



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104151923 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 19

(21) 申请号 201410337691. 4

(22) 申请日 2006. 11. 16

(30) 优先权数据

05111295. 1 2005. 11. 25 EP

(62) 分案原申请数据

200680044145. 5 2006. 11. 16

(71) 申请人 西柏控股股份有限公司

地址 瑞士普里利

(72) 发明人 M·德马廷梅德 C·A·德斯普兰德

E·米勒 P·德戈特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.

C09D 11/03 (2014. 01)

B41M 3/14 (2006. 01)

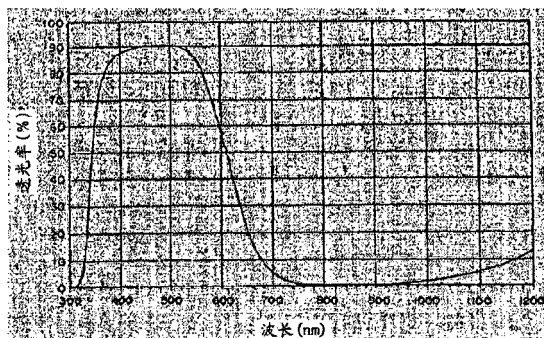
权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

IR- 吸收凹板墨

(57) 摘要

用于蚀刻钢模印刷方法的糊状墨水, 在 40℃ 时具有粘度值至少为 3, 优选至少为 5Pa·s 的糊状稠度, 并且包括一种红外吸收材料, 其中所述红外吸收材料是一种过渡元素化合物, 其红外吸收是过渡元素原子或离子的 d- 壳层内部的电子跃迁的结果。



1. 一种用于蚀刻钢模印刷方法的墨水,包括聚合物有机粘结剂和红外吸收材料,所述墨水在 40℃ 时具有粘度值至少为 $3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的糊状稠度,其特征在于所述红外吸收材料含有过渡元素化合物并且其红外吸收是过渡元素原子或离子的 d-壳层内部的电子跃迁的结果,

所述红外吸收材料存在的浓度为墨水重量的 10% 至 50%,并且所述红外吸收材料含有浓度为 10% 重量以上的红外吸收过渡元素原子或离子,

所述红外吸收材料在近红外 700-1100nm 范围内有吸收,在光谱的可见光谱区 400-700nm 几乎是透明的,在 1100-2500nm 的范围内也几乎透明,并且其中当针对纯的粉末进行测定时,所述红外吸收材料的 CIE1976 漫反射光亮度 L^* 值高于 70,

并且其中所述含有红外吸收过渡元素离子的红外吸收材料是结晶化合物,由一个或多个阳离子和一个或多个阴离子构成。

2. 根据权利要求 1 的墨水,其中所述墨水在 40℃ 时具有粘度值至少为 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的糊状稠度。

3. 根据权利要求 1 或 2 的墨水,其中所述过渡元素选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 组成的组。

4. 根据权利要求 1 或 2 的墨水,其中所述过渡元素是离子,选自 Ti^{3+} 、 VO^{2+} 、 Cr^{5+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 离子组成的组。

5. 根据权利要求 1 或 2 的墨水,其中所述含有红外吸收过渡元素离子的红外吸收材料是玻璃。

6. 根据权利要求 5 的墨水,其中所述含有红外吸收过渡元素离子的红外吸收材料选自含磷酸盐和 / 或氟化物的玻璃,其中存在过渡元素离子与存在于玻璃中的磷酸根阴离子和 / 或氟阴离子的配位。

7. 根据权利要求 1 的墨水,其中阴离子选自磷酸根 (PO_4^{3-})、磷酸氢根 (HPO_4^{2-})、焦磷酸根 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)、偏磷酸根 ($\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$)、多磷酸根、硅酸根 (SiO_4^{4-})、缩合的多硅酸根、钛酸根 (TiO_3^{2-})、缩合的多钛酸根、钒酸根 (VO_4^{3-})、缩合的多钒酸根、钼酸根 (MoO_4^{2-})、钨酸根 (WO_4^{2-})、缩合多钨酸根、氟离子 (F^-)、氧离子 (O^{2-}) 和氢氧根 (OH^-) 组成的组。

8. 根据权利要求 1 的墨水,其中红外吸收材料选自氟化铜 (II) (CuF_2)、羟基氟化铜 (CuFOH)、氢氧化铜 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、无水的磷酸铜 ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$)、碱式磷酸铜 (II) $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})$ 、 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ 、假孔雀石、 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、无水焦磷酸铜 (II) ($\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$)、偏磷酸铜 (II) ($\text{Cu}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$)、 $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、无水氟化铁 (II) (FeF_2)、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、磷酸铁 (II) 锂 (LiFePO_4)、磷酸铁 (II) 钠 (NaFePO_4)、硅酸铁 (II)、碳酸铁 (II) (FeCO_3)、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、偏磷酸钛 (III) ($\text{Ti}(\text{P}_3\text{O}_9)$)、 $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgFe}(\text{PO}_4)\text{F}$ 组成的化合物组。

9. 根据权利要求 1 或 2 的墨水,其中所述红外吸收材料是与墨水的聚合物粘合剂的组分结合的红外吸收过渡元素原子或离子。

10. 根据权利要求 9 的墨水,其中所述墨水的聚合物粘合剂含有过渡元素离子的特异性结合位点。

11. 根据权利要求 10 的墨水,其中所述结合位点是 Cu^{2+} 和 / 或 Fe^{2+} 的结合位点。

12. 根据权利要求 10 的墨水,其中所述结合位点是交联到或者接枝到聚合物骨架上的磷酸根基团。

13. 根据权利要求1或2的墨水,其中所述红外吸收材料是过渡元素原子或离子与包含在聚合物中的结合位点的红外吸收络合物。

14. 根据权利要求13的墨水,其中所述过渡元素原子或离子的红外吸收络合物是溶于粘合剂中的有机硫脲-铜(II)络合物。

15. 根据权利要求1或2的墨水,其中当针对纯的粉末进行测定时,所述红外吸收材料具有高于80的CIE1976漫反射光亮度 L^* 值。

16. 根据权利要求1或2的墨水,其中所述红外吸收材料含有浓度为20%重量以上的红外吸收过渡元素原子或离子。

17. 根据权利要求1或2的墨水,其中所述红外吸收材料含有浓度为40%重量以上的红外吸收过渡元素原子或离子。

18. 根据权利要求1或2的墨水,含有浓度为占墨水重量的20%至50%范围的红外吸收材料。

19. 根据权利要求1的墨水,包括另外的红外吸收剂,其中所述另外的红外吸收剂是有机化合物。

20. 根据权利要求19的墨水,其中与基于过渡金属的红外吸收材料相比,所述另外的红外吸收剂显示了一个更窄的红外吸收峰。

21. 一种制造权利要求1或2的用于蚀刻钢模印刷的墨水的方法,包括向聚合物有机粘合剂中掺入含有过渡元素化合物的红外吸收材料以及任选的另外的材料的步骤,所述吸收材料的红外吸收是所述过渡元素原子或离子的d-壳层内部的电子跃迁的结果。

22. 权利要求1或2的用于蚀刻钢模印刷方法的墨水用于印刷安全文件的用途。

23. 权利要求22的用于蚀刻钢模印刷方法的墨水的用途,其中所述安全文件选自纸币、护照、支票、收据、身份证或交易卡、邮票、税标。

24. 安全文件,其特征在于它带有根据权利要求1或2的墨水。

25. 根据权利要求24的安全文件,其中所述安全文件选自纸币、护照、支票、收据、身份证或交易卡、邮票、税标。

26. 根据权利要求24的安全文件,其特征在于其带有至少两种根据权利要求1或2的墨水,其中所述墨水的红外吸收能级不同。

27. 根据权利要求24的安全文件,所述墨水使用具有不同蚀刻深度区域的凹版印刷,从而产生具有不同红外吸收能级的印刷区域。

28. 根据权利要求24的安全文件,带有至少一种含有有机红外吸收剂的另外的墨水。

29. 制造根据权利要求24的安全文件的方法,包括采用蚀刻钢模印刷方法将根据权利要求1或2的墨水应用到所述安全文件上的步骤。

IR- 吸收凹板墨

[0001] 本申请是由西柏控股股份有限公司于 2006 年 11 月 16 日提交的国际申请号为 PCT/EP2006/068586 的发明名称为“IR- 吸收凹板墨”的国际申请的分案申请。该国际申请 PCT/EP2006/068586 进入中国国家阶段的日期为 2008 年 5 月 26 日, 国家申请号为 200680044145. 5。

技术领域

[0002] 本发明涉及墨水和涂料组合物。特别是, 涉及用于蚀刻钢模(铜板-、凹板-) 印刷工艺的墨水, 其用于印刷货币及其他安全文件。更特别地是, 本发明的凹板墨水被设计成选择性地吸收“红外”光谱部分的辐射, 同时光谱的其它部分则是可穿透的。

