



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105683309 A

(43) 申请公布日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201480043075. 6

代理人 郑小粤

(22) 申请日 2014. 07. 30

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*C09D 11/037*(2006. 01)

1313593. 4 2013. 07. 30 GB

*B41J 2/00*(2006. 01)

*C09D 11/50*(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

*G03G 15/00*(2006. 01)

2016. 01. 29

*B41M 5/00*(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2014/052333 2014. 07. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/015200 EN 2015. 02. 05

(71) 申请人 数据激光有限公司

地址 英国柴郡维德尼斯

(72) 发明人 安东尼·贾维斯

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理

有限公司 44224

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

激光成像油墨

(57) 摘要

本发明第一方面提供了一种油墨配方,包括:

(a) 近红外吸收体系,其包括化学式为  $M^1W_{1.6}O_6$  的化合物,其中  $M^1$  表示从 H, He, 碱金属如 Li、Na、K、Rb、Cs, 碱土金属如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba, 稀土元素, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi 和 I 所组成的组中选择的一种或多种元素, 或铵;  
(b) 变色剂;和 (c) 粘合剂。本发明还提供了用于激光标记的可替代的油墨配方,一种使用该油墨配方形成图像的方法以及一种涂覆有本发明的油墨配方的基底。根据本发明的油墨配方具有良好的激光成像效果,并且对涂层的背景颜色的影响基本上可以忽略不计。

1. 一种油墨配方,包括:

(a)近红外吸收体系,包括化学式为 $M^1W_{1.6}O_6$ 的化合物,其中 $M^1$ 表示从H,He,碱金属如Li、Na、K、Rb、Cs,碱土金属如Be、Mg、Ca、Sr、Ba,稀土元素,Zr,Cr,Mn,Fe,Ru,Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,Pb,Sb,B,F,P,S,Se,Br,Te,Ti,Nb,V,Mo,Ta,Re,Hf,Os,Bi和I所组成的组中选择的一种或多种元素,或铵;

(b)变色剂;和

(c)粘合剂。

2. 根据权利要求1所述的油墨配方,其中所述 $M^1$ 是选自Li、Na、K、Rb和Cs的碱金属。

3. 根据权利要求1或2所述的油墨配方,其中所述 $M^1$ 是Cs。

4. 根据权利要求1至3中任意一项所述的油墨配方,其中所述近红外吸收体系进一步包括化学式为 $M^2xW_yO_z$ 的钨青铜,其中, $M^2$ 表示从H,He,碱金属如Li、Na、K、Rb、Cs,碱土金属如Be、Mg、Ca、Sr、Ba,稀土元素,Zr,Cr,Mn,Fe,Ru,Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,Pb,Sb,B,F,P,S,Se,Br,Te,Ti,Nb,V,Mo,Ta,Re,Hf,Os,Bi和I所组成的组中选择的一种或多种元素,或铵;

其中x、y和z满足关系式 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 和 $2.2 \leq z/y \leq 3$ 。

5. 根据权利要求4所述的油墨配方,其中所述 $M^2$ 是选自Li、Na、K、Rb和Cs的碱金属。

6. 根据权利要求5所述的油墨配方,其中所述 $M^2$ 是Cs。

7. 根据权利要求4至6中任意一项所述的油墨配方,其中所述x、y和z满足关系式 $0.2 \leq x/y < 1$ 和 $z/y = 3$ 。

8. 根据权利要求4至7中任意一项所述的油墨配方,其中所述化学式为 $M^2xW_yO_z$ 的钨青铜是 $Cs_{0.28-0.34}WO_3$ ,优选的是 $Cs_{0.32}WO_3$ 。

9. 根据权利要求4至8中任意一项所述的油墨配方,其中所述化学式为 $M^1W_{1.6}O_6$ 的化合物和所述化学式为 $M^2xW_yO_z$ 的钨青铜的比例由 $M^1W_{1.6}O_6:M^2xW_yO_z$ 表示,此比例是1:100-5:1,优选为1:50-1:1,更为优选的是1:20-1:2,最为优选的是1:10-1:5。

10. 一种油墨配方,包括:

(a)近红外吸收体系,包括化学式为 $M^1pW_nO_q$ 的化合物,其中p、n和q满足关系式 $p \leq n$ 和 $q \geq 3n$ ; $M^1$ 表示从H,He,碱金属如Li、Na、K、Rb、Cs,碱土金属如Be、Mg、Ca、Sr、Ba,稀土元素,Zr,Cr,Mn,Fe,Ru,Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,Pb,Sb,B,F,P,S,Se,Br,Te,Ti,Nb,V,Mo,Ta,Re,Hf,Os,Bi和I所组成的组中选择的一种或多种元素,或铵;

(b)变色剂;和

(c)粘合剂;

其中所述配方不同时含有二氧化钨和金属钨。

11. 根据权利要求10所述的油墨配方,其中所述配方既不包含二氧化钨也不包含金属钨。

12. 根据权利要求10或11所述的油墨配方,其中所述 $M^1$ 是选自Li、Na、K、Rb和Cs的碱金属。

13. 根据权利要求12所述的油墨配方,其中所述 $M^1$ 是Cs。

14. 根据权利要求10至13中任意一项所述的油墨配方,其中所述p是1,n是1.6,q是6。

15. 根据权利要求10至14中任意一项所述的油墨配方,其中所述近红外吸收体系还包括化学式为 $M^2_xW_yO_z$ 的钨青铜,其中 $M^2$ 表示从H,He,碱金属如Li、Na、K、Rb、Cs,碱土金属如Be、Mg、Ca、Sr、Ba,稀土元素,Zr,Cr,Mn,Fe,Ru,Co,Rh,Ir,Ni,Pd,Pt,Cu,Ag,Au,Zn,Cd,Al,Ga,In,Tl,Si,Ge,Sn,Pb,Sb,B,F,P,S,Se,Br,Te,Ti,Nb,V,Mo,Ta,Re,Hf,Os,Bi和I所组成的组中选择的一种或多种元素,或铵;并且

其中所述 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 满足关系式 $0.001 \leq x/y \leq 2$ 和 $2.2 \leq z/y \leq 3$ 。

16. 根据权利要求15所述的油墨配方,其中所述 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 满足关系式 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 和 $2.2 \leq z/y \leq 3$ 。

