleMetric”从获得的图像中分析颗粒厚度,该工具包括在荷兰埃因霍温的Phenom-World BV发售的ProSuite软件中。更具体地,优选地放大图像,使得可以检查20至80个颗粒。然后确定单个颗粒的颗粒厚度。在确定厚度时,估算颜料颗粒相对于垂直于表面的平面的方位角 α ,并在根据式 $T_{\text{eff}} = T_{\text{mess}} / \cos\alpha$ 评估厚度时将方位角 α 考虑在内,其中T是颗粒厚度。为了确定平均厚度,如上所述,测量至少600个被测量颗粒的厚度,优选至少1,000个被测量颗粒的厚度,求所获得的值之和,并且将和除以所评估颗粒的数目。

[0029] 可以相应地确定最终层系统中颗粒的长度、宽度和厚度。更具体地,可以例如用激光从层系统中切取例如每个具有约 1cm^2 的面积的几个样品片。然后可以将样品包埋在电子显微镜术中常用的树脂中,诸如包埋介质如环氧树脂,例如由宾夕法尼亚州哈特菲尔德的Electron Microscopy Sciences提供的Araldite 502或6005。此后,可以制备待分析的系统的层的一个或多个切片纵向切片和/或待分析的系统的层的一个或多个切片横向切片,每个切片的厚度例如为5mm。切片切片可以例如通过使用购自德国本斯海姆的Leica Mikrosysteme的RM 2155型电动市售旋转切片来制备。在切片之前,设置所需的厚度,然后固定相应的金属板,在实际操作步骤中,将旋转切片在相应的样品上运行。随后,将样品固定在样品架上。例如,纵向切片可以固定在图4a所示的样品架上,而横向切片可以固定在图4b所示的样品架上。对于每个所得的薄切片,进行扫描电子显微镜术,并如上所述确定颗粒长度、颗粒宽度、颗粒厚度、平均颗粒长度、平均颗粒宽度和平均颗粒厚度。

[0030] 根据本发明的另一个优选实施方案,所述至少一种片状效应颜料由第一纵横比为1至20且优选为1至2或2至5的颗粒组成,第一纵横比为平均颗粒长度除以平均颗粒宽度。这些数值范围优选用于所有系统,即用于油墨、涂料、漆和膜。

[0031] 另外,优选所述至少一种片状效应颜料由第二纵横比为1至75,000,优选为1至1,000,更优选为1至200,甚至更优选为1至100,最优选为1至60的颗粒组成,第二纵横比为平均颗粒长度除以平均颗粒厚度。这种金属效应颜料多数被定向,使得它们的由颗粒长度和颗粒宽度限定的二维平面基本上平行于效应层的纵向切片定向。

[0032] 在本发明的理念的进一步发展中,建议效应层c)的平均颗粒面积比为5至75%,更优选为10至55%,最优选为15至35%。根据本发明,效应层c)的平均颗粒面积比是指效应层c)的纵向切片中被片状效应颜料颗粒覆盖的面积之和除以效应层的纵向切片的总面积。测量原理如图5a和5b所示。

[0033] 根据本发明,优选地通过扫描电子显微镜术,从如上所述制备的系统的表面或从如上所述制备的系统的纵向切片来测量任何单层且特别是效应层的平均颗粒面积比。用软件工具“ParticleMetric”对颗粒进行着色,然后评估被颗粒覆盖的纵

向切片的面积之和,并除以通过扫描电子显微镜术分析的纵向切片的总面积,以获得平均颗粒面积比(%)。

[0034] 根据本发明的另一个优选实施方案,根据本发明的系统的效应层c)的平均厚度为0.1至50 μm ,更优选0.1至30 μm ,最优选0.2至20 μm ,特别是当系统由油墨或膜组成时。当系统由涂料或漆组成时,根据本发明的系统的效应层c)的平均厚度为0.1至150 μm ,更优选为1至100 μm ,甚至更优选为10至50 μm 。当系统是混合系统(其中一个或多个但不是所有层都是油墨层而至少包括效应层c)的其他层是涂料或漆层)时,优选同样如此。

[0035] 优选地,在根据本发明的系统的效应层c)为油墨层、涂料或漆层的情况下,取决于该效应层的厚度、粘度和施加方法,基于施加以形成效应层的组合物的总重量,其优选包含10%至95%重量的粘结料,其中所述粘结料优选选自聚酯、聚醚、聚氨酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、马来酸酯树脂、Collophonium树脂、酮树脂、醛树脂、醇酸树脂、Collophonium改性的酚醛树脂、炔树脂、硅酸盐、硅树脂(silicone)、酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、聚萘烯树脂、虫胶、柯巴脂、达玛脂、木质素衍生物、天然树脂、聚乙烯醇、聚乙烯基醚、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚乙烯基醚、聚丙烯酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚烯烃、炔树脂、香豆酮-茛树脂、芳族甲醛树脂、碳酰胺酸树脂(carbamide acid resin)、磺酰胺树脂、氯化树脂、硝酸纤维素、CAB(醋酸丁酸纤维素)、CAP(醋酸丙酸纤维素)、纤维素化合物、橡胶、多糖、辐射固化树脂、温度固化树脂和两种或更多种上述粘结料的任意组合。

[0036] 除粘结料之外或代替粘结料,根据油墨的性质和粘度以及施加方法,基于施加以形成效应层c)的组合物的总重量,效应层c)可以包含大于0至95重量%的溶剂。当溶剂选自矿物油、植物油、脂肪酸酯、醇、酯、醚、二醇、水、环状或线性烃、酮、内酯、烷烃、芳族烃;具有羟基、羧基、烷氧基、氨基的单体和低聚物;丙烯酸类或乙烯基官能性芳族化合物;以及两种或更多种上述溶剂的任意组合时,尤其获得良好的结果。

[0037] 此外,效应层c)可以包含一种或多种添加剂。这类添加剂的实例是选自流变添加剂、粘合剂、消泡剂、滑爽添加剂、防腐蚀添加剂、光泽添加剂、蜡、润湿剂、固化剂、螯合剂、光引发剂、抑制剂、干燥剂、稳定剂、乳化剂、pH调节添加剂、耐磨耗添加剂、增塑剂、抗静电添加剂、防腐剂、光防护剂、消光剂、填料中的那些和两种或更多种上述添加剂的任意组合。

[0038] 在本发明中已经发现,如果系统是油墨系统,则系统获得的随角异色效应的程度受到油墨覆盖率的影响。如果系统是油墨系统,则优选在所述至少一个第一有色层b)上、即在所述第一有色层的最上层上的干效应层c)的油墨覆盖率为25至100%,更优选为40至100%,甚至更优选为50至100%,最优选为60至100%。油墨覆盖率是所述第一有色层的最上层被效应层c)覆盖的面积百分比。油墨覆盖率是指当印刷半色调时的实际面积覆盖率。与此相似,优选基材上干效应层c)的油墨覆盖率为25至100%,更优选为40至100%,甚至更优选为50至100%,最优选为60至100%。

[0039] 如果系统是漆系统、涂料或膜/箔系统,则在所述至少一个第一有色层b)上、即在所述第一有色层的最上层上的效应层c)的覆盖率是完全的,即100%或至少90%。无论如何,效应层c)完全覆盖所述至少一个第一有色层b)。与此相似,优选效应层c)完全覆盖基材。

[0040] 在本发明的理念的进一步发展中,建议干效应层c)的克重为0.2至15gsm,更优选

为0.3至10gsm,最优选为0.4至7.5gsm,特别是当系统由油墨组成时。当系统是涂料或漆系统时,效应层c)的干沉积为0.1至60gsm,更优选为1至30gsm,甚至更优选为1至20gsm。当系统是混合系统(其中一个或多个但不是所有层都是油墨层而至少包括效应层c)的其他层是涂料、漆或膜层)时,优选同样如此。

[0041] 另外,干效应层中颜料与粘结料的重量比优选为0.02:1至2:1,更优选为0.1至2:1,甚至更优选为0.2:1至1.8:1。更具体地,当系统由油墨组成时,优选干效应层c)中颜料与粘结料的重量比为0.3:1至2:1,更优选为0.7:1至2:1,最优选为0.7:1至1.8:1。当系统由漆或涂料组成时,干燥效应层c)中颜料与粘结料的重量比优选为0.02:1至2:1,更优选为0.2:1至1.5:1,最优选为0.2:1至1:1。当系统是混合系统(其中一个或多个但不是所有层都是油墨层而至少包括效应层c)的其他层是涂料、漆或膜/箔层)时,优选同样如此。

[0042] 在本发明的理念的进一步发展中,建议根据本发明的系统的效应层c)是油墨或膜/箔系统,其包含10至70重量%,优选20至70重量%,还优选30至70重量%,更优选40至70重量%的片状效应颜料,基于干效应层的总重量。当系统是涂料或漆系统时,效应层优选包含1至30重量%,更优选2至25重量%的片状效应颜料,基于干效应层的总重量。当系统是混合系统(其中一个或多个但不是所有层都是油墨层而至少包括效应层c)的其他层是涂料、漆或膜/箔层)时,优选同样如此。特别优选的是,效应层c)包含上述含量的片状金属效应颜料。

[0043] 此外,优选根据本发明的系统的效应层c)具有20至100%、更优选地30至100%并且最优选地40至100%的反射和散射之和。

[0044] 根据本发明,优选通过使用来自德国Geretsried的Byk Gardner的雾度-光泽仪器,测量层(诸如效应层)的反射和散射之和。从系统切下一片准备好的层并放置在该设备中,该层附着于或不附着于其他层且面积例如为10 cm²。标准光D65以规定的角度(例如,20°、60°或85°,优选20°)从垂直方向照射在待分析的层表面上,检测反射光(对应于光泽,如DIN 67530中所述)和散射光(对应于雾度)。测量原理如图6所示。

