(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112105348 A
(43)申请公布日 2020.12.18

(21)申请号 201980031669.8
(22)申请日 2019.06.13
(30)优先权数据
10-2018-0067835 2018.06.14 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/065558 2019.06.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/238855 EN 2019.12.19
(71)申请人 法国比克公司
地址 法国克里希
(72)发明人 S·H·韩 J·H·朱 J·柳
(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
代理人 张全信
(51)Int.Cl.
A61K 9/50(2006.01)
C09B 67/02(2006.01)

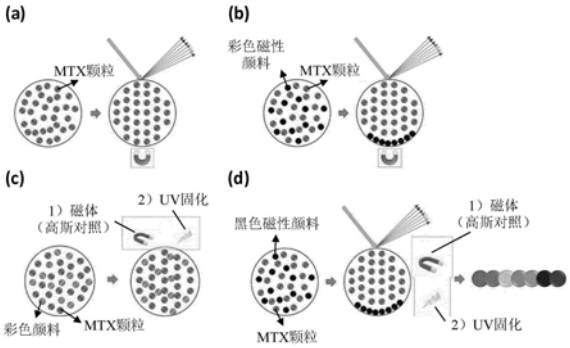
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

含有彩色颗粒的微胶囊和包括所述微胶囊的打印介质

(57)摘要

本文公开一种微胶囊，其由透明胶囊壁材料构成并且经配置以在其中含有选自彩色磁性颜料颗粒和彩色颜料颗粒当中的彩色颗粒、磁性可调色颗粒和溶剂，因此相比于常规微胶囊展现出优良的结构颜色表达效果，并且实现全范围的颜色，进而实现其作为打印介质的用途。



CN 112105348 A

1.一种微胶囊,其由透明胶囊壁材料构成,所述微胶囊中包含选自彩色磁性颜料颗粒和彩色颜料颗粒当中的彩色颗粒;磁性可调色颗粒;和溶剂。

2.根据权利要求1所述的微胶囊,其中所述微胶囊包含彩色磁性颜料,其中所述彩色磁性颜料颗粒经配置以响应于外部磁场或电场的施加而在所述微胶囊内不均匀地分布,并且其中所述磁性可调色颗粒经配置以响应于所述外部磁场或电场的施加而重新排列成晶体结构。

3.根据权利要求1或2所述的微胶囊,其中所述磁性可调色颗粒为带电的纳米颗粒。

4.根据权利要求2或3所述的微胶囊,其中所述彩色磁性颜料颗粒为纳米颗粒,其经配置以响应于所述外部磁场或电场的施加而在所述微胶囊中形成光反射层或光吸收层,而所述磁性可调色颗粒经配置以保留响应于所述微胶囊内的所述外部磁场或电场的施加而形成的晶体结构的基本随机分布。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的微胶囊,其中所述微胶囊进一步含有荧光颜料和热变色颜料中的至少一种。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的微胶囊,其中溶剂为可固化溶剂。

7.根据权利要求6所述的微胶囊,其中所述微胶囊进一步含有光聚合引发剂或热聚合引发剂。

8.一种打印介质,其包括根据权利要求1至7中任一项所述的微胶囊。

9.根据权利要求8所述的打印介质,其中所述打印介质为包含根据权利要求1至7中任一项所述的微胶囊和可固化树脂组合物的墨水。

10.一种将包含根据权利要求1至7中任一项所述的微胶囊和可固化组合物的组合物打印到可打印介质上的方法,其按任何顺序包含:

将所述组合物喷射到可打印介质上,

将磁场施加至所述组合物上以控制磁性变色微胶囊的颜色,

固化所喷射出的组合物,其中固化通过选自热能、光能和化学能中的任一种来引发。

11.一种用于将组合物打印到可打印介质上的打印装置,其包含:

墨盒,其包括包含根据权利要求1至7中任一项所述的微胶囊的可固化组合物;

喷射单元,其用于从所述墨盒喷射所述组合物;