17. 根据权利要求15或16所述的油墨配方,其中所述 $M^2$ 是选自Li、Na、K、Rb和Cs的碱金属。

18. 根据权利要求16至17中任意一项所述的油墨配方,其中所述 $M^2$ 是Cs。

19. 根据权利要求15,17或18所述的油墨配方,其中所述 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 满足关系式 $0.2 \leq x/y < 2$ 和 $z/y = 3$ 。

20. 根据权利要求19所述的油墨配方,其中所述 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 满足关系式 $0.2 \leq x/y < 1$ 和 $z/y = 3$ 。

21. 根据权利要求15至20中任意一项所述的油墨配方,其中所述化学式为 $M^2_xW_yO_z$ 的钨青铜是 $Cs_{0.28-0.34}WO_3$ ,优选的是 $Cs_{0.32}WO_3$ 。

22. 根据权利要求15至21中任意一项所述的油墨配方,其中所述化学式为 $M^1_pW_nO_q$ 的化合物和所述化学式为 $M^2_xW_yO_z$ 的钨青铜的比例由 $M^1_pW_nO_q:M^2_xW_yO_z$ 表示,此比例是1:100-5:1,优选为1:50-1:1,更为优选的是1:20-1:2,最为优选的是1:10-1:5。

23. 根据前述任意一项权利要求所述的油墨配方,其中所述近红外吸收体系以粉末形态存在,所述粉末的平均粒度在1nm-1000nm范围内,优选为1nm-500nm,更为优选的是1nm-200nm,最为优选的是1nm-100nm。

24. 根据前述任意一项权利要求所述的油墨配方,其中所述近红外吸收体系的 $\alpha$ 、 $\beta$ 之比由 $\alpha/\beta$ 表示,所述比例小于2,其中所述 $\beta$ 表示波长在400nm-700nm范围内的光的吸收强度的平均值,所述 $\alpha$ 表示波长大于700nm但小于或等于1200nm的光的吸收强度的最大值。

25. 根据前述任意一项权利要求所述的油墨配方,其中所述变色剂本质上不可逆地形成颜色,并且所述变色剂选自金属含氧阴离子、丁二炔、无色染料、电荷转移剂、可碳化剂或它们的组合。

26. 根据权利要求25所述的油墨配方,其中所述金属含氧阴离子是钼化合物。

27. 根据权利要求26所述的油墨配方,其中所述钼化合物是钼酸铵或金属钼酸盐。

28. 根据权利要求27所述的油墨配方,其中所述金属钼酸盐是钼酸钠。

29. 根据权利要求27所述的油墨配方,其中所述钼酸铵是八钼酸铵。

30. 根据权利要求25所述的油墨配方,其中所述丁二炔可以被不可逆地或可逆地激活。

31. 根据权利要求25所述的油墨配方,其中所述无色染料是光致变色、热变色或加酸显色的。

32. 根据权利要求31所述的油墨配方,其中所述无色染料与显色剂联合使用。

33. 根据权利要求32所述的油墨配方,其中所述显色剂是热致产酸化合物。

34. 根据权利要求33所述的油墨配方,其中所述产酸化合物是硼系或硅系复合铵盐化

合物。

35. 根据权利要求25所述的油墨配方,其中所述可碳化剂是含有至少一个羟基的化合物,如碳水化合物。

36. 根据权利要求35所述的油墨配方,其中所述可碳化剂与金属盐等酸或碱生成剂联合使用。

37. 一种基底,所述基底涂覆有根据前述任意一项权利要求所述的油墨配方。

38. 根据权利要求37所述的基底,其中所述基底是纤维素系基底如纸、硬纸板、瓦楞纸板或纤维素薄膜,塑料薄膜如PE、PP、BOPP和PET,金属箔,纺织品,脊形塑料制品,食品或药物制剂。

39. 一种在基底上形成图像的方法,所述方法包括:

(a) 在所述基底上施加根据权利要求1-36中任意一项所述的油墨配方,以形成涂层;和

(b) 在电磁辐射下曝光所述涂层的至少一部分,以形成图像。

40. 根据权利要求39所述的方法,其中所述电磁辐射的波长范围是200nm-20000微米。

41. 根据权利要求40所述的方法,其中所述辐射是波长范围为700nm-2500nm的近红外辐射。

42. 根据权利要求40或41所述的方法,其中所述辐射由二氧化碳、纤维或YAG激光器等激光器提供,或由二极管或由此类辐射源的阵列提供。

## 激光成像油墨

### 技术领域

[0001] 本发明涉及激光成像。

### 背景技术

[0002] 利用非接触式近红外光源,特别是二极管和纤维激光器,使涂覆在可变信息包装等应用上的涂料成像,近来受到广泛关注。二极管和纤维激光器的经济性、便携性和易用性等有利特性,在店内标签等包装工业的现实需求中具有吸引力。

[0003] 几乎所有应用于激光敏感涂料的变色材料都吸收中红外辐射,因此它们可以被中红外激光器(如发射约10.6微米射线的二氧化碳激光器)激活。然而,同样这些变色材料对近红外区域的光的吸收通常可以忽略不计,因此不能被发射射线在700-2500nm范围内的近红外激光器激活。与二氧化碳激光器相比,近红外激光器因其更加紧凑的尺寸,通常更加便于使用,特别是在对生产线的改装方面。另外,与二氧化碳激光器相比,近红外激光器因为不配备有可以以快速的线速度成像的移动振镜,更容易被制成单独寻址的阵列式发光器件。

[0004] 然而,通过在同样这些油墨配方中加入吸收近红外光源(如二极管和纤维激光器)辐射的材料,已经制造出这样的涂料,其在近、中或远红外线曝光下,会形成独特的彩色图像。

[0005] WO 2005/068207描述了一种油墨配方,其包括一种标记组分和一种金属盐,所述金属盐吸收波长为700-2000nm的激光辐射,从而使所述标记组分变色。这使得二极管和二氧化碳激光器可以应用于成像,例如,在包装上成像。

[0006] WO 2007/141522描述了一种油墨配方,其包括一种标记组分和一种金属盐,所述金属盐吸收波长为780-2500nm的激光辐射,从而使所述标记组分变色。优选的一种金属盐是还原的铟锡氧化物。