背景技术

[0003] 吸收在电磁波频谱‘光学红外’范围即 700nm 至 2, 500nm 范围波长的辐射的化合物和涂料已为本领域技术人员所熟知。这些材料用作太阳能吸收剂以及用于在物体或者文件上生成隐藏的、可用计算机处理的标记, 用于通过机器进行的所述物体或文件的自动处理或者鉴别。

[0004] 在说明书中, 术语‘红外’或者‘IR’用于表示 700nm 至 2, 500nm 波长之间的光谱范围。术语‘可见’应该表示 400nm 至 700nm 波长之间的光谱范围。术语‘紫外’或者‘UV’应该用于表示小于 400nm 波长。此外, 术语‘近红外’或者‘NIR’用于表示 700nm 至 1, 100nm 波长的光谱范围, 其对应于通过常规硅光电探测器可以检测到的辐射。

[0005] 在本说明书中, 术语蚀刻钢模印刷工艺、铜板印刷工艺和凹版印刷法同义地用于相同的印刷技术。关于与红外线相关的印刷技术的第一组早期专利专门地涉及工艺方面: US 3, 705, 043(Zabiak) 公开了一种红外吸收(IR- 吸收) 喷墨印刷墨水组合物, 用于可用计算机处理的条形码的印刷。在该专利公开的时候(1972), 因为技术原因, 条型码读取设备被绑定到‘近红外’(700nm-1100nm) 光谱范围; 因此, 还为了使其机器可见, 在墨水加入红外吸收苯胺黑有机染料。US 3, 870, 528(Edds 等, IBM) 和 US 4, 244, 741(Kruse, US Postal Service) 实现了类似的技术目的; 后者教导了使用减少的杂多酸(磷钼酸) 作为无机红外吸收剂。可以总结出这些出版物并未指出使用 IR 吸附剂作为安全标记的用途。

[0006] 关于安全文件的第二组出版物: EP-A-0 552 047(Nishida 等, Hitachi Maxell Ltd.) 公开了一种带有印刷的红外吸收标记的安全文件, 其含有一个有色的隐藏层, 从而在 400nm — 700nm 可见光谱范围隐藏红外吸收安全。根据 EP-A-0 552 047 文件的教导, 红外吸收剂必须与伪装它们的存在和位置的隐肉眼观察的藏层连接。EP-A-0 263 446(Abe 等, Dainichiseika Color&Chemicals Mfg. Co. Ltd.) 公开了一种包括关于安全文件的隐藏信息的防拷贝印刷物, 以及形成所述印刷物的方法, 其中另外使用吸收 IR 的黑墨水与 IR 透明的标准四色工艺墨水联用。“红外吸收黑”优选是炭黑, 其无区别地在整个可见光谱范围和红外光谱范围吸收, 然而“IR 透明黑”是一种仅吸收可见光的有机染料。

[0007] 在自动钞票处理领域, 红外线吸收起着重要的作用。大多数实际流通的货币不但

具有明显地彩色印刷纸,而且具有特殊的仅在光谱的红外部分可检测的特征。通常,这些红外线特征通过在银行和售货店应用的自动货币处理设备实现,以便可以使用(自动出纳机、自动售货机等等),为了辨认通货券和检验其真实性,特别是为了区分其与彩色复印机制作的复制品。WO-A-04/016442(Banque de France)是关于通过红外吸收剂保护的文件。

[0008] 根据 EP-A-0 263 446 的红外吸收墨水的可见外部特性(黑)被认为是安全应用中的缺点,其中红外吸收应该用作额外的、隐藏的即不可见特征。通过套印伪装红外吸收墨水或者通过使用具有相同的可见颜色的红外吸收和 IR 透明墨水发现绕过该困难的方法;但是后面的选择对文件设计人施加了相当缩窄的局限性,当其与清晰的色调兼容时。

[0009] 进一步的专利组公开了不可见红外吸收剂,其可用于所有色调(包括白色),没有有助于它们的可见外部特性:EP-A-0 608 118(Yoshinaga 等, Canon K.K.)公开了一种介质(例如纸币、安全文件等等),记录了不可见信息,作为安全文件可用计算机处理的识别手段,以免它们的在复印机上复制。

[0010] 使用近红外吸收、花青型有机材料实现记录,所述有机材料在光谱可见部分是无色的和透明的,并且从而使人眼不可见。Tashima 等, Dai-nippon Printing Co.Ltd. 获取了类似方法,他们公开了无机磷酸盐(YbPO_4)作为不可见、红外吸收安全元素的用途,以及相应的墨水和含有该墨水的涂料组合物,可以与安全文件和安全图案一起使用它们(JP 08-143853 A2;JP 08-209110 A2;JP 09-030104 A2;JP 09-031382 A2;JP 09-077507 A2;JP 09-104857 A2;JP 10-060409 A2)实现。最后,US 5,911,921(Takai 等;Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)公开了一种均匀的较低的红外反射率的非化学计量的磷酸盐,其用作红外吸收安全材料。

[0011] 由此,后面文件组中的有机和无机红外吸收剂克服了红外吸收剂可见着色的缺点;然而,还存在另一个与它们的使用有关的缺点,有机花青型染料和 YbPO_4 红外吸收剂显示了显著的相当窄的谱宽。显著的窄带红外吸收特征的检测(读取)要求特别适合的检测设备来读出上述的精确吸收波长,并且就 YbPO_4 来说,油墨中使用比较高的浓度的红外吸收剂。

[0012] 目前市场上有全世界许多供应商提供的大量不同型号的货币处理设备。该设备,虽然能够由于红外吸收而核对纸币,但是决不在完全相同的 IR 波长工作;一个“IR 色谱”,类似于可见比色法中使用的 CIELAB 标准,实际上并不存在。因此,窄带红外吸收剂是与一般的货币处理应用不兼容的,由于与现有的处理设备的兼容性原因。值得注意的是,银行和自动售货应用中的现有的货币处理设备在各自转换为红外吸收安全要素的新类型方面的适应中通常不是可行的。

[0013] 另一方面,使用炭黑作为无区分的、宽带红外吸收剂的典型的选择,具有已提到的将纸币设计人约束到仅仅在暗的或者黑色调中的缺点。在其中添加上述的类型的材料的一般有效性;由此,炭黑,虽然是一种红外吸收剂,不能被认为是一种安全材料。这也适用于半金属石墨材料,Murl 已在 WO-A-98/28374 中公开了其用作安全文件上的红外吸收性着色剂。

[0014] 理论上,用于货币处理应用的红外吸收剂应该在可见光谱区(400nm 至 700nm)是透明的,达到使其用于各种可见有色墨水以及肉眼不可见的标记的程度,并且在近红外范围(700nm 至 1,100nm)显示强吸收,达到使其容易通过标准处理设备(基于硅 IR 光电探测

器,其在 1,100nm 以下是灵敏的)识别的程度。而且,为了允许从简单的炭黑或者石墨印刷辨别特定货币安全特性的能力,其不加区别地吸收全部 IR 范围的光,该红外线吸收剂还应该在 1,100nm 到 2,500nm 的范围中的某处是透明的。使用适当的(Ge、InGaAs 等等)光电池,通过例如在 1,100-2,500nm 区域简单的透明度检查可能实现上述辨别力。

[0015] 钢模(铜板-、凹板-)印刷是一种相当特殊的用于货币及其他高安全性、国家发出的文件的方法。凹版印刷机是特别重的和昂贵的设备,否则其可用于商业印刷应用,并且其专门用于世界上少数几个高安全印刷设备。因此,如果其通过凹版印刷法应用,恰恰可以使中度的物理复杂度的安全特性提高到高安全水平。有关用于钢模印刷方法的墨水的现有技术,参见申请 EP-A-0 340 163;EP-A-0 432 093;US 4,966,628;US 5,658,964;以及 WO 02/094952;这些文件的内容通过引用被包括在本发明中。

[0016] 用于安全印刷的凹板墨水的特点在于其糊状稠度(在 40°C 具有超过 3、优选超过 5 帕斯卡·秒(Pa·s)的相当高的粘度值)以及特别是其高固相含量,典型地超过 50%重量。而且,安全文件例如纸币必须是耐用的和可抵抗日光和环境影响(即湿气、氧气、洗涤和溶剂和化学品)的。特别是好的耐久的墨水配方,含有高性能的环氧酯或者氨基甲酸乙酯粘合剂树脂,因此可用于印刷上述的文件。凹板墨中含有的颜料、填料及其他固体,基于相同的理由,优选为无机化合物;但是也可以使用被证实具有高电阻的有机颜料。

[0017] 本发明的目的是提供一种满足上述要求的凹版印刷墨水。

[0018] 现已出人意料地发现通过用于蚀刻钢模印刷方法的墨水可以解决上述目的,所述墨水含有聚合物有机粘结剂、红外吸收材料、以及,如果需要,溶剂和/或填料,所述墨水在 40°C 时具有粘度值至少为 3,优选为 5Pa·s 的糊状稠度,并且其中所述红外吸收材料含有过渡元素原子或者离子,所述原子或离子的红外吸收是其 d-壳层内部的电子跃迁的结果。