磁场产生单元,其用于将磁场施加至从所述喷射单元喷射的所述组合物上;和

能量调节单元,其用于产生和/或阻挡用于固化从所述喷射单元喷射的所述组合物的能量,其中从所述能量调节单元产生的所述能量为选自热能、光能和化学能中的任一种。

12.根据权利要求10所述的打印装置,其中所述打印装置为手持式书写装置,确切地说为便携式笔。

13.一种安全标记,其包含:

a)根据权利要求1至7中任一项所述的微胶囊,或

b)由透明胶囊壁材料构成的微胶囊,所述微胶囊中包含选自彩色磁性颜料颗粒和彩色颜料颗粒当中的彩色颗粒;磁性可调色颗粒;和固化树脂基体。

14.一种认证根据权利要求13所述的安全标记的方法,选项a),其包含:

a)评估呈第一状态的所述安全标记的颜色或对比度;

b)将外部磁场或电场施加至所述安全标记以诱发所述安全标记的第二状态;

c)评估呈第二状态的安全标记的颜色或对比度;以及

d)通过评估所述安全标记在其第一状态与第二状态之间的颜色或对比度的变化作为所述认证的至少一个标准来认证所述安全标记。

15.一种认证根据权利要求13所述的安全标记的方法,选项b),其包含通过评估所述安全标记的颜色或对比度来认证所述安全标记。

含有彩色颗粒的微胶囊和包括所述微胶囊的打印介质

技术领域

[0001] 本公开涉及一种包含彩色颗粒、磁性可调色颗粒和溶剂的微胶囊，并且涉及利用所述微胶囊的各种产品、装置和方法。本公开确切地说涉及一种微胶囊，其中彩色颗粒为彩色磁性颜料颗粒，所述彩色磁性颜料颗粒可以借助于外力如磁场或电场在所述胶囊中不均匀地分布，而所述胶囊中所含有的磁性可调色颗粒可以响应于所述外力而重新排列成光子晶体结构。本公开的微胶囊可以促进实现全范围的结构颜色和大范围的对比度。

背景技术

[0002] 各种产品认证或防伪介质正在使用颜色会通过施加外力而改变的材料进行开发，所述外力如电场、磁场、重力等。此类介质可以通过一种装置来举例说明，如韩国专利第10-1340360号所公开，所述装置包含第一部分和第二部分，所述第一部分经配置以在其至少一部分上形成包括变色材料的变色区域，所述变色材料的颜色根据施加至其上的磁场的方向或大小进行调整，所述第二部分经配置以在其至少一部分上形成磁场产生区域，借此根据磁场的方向或大小调整变色区域的颜色。

[0003] 变色材料通过外力(电场、磁场、重力等)重新排列在操作变色装置方面被认为是非常重要的，有效控制这种重新排列，从而获得所需的变色效果，并且正在通过各种设计改变来开发一种更高效的变色装置。

[0004] 为了诱发变色效果，使用了磁性可调色材料(磁性可调色光子晶体(magnetically color-tunable photonic crystal，MTX))。基于光子晶体的特征，此类磁性可调色材料以包括颗粒或微胶囊的墨水的形式提供，由此颗粒由于外力而重新排列。在此，在用磁性可调色颗粒打印的介质中要解决的问题是通过基于颜色变化增加颜色对比度来改善视觉效果并且实现全范围的颜色。

[0005] 为了改善变色效果，本申请人已开发了多种安全介质。例如，韩国专利申请第10-2018-0065206号公开了一种安全介质，其通过使颜色、图案、图像和/或数据能够根据观察角度而变化来对加密的安全信息进行编码，以及韩国专利申请第10-2018-0040206号公开了一种安全介质，其能够使用包括磁性可调色颜料的全息箔来同时展现变色效果和全息效果。

[0006] 可以通过优化能够展现出变色效果的结构将各种安全介质用于各种安全应用，但在实现全范围的结构颜色方面却受到限制，并且仍然存在颜色对比度视觉效果不足的问题。

发明内容

[0007] 在一个方面，本公开有关一种微胶囊，其由透明胶囊壁材料构成，所述微胶囊中包含彩色颗粒。彩色颗粒可以选自彩色磁性颜料颗粒和彩色颜料颗粒当中。微胶囊可以进一步包含磁性可调色颗粒。微胶囊可以进一步包含溶剂。