[0007] EP2361783描述了一种热敏性记录媒体,其包括支撑物,位于所述支撑物上的图像记录层,和被用作光热转换材料的颗粒状无机物。所述无机物具有Y,X之比,由Y/X表示,此值大于等于2,其中,X表示波长范围为400nm-700nm的光的吸收强度的平均值,Y表示波长大于700nm但小于或等于1200nm的光的吸收强度的最大值。所述光热转换材料可以包括金属硼化物和金属氧化物中的至少一种颗粒物,并且氧化钨是所述金属氧化物的一种选择。该公开集中于热可逆记录媒体的形成。

[0008] 本发明旨在进一步提供具有良好激光成像效果的油墨配方,但所述油墨配方对涂层的背景颜色的影响基本上可以忽略不计。

### 发明内容

[0009] 第一方面,本发明提供了一种油墨配方,包括:

[0010] (a)近红外吸收体系,其包括化学式为 $M^1W_{1.6}O_6$ 的化合物,其中 $M^1$ 表示从H,He,碱金属如Li、Na、K、Rb、Cs,碱土金属如Be、Mg、Ca、Sr、Ba,稀土元素,Zr,Cr,Mn,Fe,Ru,Co,Rh,Ir,

Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi 和 I 所组成的组中选择的一种或多种元素, 或铵;

[0011] (b) 变色剂; 和

[0012] (c) 粘合剂。

[0013] 第二方面, 本发明提供了一种油墨配方, 包括:

[0014] (a) 近红外吸收体系, 其包括化学式为  $M^1_p W_n O_q$  的化合物, 其中  $p$ 、 $n$  和  $q$  满足关系式  $p \leq n$  和  $q \geq 3n$ ;  $M^1$  表示从 H, He, 碱金属如 Li、Na、K、Rb、Cs, 碱土金属如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba, 稀土元素, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi 和 I 所组成的组中选择的一种或多种元素, 或铵;

[0015] (b) 变色剂; 和

[0016] (c) 粘合剂;

[0017] 其中, 所述配方不同时含有二元氧化钨和金属钨。

[0018] 第三方面, 本发明还涉及涂覆有本发明的油墨配方的基底。

[0019] 第四方面, 本发明提供了在基底上形成图像的方法, 包括:

[0020] (a) 在所述基底上施加本发明的油墨配方, 形成涂层; 和

[0021] (b) 在电磁辐射下曝光所述涂层的至少一部分, 形成图像。

[0022] 第五方面, 本发明提供了一种油墨配方, 包括化学式为  $M^2_x W_y O_z$  的钨青铜, 其中,  $M^2$  表示从 H, He, 碱金属如 Li、Na、K、Rb、Cs, 碱土金属如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba, 稀土元素, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi 和 I 所组成的组中选择的一种或多种元素, 或铵;  $x$ 、 $y$  和  $z$  满足关系式  $0.001 \leq x/y \leq 2$  和  $2.2 \leq z/y \leq 3$ ; 并且, 所述钨青铜的吸光率 " $\alpha/\beta$ " 小于 2。

[0023] 优选地, 所述钨青铜具有化学式  $Cs_{0.33}WO_3$ 。

[0024] 已发现本发明的油墨配方具有良好的激光成像效果, 并且对涂层的背景颜色的影响几乎可以忽略不计。

## 具体实施方式

[0025] 近红外吸收体系

[0026] 在本发明的各个方面中,  $M^1$  优选是选自 Li、Na、K、Rb 和 Cs 的碱金属, 最为优选是 Cs。

[0027] 在本发明的第一方面的一个优选实施例中, 所述油墨配方不同时含有二元氧化钨和金属钨, 并且, 更为优选的是既不包含二元氧化钨也不包含金属钨。

[0028] 在本发明的第二方面的一个优选实施例中, 所述化合物的化学式  $M^1_p W_n O_q$  中  $p$  是 1,  $n$  是 1.6,  $q$  是 6。在“具有烧绿石和六方钨青铜结构的新型化合物的合成”(J. Solid State Chem., 96, 31-47, 1992) 中讨论了化学式为  $M^1_p W_n O_q$  的其它物质是: 化学式为  $M^1 W_2 O_6 O_{1/2}$  的烧绿石和具有六方钨青铜结构  $M^1_p W O_{3+p/2}$  的化合物。

[0029] 在一个优选的实施例中, 所述近红外吸收体系还包括化学式为  $M^2_x W_y O_z$  的钨青铜, 其中  $M^2$  表示从 H, He, 碱金属如 Li、Na、K、Rb、Cs, 碱土金属如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba, 稀土元素, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Hf, Os, Bi 和 I 所组成的组中选择的一种或多种元素, 或

铵;并且 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 满足关系式 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 和 $2.2 \leq z/y \leq 3$ 。

[0030] 铯青铜可以被合成,如在“具有铯青铜纳米颗粒密集层的高效近红外吸收薄膜的简易制备”(Nanoscale Res Lett.2014;9(1):294),“用于近红外吸收的铯青铜纳米颗粒的热等离子体合成”(J.Mater.Chem.,2010,20,9855-9857),或WO 2011005631中所讨论。

[0031] 在化学式为 $M^2_xW_yO_z$ 的铯青铜中, $M^2$ 优选是选自Li、Na、K、Rb和Cs的碱金属,最为优选是Cs。

[0032] 在另一个优选实施例中, $x$ 、 $y$ 和 $z$ 满足关系式 $0.2 \leq x/y < 1$ 和 $z/y = 3$ 。更为优选的是,所述铯青铜具有化学式 $Cs_{0.28-0.34}WO_3$ 。化学式为 $M^2_xW_yO_z$ 的铯青铜的一个优选的例子是 $Cs_{0.32}WO_3$ 。

[0033] 优选地,所述近红外吸收体系包括 $CsW_{1.6}O_6$ 和 $Cs_{0.28-0.34}WO_3$ ,并且,最为优选的是,所述近红外吸收体系包括 $CsW_{1.6}O_6$ 和 $Cs_{0.32}WO_3$ 。所述组合物的粉末(产品号:GTO-P100)可以从上海沪正纳米科技有限公司获得。

[0034] 在本发明的第一方面,优选地,所述化学式为 $M^1W_{1.6}O_6$ 的化合物和所述化学式为 $M^2_xW_yO_z$ 的铯青铜的比例由 $M^1W_{1.6}O_6:M^2_xW_yO_z$ 表示,此比例是1:100-5:1,优选1:50-1:1,更为优选的是1:20-1:2,最为优选的是1:10-1:5。所述组分的比例可以利用X射线衍射来测定。

