[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02B 5/30 (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01)
B42D 15/10 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580049093.6

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100555008C

[22] 申请日 2005.6.9
[21] 申请号 200580049093.6
[30] 优先权
[32] 2005. 3.15 [33] BY [31] a20050242
[86] 国际申请 PCT/BY2005/000005 2005.6.9
[87] 国际公布 WO2006/005149 英 2006.1.19
[85] 进入国家阶段日期 2007.9.14
[73] 专利权人 A.T.B. 雷滕特进出口有限公司
地址 以色列利川 - 勒 - 宰恩
[72] 发明人 G·I·博罗夫科夫
A·V·帕夫洛夫 V·A·舍夫克
Y·G·叶梅利亚诺夫
[56] 参考文献
US6618116B1 2003.9.9
CN1358140A 2002.7.10
US5331443A 1994.7.19
EP1189079A1 2002.3.20
US6753952B1 2004.6.22
审查员 徐恩波
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

制造具有潜偏振图像的聚合物层的方法

[57] 摘要

本发明涉及加密(polygraphy)技术，并且，特别地，涉及聚合物层的制备方法，该聚合物层具有能在偏振光中显示的潜像，其可以被用作各种文件上的保护标志、证券纸、纸币、以及用于消费印花税票、标签、标记以及其他这种类型产品的制造。 通过以下方式来制备具有潜偏振图像的聚合物层：在一种有机溶剂中制备聚合物溶液，将所述溶液施加在光反射基底上，进一步干燥从而制造光学各向同性的聚合物层，并且在所述的聚合物层上形成所述聚合物层的具有各向异性性质的图像生成区域，其中所述聚合物溶液的浓度为 5 - 30%，并且通过在所述聚合物层上施加厚度为 1 - 3 μ m 并且相互间以 4 - 6 μ m 的距离分离的微线来生成具有各向异性性质的图像生成区域，并且该工艺的速率为 10 - 50m/min 并且温度比聚合物熔融或破坏的温度小 10 - 60%，以及工作体和所述聚合物层的接触时间为 0.015 - 0.650 毫秒。

1.一种制备具有潜偏振图像的聚合物层的方法，包括以下步骤：在有机溶剂中制备聚合物溶液，将所述溶液施加在光反射基底上，进一步干燥以产生光学各向同性的聚合物层，并且在所述的聚合物层上形成所述聚合物层的具有各向异性性质的图像生成区域，其中聚合物溶液的浓度为 5-30 重量%，并且通过在所述聚合物层上施加厚度为 1-3 μm 并且相互间以 4-6μm 的距离分离的微线来生成所述具有各向异性性质的图像生成区域，并且该施加速率为 10-50 m/min 并且温度比聚合物熔融或破坏的温度小 10-60%，以及加热元件和所述聚合物层的接触时间为 0.015-0.650 毫秒。

2.如权利要求 1 所述的方法，其中所施加的微线的宽度为 10-80 μm 并且长度为 20-100μm。

3.如权利要求 1 或 2 中任一项所述的方法，其中在将所述微线施加于光学各向同性层之前另外施加一热稳定漆的掩膜。

4.包含由权利要求 1 所述方法制备的层的产品。

制造具有潜偏振图像的聚合物层的方法

技术领域

本发明涉及加密技术（polygraphy），并且，特别地，涉及聚合物层的制备方法，该聚合物层具有能在偏振光中显示的潜像，其可以被用作各种文件上的保护标志、证券纸、纸币、以及用于消费印花税票、标签、标记以及其它这种类型产品的制造。

背景技术

目前，为了防止各种种类产品的伪造，所述产品具有一些难以复制的特殊特征，例如水印、微范围印迹、包埋的金属条。同样可以使用能改变入射光偏振的光学元件作为一种这样的保护，例如全息图像、液晶光学元件以及具有专用于偏振光中显示的潜像的聚合物层。