[0008] 在其中微胶囊包含彩色磁性颜料的一些实施例中，彩色磁性颜料颗粒可以经配置

以响应于外部磁场或电场的施加而在微胶囊内不均匀地分布。磁性可调色颗粒可以经配置以响应于所述外部磁场或电场的施加而重新排列成晶体结构。

[0009] 在一些实施例中，磁性可调色颗粒可以为带电的纳米颗粒。

[0010] 在一些实施例中，微胶囊可以进一步含有荧光颜料和热变色颜料中的至少一种。

[0011] 在一些实施例中，溶剂可以为可固化溶剂。

[0012] 在其中溶剂为可固化溶剂的一些实施例中，微胶囊可以进一步含有光聚合引发剂或热聚合引发剂。

[0013] 在另一方面，本公开有关一种包括上述微胶囊的打印介质。

[0014] 在另一方面，本公开有关一种将包含上述微胶囊和可固化组合物的组合物打印到可打印介质上的方法。所述方法可包含将所述组合物喷射到可打印介质上。所述方法可以包含将磁场施加至所述组合物上以控制磁性变色微胶囊的颜色，所述方法可以包含固化所喷射出的组合物，其中固化通过选自热能、光能和化学能中的任一种来引发。前述步骤可以按任何顺序进行。

[0015] 在另一方面，本公开有关一种用于将组合物打印到可打印介质上的打印装置。所述装置可以包含墨盒，其包括包含上述微胶囊的可固化组合物。所述装置可以包含喷射单元，其用于从墨盒喷射组合物。所述装置可以包含磁场产生单元，其用于将磁场施加至从喷射单元喷射的组合物上。所述装置可以包含能量调节单元，其用于产生和/或阻挡用于固化从喷射单元喷射的组合物的能量，其中从能量调节单元产生的能量为选自热能、光能和化学能中的任一种。

[0016] 在一些实施例中，打印装置可以为手持式书写装置。在一些实施例中，打印装置可以为便携式笔。

[0017] 在另一方面，本公开有关一种安全标记。所述安全标记可以包含上述微胶囊。替代地，安全标记可以包含由透明胶囊壁材料构成的微胶囊，所述微胶囊中包含彩色颗粒。彩色颗粒可以选自彩色磁性颜料颗粒和彩色颜料颗粒当中。微胶囊可以包含磁性可调色颗粒。微胶囊可以进一步包含固化树脂基体。

[0018] 在另一方面，本公开有关一种认证安全标记的方法，所述安全标记包含上述第一次提及的方面中所定义的微胶囊。所述方法可以包含评估呈第一状态的所述安全标记的颜色或对比度；所述方法可以包含将外部磁场或电场施加至所述安全标记以诱发所述安全标记的第二状态。所述方法可以包含评估呈第二状态的安全标记的颜色或对比度。所述方法可以包含通过评估所述安全标记在其第一状态与第二状态之间的颜色或对比度的变化作为所述认证的至少一个标准来认证所述安全标记。替代地，在另一方面，本公开有关一种认证安全标记的方法，所述安全标记包含在固化树脂基体中的上述微胶囊。所述方法包含通过评估所述安全标记的颜色或对比度来认证所述安全标记。

[0019] 上文所提及的任一方面的微胶囊可以特别地用于提供一种打印介质，所述打印介质会展现变色效果，并且确切地说，通过施加外力而同时表现出结构颜色表达效果和光子晶体排列效果，从而改善颜色对比度并且促进全范围的颜色的实现。

附图说明

[0020] 图1A、1B、1C和1D分别示出含有MTX颗粒的常规的微胶囊、含有彩色磁性颜料颗粒

的微胶囊、含有彩色颜料颗粒的微胶囊和含有黑色磁性颜料颗粒的微胶囊的展现变色效果的过程；

[0021] 图2为示出含有绿色颜料作为彩色磁性颜料颗粒的微胶囊(a)和常规的微胶囊(b)的颜色纯度的测量结果的图；

[0022] 图3A、3B和3C为示出在施加磁场之前(图3A)、在施加磁场之后(图3B)以及在UV固化之后(图3C)，打印在薄片上的根据本公开的微胶囊(左)和常规的微胶囊(右)的变色效果的照片；

[0023] 图4为示出具备有墨盒的书写工具的操作原理的概念图，其为根据本公开的微胶囊应用于打印墨水的图示；

[0024] 图5A、5B和5C为示出使用根据本公开的微胶囊的安全介质(图5A和5B)和使用常规的微胶囊的安全介质(图5C)的堆叠结构的截面图；

[0025] 图6为示出取决于光吸收层的黑度的结构颜色表达的照片；

[0026] 图7为示出取决于微胶囊中所含有的黑色颗粒的量的结构颜色表达的照片；和

[0027] 图8示出在两种打印介质上打印的微胶囊墨水的颜色对比度效果。

具体实施方式

[0028] 在下文中，将给出本公开的具体实施方式。本公开的说明书和权利要求书中所用的术语或词语不应限制性地理解为仅具有共同语言或词典含义，并且除非在以下描述中另外明确定义，否则应解释为具有如相关技术领域中所确定的其普通技术含义。具体实施方式将参考具体实施例更好地说明本公开，但应理解，所呈现的公开内容不限于这些具体实施例。