[0045] 根据本发明,如果所述至少一个第一有色层b)具有小于40%的反射和散射之和,则系统必需在所述至少一个第一有色层b)下方包含下层a),所述下层a)可以但不必包含颜料,并且具有至少为40%的反射和散射之和;而如果所述至少一个第一有色层b)具有至少为40%的反射和散射之和,则下层a)可以存在或不存在。如果存在多于一个的第一有色层b),则“所述至少一个第一有色层b)具有小于40%的反射和散射之和”的表述意味着所有第一有色层b)的组合件具有至少为40%的反射和散射之和。

[0046] 优选地,存在下层a)并且下层a)具有至少为50%,优选至少为60%,更优选至少为70%,还更优选至少为80%且最优选至少90%的反射和散射之和。

[0047] 原则上,本发明并不具体限制下层a)中所包括的颜料的种类,只要它具有良好的反射和散射性能即可。然而,当下层a)包含白色颜料,更优选选自二氧化钛、硫酸钡、氧化锌、硫化锌、碳酸铅、碳酸钙、氧化铝、硅酸铝和两种或更多种上述物质的任意组合的白色颜料时,尤其获得良好的结果。

[0048] 例如,如果基材是反射和散射之和至少为40%的基材,则下层a)可以是有系统涂覆在其上的基材,诸如相应的高反射纸、纸板、箔、白色膜、白色玻璃、白色纺织品、白色非织造物、白色硅树脂基材、白色陶瓷基材、白色矿物基材或白色木材基材。否则,下层a)是在基

材和所述至少一个第一有色层b)之间的层。

[0049] 根据本发明的第一特别优选的实施方案,下层a)是白色膜。在该实施方案中,下层a),即膜,优选包含0.1至10重量%,更优选0.25至4重量%,并且还更优选0.75至1.5重量%的白色颜料,基于下层a)的总重量。当膜的厚度优选为1至100 μm ,更优选为2至50 μm ,最优选为10至30 μm 时,尤其获得良好的结果。较厚的膜或甚至塑料板或模件也是最合适的。

[0050] 根据本发明的第二特别优选的实施方案,下层a)是纸。在该实施方案中,下层a),即纸,优选包含1至50重量%,更优选1至10重量%,并且还更优选3至7重量%的白色颜料,基于下层a)的总重量。当纸的厚度至少为10 μm 时,尤其获得良好的结果。较厚的纸甚至纸板也是最合适的。

[0051] 根据本发明的第三特别优选的实施方案,下层a)是油墨、瓷釉、涂料或漆。在该实施方案中,下层a),即油墨、瓷釉、涂料或漆,优选包含10至90重量%,优选30至90重量%的白色颜料,基于下层a)的总重量。当油墨、瓷釉、涂料或漆的厚度优选为1至10,000 μm 时,尤其获得良好的结果;其中在油墨的情况下,特别优选厚度为0.5至100 μm ;在瓷釉、涂料或漆的情况下,特别优选的是厚度为0.5至1,000 μm 且更优选0.5至500 μm ;在瓷釉的情况下,特别优选厚度为0.1至2mm。

[0052] 优选地,存在下层a)并且包括在所述至少一个第一有色层b)和所述至少一个第二有色层d)的每一个中的染料和/或颜料不同于包括在下层a)中的颜料。

[0053] 当包括在下层a)中的白色颜料是氧化钛并且最优选金红石时,尤其获得良好的结果。在该实施方案中,氧化钛且优选金红石以平均 d_{50} 粒径为0.1至50 μm ,优选为0.1至10 μm ,更优选为0.2至1 μm 的颗粒的形式存在。如果下层a)是较厚的基材,如纸板或玻璃,则颜料颗粒可能较大;对于薄膜、白色油墨和涂料,更优选较小的粒径。

[0054] 在下层a)是油墨层、漆或瓷釉的情况下,下层a)的其余部分优选可以由粘结料、溶剂和/或添加剂组成。

[0055] 优选地,在根据本发明的系统的下层a)是油墨层、涂料或漆层的情况下,取决于油墨膜的厚度和油墨类型,其包含10%至90%的粘结料,基于形成下层a)的液体油墨、涂料、漆或瓷釉的总重量。在下层a)是瓷釉的情况下,瓷釉优选由硅酸盐和氧化物组成。本发明对包括在下层a)中的粘结料种类不加特别限制。然而,优选粘结料选自聚酯、聚醚、聚氨酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、马来酸酯树脂、Collophonium树脂、酮树脂、醛树脂、醇酸树脂、Collophonium改性的酚醛树脂、烃树脂、硅酸盐、硅树脂、酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、聚萘烯树脂、虫胶、柯巴脂、达玛脂、木质素衍生物、天然树脂、聚乙烯醇、聚乙烯基醚、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚乙烯基醚、聚丙烯酸酯、聚丁酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚烯烃、烃树脂、香豆酮-茛树脂、芳族甲醛树脂、碳酰胺酸树脂、磺酰胺树脂、氯化树脂、硝酸纤维素、CAB(醋酸丁酸纤维素)、CAP(醋酸丙酸纤维素)、纤维素化合物、橡胶、多糖、辐射固化树脂、温度固化树脂和两种或更多种上述粘结料的任意组合。

[0056] 除了粘结料以外或代替粘结料,施加以形成根据本发明的系统的下层a)的组合物可包含大于0至95重量%的溶剂,基于用于形成下层a)的液体油墨、涂料、漆或瓷釉的总重量。溶剂量取决于油墨系统、施加和颜料含量。当溶剂选自矿物油、植物油、脂肪酸酯、醇、酯、醚、二醇、水、环状或线性烃、酮、内酯、烷烃、芳族烃;具有羟基、羧基、烷氧基、氨基的单体和低聚物;丙烯酸类或乙烯基官能性芳族化合物;以及两种或更多种上述溶剂的任意组

合时,尤其获得良好的结果。

[0057] 此外,用于形成下层a)的液体油墨、涂料、漆或瓷釉可以包含一种或多种添加剂。这种添加剂的实例是选自流变添加剂、粘合剂、消泡剂、滑爽添加剂、防腐蚀添加剂、光泽添加剂、蜡、润湿剂、固化剂、螯合剂、光引发剂、抑制剂、干燥剂、稳定剂、乳化剂、pH调节添加剂、耐磨耗添加剂、增塑剂、抗静电添加剂、防腐剂、光防护剂、消光剂、填料中的那些和两种或更多种上述添加剂的任意组合。

[0058] 所述至少一个第一有色层b)可具有小于40%或至少至少40%的反射和散射之和。如上所述,如果所述至少一个第一有色层b)具有小于40%的反射和散射之和,则系统必需包含下层a),而如果所述至少一个第一有色层b)具有至少为40%的反射和散射之和,则下层a)是任选的,即可存在或可不存在。

[0059] 如果所述至少一个第一有色层b)具有至少为40%的反射和散射之和,则所述至少一个第一有色层b)的反射和散射之和更优选至少为50%,甚至更优选至少为60%,还更优选至少为70%,甚至更优选至少为80%,还更优选至少为90%,最优选至少为99%。

[0060] 根据本发明,包括在第一有色层b)中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料不同于包括在所述至少一个第二有色层d)中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料。这导致特别明显的随角异色效应。特别地,优选的是,包括在第一有色层b)中的至少一种染料和/或至少一种颜料分别具有与包括在所述至少一个第二有色层d)中的至少一种染料和/或至少一种颜料不同的颜色或色度,和/或不同的亮度,即,第一有色层b)的色度和/或亮度与所述一个第二有色层d)的色度和/或亮度不同。

[0061] 根据本发明的另一个特别优选的实施方案,根据本发明的系统的第一有色层b)和所述至少一个第二有色层d)中的任何一个分别包含0.001至5重量%的至少一种染料和/或0.1至60重量%或优选0.1至50重量%的至少一种不为片状效应颜料并且优选也不为白色颜料的颜料,基于第一有色层b)和第二有色层d)的总干重量。颜料优选为具有特定颜色的有机或无机颜料。除了不为白色颜料且不为片状效应颜料的那种/那些颜料之外,所述至少一个第一有色层b)中的每个和所述至少一个第二有色层d)中的每个还可以包含一种或多种白色颜料和/或一种或多种片状(效应)颜料和/或填料。然而,优选的是,所述至少一个第一有色层b)中的每个和所述至少一个第二有色层d)中的每个不包含任何片状效应颜料以及不包含任何白色颜料。

[0062] 在本发明的理念的进一步发展中,建议所述至少一个第一有色层b)具有比所述至少一个第二有色层d)更高的颜料含量。

[0063] 当系统是涂料或漆系统时,优选所述至少一个干第二有色层d)中的颜料含量为2至30%,更优选为2至25%,最优选为2至20%。当系统是油墨系统时,优选所述至少一个干第二有色层d)中的颜料含量为0.1至50%,更优选为1至50%,最优选为2至50%。

[0064] 在本发明的另一个发展中,建议第二有色层d)和所有第二有色层d)的组合件(如果存在多于一个的第二有色层d))具有1至80%,更优选5至60%,最优选5至40%的反射和散射之和。

[0065] 同样特别地,取决于油墨、涂料或漆系统、粘度和施加方法,用于形成第一有色层b)和所述至少一个第二有色层d)的任何油墨、涂料或漆优选包含10至99.9%重量的粘结料,基于第一有色层b)和基于所述至少一个第二有色层d)的总重量,其中所述粘结料优选