[0035] 类似地,在本发明的第二方面,优选地,所述化学式为 $M^1_pW_nO_q$ 的化合物和所述化学式为 $M^2_xW_yO_z$ 的铯青铜的比例由 $M^1_pW_nO_q:M^2_xW_yO_z$ 表示,此比例是1:100-5:1,优选1:50-1:1,更为优选的是1:20-1:2,最为优选的是1:10-1:5。所述组分的比例可以利用X射线衍射来测定。

[0036] 在另一个实施例中,所述近红外吸收体系的 $\alpha$ 、 $\beta$ 之比由 $\alpha/\beta$ 表示,此比率小于2,其中 $\beta$ 表示波长范围为400nm-700nm的光的吸收强度的平均值, $\alpha$ 表示波长大于700nm但小于或等于1200nm的光的吸收强度的最大值。一般来说, $\alpha/\beta$ 小于1.9或小于1.8。通常, $\alpha/\beta$ 至少是0.8,至少是1或至少是1.1。最为优选的, $\alpha/\beta$ 在范围1.0-1.5内。

[0037] 利用合适的以吸光度模式运行的分光光度计,可以容易地测定所述近红外吸收体系粉末的 $\beta$ 和 $\alpha$ 值。

[0038] 优选地,所述近红外吸收体系是粉末形态。优选地,所述粉末的平均粒度在范围1nm-1000nm内,优选的是1nm-500nm,更为优选的是1nm-200nm,最为优选的是1nm-100nm。所述近红外吸收体系所要求的粒度可以通过按配方制造所述油墨或通过研磨所述油墨得到。所述平均粒度是指 $D[4,3]$ 平均值,其可以通过激光衍射等来测量。

[0039] 所述近红外吸收体系的浓度应该足够使任何随后的涂料能够成像,但是对涂层的背景颜色有几乎可以忽略不计的影响。优选地,所述油墨中的近红外吸收体系的浓度是0.05-10%w/w,更为优选的是0.1-2.5%w/w,最为优选的是0.25-1%w/w。优选地,与不含有近红外吸收体系的相同油墨配方相比,所述近红外吸收体系的浓度是给予所述油墨可接受的可成像性的原因,但是其背景色差 $\Delta E$ 小于或等于5.0,所述背景色差通过测量白纸上5gsm的涂层重量得到。

[0040] 变色剂

[0041] 所述变色剂可以根据能量来源来产生颜色。优选地,所述变色剂是一种不可逆变色剂。但是,可逆变色剂也在本发明的范围内。

[0042] 上述术语“不可逆”指的是颜色一旦形成,就不可能被刻意消除并且重新上色。所

述颜色可以转变成其他颜色,但是不可能还原到无色状态或其最初的颜色,并从而转变回其最初生成的颜色。

[0043] 上述术语“不可逆”不排除因暴露在太阳光等背景环境条件下而逐渐褪色的可能性。

[0044] 所述变色剂可能是无机金属含氧阴离子化合物,如钼酸盐,钨酸盐或铬酸盐,优选地,其中的阳离子是碱金属、碱土金属或铵。其中一例是钼酸钠。特别优选的是金属含氧阴离子的铵盐。最为优选的是,所述变色剂是八钼酸铵。WO 02/074548提及了更多合适的实施例。

[0045] 所述变色剂可能是有机成色剂,如无色染料类。所述无色染料可能是因暴露在紫外线等光线下而变色的光致变色染料,或因暴露在环境pH中而变色的加酸显色染料。加酸显色的有机成色剂可以与显色剂(如路易斯酸化合物)或产酸剂(如热致产酸剂,特别是不可逆的热致产酸剂)联合使用。

[0046] 有机加酸显色成色剂的例子包括基于三苯代甲烷、荧烷、吩噻嗪、金胺、螺吡喃和吲哚啉苯酐的有机成色剂。特别优选的是黑色加酸显色成色剂。合适的无色染料的例子如下所示:

- [0047] 2-苯氨基-3-甲基-6-二丁氨基荧烷,
- [0048] 3,3-双(对二甲氨基苯基)-苯酐,
- [0049] 3,3-双(对二甲氨基苯基)-6-二甲氨基苯酐(或称为“结晶紫内酯”),
- [0050] 3,3-双(对二甲氨基苯基)-6-二乙氨基苯酐,
- [0051] 3,3-双(对二甲氨基苯基)-6-氯苯酐,
- [0052] 3,3-双(对二丁氨基苯基)苯酐,
- [0053] 3-环己氨基-6-氯荧烷,
- [0054] 3-二甲氨基-5,7-二甲基荧烷,
- [0055] 3-二乙氨基-7-氯荧烷,
- [0056] 3-二乙氨基-7-甲基荧烷,
- [0057] 3-二乙氨基-7,8-苯并荧烷,
- [0058] 3-二乙氨基-6-甲基-7-氯荧烷,
- [0059] 3-(N-对甲苯基-N-乙氨基)-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0060] 2-[N-(3'-三氟甲基苯基)氨基]-6-二乙氨基荧烷,
- [0061] 2-[3,6-双(二乙氨基)-9-(邻氯苯氨基)氧杂蒽基苯甲酸内酰胺],
- [0062] 3-二乙氨基-6-甲基-7-(间三氯甲基苯氨基)荧烷,
- [0063] 3-二乙氨基-7-(邻氯苯氨基)荧烷,
- [0064] 3-吡咯烷基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0065] 3-二正丁氨基-7-邻氯苯氨基荧烷,
- [0066] 3-N-甲基-N,n-戊氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0067] 3-N-甲基-N-环己氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0068] 3-二乙氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0069] 3-(N,N-二乙氨基)-5-甲基-7-(N,N-二苄基氨基)荧烷,苯甲酰无色亚甲基兰,
- [0070] 6'-氯-8'-甲氧基-苯并吲哚啉-螺吡喃,