[0029] 根据本公开，可以提供一种微胶囊，其由透明胶囊壁材料构成，所述微胶囊中包含选自彩色磁性颜料颗粒和彩色颜料颗粒当中的彩色颗粒；磁性可调色颗粒；和溶剂。

[0030] 微胶囊可由于外力的施加，如磁场或电场的施加，而展现出变色效果，如图1A至1D中例示性展示。

[0031] 图1A示出了常规的微胶囊，其包括磁性可调色颗粒。磁性可调色颗粒也称为MTX颗粒，并且可以通过经由形成光子晶体以预定波长产生反射光，从而引起变色效果。由于基于磁性可调色颗粒的光子晶体效应，仅通过形成晶体结构就会产生预定波长的反射光，因此可以响应于所述外力的施加而获得变色效果。

[0032] 此外，如图1B所示，根据本公开的微胶囊可以经配置以使得彩色磁性颜料颗粒响应于外力的施加而不均匀地分布，在此情况下，其在微胶囊的一侧集中并且在微胶囊的相对侧耗尽。这种不均匀分布的彩色磁性颜料颗粒可以实现背景颜色或光吸收颜色，从而基于磁性可调色颗粒的光子晶体效应来增加结构颜色表达。

[0033] 具体来说，在示出当将外力(磁场)施加至微胶囊时的变色效果的概念图中，当在彩色磁性颜料颗粒和磁性可调色颗粒随机分散在微胶囊中所含的溶剂中的状态下将磁场施加至微胶囊时，彩色磁性颜料颗粒会根据施加的磁场方向迁移并且在微胶囊中呈现不均匀分布(在实例中：在微胶囊下部的团聚)。与此同时，磁性可调色颗粒由于光子晶体效应而能够形成某种晶体结构。

[0034] 因此，如图1B所示，根据本公开的微胶囊可以经配置以使得彩色磁性颜料颗粒不

均匀地分布在微胶囊的一侧，从而呈现出背景颜色或光吸收颜色，从而基于磁性可调色颗粒的光子晶体效应来增加结构颜色表达。

[0035] 另外，图1C示出了在含有彩色颜料的微胶囊中引起变色效果的过程。微胶囊之中包含呈随机分布的彩色颜料和磁性可调色颗粒，并且当向其施加外部磁场时重新排列磁性可调色颗粒，因此形成光子晶体结构，其中彩色颜料颗粒分布在光子晶体之间。因此，可以提高分布在光子晶体中的彩色颜料颗粒的颜色纯度。

[0036] 图1B的微胶囊含有彩色磁性颜料颗粒，而图1D的微胶囊含有黑色磁性颜料颗粒。在此情况下，黑色磁性颜料颗粒不均匀地分布在微胶囊的下部，并且因此可以充当背景颜色。因此，根据磁性可调色颗粒的排列产生预定波长的反射光，并且磁性可调色颗粒的光子晶体排列可以根据磁场的大小而变化。因此，可以通过调节从外部施加的磁场来展现所期望的原始颜色。在图1D的微胶囊中，当黑色磁性颜料颗粒充当背景颜色时实现原始颜色，因此与仅包括磁性可调色颗粒的微胶囊相比，显著改善了结构颜色表达并且提高了颜色对比度效果。

[0037] 与根据本公开的第一方面的上述例示性实施例一致，提供了一种微胶囊，其包含彩色磁性颜料、磁性可调色颗粒和溶剂，其中所述彩色磁性颜料颗粒经配置以响应于外部磁场或电场的施加而在所述微胶囊内不均匀地分布。确切地说，彩色磁性颜料可以在给定的溶剂中充分地移动，从而能够在典型的打印应用时间范围内(例如短于约60秒、或约1至约10秒、或约0.01至约5秒、或短于约3秒)在微胶囊内不均匀地分布。由于迁移速率可能不仅仅取决于彩色磁性颜料的大小、形状和表面组成，因此将颗粒配置成在微胶囊内不均匀地分布还可能涉及出于此目的而配置微胶囊，例如适当地调整微胶囊的大小和溶剂的粘度，以确保可以在合适的时间范围内获得不均匀分布。根据前述内容，还应理解，将彩色磁性颜料颗粒配置成响应于外部磁场或电场的施加而在微胶囊内不均匀地分布，也可能意味着在所述外部磁场或电场的施加之前，颗粒并非不均匀地分布(例如随机分布)。此外，磁性可调色颗粒经配置以响应于所述外部磁场或电场的施加而重新排列成晶体结构。当提及磁性可调色颗粒的晶体结构时，其是指所述颗粒能够形成能够反射/发射所需颜色的所需空间排列(例如，由纳米颗粒构成的光子晶体)。