选自聚酯、聚醚、聚氨酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、马来酸酯树脂、Collophonium树脂、酮树脂、醛树脂、醇酸树脂、Collophonium改性的酚醛树脂、烃树脂、硅酸盐、硅树脂、酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、聚萘烯树脂、虫胶、柯巴脂、达玛脂、木质素衍生物、天然树脂、聚乙烯醇、聚乙烯基醚、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚乙烯基醚、聚丙烯酸乙酯、聚丁酸乙酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚烯烃、烃树脂、香豆酮-茛树脂、芳族甲醛树脂、碳酰胺酸树脂、磺酰胺树脂、氯化树脂、硝酸纤维素、CAB(醋酸丁酸纤维素)、CAP(醋酸丙酸纤维素)、纤维素化合物、橡胶、多糖、辐射固化树脂、温度固化树脂和两种或更多种上述粘结料的任意组合。

[0066] 除了粘结料之外或代替粘结料,取决于油墨、涂料或漆系统、粘度和施加方法,用于形成根据本发明的系统的第一有色层b)和所述至少一个第二有色层d)的任何油墨、涂料或漆可包含大于0至90%重量的溶剂,基于用于形成第一有色层b)的液体油墨、涂料或漆的总重量和/或基于用于形成所述至少一个第二有色层d)的液体油墨、涂料或漆的总重量,其中所述溶剂优选选自:矿物油、植物油、脂肪酸酯、醇、酯、醚、二醇、水、环状或线性烃、酮、内酯、烷烃、芳族烃;具有羟基、羧基、烷氧基、氨基的单体和低聚物;丙烯酸类或乙烯基官能性芳族化合物;以及两种或更多种上述溶剂的任意组合。

[0067] 此外,用于形成根据本发明的系统的第一有色层b)和所述至少一个第二有色层d)的任何液体油墨、涂料或漆也可以包含一种或多种添加剂。这种添加剂的实例是选自流变添加剂、粘合剂、消泡剂、滑爽添加剂、防腐蚀添加剂、光泽添加剂、蜡、润湿剂、固化剂、螯合剂、光引发剂、抑制剂、干燥剂、稳定剂、乳化剂、pH调节添加剂、耐磨耗添加剂、增塑剂、抗静电添加剂、防腐剂、光防护剂、消光剂、填料中的那些和两种或更多种上述添加剂的任意组合。

[0068] 优选地,所述系统在效应层c)下方包括1至3个,更优选1或2个,最优选1个第一有色层b)。

[0069] 根据本发明的另一个优选的实施方案,所述系统在效应层c)上/上方包括1至3个,更优选1或2个第二有色层d)。

[0070] 特别优选的是,第一有色层b)布置成与效应层c)以及与下层a)(如果存在的话)直接接触,即,在第一有色层b)和效应层c)之间不存在中间层,并且在第一有色层b)和下层a)(如果存在的话)之间没有中间层。在多于一个第一有色层b)的情况下,最上面的有色层与效应层c)直接接触,而最下面的第一有色层b)与下层a)(如果存在的话)直接接触,其中所有有色层b)布置成一个叠一个地彼此直接接触。如果系统是油墨系统、涂料系统或漆系统,则这些实施方案是特别优选的。如果系统是箔/膜系统,则在a)、b)、c)和d)这些层中的一个或多个之间可以存在一个或多个粘合剂层。

[0071] 与此类似,特别优选的是,第二有色层d)布置成与效应层c)直接接触,即,在效应层c)和第二有色层d)之间没有中间层。在多于一个第二有色层d)的情况下,最下面的有色层d)优选与效应层c)直接接触,其中所有有色层d)优选布置成一个叠一个地彼此直接接触。如果系统是油墨系统、涂料系统或漆系统,则这些实施方案是特别优选的。如果系统是箔/膜系统,则在这些层中的一个或多个之间可以存在一个或多个粘合剂层。

[0072] 在本发明的理念的进一步发展中,所述至少一个第一有色层b)和/或所述至少一个第二有色层d)的厚度为0.3至100 μm ,优选为0.5至10 μm ,更优选为1至10 μm ,特别是

如果系统是油墨系统的话。如果包含多于一个的第一有色层b),则所有第一有色层b)的厚度之和优选为0.3至100 μm ,更优选为0.5至10 μm 。与此类似,如果包含多于一个第二有色层d),则所有干第二有色层d)的厚度之和优选为0.3至100 μm ,更优选为0.5至10 μm 。当系统是涂料或漆系统时,所述至少一个第一干有色层b)的厚度为1至500 μm 。如果包含多于一个第一有色层b),则所有干第一有色层b)的厚度之和优选为1至500 μm 。所述至少一个第二干有色层d)的厚度优选为10至80 μm ,更优选为10至70 μm ,还更优选为10至50 μm 。如果包含多于一个第二有色层d),则所有干第二有色层d)的厚度之和优选为10至80 μm ,更优选为10至70 μm ,最优选为10至50 μm 。

[0073] 如果系统是油墨系统,则当在下层a) (如果存在的话)上或在基材上的所述至少一个第一有色层b)中的每个的油墨覆盖率分别为50至100%,更优选75至100%,最优选90至100%时,尤其获得良好的结果。同样,如果系统是油墨系统,则在下层a) (如果存在的话)上或在基材上的所有所述至少一个第一有色层b)总计的油墨覆盖率分别优选为50至200%,更优选为50至150%,最优选为50至100%。

[0074] 如果系统是涂料系统、漆系统或膜/箔系统,则在下层a) (如果存在的话)上或在基材上的所有所述至少一个第一有色层b)总计的油墨覆盖率分别是完全的,即100%或至少95%。

[0075] 与此类似,优选在效应层c)上的所述至少一个第二有色层d)中的每个的油墨覆盖率为10至90%,更优选为30至80%,最优选为40至60%。而且,优选在效应层c)上的所有所述至少一个第二有色层d)总计的油墨覆盖率为30至200%,更优选为60至180%。

[0076] 如果系统是涂料系统、漆系统或膜/箔系统,则效应层c)上的所有所述至少一个第二有色层d)总计的覆盖率是完全的,即100%或至少95%。

[0077] 除了上述层之外,所述系统可以包括一个或多个其他层。例如,所述系统可以在所述至少一个第二有色层(d)上方包括第二效应层,并且在第二效应层上方包括至少一个第三有色层。原则上,所述至少一个第三层的组成类似于所述至少一个第一有色层b)并类似于所述至少一个第二有色层d),即,所述至少一个第三有色层包含至少一种染料和/或颜料,所述染料和/或颜料不为片状效应颜料。在该实施方案中,优选包括在第三有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料与包括在所述至少一个第一有色层中的至少一种染料和/或至少一种颜料不同,也与包括在所述至少一种第二有色层中的至少一种染料和/或至少一种颜料不同。因此,所述至少一个第三有色层分别具有与包括在所述至少一个第一有色层b)中的至少一种染料和/或至少一种颜料不同的颜色或色度、和/或亮度,也分别具有与包括在所述至少一个第二有色层d)中的至少一种染料和/或至少一种颜料不同的颜色或色度和/或亮度,即,所述至少一个第三有色层的色度和/或亮度不同于第一和第二有色层b)和d)的色度和/或亮度。

[0078] 特别地,如果系统是涂料系统或漆系统,诸如用于汽车涂覆的涂料,则优选在最上面的第二有色层d)上方或在最上面的第三有色层(如果存在的话)上方布置透明漆层以保护系统以防机械冲击和变劣。为此目的,可以使用任何已知的透明漆,诸如单组分或双组分的透明涂料。仅作为示例,所述透明涂料可以包含作为粘结料的丙烯酸酯、聚酯、聚氨酯、在双组分系统的情况下的所有OH-官能化物或其混合物。另外,它可以包含:作为溶剂的水或有机溶剂;作为硬化剂的双官能或多官能异氰酸酯或胺;以及作为添加剂的流变添加剂、粘

合剂、消泡剂、滑爽添加剂、增塑剂、防腐蚀添加剂、光泽添加剂、蜡、润湿剂、固化剂、螯合剂、光引发剂、抑制剂、干燥剂、稳定剂、乳化剂、pH调节添加剂、耐磨耗添加剂、抗静电添加剂、防腐剂、光防护剂、消光剂以及两种或更多种上述添加剂的任意组合。该透明漆层的厚度优选为至少50 μm 。

[0079] 特别地,如果系统是油墨系统,诸如用于包装应用的油墨系统,可能优选在最上面的第二有色层d)上方或在最上面的第三有色层(如果存在的话)上方布置罩印漆以保护系统以防机械冲击并调节光泽水平。这样的罩印漆可以是单组分或双组分的系统,并且可以包含作为粘结料的聚酯、聚醚、聚氨酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、马来酸酯树脂、Collophonium树脂、酮树脂、醛树脂、醇酸树脂、Collophonium改性的酚醛树脂、炔树脂、硅酸盐、硅树脂、酚醛树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂、聚萘烯树脂、虫胶、柯巴脂、达玛脂、木质素衍生物、天然树脂、聚乙烯醇、聚乙烯基醚、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚乙烯基醚、聚丙烯酸酯、聚丁酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚烯烃、炔树脂、香豆酮-茛树脂、芳族甲醛树脂、碳酰胺酸树脂、磺酰胺树脂、氯化树脂、硝酸纤维素、CAB(醋酸丁酸纤维素)、CAP(醋酸丙酸纤维素)、纤维素化合物、橡胶、多糖、辐射固化树脂、温度固化树脂和两种或更多种上述粘结料的任意组合,且可包含作为溶剂的矿物油、植物油、脂肪酸酯、醇、酯、醚、二醇、水、环状或线性炔、酮、内酯、烷炔、芳族炔;具有羟基、羧基、烷氧基、氨基的单体和低聚物;丙烯酸类或乙烯基官能性芳族化合物;以及两种或更多种上述溶剂的任意组合作为溶剂;并可以包含作为硬化剂的双官能或多官能异氰酸酯、胺或光引发剂。