[0019] 出人意料地发现了一类材料,其适用作凹版印刷墨水中的宽带红外吸收剂,满足所述要求并克服窄带红外吸收剂和不加区别的炭黑或者石墨红外吸收剂两者的缺点。所述红外吸收材料,其可以具有有机或者无机性能,特征在于它们含有具有不完全的电子 d-壳层的特定化学元素(即过渡元素原子或者离子),并且其红外吸收是所述原子或离子的 d-壳层内部的电子跃迁的结果。发现选择的过渡元素原子或者离子的化合物在近红外(700nm 至 1,100nm)范围内有吸收,这时在光谱的可见光谱区(400nm 至 700nm)几乎是透明的,在 1,100nm 至 2,500nm 范围内也是几乎透明的。尽管这些材料仅仅在所述近红外范围显示出中等强度的吸收,但是它们可以经由凹版印刷使用,因此在安全文件上转移足够量的红外吸收材料产生有用的 IR 对比(吸收密度)。

[0020] 电子的 d-d 跃迁,发生在过渡元素原子或者离子的不完全 d-壳层内部,为无机光谱学领域的技术人员所熟知。参见 A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 第 2 版; "Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 33", Elsevier, Amsterdam, 1984, 第 6 章。本发明上下文中的术语'过渡元素'或者'过渡金属'用以表示化学周期表第 22 号(Ti)至第 29 号(Cu)、第 40 号(Zr)至第 47 号(Ag)、及第 72 号(Hf)至第 79 号(Au)元素,特别强调第一个过渡系列(Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu)。

[0021] 优选地,红外吸收化合物中的过渡元素以离子形式存在,例如以钛(III)离子、钒(IV)离子=氧钒基、铬(V)离子、铁(II)离子、镍(II)离子、钴离子(II)或者铜(II)离子存在(对应于化学式 Ti^{3+} 、 VO^{2+} 、 Cr^{5+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+})。进一步,在所述化合物中可以

存在超过一个过渡元素原子或者离子以及其它的原子或者离子（阳离子或者阴离子），或者是由于结构的原因，或者是为了利用累积效应。

[0022] 其光吸收是过渡元素原子或者离子 d- 壳层内部的电子跃迁的结果的那些材料，表现出仅仅中等的吸收率。因此，必须通过相对高数量的材料来补偿其光吸收率的缺乏，即必须存在足够厚的材料层以产生要求的吸收能力。由于上述原因，现有技术中基于 d- 壳层跃迁的红外吸收材料或者被应用在厚的涂层中（用于太阳能电池板的 IR 吸波涂料），或者被用作塑性材料整体中的填料。

[0023] 然而，基于 d- 壳层过渡元素的红外吸收剂还未被用于普通的印刷应用中，其中可获得的层厚度范围从在胶印和苯胺凸板印刷中仅仅为几微米到丝网印刷应用中的至多 10 至 15 微米的干残渣，并且其中仅总层厚度的一小部分代表颜料负载。在上述限制下，墨水配方领域的技术人员优选使用在红外区显示出高吸收率的红外吸收材料，为了实现所追求的采用减少的材料量的结果。

[0024] 已经发现使用凹版印刷法可以向底物转移相当厚的高固相含量墨水层（至多 50 微米）。因此，通过使用凹版印刷法，可以在文件上应用足够量的所述基于 d- 壳层跃迁的红外吸收材料，从而产生有用的红外对比度。此外，公开的红外吸收材料通常不能够用于印刷应用，因为缺乏容易获得的仿造时机使它们适合于用于安全印刷。

[0025] 过渡元素化合物的红外区吸收特性是已知的并且已经在某些技术领域中使用。铁(II) 和铜(II) 化合物，在适当的化学环境中具有 $\text{Fe}^{(2+)}$ 或者 $\text{Cu}^{(2+)}$ 离子，已经证明是近红外范围内有效的宽带红外吸收材料。合适的铁(II) 或者铜(II) 化合物在光谱的可见光谱区一显示出至多一个略微带黄色的或者带蓝色的色调一是透明的并且在周围环境条件（即氧气和湿气暴露）下是稳定的。‘适当的化学环境’是例如磷酸盐或多磷酸离子，或者，一般地说，含磷和氧的基团；在许多公开的现有红外吸收材料中， $\text{Cu}^{(2+)}$ 或者 $\text{Fe}^{(2+)}$ 离子实际上通过一个氧原子连接至一个磷原子，形成 M-O-P 原子序列。

[0026] US 4,296,214(Kamada 等,Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.) 公开了具有在其中含有共聚合的丙烯酸二磷酸酯铜(II) 的太阳能吸收丙烯酸树脂。US 5,466,755(Sakagami 等,Kureha Kagaku Kogyo K.K.) 公开了一种基于含有丙烯酸系共聚物的单氢磷酸二酯和二氢磷酸单酯基团的塑料光学滤光器，其中掺入了铜(II) 和 / 或铁(II) 离子。US6,410,613(Ohnishi 等,Kureha Kagaku Kogyo K.K.) 关于其它含有铜离子的远红外吸收磷酸酯聚合物。这些聚合物材料可以用作 700nm 至 1200nm 波长范围的近红外吸收剂（过滤剂），但是到现在为止它们还未用于油墨。

[0027] US 5,236,633 和 US 5,354,514Satake 等,Jujo Paper Co.,Ltd.) 描述了基于透明热塑性聚合物（聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚乙烯、氯乙烯等等）、有机硫脲化合物和铜化合物的近红外吸收材料，其可融化在一起得到可透过可见光的（略微地带蓝色的）红外吸收塑料材料。US 5,723,075(Hayasaka,Nippon Paper Industries,Co.,Ltd.) 公开了类似的技术，除了使用二聚有机硫脲衍生物外。

[0028] 授权 Sherwin-Williams Company 的专利 US 2,265,437 和 US 5,800,861 中公开了磷酸铜、碱式磷酸铜和焦磷酸铜等在用于被动式太阳能收集器等等生产的红外吸收性涂层中的用途。这些涂层的特征在于其除了可见吸收外，还在 700nm 至 1200nm 区域中具有宽的吸收谱带。

[0029] 含有玻璃的磷酸酯和 / 或氟化物也已被用作红外吸收剂, 其中所述玻璃含有铜 (2^{+}) 离子, 特别是用于光学工业中的 IR 截止滤光片。US 5, 173, 212 (Speit 等, Schott Glaswerke) 和 US 2004/0082460 (Yamane 等, HOYA Corporation) 公开了相应的玻璃配方和作为结果的光吸收谱。

[0030] JP 05-279078 A2 (Manabe 等, Asahi Glass Co. Ltd.) 公开了一种通过丝网印刷应用的近红外吸收剂, 其是一种无色的磷酸铜 (II) 玻璃粉末, 混合到一种树脂材料中, 通过近红外激光用来机读信息。JP 06-207161 A2 (Usui 等, Asahi Glass Co. Ltd.) 公开了另一种含有磷酸铜 (II) 的丝网印刷油墨, 作为一种半导体激光 (810nm) 的吸收剂。JP 05-093160 A2 (Matsudaira, Toppan Printing Co. Ltd.) 公开了一种用于不可见、机密信息印刷的双组分丝印油墨。作为红外吸收剂, 所述墨水包括含铁 (II) 和 / 或铜 (II) 氧化物 (Asahi Glass Co. Ltd.) 的粉状磷酸盐玻璃。JP 06-107985 A2 (Matsudaira 等, Toppan Printing Co. Ltd.) 公开了一种进一步的双组分红外吸收墨水, 其基于玻璃状的白铜 (II) 和 / 或铜 / 铁 (II) 磷酸盐作为红外吸收剂。这些墨水被用于安全文件上可用计算机处理的条型码的印刷, 例如耐久的塑料信用卡、身份证等等, 其中, 印刷的信息必须通过半导体近红外激光进行阅读。

[0031] 但是, 迄今为止, 还未有蚀刻钢模 (铜板 -、凹板 -) 墨水被公开, 所述墨水含有所述类别的铜 (II) 或者其它的含有宽带近红外吸收化合物的过渡元素原子或者离子。

[0032] 发明简述

[0033] 本发明主要涉及以下方案。

[0034] 1. 一种用于蚀刻钢模印刷方法的墨水, 包括聚合物有机粘结剂和红外吸收材料, 所述墨水在 40°C 时具有粘度值至少为 3, 优选至少为 $5\text{Pa} \cdot \text{s}$ 的糊状稠度, 其特征在于所述红外吸收材料含有过渡元素化合物并且其红外吸收是过渡原子或离子的 d- 壳层内部的电子跃迁的结果。