[0038] 在一些实施例中，磁性可调色颗粒可以为带电的纳米颗粒。使纳米颗粒带电可以有助于防止颗粒在储存期间的团聚，并且有助于在施加外部磁场或电场时形成光子晶体结构。

[0039] 在一些实施例中，彩色磁性颜料颗粒可以为纳米颗粒，其经配置以响应于外部磁场或电场的施加而在微胶囊中形成光反射层或光吸收层，而磁性可调色颗粒经配置以保留响应于微胶囊内的所述外部磁场或电场的施加而形成的晶体结构的基本随机分布。

[0040] 微胶囊进一步包含溶剂。应理解，分散于微胶囊中的颗粒的大小极小，并且因此可位于分散液或悬浮液和真溶液的边界处。本申请提及了“分散液”和“溶液”两者，但出于本公开的目的，这些术语应理解为同义的。同样，本公开提及了“溶剂”、“溶解的”和“可固化溶剂”，并且这些术语应理解为同等地涵盖分散液、悬浮液和所分散和悬浮的颗粒。

[0041] 在一些实施例中，溶剂可以为非反应性溶剂。在一些实施例中，溶剂可以为可固化溶剂，即溶剂可以包含能够聚合成树脂基体的组分，所述树脂基体包封微胶囊内含有的各种颗粒。在通过外部磁场或电场的施加获得的颜色/对比度效果旨在持久或甚至永久的应

用中，将颗粒包封在基体中可能为期望的。

[0042] 磁性可调色颗粒可以使用响应于电磁场的颗粒来实现这种效果，如纳米颗粒、彩色纳米颗粒(即固有着色的纳米颗粒)、彩色纳米复合物或包括纳米颗粒、彩色纳米颗粒或彩色纳米复合材料的微胶囊。

[0043] 在本公开中，使用包括可以展现光子晶体效应的纳米颗粒、彩色纳米颗粒或彩色纳米复合物的微胶囊。这是因为除了MTX颗粒之外，微胶囊中还含有如彩色磁性颜料颗粒等额外组分。

[0044] 彩色纳米复合材料可能为有利的，因为由于纳米复合材料中所含有的着色剂颗粒，可以通过颗粒的原始颜色来实现颜色，因此与显示单一颜色的纳米颗粒相比存在广泛的颜色选择。与之同时，像纳米颗粒一样，纳米复合材料通过从外部施加电场或磁场而得以重新排列或改变其电荷，从而以预定波长透射或反射光以最终呈现出颜色。在一些实施例中，彩色纳米复合材料可以具有均匀粒度，以便经由颗粒的重新排列或其电荷的变化来实现颜色，并且必须借助其在介质中的高迁移率来促进重新排列。

[0045] 磁性可调色颗粒可以在介质中溶解或分散，可以以分散在介质中的带电颗粒的形式存在，或可以以核-壳结构或多核-壳结构的形式提供。对于此类分散，磁性可调色颜料可以具有约50至约1,000nm，具体地约100至约500nm，并且更具体地约100至约300nm的粒度。磁性可调色颗粒可以通常具有球形或基本球形形状，并且因此其大小可通过例如显微镜或电子显微镜等常规方式来确定。在这些情况下，所测量的颗粒直径的2维图示可视为前述磁性可调色颗粒的大小的代表。

[0046] 当颗粒包括着色剂时，颗粒的均匀性比颗粒的大小更重要，因此颗粒也可以具有落在上述范围之外的粒度。

[0047] 正如已经提到的，本公开可以利用纳米颗粒。纳米颗粒可以为任何类型，包括导电颗粒、金属颗粒、有机金属颗粒、金属氧化物颗粒、磁性颗粒或疏水性有机聚合物颗粒，并且可以为通过施加外部能量而展现出光子晶体特征的颗粒(在纳米颗粒为磁性可调色颗粒的情况下)。其实例可以包括硅(Si)、钛(Ti)、钡(Ba)、锶(Sr)、铁(Fe)、镍(Ni)、钴(Co)、铅(Pb)、铝(Al)、铜(Cu)、银(Ag)、金(Au)、钨(W)、钼(Mo)、锌(Zn)和锆(Zr)中的至少一种金属或它们的氮化物或氧化物。