[0080] 另外,优选的是,除了所述至少一个第一有色层b)之外,系统在下层a)和效应层c)之间不包括任何其他层(可能的粘合剂层除外)。此外,还优选在效应层c)上方仅布置有所述至少一个第二有色层d)和任选的一个或多个其他有色层和/或无颜料罩印漆和/或涂料(可能的粘合剂层除外)。

[0081] 如上所述,本发明的一个特别的优点在于,即使没有将任何干涉颜料掺入系统的任何层中,也能获得随角异色效应。因此,根据本发明,所述系统,即前述的层a)至d),不包含任何干涉颜料。

[0082] 可以使用在不同视角下测量的颜色数据来计算随角异色效应。对于此计算,可以使用参考L*a*b*颜色空间(CIELAB)测量的a和b值。L*a*b*颜色空间在数学上以三个维度描述了所有可感知颜色,L代表亮度,a和b代表绿色-红色和蓝色-黄色颜色分量。可以将颜色随角变化描述为在不同视角下测量结果之间的 $\Delta a/b$ 。用于研究颜色随角变化的另一种合适的颜色空间是HCL(色调-色饱和度-亮度)颜色空间。HCL使用国际照明委员会(CIE)于1976年规定的CIELAB模型,将其转换为极坐标。L轴与CIELAB系统中的L轴相同,但ab转换为极坐标,其中从零开始的距离是色饱和度C,角度是色调 h° 或色度。在该颜色空间中,可以查看色调和色饱和度的 Δ 值以描述颜色随角变化。

[0083] 根据本发明,优选 $\Delta a/b$ 至少为15,其中所述 $\Delta a/b$ 根据方程 $\Delta a/b = ((a[15^\circ] - a[110^\circ])^2 + (b[15^\circ] - b[110^\circ])^2)^{1/2}$ 确定,其中 $a[15^\circ]$ 为在 15° 的观测值下测量的L*a*b*颜色空间的a值, $a[110^\circ]$ 为在 110° 的观测值下测量的a值, $b[15^\circ]$ 为在 15° 的观测值下测量的L*a*b*颜色空间的b值且 $b[110^\circ]$ 为在 110° 的观测值下测量的b值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以 45° 的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成 135° 的反射角被定义为 0° 观测角。观测角可如图2所示。 $\Delta a/b$ 的数值越高,则随

角异色效应就越高。

[0084] 在上述实施方案中,选择在 15° 和 110° 的测量结果之间的 $\Delta a/b$ 作为描述颜色随角变化的手段。然而,在其他实施方案中,其他角度也可能适于描述随角异色效应。

[0085] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,如上所述测得的 $\Delta a/b$ 至少为30,更优选为至少38。

[0086] 作为前述 $\Delta a/b$ 的替代或除了前述 $\Delta a/b$ 之外,根据本发明的系统可以具有至少为10的 ΔL ,其中 ΔL 根据方程 $\Delta L=|L[15^\circ]-L[110^\circ]|$ ($|$ 表示两个值的绝对差)确定,其中 $L[15^\circ]$ 是在 15° 的观测值下测量的 $L^*a^*b^*$ 颜色空间的 L 值,并且 $L[110^\circ]$ 是在 110° 的观测值下测量的 L 值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以 45° 的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成 135° 的反射角被定义为 0° 观测角。

[0087] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,如上所述测量的 ΔL 至少为20,更优选至少为30。

[0088] 作为前述 $\Delta a/b$ 和/或 ΔL 的替代或者除了前述 $\Delta a/b$ 和/或 ΔL 之外,根据本发明的系统可以具有至少为15的 Δh° ,其中 Δh° 根据方程 $\Delta h^\circ=|h^\circ[15^\circ]-h^\circ[110^\circ]|$ ($|$ 表示两个值的绝对差)确定,其 $h^\circ[15^\circ]$ 是在 15° 的观测值下测量的HCL颜色空间的 h° 值且 $h^\circ[110^\circ]$ 是在 110° 的观测值下测量的 h° 值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以 45° 的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成 135° 的反射角被定义为 0° 观测角。

[0089] 根据本发明的一个特别优选的实施方案, Δh° 至少为30。

[0090] 如上所指出,如果存在,则下层a)可以是基材,诸如膜、纸等,或者下层a)可以布置在基材上,其中下层a)例如是油墨、瓷釉、涂料或漆。如果不存在下层a),则所述至少一个第一有色层b)中的最下层可以直接布置在基材上或者甚至可以形成基材,诸如如果所述至少一个第一有色层b)是塑料面板、玻璃或陶瓷。独立地,不管下层a)是否基材,也不管下层a)或所述至少一个第一有色层b)的最下层是否布置在基材上,基材可以是其上可施加有系统的最下层的任何材料。例如,基材可以是选自以下的材料:膜、金属、釉料(glazings)、纸、纸板、纸箱、玻璃、木材、纺织品、非织造物、硅树脂、陶瓷、矿物、标签、橡胶以及两种或更多种上述材料的任意组合。

[0091] 如上进一步所述,根据本发明的一个特别优选的实施方案,系统是油墨系统、涂料或漆系统。在油墨系统的情况下,可以使用任何已知的印刷技术,诸如胶版印刷、平版印刷、凹板印刷(intaglio printing)、柔版印刷、照相凹版印刷(gravure printing)、丝网印刷、数字印刷、喷墨印刷、移印(pad printing)、转移印刷(transfer printing)、字母印刷等。在漆系统的情况下,可以使用任何已知的施加技术,诸如静电喷涂、空气和无空气静电系统、浸涂、电泳、阳极电沉积(阳极电泳)、阴极电沉积(阴极电泳)、自泳、溢流、铸造、转鼓涂覆(drum coating)、旋涂、凹板涂覆(intaglio coating)、滚轧、卷涂、粉末涂覆、旋流熔涂(whirl sintering)、火焰喷涂或静电粉末喷涂。

[0092] 此外,本发明涉及根据本发明的系统且优选油墨、涂料或漆系统用于涂覆并且特别是印刷或喷涂基材的用途。这类系统可用于汽车表面(室内和室外)、电脑箱、护照、银行票据、食品包装、杂志、啤酒罐、衣服、家具、地板镶板、墙纸、化妆品包装、备件标签、一般安全特征、手机壳或任何建筑表面。

[0093] 根据本发明的第二方面,本发明涉及一种系统,其包括:

[0094] b) 包含染料和/或颜料的至少一个第一有色层,

[0095] c) 在所述至少一个第一有色层上的包含至少一种效应颜料的效应层,和

[0096] d) 在效应层上的包含染料和/或颜料的至少一个第二有色层,

[0097] 其中所述至少一个第一有色层和所述至少一个第二有色层中的每一个包含染料和/或不作为效应颜料的颜料,其中包括在所述至少一个第一有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料不同于包括在所述至少一个第二有色层中的所述至少一种染料和/或至少一种颜料,并且

[0098] 其中,至少当所述至少一个第一有色层具有小于40%的反射和散射之和,所述系统还包括:

[0099] a) 在所述至少一个第一有色层下方的下层,其包含颜料并且具有至少为40%的反射和散射之和,

[0100] 其中:

[0101] i) 所述系统的 $\Delta a/b$ 至少为15,其中所述 $\Delta a/b$ 根据方程 $\Delta a/b = ((a[15^\circ] - a[110^\circ])^2 + (b[15^\circ] - b[110^\circ])^2)^{1/2}$ 确定,其中 $a[15^\circ]$ 为在 15° 的观测值下测量的 $L^*a^*b^*$ 颜色空间的 a 值, $a[110^\circ]$ 为在 110° 的观测值下测量的 a 值, $b[15^\circ]$ 为在 15° 的观测值下测量的 b 值且 $b[110^\circ]$ 为在 110° 的观测值下测量的 b 值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以 45° 的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成 135° 的反射角被定义为 0° 观测角,

[0102] 和/或

[0103] ii) 所述系统的 ΔL 至少为10,其中所述 ΔL 根据方程 $\Delta L = |L[15^\circ] - L[110^\circ]|$ 确定,其中 $L[15^\circ]$ 是在 15° 的观测值下测量的 L 值,并且 $L[110^\circ]$ 是在 110° 的观测值下测量的 $L^*a^*b^*$ 颜色空间的 L 值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以 45° 的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成 135° 的反射角被定义为 0° 观测角,

[0104] 和/或

[0105] iii) 所述系统的 Δh° 是至少15,其中所述 Δh° 根据方程 $\Delta h^\circ = |h^\circ[15^\circ] - h^\circ[110^\circ]|$ 确定,其中 $h^\circ[15^\circ]$ 是在 15° 的观测值下测量的 h° 值且 $h^\circ[110^\circ]$ 是在 110° 的观测值下测量的 HCL 颜色空间的 h° 值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以 45° 的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成 135° 的反射角被定义为 0° 观测角,并且

[0106] 其中所述系统不含任何干涉颜料。

[0107] 以上作为优选而公开的所有特征、特别是以上关于层及其组分的性质和组成作为优选而公开的所有特征对于本发明的该第二方面也是优选的。特别地,层 a)、b)、c) 和 d) 中的任何层可以如上所述地组成。

[0108] 随后,通过说明性而非限制性的附图描述了本发明,其中:

[0109] 图1示出了包括涂覆有根据本发明的一个实施方案的油墨系统的基材的物品。

[0110] 图2示意性地示出了用于测量根据本发明的一个实施方案的系统的角度依赖性颜色测量的方法。

[0111] 图3示出了四个不同的根据本发明的一个实施方案的系统的角度依赖性颜色测量

的结果。

[0112] 图4a和4b示出了样品架,其适合于固定根据本发明的系统或其层的纵向切片或横截切片以用于SEM分析以确定颗粒长度、颗粒宽度和颗粒厚度。

[0113] 图4c示出了示例性的示意性颜料颗粒,示出了颗粒长度和颗粒宽度。

[0114] 图5a和5b示出了确定根据本发明的系统的层的平均颗粒面积比的原理。

[0115] 图6示出了确定根据本发明的系统的层的反射和散射的原理。

[0116] 图1示出了系统10,该系统包括基材12,该基材12涂覆有根据本发明的一个实施方案的油墨序列14。油墨序列14从下至上包括下层16、第一有色层18、效应层20和第二有色层22。下层16包含白色颜料24,该白色颜料24优选由平均直径为0.1至50 μm 的氧化钛组成,基于干下层16的总重量,白色颜料的浓度为约30至90重量%。此外,第一有色层18包含约0.001至5%重量的染料26和/或约0.1至50%的颜料,基于干第一有色层18的总重量;而效应层20包括10至70%重量的金属效应颜料,例如由铝组成的片状铝效应颗粒28,其平均颗粒长度为约10 μm ,平均颗粒宽度为约5 μm ,平均厚度为约0.5 μm ,因此第一纵横比为2且第二纵横比为20,基于干效应层20的总重量;第二有色层22包含约0.001至5重量%的染料30和/或0.1至50%的颜料,基于干第二有色层22的总重量。

[0117] 图2示意性地示出了用于测量根据本发明的一个实施方案的系统的角度依赖性颜色外观的方法。在黑暗的环境中,将具有经调整的强度和波长范围的可见光束40以相对于水平方向成45°的角度照射到系统10上,如关于图1所述。由于相对于水平方向的入射角与照射光束的反射角42相同,因此反射角42相对于水平方向为135°。该反射角42对于测量根据本发明的系统的角度依赖性颜色外观定义为0°观测角。为了测量系统10的角度依赖性颜色外观,在不同的观测角44、44'、44''下(例如,如图2所示,在-15°、15°、25°、45°、75°和110°的观测角下)测量反射和散射之和。当然,也可以在超过六个不同的观测角或少于六个不同的观测角下(诸如在五个不同的观测角,诸如在15°、25°、45°、75°和110°的观测角下)测量颜色外观。对于这些测量,例如,可以使用来自德国Geretsried的Byk Gardner的Byk mac i仪器,用D50光入射并在如上所述的观测角下进行六角度测量。最适合测量最小宽度为2cm,最小长度为5cm的矩形样品。特别优选地测量至少10个样品,甚至更优选测量100个或甚至600个样品。

[0118] 图3示出了根据本发明的一个实施方案的四个不同系统的角度依赖性颜色测量的结果。已如以上关于图2所述,在-15°、15°、25°、45°、75°和110°的观测角下进行该四个不同系统的角度依赖性颜色测量。已确定在每个观测角下每个系统的a值和b值。对于四个系统中的任何一个,在图3中绘制各自的值,其中每个图的最大三角形代表在-15°的观测角下测得的值。在每个图中,从该最大三角形开始的其他标记表示在15°、25°、45°、75°和110°的观测角下确定的相应值。图3的水平轴示出了测量的a值,而图3的垂直轴示出了测量的b值。如从图3可以看出,所有四个样品的a值和b值根据确定它们的观测角而不同。这表明,所有四个系统都显示了随角异色效应。

[0119] 图4a和4b示出了样品架,该样品架适合于分别固定根据本发明的系统或其层的纵向切片或横截切片以用于SEM分析以确定颗粒长度、颗粒宽度和颗粒厚度。图4a中示出的样品架适合于层或系统的纵向切片(对于正视图),而图4b中示出的样品架适合于层或系统的横截切片。将这些切片放置在相应的样品架区域上,如蓝色箭头所示。

[0120] 图4c示出了示例性的示意性颜料颗粒46,其示出了颗粒长度48和颗粒宽度50。颗粒长度48是颗粒46的最长广度,而就此而言,颗粒宽度50定义为在垂直于颗粒长度48的方向上颗粒46的最长广度。颗粒厚度是在垂直于由颗粒长度48和颗粒宽度50限定的二维平面的方向上颗粒46的最短广度,即,颗粒垂直于纸平面的广度。

[0121] 图5a和5b示出了通过SEM由如上所述准备的根据本发明的系统的有关层的纵向切片,确定该系统的层的平均颗粒面积比的原理。如图5a所示用软件工具“ParticleMetric”对颗粒46进行着色,然后评估如图5b所示被颗粒46覆盖的纵向切片中的面积之和,并将其除以通过扫描电子显微镜术分析的纵向切片的总面积,从而获得平均颗粒面积比(%)。

[0122] 图6示出了确定根据本发明的系统的层的反射和散射的原理。从系统切下一片准备好的层,诸如其纵向切片或该层本身,例如具有10cm²的面积,并放置在测量设备中,该测量设备优选为来自德国Geretsried的BykGarnder的雾度-光泽仪器。由附图标记52示出的标准光D65以规定的20°的角度β从垂直方向照射在待分析的层54表面上,并且用传感器60检测反射光(对应于光泽56,如DIN 67530中所述)以及散射光(对应于雾度58)。

[0123] 随后,通过说明性而非限制性实施例来描述本发明。

[0124] 实施例1

[0125] 基于硝酸纤维素和聚氨酯(NC/PU)的溶剂型柔版印刷油墨已印刷在30 μm厚的定向聚丙烯(OPP)箔上。将来自hubergroup Deutschland GmbH的以下油墨以在DIN 4杯中20s的印刷粘度印刷在箔上:61GU336812(黄色;随后缩写为Y),62GU336816(品红色;随后缩写为M),63GU336821(青色;随后缩写为C),69GU336827(黑色;随后缩写为Bk),77GU289376(白色;随后缩写为W)和76GU318960(银色;随后缩写为S)。油墨已用9:1的乙醇/乙酸乙酯稀释。在干油墨膜中的颜料与粘结料的比率如下:对于油墨Y、M、C和Bk为0.9:1至1.5:1,对于W为1:0.3,对于S为0.9:1,其中已经施加了0.7至1.5 g/m²的干油墨(对于每种油墨)。印刷了以下油墨序列(从下至上):

系统	层1	层2	层3	层4	层5	层6
1	白色	黄色	银色	品红色	青色	黑色
2	白色	黄色	银色	-	品红色	黑色
3	白色	品红色	银色	黄色	青色	黑色
4	白色	品红色	银色	-	黄色	黑色
5	白色	青色	银色	黄色	品红色	黑色
6	白色	青色	银色	黄色	白色	黑色

[0127] 对应于各个印刷形式的层如下:

	层1	层2	层3	层4	层5	层6
线数/cm	360	360	360	220	360	120
油墨体积[cm ³ /m ²]	4.0	3.9	3.9	8.0	3.9	16.4

[0129] 使用Byk mac I仪器测量每个系统的随角异色效应。在-15°/15°/25°/45°/75°/110°的观测角下进行五角度测量用于a/b随角变化评估。为了评定每个系统的随角异色效应的程度,在15°和110°的观测角下测量L*a*b*颜色空间的a和b值,由此根据以下方程确定了比率Δa/b:

$$[0130] \quad \Delta a/b = ((a[15^\circ] - a[110^\circ])^2 + (b[15^\circ] - b[110^\circ])^2)^{1/2}$$

[0131] $\Delta a/b$ 的数值越高,则随角异色效应就越高。

[0132] 对于七个不同的试验,获得了以下结果:

	层号的颜色/油墨覆盖率						$\Delta a/b$ 15°/110°
	1	2	3	4	5	6	
试验 1 (覆盖率)	白色 100	黄色 100	银色 90	品红色 10	青色 30	黑色 0	50.9
试验 2 (覆盖率)	白色 100	品红色 100	银色 100	黄色 10	青色 50	黑色 0	41.1
试验 3 (覆盖率)	白色 100	青色 90	银色 80	黄色 40	品红色 20	黑色 0	38.9
试验 4 (覆盖率)	白色 100	青色 90	银色 100	黄色 40	品红色 0	黑色 10	38.9
试验 5 (覆盖率)	白色 100	黄色 70	银色 90	品红色 30	青色 20	黑色 20	19.9
试验 6 (覆盖率)	白色 100	品红色 70	银色 90	黄色 20	青色 10	黑色 30	16.6
试验 7 (覆盖率)	白色 100	青色 70	银色 100	黄色 10	品红色 10	黑色 20	17.0

[0134] 因此,对于在白色和银色层之间印刷的有色油墨而言90%至100%的油墨覆盖率,对于银色层而言80%至100%的油墨覆盖率,对于任意的黑色层而言0%至10%的覆盖率,以及对于印刷在银色即效应层上方那侧的所有油墨而言为40%至60%的油墨覆盖率之和,已经实现了最高的颜色随角异色效应。

[0135] 在另一个试验中,使用增量剂60GU319987将颜色Y、M和C增量(extend)了100%,从而使颜料与粘结料的比率为0.9:2至1.5:2。同样通过使用这些颜色,观测到了随角异色效应。

[0136] 实施例2

[0137] 在另一个试验中,已经在照相凹版印刷中测试了基于NC/PU的溶剂型油墨:青色 63GU514973、品红色 62GU514969、黄色 61GU515076、黑色 69GU515074、白色 67GU515182、银色 66GU515184和增量剂70GU504288 (hubergroup Deutschland GmbH)。