后者一般通过改变聚合物层独立区域的各向异性从而形成潜像来产生。

同样可以通过由机械[US 5284364 A，1994.02.08]或热机械[US 4659112 A，1987.04.21]方法或者借助激光辐射[GB 2328180 A, 1999.02.17]选择性地改变聚合物膜的厚度来实现上述变化。

同样已知通过光敏聚合物层的选择性光刺激来产生潜像的方法[RU 2165360 C1, 2000.02.24, US 6124970 A, 2000.09.26, US 5389698 A, 1995.02.14]。

例如，已知的一种产生潜像的方法包含以下步骤：用包含光活性物质的溶液处理原始感光的各向异性聚合物，选择性照射以形成与原始相比具有不同各向异性特征的区域，然后固定由此得到的潜像[US 6124970A,2000,09.26]。

与本申请的方法最密切相关的生产具有潜偏振图像的聚合物层的方法包括以下步骤：在有机溶剂中制备 2%的聚合物溶液，将所述溶液施加于光反射基底上，将其进一步干燥以产生光学各向同性的聚合物层，并且在所述层上通过用 Hg 灯通过掩膜照射而产生具有各向异性的区域[US 5389698 A，1995.02.14]。

然而，上述所有方法都没有为所得到的聚合物层提供能够使其被进一步用作保护标志或保护标志组成部分的最重要条件之一，即，以通常方式观察时没有明显偏振图像的轮廓或痕迹。此外，由以上方法制造的产品对于紫外辐射以及高温不具备所要求的稳定性，并且它们的用途有限。

发明内容

本发明的目的在于提供一种潜偏振图像的制备方法，该潜偏振图像具有高对比度特征，并且在以通常方式观察时没有明显所述图像的轮廓或痕迹。该方法扩大了成品的功能，同时使成品具有高热稳定性以及紫外辐射抵抗力。

在所描述的制造具有潜偏振图像的聚合物层的方法中，通过以下方式来实现上述设定的目标：在一种有机溶剂中制备聚合物溶液，将所述溶液施加在光反射基底上，进一步干燥从而产生光学各向同性的聚合物层，并且在所述的聚合物层上形成所述聚合物层的各向异性的图像生成区域，其中聚合物溶液的浓度为 5-30%，并且通过在所述聚合物层上施加厚度为 1-3μm并且相互间以 4-6μm的距离分离的微线来生成具有各向异性性质的图像生成区域，进一步地，该工艺的速率为 10-50 m/min 并且温度为比聚合物熔融或破坏的温度小 10-60%，以及工作体和所述聚合物层的接触时间为 0.015-0.650 毫秒。

上述目标同样可以通过运用厚度为 10-80μm 以及长度为 20-100μm 的微线来实现。

上述目标也可以这样的方式来实现，即在将微线施加于光学各向同性层上之前，在光学各向同性层上额外地施加一层热稳定漆的掩膜。

在本申请的制备具有潜偏振图像的聚合物层的方法中，同样可以使用多种工业上可利用的聚合物，如聚烯烃及其卤素衍生物、其它取代的聚烯烃、纤维素衍生物、各种共聚物。

用通常方式制备的具有反射层的薄膜以及上面具有聚合物层的产品两者都可以被用作为光反射物质。在后者中，该产品具有作为其表层的反射层，或者该反射层包埋于产品中。

在本申请方法的实施期间，当将聚合物层施加于反射层时，聚合物大分子处于它们的活化态，并且由于使用了浓度为 5-30 重量%的聚合物溶液而具有高迁移率的特性。这导致了反射层上各向同性层的产生，并且使得在高脆度的聚合物层上产生潜像成为可能。使用现有技术方法不可能实现这种聚合物的取向。使用脆性聚合物的可能性扩大了成品的功能，特别地，由于这种聚合物提供了遍及印记各处聚合物层轮廓鲜明的变形，使得用本申请的方法制造烫印箔(hot-stamping foil)成为可能。

作为本申请方法最终产品的保护标志的一个重要特征是，当以通常方式观察时，没有明显偏振图像的轮廓或痕迹，即，该图像在非偏振时保持不可见。通常通过现有技术方法制备的图像不是完全不可见的，而是勉强可见的。当由微线产生图像时，以及特别地，当使用掩膜时，没有明显的轮廓。由此获得的图像的特点在于其具有高分辨值，因而也具有高清晰度和高对比度。