[0035] 2. 根据方案 1 的墨水, 其中所述过渡金属元素选自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu 组成的组。

[0036] 3. 根据方案 1 或 2 的墨水, 其中所述过渡金属元素是离子, 选自 Ti^{3+} 、 VO^{2+} 、 Cr^{5+} 、 $\text{Fe}^{2+}\text{Ni}^{2+}$ 、 Co^{2+} 和 Cu^{2+} 离子组成的组。

[0037] 4. 根据方案 1 至 3 中任一项的墨水, 其中所述含有红外吸收过渡元素离子的红外吸收材料是玻璃, 优选含有磷酸盐和 / 或氟化物的玻璃, 其中存在过渡元素离子与存在于玻璃中的磷酸根阴离子和 / 或氟离子的配位。

[0038] 5. 根据方案 1 至 3 中任一项的墨水, 其中所述含有红外吸收过渡元素离子的红外吸收材料是一种结晶化合物, 由一个或多个阳离子和一个或多个阴离子构成。

[0039] 6. 根据方案 5 的墨水, 其中阴离子选自磷酸根 (PO_4^{3-})、磷酸氢根 (HPO_4^{2-})、焦磷酸根 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)、偏磷酸根 ($\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$)、多磷酸根、硅酸根 (SiO_4^{4-})、缩合的多硅酸根、钛酸根 (TiO_3^{2-})、缩合的多钛酸根、钒酸根 (VO_4^{3-})、缩合的多钒酸根、钼酸根 (MoO_4^{2-})、缩合的多钼酸根、钨酸根 (WO_4^{2-})、缩合多钨酸根、氟离子 (F^{-})、氧离子 (O^{2-}) 和氢氧根 (OH^{-}) 组成的组。

[0040] 7. 根据方案 5 或 6 的墨水, 其中红外吸收材料选自氟化铜 (II) (CuF_2)、羟基氟化铜 (Cu-FOH)、氢氧化铜 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、磷酸铜 ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、无水的磷酸铜 ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$)、碱式磷酸铜 $\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ (磷铜矿)、 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ (蓝磷铜矿)、 $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4$ (假孔雀

石)、 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)(\text{OH})_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (绿松石)、焦磷酸铜(II) ($\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、无水焦磷酸铜(II) ($\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$)、偏磷酸铜(II) ($\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$)、氟化铁(II) ($\text{FeF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、无水氟化铁(II) (FeF_2)、磷酸铁(II) ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 蓝铁矿)、磷酸铁(II) 锂 (LiFePO_4 , 磷铁锂矿)、磷酸铁(II) 钠 (NaFePO_4 , 磷铁钠石)、硅酸铁(II) (Fe_2SiO_4 , 铁橄榄石; $\text{Fe}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SiO}_4$, 橄榄石)、碳酸铁(II) (FeCO_3 , 铁白云石, 菱铁矿);磷酸镍(II) ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、偏磷酸钛(III) ($\text{Ti}(\text{P}_3\text{O}_9)$)、 $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、(斜磷钙铁矿)和 $\text{MgFe}(\text{PO}_4)\text{F}$ (磷镁石)组成的化合物组。

[0041] 8. 根据方案 1 至 3 中任一项的墨水,其中所述红外吸收材料是与墨水的聚合物粘合剂的一个组分结合的红外吸收过渡元素原子或离子。

[0042] 9. 根据方案 8 的墨水,其中所述墨水的聚合物粘合剂含有过渡元素离子,优选 $\text{Cu}^{(2+)}$ 和 / 或 $\text{Fe}^{(2+)}$ 的特异性结合位点。

[0043] 10. 根据方案 9 的墨水,其中所述结合位点是交联到或者接枝到聚合物骨架上的磷酸根基团。

[0044] 11. 根据方案 1 至 3 中任一项的墨水,其中所述红外吸收材料是过渡元素原子或离子与包含在聚合物中的结合位点的红外吸收络合物,优选溶于粘合剂中的有机硫脲-铜(II)络合物。

[0045] 12. 根据前述任一项方案的墨水,其中当针对纯的粉末进行测定时,所述红外吸收材料具有高于 70,优选高于 80 的 CIE (1976) 漫反射光亮度 (L^*) 值。

[0046] 13. 根据前述任一项方案的墨水,其中所述红外吸收材料含有浓度为 10% 重量以上,优选 20% 重量以上,更优选 40% 重量以上的红外吸收过渡元素原子或离子。

[0047] 14. 根据上述任一项方案的墨水,含有浓度为占墨水重量的 5% 至 70%,优选 10% 至 50%,更优选 20% 至 50% 范围的红外吸收材料。

[0048] 15. 根据方案 14 的墨水,包括另外的红外吸收剂,其中所述另外的红外吸收剂是有机化合物。

[0049] 16. 根据方案 15 的墨水,其中与基于过渡金属的红外吸收材料相比,所述另外的红外吸收剂显示了一个更窄的红外吸收峰。

[0050] 17. 一种制造用于蚀刻钢模印刷的根据方案 1 至 16 中任一项的墨水的方法,包括向聚合物有机粘合剂中掺入含有一种过渡元素化合物的红外吸收材料以及任选的另外的材料的步骤,所述吸收材料的红外吸收是所述过渡元素原子或离子的 d- 壳层内部的电子跃迁的结果。

[0051] 18. 用于蚀刻钢模印刷的根据方案 1 至 16 中任一项的墨水用于印刷安全文件的用途,所述安全文件例如是纸币、护照、支票、收据、身份证、交易卡、邮票、税标。

[0052] 19. 安全文件,例如纸币、护照、支票、收据、身份证、交易卡、邮票、税标,其特征在于它带有根据前述任一项方案的红外吸收墨水。

[0053] 20. 根据方案 19 的安全文件,其特征在于其带有至少两种根据前述任一项方案的红外吸收墨水,其中所述红外吸收墨水的红外吸收能级不同。

[0054] 21. 根据方案 19 的安全文件,带有使用具有不同蚀刻深度区域的凹版印刷的红外吸收墨水,从而产生具有不同红外吸收能级的印刷区域。

[0055] 22. 根据方案 19 至 21 中任一项的安全文件,带有至少一种含有有机红外吸收剂的另外的红外吸收墨水。

[0056] 23. 制造根据方案 19 至 21 中任一项的安全文件的方法, 包括采用蚀刻钢模印刷方法将根据方案 1 至 16 任一项的红外吸收墨水应用到所述安全文件上。

具体实施方式

[0057] 本发明用于蚀刻钢模印刷方法的墨水, 包括一种有机粘合剂树脂, 优选高阻抗环氧酯、氨基甲酸乙酯-醇酸树脂或者紫外-固化类型的有机粘结剂树脂, 以及一种根据本发明的红外吸收剂, 任选的一种或多种用来产生想要的可见彩色的颜料, 任选用来调节墨水的粘性至在 40℃ 时大于 $3\text{Pa} \cdot \text{s}$ 优选大于 $5\text{Pa} \cdot \text{s}$ 的填料和 / 或溶剂, 和任选进一步的添加剂例如干燥剂 (干燥剂)、光引发剂、蜡和流变助剂。所述红外吸收剂是一种过渡元素化合物, 其红外吸收是由于过渡元素原子或离子 d-壳层内部的电子跃迁而引起的。凹板墨水的配方和材料通常用于制造本领域技术人员所熟知的凹板墨 (即粘合剂、填料、溶剂、颜料及其他墨水添加剂) 并且不必在这里进一步论述。

[0058] 这里公开的凹板墨中红外吸收的起源不同于 Tashima 等公开的 (例如 JP 08-143853) YbPO_4 红外吸收剂的红外吸收的起源, 其是窄带吸收并且由于稀土离子 (Yb^{3+}) f-壳层内部的电子跃迁而引起的。还与 US 4, 244, 741 公开的还原的杂多酸 (磷钼酸) 不同, 其是由于络合物分子离子内部的协同的电子电荷传递跃迁而非孤立的钼原子的 d-壳层内部的跃迁引起的。此外, 这里公开的凹板墨水的红外吸收的起源明显地不同于 EP-A-0 608 118 公开的窄带近红外吸收花青型有机染料, 也不同于 US 3, 705, 043 公开的宽带苯胺黑染料和其它有机染料, 例如红外吸收酞菁染料及其相关物。提到的有机染料的光吸收性质显著地与它们的延伸的分子电子 π -体系相关联, 涉及碳和其它原子的电子 p-壳层。但是, 这种延伸的 π -体系具有增强化学反应能力的缺点; 除了一些例外, 大多数已知的有机染料分子由于这个原因在环境影响 (光、湿气、大气中的氧气) 下都不是很稳定。