[0048] 此外，有机纳米颗粒可以由如聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物材料构成，并且可以包括：表面由具有烃基的有机化合物配制的颗粒；表面由具有羧基、酯基和酰基中的至少一种的有机化合物配制的颗粒；表面由具有卤素元素的络合化合物配制的颗粒；表面由包括胺、硫醇或膦的配位化合物配制的颗粒；以及表面上形成有自由基的带电颗粒。

[0049] 纳米颗粒可以为具有电极化特性的颗粒。其具体实例可以包括铁电材料，其中当施加外部磁场或电场用于介质进行极化时，通过额外地诱导离子或原子的极化来显著增加极化程度，并且其中即使在没有施加外部磁场或电场的情况下，存在残余极化，并且在施加磁场或电场的方向上仍存在磁滞现象；以及顺电材料或超顺电材料，其中当施加外部磁场或电场时，通过额外地诱导离子或原子的极化来显著增加极化程度，但当没有施加外部磁场或电场时，不存在残余极化和磁滞现象。

[0050] 举例来说，可以包括具有钙钛矿结构的材料。具有ABO_3结构的材料的实例可以包

括$PbZrO_3$、$PbTiO_3$、$Pb(Zr,Ti)O_3$、$SrTiO_3$、$BaTiO_3$、$(Ba,Sr)TiO_3$、$CaTiO_3$、$LiNbO_3$等。

[0051] 此外，纳米颗粒可以包括含有单金属或不同金属的颗粒、氧化物颗粒或光子晶体颗粒。

[0052] 在金属的情况下，将磁性前体和配体溶解于溶剂中，所述磁性前体选自由金属硝酸盐化合物、金属硫酸盐化合物、金属氟乙酰乙酸盐化合物、金属卤化物化合物、金属高氯酸盐化合物、金属氨基磺酸盐化合物、金属硬脂酸盐化合物和有机金属化合物组成的群组，所述配体选自由烷基三甲基铵卤化物类阳离子配体、中性配体(如烷基酸、三烷基膦、三烷基膦氧化物、烷基胺和烷基硫醇)和阴离子配体(如烷基硫酸钠、烷基羧酸钠、烷基磷酸钠和乙酸钠)组成的群组，从而制备非晶金属凝胶，将所述非晶金属凝胶随后加热以便相转化为结晶颗粒。

[0053] 本文中，当以这种方式含有非均质前体时，可增强最后获得的颗粒的磁特性，或可获得多种磁性材料，如超顺磁、顺磁、铁磁、反铁磁、亚铁磁和抗磁材料。

[0054] 分散在溶剂中的磁性可调色颗粒通过施加电场或磁场而重新排列，并且溶剂可以包括极性或非极性溶剂。此外，彩色磁性纳米颗粒分散在溶剂中，并且因此通过施加电场或磁场而移动并且不均匀地分布。

[0055] 而且，磁性可调色颗粒可以包括由于施加磁场而变成磁性的，即被磁化的材料。为了防止磁性颗粒在未施加外部磁场时团聚，可以使用超顺磁材料，其中当施加外部磁场时发生磁化，但当未施加外部磁场时不存在残余磁化。

[0056] 此外，为了有效地将纳米颗粒分散在溶剂中并且防止其团聚，颗粒的表面可以包覆有极性相同的电荷，并且为了防止颗粒在溶剂中沉淀，所述颗粒的表面可以用比重不同于相应颗粒比重的材料涂覆，或者可以将溶剂与比重不同于相应颗粒比重的材料混合。

[0057] 此外，纳米颗粒可以经配置以具有特定的颜色，以便反射特定波长的光。更具体地，可以通过控制氧化数或用无机颜料、染料等涂覆来赋予根据本公开的颗粒特定的颜色。举例来说，施加于根据本公开的颗粒上的无机颜料可以包括Zn、Pb、Ti、Cd、Fe、As、Co、Mg、Al等的氧化物、硫化物和硫酸盐，包括发色团，并且施加于根据本公开的颗粒上的染料可以包括荧光染料、酸性染料、碱性染料、媒染剂染料、硫化物染料、还原染料(vat dye)、分散性染料、反应性染料等。