通过在各向同性聚合物层的表面施加微线来实现产生偏振图像的方法，整个聚合物层表面的所述微线产生潜像。施加微线的热机械方法在形变点产生取向的光学各向异向局部区域。与高分子尺寸相当的微线尺寸使得实施聚合物熔化温度和图像施加温度之间的温度差

高至 110℃的方法成为可能。例如，聚合物层的熔点为 210℃，这时在 100℃的温度下施加图像。因此，在基于破坏温度为 140℃的聚合物制造的聚合物层上产生潜像是可能的。

优选实施方案

以如下方式来实施该方法。

在有机溶剂中的 5-30%聚合物溶液用所述溶剂制备，所述溶剂选自能够与聚合物大分子产生给体-受体键的非极性或双极性溶剂。除了通过研究发现浓度范围（从 5-30%）以外，该方法还使高分子发生所期望的打开，这使得制造这样的一种聚合物溶液成为可能，该聚合物溶液在干燥之后能够产生具有高分子高迁移率的基体。可以通过例如轮转凹版影印(rotogravure)法、金属杆(meter bar)等等的传统方法来进行反射层上聚合物层的施加。在干燥之后产生光学各向同性聚合物层。然后使其上施加有聚合物层的反射层通过这样一种装置，在该装置中，使微小的加热元件（线性尺寸为 5-100μm 并且以开/关控制方式操作）与以 10-50 m/min 的速度移动的所述聚合物层接触。通过外加电压来提供在 0.015-0.650 微秒内的所述加热元件和所述聚合物层之间的可靠接触，如此地来调节该外加电压以使得微线的厚度达到 1-3 μm 的值。薄膜运动的方向决定了微线内部取向方向。在现有技术聚合物膜取向的机械方法中，为了取得更稳定及有效的结果，必须将薄膜加热到高至接近于聚合物软化的温度。根据本申请的方法，加热元件的温度基本上低于聚合物的软化温度并且依据聚合物的类型，这种差异可以达到 10-60%。例如，氟塑料的软化温度为约 160℃，这时可以在 100℃下实施施加图像的步骤。由于在微线的施加期间使用加热元件在高度限制的表面区域内（在该区域内，聚合物大分子之间的结合弱于它们在聚合物基体间隙内部的结合）进行聚合物层的变形，这使得该方法变得更为方便。短的操作时间以及有限的操作

区域降低了贯穿聚合物间隙的能量分散，同时磨擦力的热量输出也对降低改种能量分散起到了一定作用，在某程度上后者是通过将加热元件压在聚合物层上来控制的。当处于开/状态时，加热元件将聚合物大分子运走，从而促进了聚合物大分子在薄膜运动的方向延伸。然而，确定聚合物层的光学取向的电偶极矩方向取决于聚合物分子的结构，并且对于所描述的方法，例如当使用具有分支分子结构的聚苯乙烯时，电偶极矩的方向未必与机械取向的方向的一致。在具有直线型高分子的聚合物中，例如对于包含聚四氟乙烯的氟塑料，光学和机械取向的方向是相同的。工业技术中使用的微线的宽度为 80μm 或 40μm 并且长度长达 100μm。本申请方法可允许的聚合物层宽度为 3μm 及更大。

可以通过这样的方法来产生潜像，即根据本申请的方法，在各向同性聚合物上施加非取向的热稳定漆的掩膜，并且进一步将微线施加于该聚合物层的全部表面。掩膜防止了位于其下方的聚合物层取向的可能性，这转而导致了偏振图像的产生。

当通过圆型偏振器观察具有由上述方法产生的潜偏振图像的制成品时，该制成品的特点在于，在暗蓝背景下它是一种白色或浅蓝色的高对比度图像，并且当以通常方式观察时，没有明显所述图像的痕迹或轮廓。