[0059] 本发明的红外吸收剂不依赖于分子或固态化合物内部的原子或离子的协同的原子间或离子间吸收效应, 例如 ‘混合价’ 化合物 (普鲁士兰等等) 的中间价电荷传递带或者半导体材料 (GaAs 等等) 的带隙吸收; 相比之下, 这里考虑的化合物仅依赖于原子内 (分别地离子内) 的电子 d-d 跃迁的性质。所述 d-d 跃迁主要是一种孤立的原子或者离子的性质, 虽然它们在某程度上还受到原子或离子的化学环境的影响。

[0060] 本发明上下文中优选的红外吸收材料是铜 (II)-和 / 或铁 (II)-化合物, 例如所述元素的磷酸盐, 并且为了获得最大耐久力优选固态化合物形式, 替代地, 红外吸收过渡元素原子或离子也可以与墨水的聚合物粘合剂的一个组分结合, 特别是如果粘合剂组分含有过渡元素离子, 优选 $\text{Cu}^{(2+)}$ 和 / 或 $\text{Fe}^{(2+)}$ 的特异性结合位点。所述结合位点可以是磷酸或膦酸基团, 优选单氢磷酸二酯基团, 其交联到或者接枝到聚合物骨架中。替代地, 过渡元素原子或离子与结合位点形成的红外吸收络合物可以仅仅被包含在聚合物中, 例如溶于粘合剂中的有机硫脲-铜 (II) 络合物。

[0061] 在本发明上下文中优选的固态红外吸收剂, 包括红外吸收过渡元素原子或者离子, 是一种结晶化合物, 由一个或多个阳离子和一个或多个阴离子构成。优选的阴离子选自成岩阴离子, 即那些与大量阳离子形成不能溶解的氧化矿物的阴离子, 例如氢氧化物、氧化物和氟化物阴离子以及各种硼酸根、碳酸根、铝酸根、硅酸根、磷酸根、硫酸根、钛酸根、钒酸根、砷酸根、钼酸根和钨酸根。至少一种阴离子优选选自自由磷酸根 (PO_4^{3-})、磷酸氢根

(HPO_4^{2-})、焦磷酸根 ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)、偏磷酸根 ($\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$)、多磷酸根、硅酸根 (SiO_4^{4-})、缩合多硅酸根、钛酸根 (TiO_3^{2-})、缩合多钛酸根、钒酸根 (VO_4^{3-})、缩合多钒酸根、钼酸根 (MoO_4^{2-})、缩合多钼酸根、钨酸根 (WO_4^{2-})、缩合多钨酸根、氟离子 (F^-)、氧离子 (O^{2-}) 和氢氧根 (OH^-) 组成的组。

[0062] 优选的与上述阴离子组合的红外吸收阳离子是铁 (II) (Fe^{2+}) 和铜 (II) (Cu^{2+})，单独地或者与 IR 惰性矿物学同族物一起处在固体溶液中，例如在铁 (II) 的情况下与镁 (II) (Mg^{2+}) 一起，在铜 (II) 的情况下与锌 (II) (Zn^{2+}) 一起。

[0063] 本发明中的有用的红外吸收结晶化合物是那些加热到适当地高温时即不超过 400°C 时不会失掉它们的组成的部分例如结晶结合水的化合物。事实上，现已发现使用脱水化合物分别优越于事先使含有结晶水或者其它可离去基团的那些化合物脱水，通过在空气中加热到 200°C 至 400°C 温度大约 1 至 4 小时（取决于所述的化合物），直到达到恒重。

[0064] 特别是，在本发明中可以使用下述化合物：氟化铜 (II) (CuF_2)，羟基氟化铜 (Cu-FOH)，氢氧化铜 (Cu(OH)_2)，磷酸铜 ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，无水的磷酸铜 ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$)，碱性磷酸铜（例如 $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4$ ，“磷铜矿”其分子式有时写作 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ ； $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_3$ ，“蓝磷铜矿”， $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4$ ，“假孔雀石”， $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)(\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ “绿松石等等”），焦磷酸铜 (II) ($\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，无水焦磷酸铜 (II) ($\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$)，偏磷酸铜 (II) ($\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ ，更多正确地写作 $\text{Cu}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$)，氟化铁 (II) ($\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，无水氟化铁 (II) (FeF_2)，磷酸铁 (II) ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，“蓝铁矿”)，磷酸铁 (II) 锂 (LiFePO_4 ，“磷铁锂矿”)，磷酸铁 (II) 钠 (NaFePO_4 ，“磷铁钠石”)，硅酸铁 (II) (Fe_2SiO_4 ，“铁橄榄石”； $\text{Fe}_x\text{Mg}_{2-x}\text{SiO}_4$ ，“橄榄石”)，碳酸铁 (II) (FeCO_3 ，“铁白云石”，“菱铁矿”)，磷酸镍 (II) ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，或者偏磷酸钛 (III) ($\text{Ti}(\text{P}_3\text{O}_9)$)。而且，该晶体红外吸收剂还可以是一种混合离子化合物，其中两个或更多阳离子参与晶体结构，如在 $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、“斜磷钙铁矿”。同样地，两个或更多阴离子可以参与其结构如上面提到的碱性磷酸铜，其中 OH^- 是第二阴离子，或者甚至两者一起，如在氟化磷酸镁铁， $\text{MgFe}(\text{PO}_4)\text{F}$ ，“磷镁石”中。

[0065] 固态红外吸收剂可以进一步为含有红外吸收过渡元素离子的玻璃。优选的玻璃是含磷酸盐型和 / 或含氟化物型，其中存在过渡元素离子与存在于玻璃中的磷酸阴离子和 / 或氟离子的配位。这些阴离子引人注意地位于“光谱化学系列”的下端，即它们在过渡元素离子中供给低能的 d-d 跃迁，使离子的吸收光带发生红移。关于“光谱化学系列”，参见 A. B. P. Lever, “Inorganic Electronic Spectroscopy”, 2nd 版, “Studies in Physical and Theoretical Chemistry, Vol. 33”, Elsevier, Amsterdam, 1984, 第 9 章和这里引用的参到文献。

[0066] 可以以相应的粉末状被引入这里公开的凹板墨的红外吸收剂玻璃是例如 JP 05-279078 A2 和 JP 05-093160 A2 公开的那些玻璃，所述文件已经在上面引用。

[0067] 用于凹板墨配方的颜料和添加剂具有优选不超过 50 微米，更优选不超过 20 微米，最优选不超过 10 微米的统计粒度。单个颗粒不应超过 100 微米粒度（上限截止值），通常通过最终分粒（筛分）操作达到目的。太大的颗粒，即使少量，会在印刷机上造成显著的问题，如墨水趋向于被从雕版中擦掉。

[0068] 在本发明的凹板墨中使用的红外吸收材料在‘光学红外’范围（即 700nm 至 2500nm）中的吸收率因而仅是原子内的或者离子内的电子 d-d 跃迁的结果。但是，除了这样利用的红外吸收之外，吸收剂材料还可以在可见区（即 400nm 至 700nm）显示出更多的 d-d

过渡带以及在光谱的紫外区（即低于 400nm）中显示出各种类型的吸收光带。

[0069] 但是，用于本发明的凹板墨的红外吸收剂材料不同于现有技术中的过渡金属颜料，例如用于装饰涂层的镍和钴颜料（‘钴蓝’等等；US 3,748,165），或者用于传统的印刷和涂料的基于铁的黄色、红色和黑色颜料。在这些现有技术中的过渡金属颜料中，有目的地寻求和利用可见吸收效应。但是本发明的基本思想将依赖于红外吸收颜料，其在光谱的可见区（400nm 至 700nm）无色或者至多仅有少量颜色，为了与各种各类的墨水的可见色调一致以及用于不可见条码。

[0070] 因此，本发明的墨水中的优选红外吸收材料是那些基本上不在光谱可见范围（400nm 至 700nm）内吸收光的材料，即那些在测量纯的粉末时 CIE(1976) 漫反射光亮度 (L^*) 值高于 70，优选高于 80 的材料。

[0071] 为了获得足够强的吸收效应，吸收 IR 的过渡金属原子或者离子必须以相当高的浓度存在于红外吸收材料中，代表性的浓度为 10% 重量以上，优选 20% 重量以上，更优选 40% 重量以上。因此，用于本发明凹板墨水中的红外吸收材料不同于含有过渡元素的发光化合物，例如红宝石 ($Al_2O_3:Cr$) 或者过渡金属掺杂的石榴石 (cf. US 3,550,033) 和其它用于激光的晶体。值得注意的是，这些发光化合物仅含有低浓度的起敏化或发射作用的过渡金属离子，其适合于产生所述发光效应。

[0072] 进一步，本发明的凹版墨必须含有足够高浓度水平的红外吸收材料，从而在所述的光谱红外范围内产生好的与印刷文件的对比度。有用的在墨水中的吸收剂材料的浓度范围为占墨水重量的 5% 至 70%，优选 10% 至 50%，更优选 20% 至 50%；这些浓度水平显著地高于发光标记中使用的浓度水平。