- [0071] 6'-溴代-3'-甲氧基-苯并吡啶-螺吡喃,
- [0072] 3-(2'-羟基-4'-二甲氨基苯基)-3-(2'-甲氧基-5'-氯苯基)苯酐,
- [0073] 3-(2'-羟基-4'-二甲氨基苯基)-3-(2'-甲氧基-5'-硝基苯基)苯酐,
- [0074] 3-(2'-羟基-4'-二乙氨基苯基)-3-(2'-甲氧基-5'-甲苯基)苯酐,
- [0075] 3-(2'-甲氧基-4'-二甲氨基苯基)-3-(2'-羟基-4'-氯-5'-甲苯基)苯酐,
- [0076] 3-(N-乙基-N-四氢化糠基)氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0077] 3-N-乙基-N-(2-乙氧基丙基)氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0078] 3-N-甲基-N-异丁基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0079] 3-吗啡啉基-7-(N-丙基-三氟甲基苯氨基)荧烷,
- [0080] 3-吡咯烷基-7-三氟甲基苯氨基荧烷,
- [0081] 3-二乙氨基-5-氯-7-(N-苄基-三氟甲基苯氨基)荧烷,
- [0082] 3-吡咯烷基-7-(二对氯苯基)甲氨基荧烷,
- [0083] 3-二乙氨基-5-氯-7-( $\alpha$ -苄乙氨基)荧烷,
- [0084] 3-(N-乙基-对甲苯氨基)-7-( $\alpha$ -苄乙氨基)荧烷,
- [0085] 3-二乙氨基-7-(邻甲氧基羰基苯氨基)荧烷,
- [0086] 3-二乙氨基-5-甲基-7-( $\alpha$ -苄乙氨基)荧烷,
- [0087] 3-二乙氨基-7-哌啶基荧烷,
- [0088] 2-氯-3-(N-甲基甲苯氨基)-7-(对正丁苯氨基)荧烷,
- [0089] 3-二正丁氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0090] 3,6-双(二甲氨基)芴螺环(9,3')-6'-二甲氨基苯酐,
- [0091] 3-(N-苄基-N-环己氨基)-5,6-苯并-7- $\alpha$ -萘氨基-4'-溴代荧烷,3-二乙氨基-6-氯-7-苯氨基荧烷,
- [0092] 3-二乙氨基-6-甲基-7-mesitydino-4',5'-苯并荧烷,
- [0093] 3-N-甲基-N-异丙基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0094] 3-N-乙基-N-异戊基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0095] 3-二乙氨基-6-甲基-7-(2',4'-二甲苯氨基)荧烷,
- [0096] 3-吗啡啉基-7-(N-丙基-三氟甲基苯氨基)荧烷,
- [0097] 3-吡咯烷基-7-三氟甲基苯氨基荧烷,
- [0098] 3-二乙氨基-5-氯-7-(N-苄基-三氟甲基苯氨基)荧烷,
- [0099] 3-吡咯烷基-7-(二对氯苯基)甲氨基荧烷,
- [0100] 3-二乙氨基-5-氯-( $\alpha$ -苄乙氨基)荧烷,
- [0101] 3-(N-乙基-对甲苯氨基)-7-( $\alpha$ -苄乙氨基)荧烷,
- [0102] 3-二乙氨基-7-(邻甲氧基羰基苯氨基)荧烷,
- [0103] 3-二乙氨基-5-甲基-7-( $\alpha$ -苄乙氨基)荧烷,
- [0104] 3-二乙氨基-7-哌啶基荧烷,
- [0105] 2-氯-3-(N-甲基甲苯氨基)-7-(对正丁苯氨基)荧烷,
- [0106] 3,6-双(二甲氨基)氟螺旋(9,3')-6'-二甲氨基苯酐,
- [0107] 3-(N-苄基-N-环己氨基)-5,6-苯并-7- $\alpha$ -萘氨基-4'-溴代荧烷,3-二乙氨基-6-氯-7-苯氨基荧烷,

- [0108] 3-N-乙基-N-(2-乙氧基丙基)氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0109] 3-N-乙基-N-四氢化糠基氨基-6-甲基-7-苯氨基荧烷,
- [0110] 3-二乙氨基-6-甲基-7-mesitydino-4',5'-苯并荧烷,
- [0111] 3-(对二甲氨基苯基)-3-[1,1-双(对二甲氨基苯基)乙烯基-2-基]苯酐,
- [0112] 3-(对二甲氨基苯基)-3-[1,1-双(对二甲氨基苯基)乙烯基-2-基]-6-二甲氨基苯酐,
- [0113] 3-(对二甲氨基苯基)-3-(1-对二甲氨基苯基-1-苯乙基-2-基)苯酐,
- [0114] 3-(对二甲氨基苯基)-3-(1-对二甲氨基苯基-1-对氯苯乙基-2-基)-6-二甲氨基苯酐,
- [0115] 3-(4'-二甲氨基-2'-甲氧基)-3-(1"-对二甲氨基苯基-1"-对氯苯基-1",3"-丁二烯基-4"-基)苯并苯酐,
- [0116] 3-(4'-二甲氨基-2'-苄氧)-3-(1"-对二甲氨基苯基-1"-苯基-1",3"-丁二烯基-4"-基)苯并苯酐,
- [0117] 3-二甲氨基-6-二甲氨基-苄-9-螺环-3'-(6'-二甲氨基)苯酐,
- [0118] 3,3-双-[2-(对二甲氨基苯基)-2-(对甲氧基苯基)乙烯基]-4,5,6,7-四氯苯酐,
- [0119] 3-双[1,1-双(4-吡咯烷基苯基)乙烯基-2-基]-5,6-二氯-4,7-二溴代苯酐,
- [0120] 双(对二甲氨基苯乙基)-1-萘磺酰甲烷,和
- [0121] 双(对二甲氨基苯乙基)-1-对甲苯磺酰甲烷。
- [0122] 上述无色染料可以单独或联合使用。
- [0123] 特别优选的加酸显色无色染料是:3'-(N-乙基-对甲苯氨基)-6'-甲基-7'-苯氨基荧烷(别名ETAC,CAS:59129-79-2),2-苯氨基-6-二丁氨基-3-甲基荧烷(别名Pergascript Black 2C,CAS:89331-94-2),和2-苯氨基-3-甲基-6-二乙氨基荧烷(别名Pergascript Black 1C,CAS:29512-49-0),其优选浓度是2-25%w/w。
- [0124] WO 2006/108745中描述的热致产酸剂的例子包括硼和硅系的复合铵盐化合物。其中优选的例子是基于硼和水杨酸复合物的化合物,特别优选的所述化合物的例子是三正丁基铵盐变体:三正丁基硼双水杨酸铵;和化合物N-(对甲苯磺酰)N'-(3-对甲苯磺酰羟苯基脲(Pergafast 201,ex.BASF)。其它例子包括络合阳离子类型的化合物,如铈和碘鎓盐类。WO 2010/049281中提及了显色剂的更多例子。
- [0125] 最为优选的路易斯酸类显色剂是锌盐类,特别是脂肪族或芳香族羧酸的锌盐类,如硬脂酸锌、水杨酸锌、苯甲酸锌及它们的衍生物。
- [0126] 所述变色剂可能是含有丁二炔基或-C≡C-C≡C-基团的化合物。特别优选的是可激活的丁二炔类。所述丁二炔类在被制成的最初形态下不与紫外线反应,但是通过如加热和冷却作用或熔融重结晶作用,可以转变成与紫外线反应的形态。所述丁二炔类的激活可以是可逆的或不可逆的。WO 2009/093028,WO 2010/001171,WO 2011/08944,W02010/029329和尚未公开的申请GB1208731.8中提及了合适的例子。
- [0127] 在最终的基底上可能存在有大于一种的变色剂,所述变色剂位于同一层或多个层内。
- [0128] 所述变色剂也可能是电荷转移化合物,如可以与产酸剂联合使用的咪唑。
- [0129] 在另一个实施例中,所述变色剂是可碳化剂。所述可碳化剂可能是通过加热碳化