[0138] 青色和品红色增量了120%。黄色、银色和白色在无增量剂的情况下印刷。油墨用9:1的乙醇/乙酸乙酯再次稀释到在DIN 4杯中20s的粘度。使用Roto Hand Proofer (Pamarco)将油墨施加在电晕处理过的OPP膜上。研究了以下油墨序列(从下到上):

[0139] W-Y-S-M-C-Bk、W-S-Y-M-C、W-Y-S-M-Bk和W-S-Y-M-C-Bk。

[0140] W是白色的缩写,Y是黄色的缩写,S是银色的缩写,M是品红色的缩写,C是青色的缩写,Bk是黑色的缩写。

[0141] 在该试验中,观测到具有较高颜料着色的油墨显示出较少可见的随角异色效应,这表明在用标准颜料含量的照相凹版印刷获得的油墨膜厚度下,透明度不足。已施加0.7至1.5g/m²的油墨(对于每种油墨)。黄色、青色、品红色和银色的颜料与粘结料的比率为1.5:2至3:2,白色为2:3。当在白色和银色之间印刷黄色以及在银色上方或之前印刷其他油墨时,

已经实现高达40的 $\Delta a/b$ $15^\circ/110^\circ$ 值。

[0142] 实施例3

[0143] 在第三个试验中,已经使用K-printing-proofer 100 l/cm (RK Print Coat Instruments)施加来自实施例2的油墨。已经施加了与实施例2中相同的油墨和油墨序列,得到0.13至0.8g/m²的油墨膜。观测到必须将油墨进一步增量另外100%才能观测到最佳的随角异色效应,从而导致颜料与粘结料的比率对于黄色为1:2至1:6,对于青色和品红色为1:8至1:10,对于银色为1:1.5,对于白色为1:0.7。用油墨序列白色、黄色、银色、青色实现的 $\Delta a/b$ $15^\circ/110^\circ$ 为27,而用油墨序列白色、黄色、银色、品红色实现的 $\Delta a/b$ $15^\circ/110^\circ$ 为35。

[0144] 另外,本发明分别涉及以下特征组合或方面。以下方面中的每一个可以与前述实施方案组合。

[0145] 实施例4

[0146] 基于NC/PU的溶剂型柔版印刷油墨已印刷在30 μm 厚的白色定向聚丙烯(OPP)箔上。将来自hubergroup Deutschland GmbH的以下油墨以在DIN 4杯中20s的印刷粘度印刷在箔上:61GU336812(黄色;随后缩写为Y),62GU336816(品红色;随后缩写为M),63GU336821(青色;随后缩写为C)和76GU318960(银色;随后缩写为S)。油墨已用9:1的乙醇/乙酸乙酯稀释。对于油墨Y、M和C,在干油墨膜中的颜料与粘结料的比率为0.9:1至1.5:1,对于S为0.9:1,其中已经施加0.7至1.5 g/m²的干油墨(对于每种油墨)。印刷了以下油墨序列(从下至上):

[0147]

层1	层2	层3	层4	层5	层6	层7
黄色	品红色	青色	银色	黄色	品红色	青色

[0148]

	层1	层2	层3	层4	层5	层6	层7
线/ cm	360	360	360	220	360	360	360
油墨体积[cm ³ /m ²]	3.9	3.9	3.9	8.0	3.5	3.5	3.5

[0149] 使用Byk mac I仪器测量每个系统的随角异色效应。在 $-15^\circ/15^\circ/25^\circ/45^\circ/75^\circ/110^\circ$ 的观测角下进行五角度测量用于a/b随角变化评估。为了评定每个系统的随角异色效应的程度,在 15° 和 110° 的观测角下测量HCL颜色空间的h[°]值,由此根据以下方程确定了比率 Δh° :

[0150] $\Delta h^\circ = |h^\circ[110^\circ] - h^\circ[15^\circ]|$,

[0151] 其等于这两个h[°]值之间的绝对差。

[0152] 对于不同的油墨序列和油墨覆盖率,获得了以下数值:

[0153]

银色下方的 颜色=层 b			银色上方的颜 色=层 d				层 d 总计	h-15 P	h15P	h25P	h45P	h75P	h110P	$\Delta h(15/110)$
Y	M	C	银色	Y	M	C								
50	0	0	33	0	67	33	100	325.5	328	333	357	6.45	8.71	41
50	0	0	33	0	67	0	67	0.34	3.61	5.88	18.9	23.6	25.05	21
50	0	0	33	0	33	0	33	19.53	26.3	37	50.2	53.4	54.31	28
50	0	0	33	0	0	67	67	212.3	214	202	183	178	178.8	35
0	50	0	33	0	0	67	67	238.8	240	249	262	266	266.7	26
0	50	0	33	33	0	0	33	66.94	71.7	55.8	39.9	35.2	34.65	37
0	50	0	33	67	0	33	100	114.1	112	107	91.9	83.1	80.57	31
0	50	0	33	0	0	33	33	254.1	255	270	294	300	301	46
0	0	50	33	0	33	0	33	312.8	310	293	275	269	267.8	42
0	0	50	33	67	0	0	67	105	108	116	131	137	138.5	30
0	0	50	33	67	33	0	100	78.98	79.1	85.3	104	115	117	38
0	0	50	33	33	67	0	100	21.64	13.8	1.4	342	331	328.8	45
50	0	0	67	0	67	0	67	3.28	0.81	6.15	19.2	24	25.87	25
50	0	0	67	0	0	100	100	233.6	216	211	199	194	194.5	21
50	0	0	67	0	67	33	100	330.5	333	322	345	359	1.84	29
50	0	0	67	0	33	0	33	8.11	12.6	22.6	46.9	54.2	56.02	43
100	0	0	67	0	0	33	33	206.4	198	162	124	116	114.5	84
100	0	0	67	0	33	100	133	232.8	227	219	190	173	170.8	56
100	0	0	67	0	0	67	67	216.5	213	196	158	142	140.2	73
100	0	0	67	0	100	0	100	357.3	355	0.55	20	31.3	34.2	39
0	50	50	67	33	0	0	33	97.25	104	102	116	172	202	98
0	100	0	67	33	0	0	33	78.18	71.2	51.6	25.2	17.5	17.39	54
0	100	0	67	100	0	67	167	128.9	127	126	116	98.4	89.77	37
0	100	0	67	0	0	100	100	230	229	233	255	277	282.3	53
0	100	50	67	67	0	0	67	94.68	95.2	91.8	75.9	51.7	45.22	50
0	100	0	67	67	0	33	100	109.3	111	101	55.6	28.4	25.14	86
0	100	0	67	0	0	67	67	235.5	237	251	285	302	304.9	67
0	100	0	67	67	0	0	67	83.74	80.5	69.1	45.2	34.8	33.85	47
0	50	100	67	67	0	0	67	101.1	101	107	133	161	166.6	65
0	0	100	67	67	33	0	100	86.42	89.7	105	150	170	173.2	84
0	0	100	67	0	67	0	67	326.6	330	315	291	278	275.3	54

[0154]

0	0	100	100	67	0	0	67	99.46	101	111	141	161	164.2	63
0	0	100	100	100	67	0	167	64.15	66	64	72.5	95	104.8	39
0	100	0	100	0	0	33	33	254.2	248	254	306	328	332.4	85
0	50	0	100	0	0	100	100	232.9	228	235	245	250	250.5	22
0	0	100	100	33	0	0	33	110.6	114	137	182	194	196.8	83
0	0	50	100	33	67	0	100	16.19	21.9	12.4	2.18	350	347.4	35
0	100	0	100	100	0	0	100	89.93	87.5	82.8	68.4	57.8	56.19	31
0	100	0	100	67	0	100	167	187.3	186	188	197	212	217.6	32
0	100	0	100	33	0	100	133	210.8	210	212	228	250	256.9	47
0	100	100	100	100	0	0	100	95.19	94.7	96.7	104	117	119	24
0	0	100	100	33	100	0	133	5.29	29.4	2.39	350	332	325.5	64
0	100	0	100	100	0	0	100	89.03	87.4	83	68.3	56.9	54.77	33
0	50	0	100	33	0	67	100	200.5	199	202	211	219	222.2	23
0	0	100	100	100	0	0	100	97.45	97.1	103	123	141	144.1	47
0	0	50	100	100	33	0	133	82.86	83	85.6	94.6	102	102.9	20
0	0	50	100	0	67	0	67	338.6	336	330	318	310	307.9	28
0	50	0	100	67	0	0	67	89.8	86.8	81.4	70.2	64.7	63.51	23
0	100	0	100	0	0	100	100	227.8	227	233	254	277	282.3	55
0	0	100	100	0	33	0	33	319.3	315	295	267	257	255.7	59
0	0	50	100	100	0	0	100	96.58	96.5	101	114	122	122.7	26
0	0	100	100	0	100	0	100	341.6	341	337	326	315	312.5	29

[0155] 备注： h° 值是0和 360° 之间的极坐标。

[0156] 实施例5

[0157] 在该实验中，汽车涂料已施加于薄片金属基材。已使用了基于来自Nexa Autocolor Aquabase混色系统的标准产品的以下配方：

[0158]

化合物	红色	蓝色	绿色	银色,细	银色,中	银色,粗
透明 P990-8999		50	50	40	40	40
红色 P993-8941	30					
蓝色 P990-8957		2				
透明绿色 P991-8952			2			
超细铝P998-8985				2		
中亮铝P-998-8988					2	
特粗铝P998-8989						2
Wasser	2	3	3	8	8	8
总计	32	55	55	50	50	50
颜料与粘结料的比率	1:2	1:13	1:13	1:5	1:5	1:5
D_{90}/D_{10} -粒径 [μm]				5-25	10-40	25-75