[0073] 为了在文件上形成红外较暗和红外较清晰区或者为了印刷隐藏的红外半色调图片，可进一步改变分别地用于相同文件的墨水中所述红外吸收材料的浓度水平。这可以通过具有至少两种根据本发明的红外吸收墨水来具体体现，其中所述红外吸收墨水在红外吸收水平方面不同。

[0074] 在另一个具体实施方案中，含有红外吸收剂的相同的墨水可以采用具有不同蚀刻深度区域的凹版进行印刷。其导致，特别是在用于本发明的适当地红外吸收过渡金属化合物的情况下，文件上的红外较暗和红外较清晰区。该红外吸收密度的调节可以进一步通过凹板墨的强可见吸收着色来进行伪装，从而蚀刻深度的差异不会暴露可见颜色的差异。

[0075] 此外、本发明的红外吸收材料，其提供了宽的吸收剖面，可以在同一墨水内与现有技术中公开的其它各种类型的红外吸收材料有效结合，特别是与红外吸收有机材料有效结合。本文中特别优选与基于过渡金属的红外吸收材料相比具有一个更窄的吸收峰值的红外吸收有机材料。该结合确实允许在红外区产生更大的络合物吸收剖面并且同时增加隐藏标记的精密化和安全性。有机红外吸收材料还可以存在于第二墨水中，该墨水印刷在相同的文件中，以便使用得到的可用计算机处理的对照。

[0076] 本发明的红外吸收凹板墨优选用于安全文件，例如纸币、护照、支票、证明件、身份证、交易卡、邮票、税标等等的生产。这里 IR 墨水可以作为独立的安全特性印刷，或者与具有相同可见色调的非红外吸收墨水联合使用，从而形成隐藏的红外吸收图案。此外，本发明的红外吸收墨水可以在相同的文件上与其它红外吸收墨水联合使用，所述其它墨水具有与这里公开的一种墨水，特别是与含有有机红外吸收剂的墨水相比不同的成分。

[0077] 根据本发明,一种制备用于蚀刻钢模印刷的墨水的方法包括在聚合物有机粘合剂中掺入含有一种过渡元素原子或离子的红外吸收材料的以及任选所需的其它材料步骤,所述吸收材料的红外吸收是所述过渡元素原子或离子内部的电子跃迁的结果。

[0078] 凹板墨的制造和凹版印刷法本身已为本领域技术人员所熟知,不必在这里作进一步说明,所述制造包括调整粘性和其它流变性质以便获得印刷性能。

[0079] 现在借助实施例对本发明的凹版墨作进一步说明,但这些实施例并不是对本发明的限制。

附图说明

[0080] 图 1 显示了本申请的实施例 1 使用的磷酸铜 (II) 玻璃颜料的红外吸收特性。

[0081] 图 2 显示了根据本申请的实施例 2 的含有磷酸铜的白色凹版墨水的红外吸收特性。

[0082] 图 3 显示了在本申请的实施例 3 中使用的磷酸铁“磷铁锂矿”(LiFePO₄) 的红外吸收特性。

[0083] 图 4 显示了在本申请的实施例 4 中使用的铜 (II) 和 / 或铁 (II) 磷酸盐聚合物的红外吸收特性。

[0084] 图 5 显示了根据本申请的实施例 5 的含有磷酸铜和另外的有机红外吸收剂的凹版墨的红外吸收特性。

[0085] 实施例 1

[0086] 含有磷酸盐玻璃红外吸收剂的氧化干式凹板墨水配方

[0087] (用于可纸擦去的铜板凹版印刷法)

[0088] 桐油和马来酸修饰的酚醛树脂加成物

[0089]

的高沸点的矿物油 (PKWF 28/31)	5.0
长油醇酸树脂	7.5
粗桐油修饰的烷基苯酚树脂	
的墨水溶剂 6/9 (S.I.C.)	16.0
聚乙烯蜡 (mp130℃)	1.5
碳酸钙 (天然白垩)	13.0
磷酸盐玻璃红外吸收颜料 (*)	25.0
着色颜料 (**)	5.0
墨水溶剂 6/9 (S.I.C.) (**)	6.0
辛酸钴干燥剂 (11% 金属)	0.1
辛酸镁干燥剂 (10% 金属)	0.1

[0090] (*) 根据 US2004/0082460 实施例 1 通过碾磨磷酸盐玻璃红外吸收剂 (图 1) 达到

大约 8 至 10 微米的平均粒径而制备玻璃陶瓷红外吸收颜料。

[0091] 为了获得相应颜色但不具有红外吸收特征的墨水,使用相同重量的碳酸钙替代红外吸收颜料。

[0092] (**) 根据要求的色调选择着色颜料,例如:

[0093]

白色	C.I.颜料白 6
黄色	C.I.颜料黄 13
红色	C.I.颜料红 170
绿色	C.I.颜料绿 7
蓝色	C.I.颜料蓝 15:3
紫色	C.I.颜料紫 23

[0094] 黑色三色黑(适当比率的 C. I. 颜料红 170 ;C. I. 颜料黄 13 ;C. I. 颜料蓝 15:3)。该颜料混合物是一种“IR 透明黑”,其允许在更远的光学红外范围内的墨水的透明。

[0095] (***) 使用墨水溶剂 6/9(Shell Industrial Chemicals) 调节墨水粘度到在 40°C 时为 5 至 10Pa·s。

[0096] 确定的可见色调的墨水的颜色-匹配对,各个色调曾经含有或未曾含有红外吸收剂,是通过每次将配方的所有组分混合在一起(除了干燥剂以外)以及在三辊碾磨机上进行两次碾磨以便获得均质墨水来制备的。最后加入干燥剂并混合 15 分钟,将完成的墨水在真空下脱气。调节墨水的粘度到在 40°C 时为 10Pa·s。然后将获得的墨水通过使用标准凹板压具将其以包括可见颜色和隐藏的 IR 特征的形式印刷到钞票纸上。用于货币机器加工的红外吸收图案可以通过这种方法实现与文件的可见方面的完全独立。

[0097] 实施例 2

[0098] 用于可水擦去的铜板凹版印刷法的氧化吸墨纸给料的凹板墨水

[0099] 根据下述配方制备含水、未加交织(non-interleaving)的凹板墨:

[0100]

US 4,966,628 中描述的高分子活性剂	15.0
高沸点油(Magie 500)稀释的具有 80 %	
固体含量的烷基苯酚桐油加合物	8.0
稀释在高沸点矿物油(Magie 500)中的具有 80 %	
固体含量的长油醇酸树脂	10.0
磺化蓖麻油钠盐的水溶液(固体含量 60 %)	2.0
微粉化的聚乙烯蜡	2.0

[0101]

高沸点矿物油 (Magie 500)	3.0
红外吸收磷酸盐颜料 (*)	35.0
C.I. 颜料白 6	3.0
碳酸钙	15.0
多金属的干燥剂 (稀释在高沸点矿物油中的具有 85 % 固体含量的辛酸钴、辛酸锰和辛酸锆)	2.0
用纤维素醚 (MC 或者 sod-CMC 2.5 % 至 3.0 %)	
增稠的去离子水 (***)	15.0

[0102] (*) 红外吸收磷酸盐颜料是式 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 的脱水磷酸铜, 其通过将磷酸铜水合物在 400°C 下在空气中加热 2 小时而获得。

[0103] 为了获得相应颜色但不具有红外吸收特征的墨水, 使用相同重量的碳酸钙替代红外吸收颜料。

[0104] (***) 纤维素醚选自甲基 - 纤维素 (MC) 和 / 或羧甲基纤维素钠 (sod-CMC), 如 C. Baker, The Book and Paper Group Annual, Vol. 1, 1982 所描述的那样使用。

[0105] 白色墨水的颜色 - 匹配对, 曾经含有或未曾含有红外吸收剂, 是通过每次将配方的所有组分混合在一起 (除了干燥剂和水之外), 在 Molteni 搅拌机上在室温下混合 20 分钟, 然后在三辊碾磨机上进行两次碾磨以便获得均质墨水来制备的。最后加入干燥剂和水并混合 15 分钟; 将完成的墨水在真空下 Molteni 搅拌机上脱气。调节墨水的粘度到在 40°C 时为 10Pa · s

[0106] 实施例 3

[0107] 按照下列配方以传统方法 (例如, 通过预先混合所有成分, 然后在三辊碾磨机上进行两次碾磨) 制造 UV- 固化的可阳离子聚合的凹版墨水:

[0108]

US 5,658,964 中描述的可阳离子聚合的清漆	44.0
基于鎘盐的引发剂(CYRACURE UVI 6974-Union Carbide)	7.0
IR-吸收磷酸盐颜料(*)	15.0
着色颜料(**)	3.0
发烟二氧化硅(AEROSIL 200--Degussa)	15.0

[0109]

微米化的聚乙烯蜡(CERIDUST 9615A-Hoechst)	5.0
表面活性剂(SILWET L 7604--Union Carbide)	1.0
粘度调节剂(TRIETHYLENE GLYCOL- Dow Chemicals)	10.0