形成不同颜色的任何物质。可碳化剂的合适例子是代表性地含有大量碳和氧的化合物。代表性地,所述可碳化剂含有至少一个羟基。优选地,所述可碳化剂是碳水化合物。合适的碳水化合物的例子包括糖类和多糖类(saccharides, polysaccharides, sugars, polysugars),其中的羰基可以被还原成羟基,从而生成糖醇、淀粉、纤维素、胶等。

[0130] 例如其中包括但不局限于葡萄糖、甘蔗糖、蔗糖、果糖、右旋糖、乳糖、山梨糖醇、木糖醇、果胶、甘露醇、甘露糖、赤藓糖醇、半乳糖、纤维二糖、甘露糖、树胶醛糖、核糖、赤藓糖、木糖、环糊精、内消旋-间赤藻糖醇、季戊四醇、引杜林、糊精、聚葡萄糖、麦芽糖、任何DE的麦芽糖糊精、玉米糖浆、淀粉、直链淀粉、支链淀粉、果胶酸、纤维素及其衍生物如羧甲基纤维素钠和羟丙基纤维素、半乳甘露聚糖、瓜尔胶、刺槐豆胶、阿拉伯胶等。其他可碳化剂的例子包括:在WO 06/129086中提及的氨基酸类,氨基糖类如葡萄糖胺、甲壳素和壳聚糖,藻酸盐类;在WO 06/129078中提及的葡糖酸盐类和丙二酸酯类;以及在WO 02/068205中提及的任何可以进行消除反应的可碳化化学物质,如聚乙烯醇和聚氯乙烯。WO 08/107345中提及了更多可碳化剂的例子。

[0131] 在一个优选的实施例中,所述可碳化剂与金属盐等酸或碱生成剂联合使用。

#### [0132] 粘合剂

[0133] 所述粘合剂可以是任何合适的粘合剂。优选地,所述粘合剂是高分子粘合剂。高分子粘合剂的例子包括丙烯酸聚合物、苯乙烯聚合物及其氢化产品、乙烯基聚合物、聚烯烃及其氢化或环氧化产品、醛聚合物、环氧聚合物、聚酰胺、聚酯、聚氨酯、矾类聚合物和天然聚合物及它们的衍生物。所述聚合物粘合剂也可以是高分子粘合剂的混合物。

[0134] 丙烯酸聚合物由至少一种丙烯酸单体或由至少一种丙烯酸单体和至少一种苯乙烯单体、乙烯基单体、烯炔单体和/或马来单体聚合而成。丙烯酸单体的例子有丙烯酸或其盐,丙烯酰胺,丙烯腈,C1-6-丙烯酸烷基酯如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸己酯,di(C1-4-烷基-氨基)C1-6-丙烯酸烷基酯如丙烯酸二甲氨基乙酯或丙烯酸二乙氨基乙酯及其C1-4-烷基卤化加合物如丙烯酸二甲氨基乙酯甲基氯,由di(C1-4-烷基氨基)C1-6-烷基胺类和丙烯酸形成的酰胺类及其C1-4-卤代烷加合物,甲基丙烯酸或其盐,甲基丙烯酰胺,甲基丙烯腈,C1-6-甲基丙烯酸烷基酯如甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸乙酯,di(C1-4-烷基-氨基)C1-6-甲基丙烯酸烷基酯及其C1-4-烷基卤化加合物,由di(C1-4-烷基氨基)C1-6-烷基胺类和甲基丙烯酸形成的酰胺类及其C1-4-卤代烷加合物,和交联剂如N,N-亚甲基双丙烯酰胺。

[0135] 苯乙烯单体的例子有苯乙烯、4-甲基苯乙烯和4-乙烯基联苯。乙烯基单体的例子有乙烯醇、氯乙烯、偏二氯乙烯、乙烯基异丁基醚和醋酸乙烯酯。烯炔单体的例子有乙烯、丙烯、丁二烯和异戊二烯,及它们的氯化或氟化衍生物,如四氟乙烯。马来单体的例子有马来酸、马来酸酐和马来酰亚胺。

[0136] 丙烯酸聚合物的例子有聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯-丙烯酸聚合物。

[0137] 苯乙烯聚合物由至少一种苯乙烯单体和至少一种乙烯基单体、烯炔单体和/或马来单体聚合而成。其中苯乙烯单体、乙烯基单体、烯炔单体和马来单体的例子如上所述。苯乙烯聚合物的例子是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物、苯乙烯-乙烯-丁二烯嵌段聚合物和苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段聚合物。

[0138] 乙烯基聚合物由至少一种乙烯基单体或由至少一种乙烯基单体和至少一种烯烃单体或马来单体聚合而成。其中乙烯基单体、烯烃单体和马来单体的例子如上所述。乙烯基聚合物的例子是聚氯乙烯和聚乙烯醇。