[0159] D_{10} 和 D_{90} 是颗粒累积质量的10%和90%的截距。

[0160] 已使用Sata Jet 5000施加了各种漆,用于施加第一颜色红色的压力为1.6 bar,用于分配银色类型、蓝色和绿色的压力为1.9 bar。

[0161] 已施加了以下层序列：

[0162]	第一层	第二层	第三层
	红色	银色, 细	蓝色
	红色	银色, 中	蓝色
	红色	银色, 粗	蓝色
	红色	银色, 细	绿色
	红色	银色, 中	绿色
	红色	银色, 粗	绿色

[0163] 在最后一步中,将透明涂料(得自Nexa的溶剂型产品)施加在基材上。

[0164] 这些涂料具有以下厚度:

[0165] 红色:施加两次,最终的红色层厚度约为30 μm ;

[0166] 银色:施加一次/两次,最终的银层厚度约为15/30 μm ;

[0167] 蓝色/绿色:施加一次/两次,最终的蓝/绿色层厚度约为20/40 μm

[0168] 透明涂料:施加两次,最终的透明涂层厚度为90-100 μm 。作为透明涂料,使用均来自Nexa Autocolor、来自PPG Industries (Ohio)的2K HS Plus Clearcoat P190-6570 (2份)加上硬化剂P210-8645(1份)。

[0169] 用如上所述的Byk mac I仪器测量经涂覆的基材,下表列出了一些示例性的测量结果:

[0170]

第一颜色	银色	第二颜色	L*						ΔL	h						Δh°
			-15	15	25	45	75	110		-15	15	25	45	75	110	
红色, 两次	细, 一次	绿色, 一次	67	61	48	32	26	23	38	109	88	51	33	35	35	53
红色, 两次	细, 两次	绿色, 一次	80	74	58	38	28	24	50	136	127	94	39	32	32	95
红色, 两次	中, 一次	绿色, 两次	74	65	41	26	23	21	43	130	110	45	33	36	36	74
红色, 两次	中, 两次	绿色, 两次	96	85	56	30	23	21	64	146	143	108	32	31	31	111
红色, 两次	粗, 两次	绿色, 两次	53	46	29	23	22	20	26	102	71	36	36	37	36	35
红色, 两次	粗, 两次	绿色, 一次	57	50	32	24	24	22	28	89	61	34	37	38	38	23
红色, 两次	细, 一次	蓝色, 一次	56	52	38	22	16	13	38	219	226	266	356	16	18	152
红色, 两次	细, 两次	蓝色, 一次	73	68	50	28	18	14	54	216	220	238	326	6	10	150
红色, 两次	中, 一次	蓝色, 一次	52	47	33	18	13	11	36	215	221	256	347	7	6	145
红色, 两次	中, 两次	蓝色, 一次	48	44	31	16	11	9	35	215	220	245	327	354	353	133
红色, 两次	粗, 两次	蓝色, 一次	37	33	20	13	11	9	24	222	235	321	0	9	5	130
红色, 两次	粗, 两次	蓝色, 两次	37	32	19	12	10	8	24	221	235	313	355	4	359	124

[0171] $\Delta L = \Delta L = |L[15^\circ] - L[110^\circ]|$

[0172] $\Delta h^\circ = \Delta h^\circ = |h^\circ[15^\circ] - h^\circ[110^\circ]|$

[0173] 针对所有被研究的组合来观测随角异色。小和中尺寸的铝颜料颗粒的使用显示出更强的随角异色效应。当使用较大的铝颗粒时,随角异色在颗粒本身上就非常明显,但是无法正确测量和评估。

[0174] 下文描述了本发明的其他方面。

[0175] 方面1. 一种系统,其包括:

[0176] a) 包含白色颜料(24)的下层(16),

[0177] b) 在下层(16)上的包含染料(24)和/或与包含在下层(16)中的白色颜料(24)不同并且不为金属颜料的颜料的至少一个第一有色层(18),

[0178] c) 在所述至少一个第一有色层(18)上的包含至少一种金属颜料(28)的金属层(20),和

[0179] d) 在所述金属层(20)上的包含染料(30)和/或与包含在下层(16)中的白色颜料

(24) 不同并且不为金属效应颜料的颜料的至少一个第二有色层 (22)。

[0180] 方面2. 根据方面1所述的系统,其中至少在相对于水平方向成 0° 至 45° 的角度处,由金属层(20)反射和散射的可见光(34)的色度不同于由下层(16)反射的可见光(38)的色度。

[0181] 方面3. 根据方面1或2所述的系统,其中包括在下层(16)中的白色颜料(24)选自二氧化钛、硫酸钡、氧化锌、硫化锌、碳酸铅、碳酸钙、氧化铝、硅酸铝和两种或更多种上述物质的任意组合。

[0182] 方面4. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中所述下层(16):

[0183] i) 是箔/膜,并且基于下层(16)的总重量,包含0.1至10重量%,优选0.25至4重量%,更优选0.75至1.5重量%的白色颜料(24),其中所述箔/膜的厚度优选为1至 $100\mu\text{m}$,更优选2至 $50\mu\text{m}$,最优选10至 $30\mu\text{m}$,或

[0184] ii) 是纸或纸板,并且基于下层(16)的总重量,包含0.1至50重量%,优选1至10重量%且更优选3至7重量%的白色颜料(24),或

[0185] iii) 是油墨,并且基于下层(16)的总重量,包含10至90重量%,优选30至90重量%的白色颜料(24),其中所述油墨的厚度优选为1至 $10,000\mu\text{m}$ 。

[0186] 方面5. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中包括在下层(16)中的白色颜料(24)是氧化钛,优选金红石,并且以平均 d_{50} 粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 、优选 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 且更优选 $0.2\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒形式存在。

[0187] 方面6. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中所述金属层(20)是油墨,所述金属层(20)中颜料与粘结料的比率为0.3:1至2:1,优选0.7:1至2:1,更优选0.7:1至1.8:1。

[0188] 方面7. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中包括在金属层(20)中的金属颜料(28)以平均 d_{50} 尺寸为 $2\mu\text{m}$ 至 $3000\mu\text{m}$ 的片的形式存在。

[0189] 方面8. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中所述金属层(20)的厚度为0.1至 $50\mu\text{m}$,更优选为0.5至 $20\mu\text{m}$,最优选为1至 $10\mu\text{m}$ 。

[0190] 方面9. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中所述金属层(20)在所述至少一个第一有色层(18)上的油墨覆盖率为40至100%,更优选为70至100%,甚至更优选为80至100%,最优选为90至100%,其中所述油墨覆盖率为第一有色层(18)的最上层被金属层(20)覆盖的面积百分比。

[0191] 方面10. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中金属层(20)的干沉积为0.2至2 gsm,更优选为0.3至1.5 gsm,并且最优选为0.4至1.2 gsm。

[0192] 方面11. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中金属层(20)中颜料与粘结料的重量比为0.3:1至2:1,更优选0.7:1至2:1,并且最优选0.7:1至1.8:1。

[0193] 方面12. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中,基于第一有色层(18)和/或第二有色层(22)的总干重,第一有色层(18)和至少一个第二有色层(22)中的任一个包含0.001至5%重量的至少一种染料(26,30)和/或0.1至50%重量的不为白色颜料且不为金属颜料的至少一种颜料。

[0194] 方面13. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中包括在第一有色层(18)中的所述至少一种染料(26)和/或至少一种颜料不同于包括在所述至少一个第二有色层(22)中的所述至少一种染料(30)和/或至少一种颜料。

[0195] 方面14. 根据前述方面中任一项所述的系统,其不包含任何干涉颜料。

[0196] 方面15. 根据前述方面中任一项所述的系统,其中 $\Delta a/b$ 为至少15,更优选为至少30,最优选为至少38,其中 $\Delta a/b$ 根据方程 $\Delta a/b = ((a[15^\circ] - a[110^\circ])^2 + (b[15^\circ] - b[110^\circ])^2)^{1/2}$ 确定,其中 $a[15^\circ]$ 为在 15° 的观测值下测量的 a 值, $a[110^\circ]$ 为在 110° 的观测值下测量的 a 值, $b[15^\circ]$ 为在 15° 的观测值下测量的 b 值且 $b[110^\circ]$ 为在 110° 的观测值下测量的 b 值,其中所述测量通过在黑暗环境中相对于水平方向以 45° 的入射角将标准化光类型照射到系统上来进行,其中相对于水平方向成 135° 的反射角被定义为 0° 观测角。