[0110] (*) IR- 吸收磷酸盐颜料选自磷酸锂铁 (II) (LiFePO_4 , “磷酸锂铁矿”), 具有图 3 所

示的吸收谱。

[0111] 为了获得相应的颜色,但不具有 IR- 吸收特征,可以用同样重量的碳酸钙代替 IR- 吸收颜料。

[0112] (**) 按照要求的色调,如实施例 1 中给出的,选择着色颜料。

[0113] 将墨水的粘度调节到在 40℃时为 12.5Pa·s。在使用紫外线固化时,墨水显示优良的响应,并在处理后显示很好的深色。墨水是可用纸擦去的,并且满足所有用于印刷安全文件的蚀刻钢模墨水所需要的必要条件。

[0114] 实施例 4

[0115] 包含 IR- 吸收磷酸盐树脂的 UV- 固化的、氨基甲酸 - 丙烯酸酯凹版墨水:

[0116]

反应性的氨基甲酸-丙烯酸酯单体	26.6
IR-吸收单体(*)	20.0
巴西棕榈石蜡 (Carnauba Wax)	4.0
十二烷基苯磺酸钠	3.0
UV 稳定剂 (Florstab UV-I)	2.0
着色颜料 (**)	5.0
填料(CaCO₃) (***)	33.0
ESACURE® ITX	2.6
IRGACURE 369	3.8

[0117] (*) 根据 US5, 466, 755 实施例 1 (参考: 图 4, 曲线 1) 或实施例 2 (参考图 4, 曲线 2) 制备 IR- 吸收单体;指明的单体和铜 (II) 盐,在温和条件下 (60℃) 分别与铜 (II) 和铁 (II) 混合在一起,但是没有加入聚合引发剂。

[0118] (**) 按照要求的色调,如实施例 1 中给出的,选择着色颜料。

[0119] (***) 将墨水的粘度调节到 40℃时为 5Pa·s 以上。在使用长波紫外线固化时,墨水表现出快速响应。

[0120] 例如钞票、护照、支票、收据、身份证或交易卡片、邮票、税标等等带有本发明墨水的印刷品,作为举例特别示例的,通过将墨水印刷在标准凹雕压具上而实现。IR- 吸收墨水或者作为独立安全特性印刷,或者与同样色调的非 IR- 吸收墨水交替结合印刷,以在所述印刷品上产生除了可见要素之外的隐藏的 IR- 吸收图案。

[0121] 实施例 5

[0122] 具有额外特异性的红外吸收峰值的凹雕氧化墨水 (参考图 5)

[0123]

桐油和马来酸改性酚醛树脂的加成产物的高沸点矿物油 (PKWF 28/31) 溶液	25.05
长油醇酸树脂 (Long oil alkyd resin)	7.5
粗桐油改性的烷基酚树脂的墨水溶剂 6/9 溶液 (Shell Industrial Chemicals)	16
聚乙烯蜡	1.5
碳酸钙	19.0
在空气中在 400℃ 下加热水合磷酸铜 2 小时得到的式 $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ 的脱水磷酸铜	25.0
十六- (3-乙氧基-1-苯硫酚基) 酞菁合锌(II)	0.15
墨水溶剂 6/9 (Shell Industrial Chemicals)	5.0
辛酸钴 (11% 金属)	0.1
辛酸锰 (10% 金属)	0.1