[0139] 聚烯烃由至少一种烯烃单体聚合而成。烯烃单体的例子如上所述。聚烯烃的例子是聚乙烯、聚丙烯和聚丁二烯。醛聚合物由至少一种醛单体或聚合物和至少一种醇单体或聚合物、胺单体或聚合物和/或尿素单体或聚合物聚合而成。醛单体的例子是甲醛、糠醛和丁缩醛。醇单体的例子是苯酚、甲酚、间苯二酚和二甲苯酚。聚合醇的一个例子是聚乙烯醇。胺单体的例子是苯胺和三聚氰胺。尿素单体的例子是尿素、硫脲和双氰胺。醛聚合物的一个例子是由丁缩醛和聚乙烯醇聚合而成的聚乙烯醇缩丁醛。

[0140] 环氧聚合物由至少一种环氧单体和至少一种醇单体和/或胺单体聚合而成。环氧单体的例子是环氧氯丙烷和缩水甘油。醇单体的例子是苯酚、甲酚、间苯二酚、二甲苯酚、双酚A和乙二醇。环氧聚合物的一个例子是由环氧氯丙烷和双酚A聚合而成的苯氧基树脂。

[0141] 聚酰胺由至少一种含有酰胺基或氨基及羧基的单体或由至少一种含有两个氨基的单体和至少一个含有两个羧基的单体聚合而成。含有酰胺基的单体一个例子是己内酰胺。二胺的一个例子是1,6-己二胺。二羧酸的例子是己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和1,4-萘二羧酸。聚酰胺的例子是聚己二酰己二胺和聚己内酰胺。

[0142] 聚酯由至少一种含有羟基和羧基的单体或由至少一种含有两个羟基的单体和至少一种含有两个羧基或一个内酯基的单体聚合而成。含有羟基和羧基的单体一个例子是己二酸。二醇的一个例子是乙二醇。含有内酯基的单体一个例子是己内酯。二羧酸的例子是对苯二甲酸、间苯二甲酸和1,4-萘二甲酸。聚酯的一个例子是聚对苯二甲酸乙二醇酯。所谓的醇酸树脂也被认为属于聚酯。聚氨酯由至少一种二异氰酸酯单体和至少一种多元醇单体和/或聚胺单体聚合而成。二异氰酸酯单体的例子是六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0143] 砜类聚合物的例子是聚芳砜、聚醚砜、聚苯砜和聚砜。聚砜由4,4'-二氯二苯砜和双酚A聚合而成。

[0144] 天然聚合物可能是纤维素、天然橡胶或明胶。纤维素衍生物的例子是乙基纤维素、羟丙基纤维素、硝化纤维素、醋酸纤维素和丙酸纤维素。

[0145] 所述聚合物粘合剂在本领域是已知的,并且可以通过常规方法制备。所述聚合物粘合剂还可以通过紫外线辐射组合物而进行原位制备,所述组合物包括可进行自由基聚合反应的单体,和紫外线敏感引发剂。

[0146] 优选的聚合物粘合剂是丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物、醛聚合物、环氧聚合物、聚酰胺、聚酯和天然聚合物,及它们的衍生物。更为优选的聚合物粘合剂是丙烯酸聚合物、乙烯基聚合物、天然聚合物,及它们的衍生物。

[0147] 更多优选的聚合物粘合剂是聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚乙烯醇和纤维素。特别优选的粘合剂是苯乙烯-丙烯酸或苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。

[0148] 其中的溶剂可能是任何合适的溶剂。合适的溶剂可以选自水、有机溶剂、有机溶剂混合物和由一种或多种有机溶剂和水组成的混合物。优选地,所述溶剂是水,一种有机溶剂、一种有机溶剂的混合物或一种由一种或多种有机溶剂和水组成的混合物。更为优选的,当所述溶剂包括一种有机溶剂或一种有机溶剂的混合物时,所述有机溶剂或溶剂优选地选

自C1-4-烷醇、C1-4-多元醇、C1-4-烷基C1-4-链烷酸酯、C3-6-酮类、C4-6-酯类、C2-3-腈类、硝基甲烷、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮和环丁砜,其中C1-4-烷醇、C1-4-多元醇和C1-4-烷基C1-4-链烷酸酯可能被C1-4-烷氧基取代。

[0149] C1-4-烷醇的例子是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇或丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇。并且其C1-4-烷氧基衍生物的例子是乙二醇单乙醚和1-甲氧基-2-丙醇。C1-4-多元醇的例子是乙二醇和丙三醇。C1-4-烷基C1-4-链烷酸酯的例子是乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸乙酯和丁酸乙酯。并且其C1-4-烷氧基衍生物的例子是乙酸乙氧乙酯和2-甲氧基乙基乙酸酯。C3-6-酮类的例子是丙酮和甲基乙基酮。C4-6-酯类的例子是二甲氧基乙烷、二异丙基乙烷和四氢呋喃。C2-3-腈类的一个例子是乙腈。所述有机溶剂可能是液态烃,如C5-C18碳氢化合物,如戊烷、己烷、庚烷、辛烷或环烃变体如环己烷。

[0150] 最为优选地,所述溶剂是一种有机溶剂或是一种有机溶剂的混合物,其选自由C1-4-烷醇、C1-4-烷基C1-4-链烷酸酯和C3-6-酮类组成的组中。最为优选地,所述有机溶剂是C3-6-酮类或是C3-6-酮类的混合物。

[0151] 所述粘合剂的代表性浓度是10-60%w/w。

[0152] 合适的粘合剂的例子可以在由BASF供应的Joncryl范围内找到。

#### [0153] 可选组分

[0154] 本发明的组合物包括可选的附加组分,其可以是任何提高组合物性能的化合物。可选的附加组分的例子包括中红外吸收剂,其它近红外吸收剂,紫外吸收剂,受阻胺,传统染料和颜料,稳定剂和抗氧化剂,二氧化钛等增白剂,锌化合物如氧化锌和硬脂酸锌等羧酸锌盐,碳酸钠等碱式盐,缓凝剂,增塑剂,助粘剂和流变改性剂,杀菌剂,表面活性剂,泡沫控制剂,无色染料敏化剂和去敏化剂。

#### [0155] 油墨的应用

[0156] 利用任何合适的涂层技术,可以将本发明的油墨应用到印刷工业中的任何合适的基底上,从而形成涂层。合适的印刷技术包括凹版印刷、弹性印刷和覆墨印刷。

[0157] 基底的例子包括纸,瓦楞纸板,硬纸板,聚合物薄膜如PE、PP、BOPP、纤维素薄膜和PET。所述基底可以是食品或药物制剂、金属、金属箔、脊形塑料制品、纺织品或皮革。