[0197] 附图标记列表

[0198] 10系统/涂覆的物品

[0199] 12基材

[0200] 14油墨序列

[0201] 16下层

[0202] 18第一有色层

[0203] 20效应层

[0204] 22第二有色层

[0205] 24白色颜料

[0206] 26第一染料

[0207] 28片状效应颜料

[0208] 30第二染料

[0209] 40照射光束

[0210] 42照射光束的反射角

[0211] 44, 44', 44'' 反射/散射/色度的测量角度

[0212] 46颜料颗粒

[0213] 48颗粒长度

[0214] 50颗粒宽度

[0215] 52标准光

[0216] 54层表面

[0217] 56光泽

[0218] 58雾度

[0219] 60传感器

[0220] β 标准光入射角

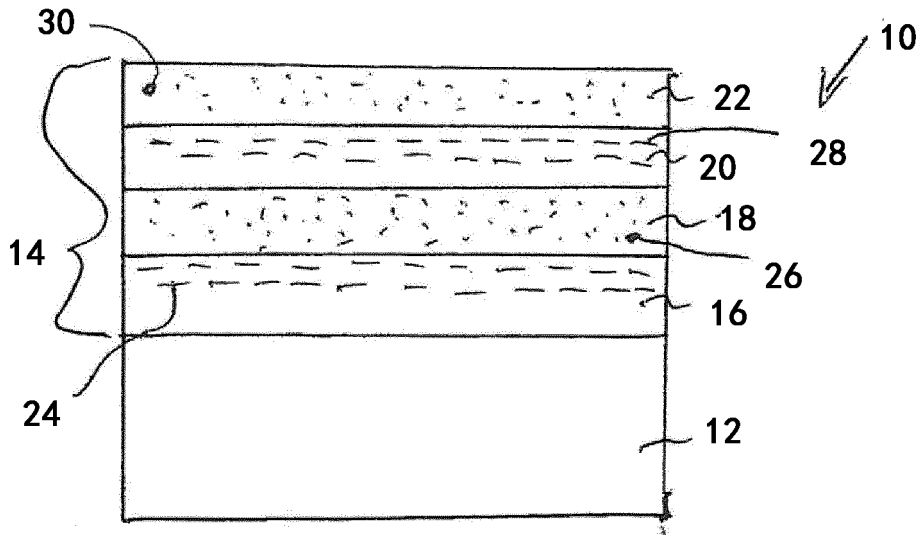


图 1

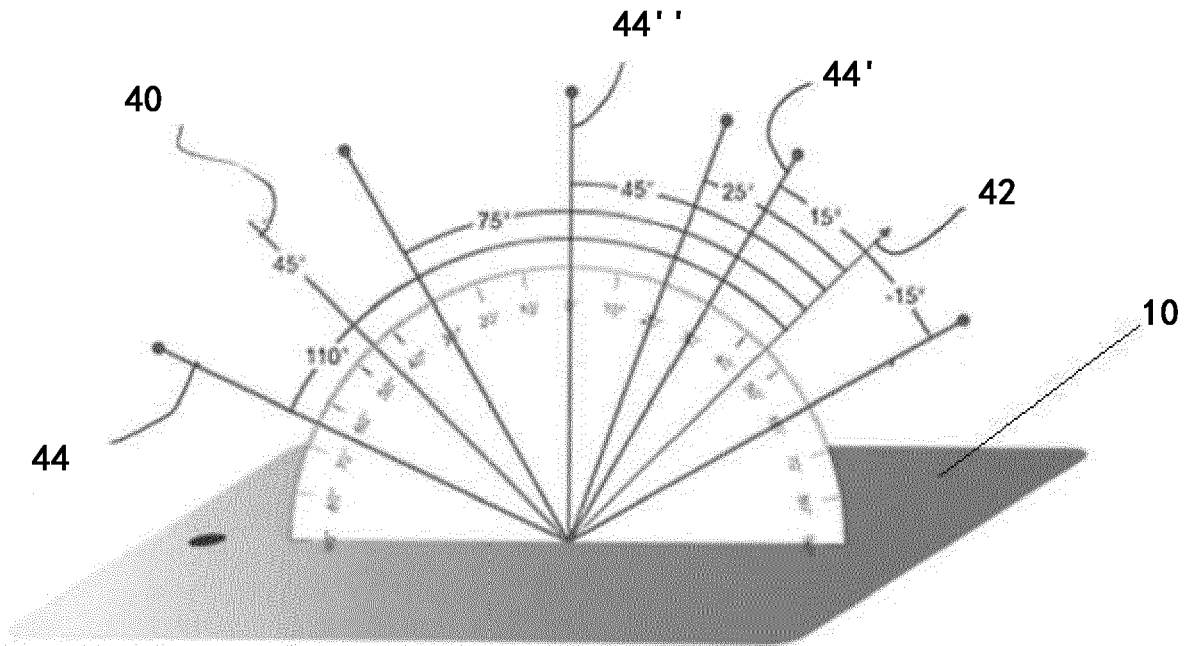


图 2

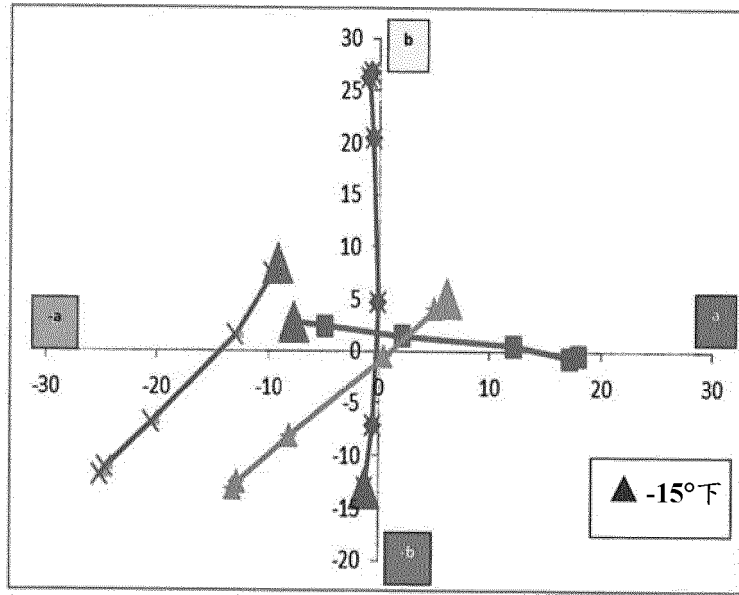


图 3

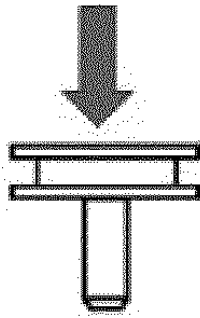


图 4a

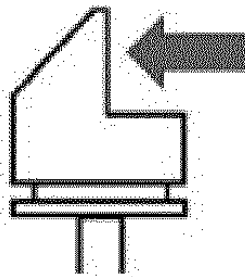


图 4b

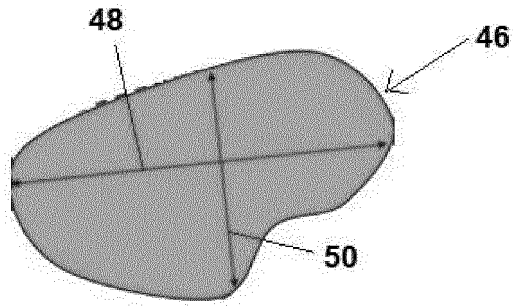


图 4c

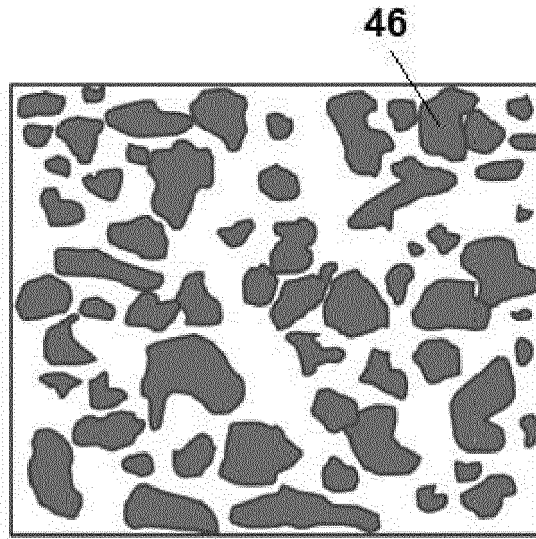


图 5a

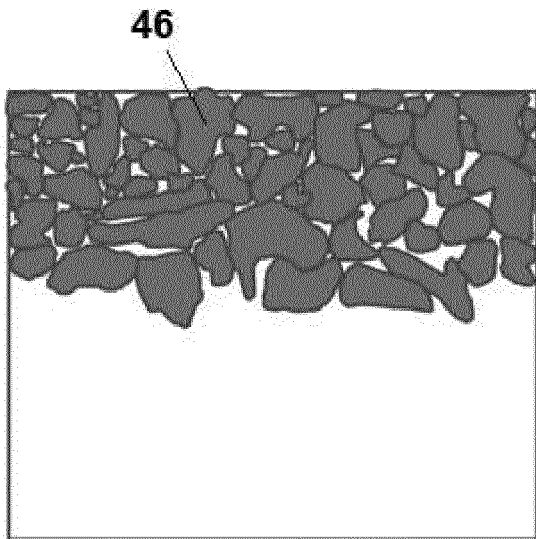


图 5b

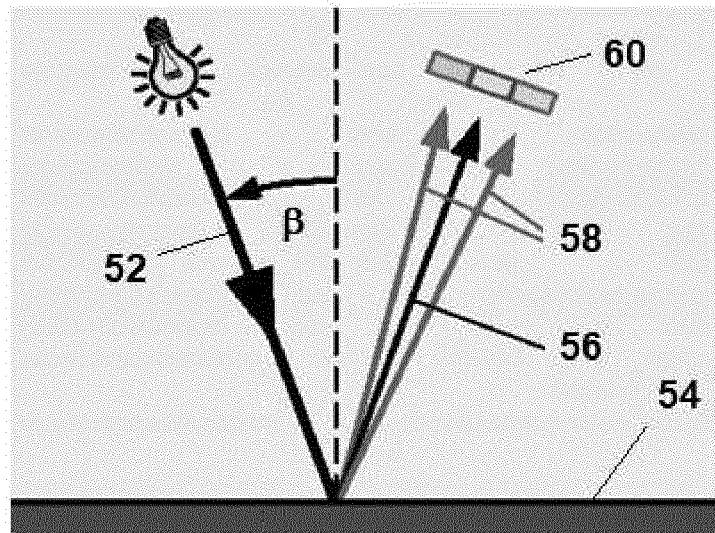


图 6