[0124] 按照上述方法制备墨水。

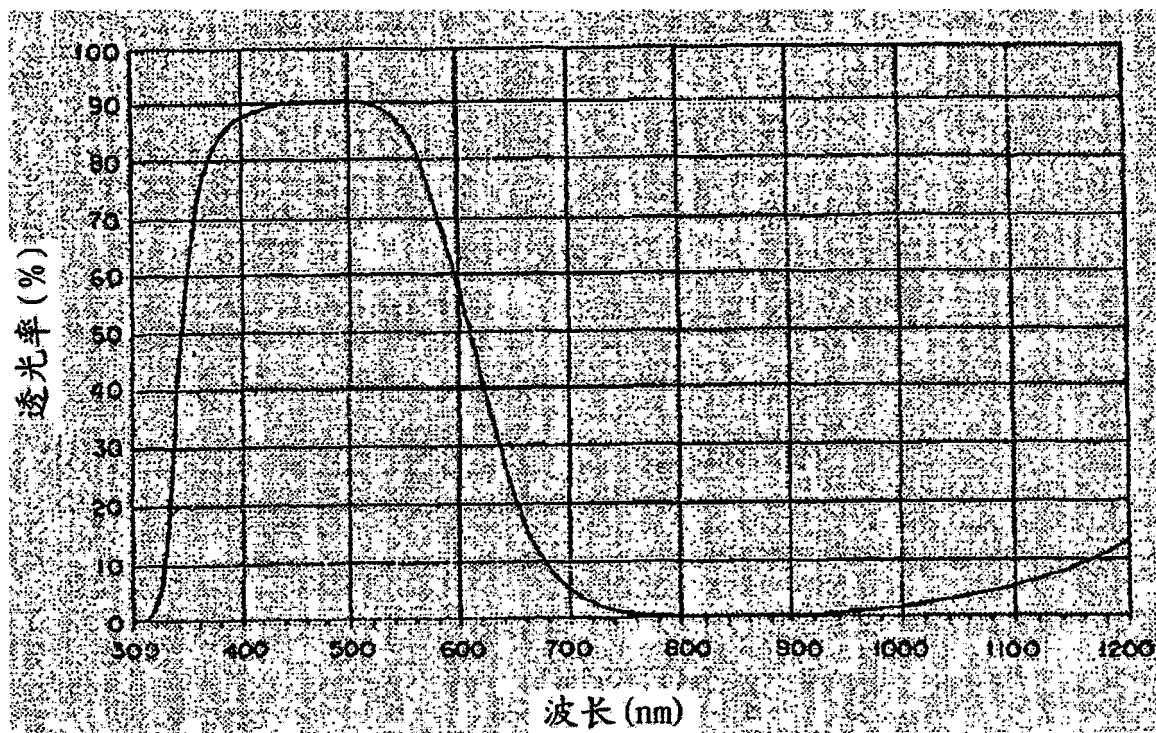


图 1

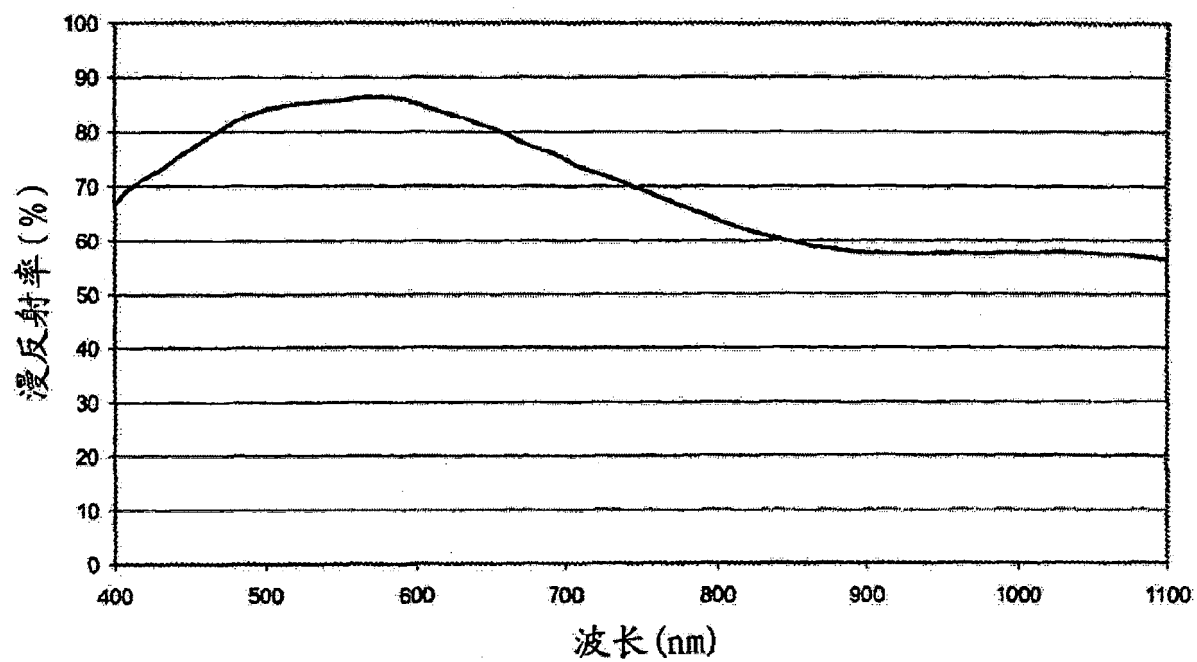


图 2

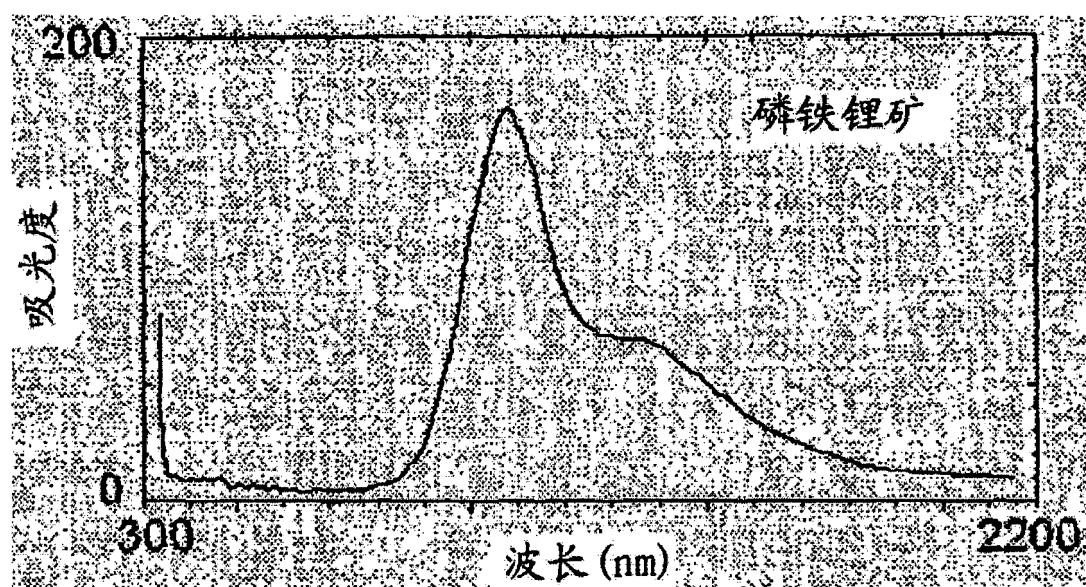


图 3

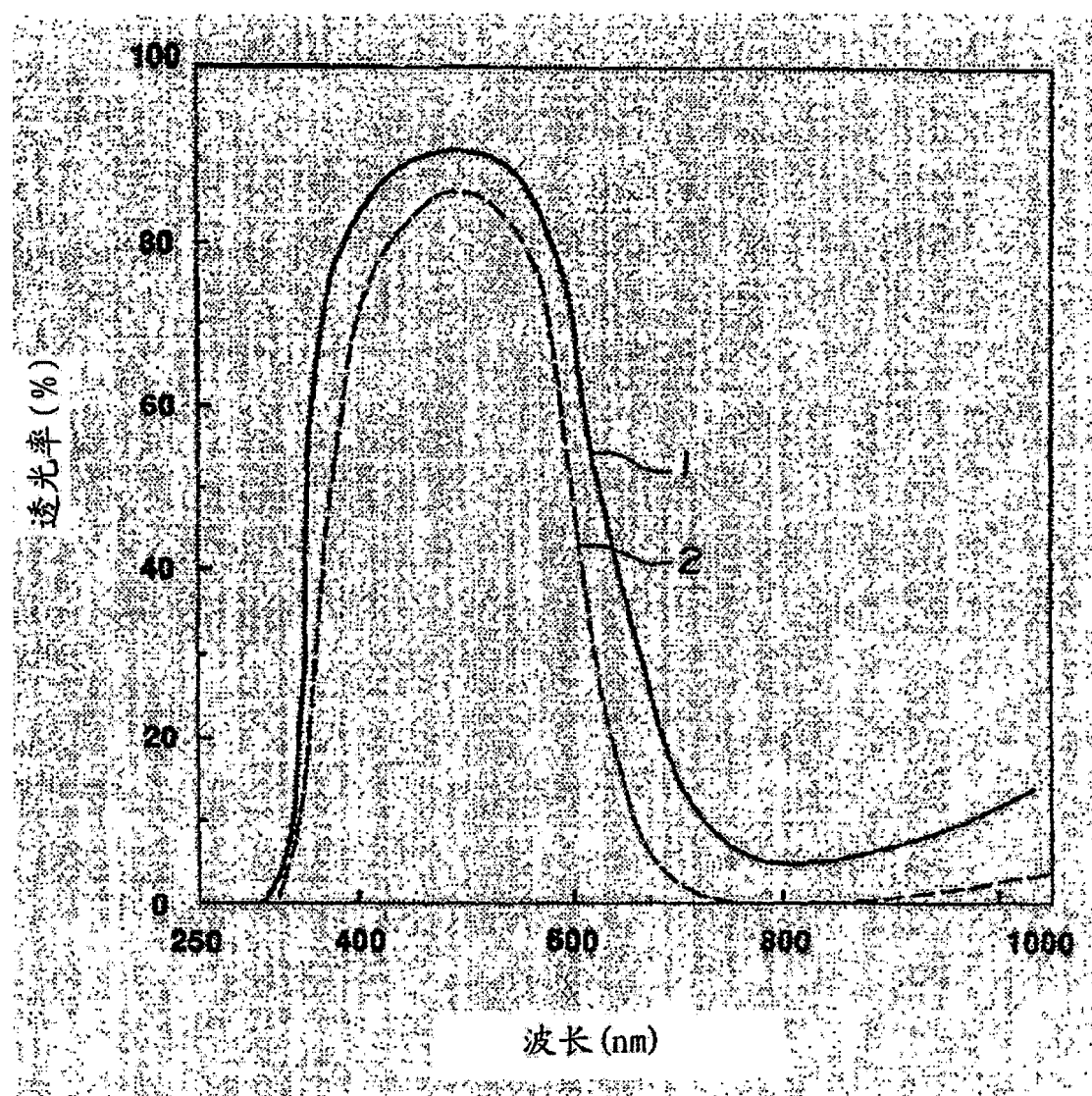


图 4

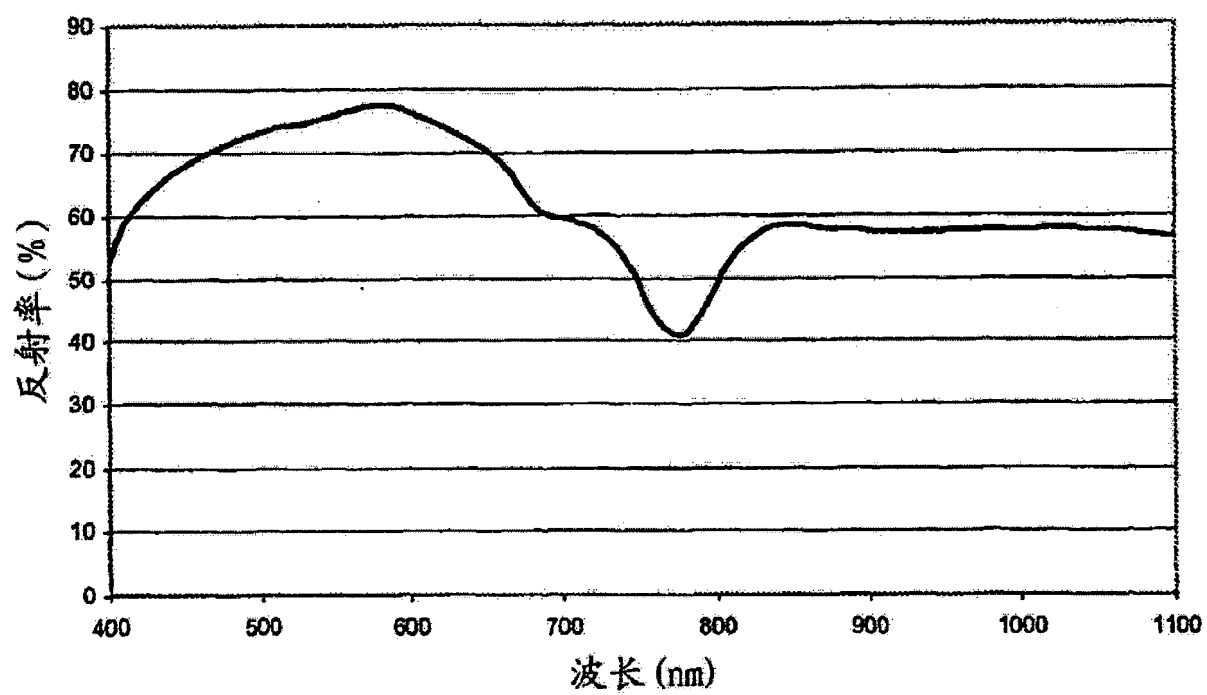


图 5

Abstract

Pasty ink for the engraved steel die printing process, having a viscosity value above 3 Pa.s, preferably above 5 Pa.s at 40°C, and comprising an infrared absorbing material, wherein said infrared absorbing material is a transition element compound whose IR-absorption is a consequence of electronic transitions within the d-shell of transition element atoms or ions.