实施例 1

制备 15%的低取代的纤维素肉桂酸酯的二甲基甲酰胺溶液。低取代的纤维素肉桂酸酯是由纤维素醚和肉桂酸及乙酸混合而制备的，其中被乙酸取代的取代度为 0.3 并且被肉桂酸取代的取代度为 0.2。通过滚筒机或具有线直径以及从而具有 40μm 线距的绕线金属杆将如此制备的溶液施加在金属化薄膜的表面。在 155℃的温度下用热空气进行 1 min 的干燥后，在反射层上形成厚度为 5μm 的光学各向同性

聚合物层。然后通过装备有触板总面积为 40μm 并且被加热到 100℃温度的金属针的计算机控制的绘图仪，绘出厚度为 3μm，宽度为 40μm 以及长度为 100μm 的微线图案。接触时间为 0.024 毫秒并且速度为 10 m/min。用这种方法制造的上面具有潜像的层可以承受 140℃的温度。

注意：该聚合物没有熔点并且在高于 140℃的温度下开始分解。

实施例 2

实施例 2 类似于实施例 1，区别在于在施加聚合物层之后，另外又用热稳定聚合物（熔点约为 200℃）的掩膜将聚合物层覆盖。然后用绘图仪在聚合物层的全部表面施加微线。由掩膜覆盖的区域保持光学各向同性，并且从而在光学各向异向区域的背景上产生偏振图像。

实施例 3

制备 10%的低取代的纤维素苯甲酸酯的二甲基甲酰胺溶液，其中羟基被苯甲酸取代的取代度为 0.5-0.7。用金属杆或网板(raster)装置将该溶液洒在金属化薄膜的表面，并且在 155℃温度下，在 1 min 内用热空气进一步干燥，从而制造出厚度为 8μm 并且残余溶剂含量为 2-5%的光学各向同性透明层。然后通过装备有触板总面积为 40μm 并且被加热到 100℃温度的金属针的计算机控制的绘图仪，绘出厚度为 3μm，宽度为 40μm 以及长度为 100μm 的微线图案。接触时间为 0.024 毫秒并且速度为 10 m/min。用这种方法制造的上面具有潜像的层可以承受 140℃的温度。

注意：该聚合物没有熔点，并且在高于 140℃的温度下开始分解。

实施例 4

制备 18%悬浮的平均分子量为 260000 的聚苯乙烯的乙酸乙酯溶

液。用金属杆或网板装置将该溶液洒在金属化薄膜的表面，并且在155℃温度下，在 1 min 内用热空气进一步干燥，从而制造出宽度为6μm 并且残余溶剂含量为 3-7%的光学各向同性透明层。然后通过装备有触板总面积为 40μm 并且被加热到 100℃温度的金属针的计算机控制的绘图仪，绘出厚度为 3μm，宽度为 40μm 以及长度为 100μm 的微线图案。接触时间为 0.024 毫秒并且速度为 10 m/min。用这种方法制造的上面具有潜像的层可以承受 105℃的温度。

该聚合物的一个特殊特征是得到的光学各向异性方向垂直于针的运动方向。

实施例 5

制备 12%平均分子量为 25000 的聚对苯二甲酸乙二醇酯的强酸溶液。用金属杆或网板装置将该溶液洒在金属化薄膜的表面并且在 155℃温度下，在 1 min 内用热空气进一步干燥从而制造出厚度为 5μm 并且残余溶剂含量为 3-7%的光学各向同性透明层。然后通过装备有触板总面积为 40μm 并且被加热到 100℃温度的金属针的计算机控制的绘图仪，绘出厚度为 3μm，宽度为 40μm 以及长度为 100μm 的微线图案。接触时间为 0.024 毫秒并且速度为 10 m/min。用这种方法制造的上面具有潜像的层可以承受 180℃的温度。

根据本申请方法制备的具有潜像的聚合物层的特征在于：如此得到的图像具有高对比度，当以通常方式观察时没有明显所述图像的轮廓或痕迹，并且该聚合物层抗紫外辐射以及具有高热稳定性。