[0158] 本发明的油墨可以用来形成多层结构,所述多层结构包括两层(所述油墨层和基底层)以上。所述多层结构可能包括其他油墨或涂料层、阻挡层、位于激光敏感层正下方的底漆层、或其它功能性层,所述阻挡层用来从光、空气、压力和摩擦力等环境因素中保护所述激光敏感层。其它功能性层包括用来形成标签的粘合层,玻璃纸衬等背衬层,上部离型层(如由有机硅离型清漆形成的离型层),和形成胶带结构的上部高分子薄膜层(特别是透明的高分子薄膜)。在上述例子中,特别优选的粘合剂类型是形成压力敏感标签和胶带的粘合剂,例如,压力敏感粘合剂背衬层与上部离型层结合形成压力敏感近红外成像激光标签,或压力敏感粘合剂背衬层与上部透明高分子薄膜层结合形成压力敏感近红外成像胶带。

#### [0159] 成像

[0160] 将本发明的油墨施加到合适的基底后,利用热敏打印头或光源等能量源,在电磁辐射下曝光所述涂层的至少一部分,从而形成图像。优选地,所述光源是激光器或激光阵列系统。最为优选的,所述电磁辐射由二氧化碳、纤维或YAG激光器提供,或由二极管或所述能量源阵列提供。

[0161] 优选地,所述电磁辐射的波长范围是200nm-20000微米。更为优选的,所述辐射是波长范围为700nm-2500nm的近红外辐射。所述辐射可能是单色的或宽频带的,连贯的或不连贯的。利用直接接触式热敏打印头也可形成图像。

[0162] 实施例1

[0163] 从上海沪正纳米科技有限公司获得含有12%CsW<sub>1.6</sub>O<sub>6</sub>和88%Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub>的粉末(产品号:GT0-P100),平均粒度小于100nm。

[0164] 利用波长范围是200nm-2500nm的Varian-Cary 5000紫外-可见-近红外分光光度计,测定上述粉末在波长范围400nm-700nm( $\beta$ )内的平均吸光强度,并且测定上述粉末在波长范围700nm-1200nm( $\alpha$ )内的最大吸光强度值,其结果如下所示:

[0165]

$\beta$	0.26
$\alpha$	0.50
$\alpha/\beta$	1.92

[0166] 按下述配方将上述粉末制成油墨:

[0167]

Joncryl ECO 675N-MEA	25.0%	丙烯酸树脂粘合剂
Dispclair CF49	1.0%	矿物油系泡沫控制剂
Pergascript Black 1C	8.0%	加酸显色无色染料
CsW <sub>1.6</sub> O <sub>6</sub> /Cs <sub>0.32</sub> WO <sub>3</sub> 粉末	0.75%	
Texicryl S02N-MEA	24.0%	丙烯酸乳液聚合物
水	23.25%	
三正丁基硼双水杨酸铵	18.0%	显色剂

[0168] 在玻璃珠研磨机中研磨组合物5分钟,制备油墨150ml。利用配置有刮墨棒(K-bar)的RK-刮涂式涂布打样机,在白纸上刮涂上述油墨得到8-10gsm的干涂层重量。

[0169] 之后,利用电脑控制的1070nm,20W的纤维激光器对上述基底成像。由9x 0.25cm<sup>2</sup>正方形所组成的图像在能量密度0-5.4Jcm<sup>-2</sup>范围内生成。利用Grettagmacbeth SpectroEye分光光度计测量上述范围内不同能量密度的黑色光学密度。

[0170] 利用Grettag-MacBeth SpectroEye 5000反射式分光光度计(10°,D65)测量涂覆和未涂覆白纸之间的色差( $\Delta E$ )。

[0171] 测量得到的上述 $\Delta E$ 是3.53。上述黑色光学密度结果如下表所示:

[0172]

能量密度(Jcm <sup>-2</sup> )	光学密度
0	0.02
0.6	0.43
1.2	0.79
1.8	1.25
2.4	1.69
3	1.86
3.6	1.88

4.2	1.83
4.8	1.41
5.4	1.17

[0173] 上述 $CsW_{1.6}O_6/Cs_{0.32}WO_3$ 粉末在含量为0.75%时,具有优秀的激光成像效果,并且有良好的背景颜色。

[0174] 实施例2

[0175] 无衬垫的压力敏感标签

[0176] 准备下述油墨配方:

[0177]

Joncryl ECO 675 33%氨中和水溶液	30.0%
Texicryl S02 33%氨中和水溶液	29.75%
水	13.5%
Dispelair CF49	1.0%
Pergascript Black IR	5.0%
三正丁基硼双水杨酸铵	17.5%
硬脂酸锌	2.5%
$CsW_{1.6}O_6/Cs_{0.32}WO_3$ 粉末( $Y/X=1.21$ ,40nm平均粒度)	0.75%

[0178] 利用Eiger-Torrance玻璃珠研磨机制备上述油墨,得到粒度小于5微米的分散系,上述粒度是利用汉克门规测量的。

[0179] 将上述油墨涂覆到无光泽的白色标签牛皮纸上,得到干涂层重量8-10gsm。在上述油墨层上涂覆紫外固化有机硅离型清漆,并且进行紫外固化。在上述纸的背面涂覆合适的压力敏感粘合剂。之后,利用电脑控制的980nm纤维激光器对上述得到的可激光成像的无衬垫压力敏感标签成像。利用Gregtagmacheth SpectroEye(D65,10°)测量上述激光成像标签的CIELAB背景颜色。

[0180]

能量密度( $Jcm^{-2}$ )	光学密度
0	0.15
0.6	0.56
1.2	0.88
1.8	1.21
2.4	1.30
3.0	1.37
3.6	1.25
4.2	0.95
4.8	0.79
5.4	0.64

[0181] 当能量密度为 $3.0J/cm^2$ 时,上述标签能够产生大于1的光学密度,并且既可以形成人类可读的文本,也可以形成机器可读的编码。

[0182] 背景颜色

[0183]  $L^*=87.53$

[0184]  $a^*=-1.09$

[0185]  $b^*=-0.6$

[0186] 与未涂覆的无光泽白色标签牛皮纸之间的色差  $\Delta E=4.42$ 。

[0187] 上述涂层呈现中灰色,并且其色差( $<5$ )对于消费者是可以接受的。