[0058] 此外，纳米颗粒可以涂覆有带电材料以便具有与彼此相同的电荷。

[0059] 微胶囊的溶剂可以包括非反应性溶剂。所述溶剂可以为选自水、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、碳酸亚丙酯、甲苯、苯、己烷、氯仿、卤代烃油、全氯乙烯、三氯乙烯和异链烷烃油(如isopar-G、isopar-M或isopar-H)中的至少一种。

[0060] 微胶囊的溶剂可以包括可固化溶剂。

[0061] 在一些实施例中，可固化溶剂可以具有约100g/mol至约1,000g/mol的重均分子量。应理解，术语“可固化溶剂”应作广义解释，并且确切地说不仅意图包括充分移动的聚合物，而且还意图包括单体和低聚物(重复单元数目＝2至8)。在聚合物和低聚物的情况下，术语“重均分子量”是指每个重复单元的分子量。在单体的情况下，术语是指整个单体的分子量。

[0062] 在一些实施例中，可固化溶剂中所含有的树脂的重均分子量可为约100g/mol至约800g/mol，具体地约100g/mol至600g/mol，更具体地约100g/mol至400g/mol。

[0063] 在一些实施例中，树脂可以由多种组分的混合物构成。在那些情况下，树脂的重均分子量意图指可固化组分(即排除聚合引发剂和添加剂，如分散剂)的(重均)分子量，并且每个此类组分本身必须满足分子量要求。举一实例：可固化溶剂由94重量％的1,6-己二醇二丙烯酸酯、3重量％的分子量为约5,000的聚(甲基丙烯酸甲酯)、2重量％的分散剂和1重量％一种光聚合引发剂构成。包含此类树脂的可固化溶剂将具有约100g/mol至约1,000g/mol的所需重均分子量，因为聚(甲基丙烯酸甲酯)树脂的重均分子量为约100g/mol，1,6-己二醇二丙烯酸酯的分子量为约226g/mol，并且分散剂和光聚合引发剂不相关。

[0064] 在一些实施例中，可固化溶剂可以包含能够形成交联树脂的单体。此类交联可以进一步促进颗粒滞留在固化树脂基体中，并且改善颜色稳定性。在一些实施例中，能够形成交联树脂的单体可以为具有至少两个反应性官能团的单体。前述意义上的“反应性官能团”的例示性定义为能够在所施加的聚合条件下与另一(不必相同)官能团形成共价键的化学基团。实例包括可交联烯部分，明确地说丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯部分、环氧树脂部分、氨基部分、硫醇部分和异氰酸酯部分。当然，也有可能使用混合物，例如UV活化的硫醇/烯点击化学。

[0065] 在一些实施例中，可固化溶剂可以包括单体，所述单体包含至少两个可交联烯部分，确切地说至少两个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯部分。在一些实施例中，所述单体包含至少两个可交联烯部分，并且所述单体中的可交联烯部分中的每一个间隔小于16个，确切地说小于14个，尤其小于12个原子，其中所述原子选自C、N、O和S。

[0066] 可固化溶剂在约25℃下测量的粘度可以为约5至约50cps，确切地说约5至约40cps，尤其约5至约30cps。在一些实施例中，可固化溶剂在约25℃下测量的粘度可以为约15至约50cps，确切地说约20至约50cps，尤其约25至约50cps。粘度可以为使用布氏粘度计(Brookfield viscosimeter)(如Brookfield DV2T)在约25℃下，使用转子SC4-31在约200rpm下和约25％至约35％的扭矩值％测定的动态粘度。

[0067] 在一些实施例中，可固化溶剂可以包含聚合引发剂和任选地添加剂，如分散剂。

[0068] 在一些实施例中，可固化溶剂可以对热固性树脂进行光化学或热固化。

[0069] 在一些实施例中，溶剂可以为光固化溶剂，包括选自以下中的任一种：丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、丙烯酸单体、甲基丙烯酸单体、丙烯酸单体自由基、甲基丙烯酸单体自由基、丙烯酸低聚物和甲基丙烯酸低聚物，其中的每种具有碳双键。

[0070] 此外，聚合引发剂可以为光聚合引发剂或热聚合引发剂。光聚合引发剂可以包括选自以下中的任一种：1-羟基环己基苯基酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦氧化物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮和2,4-二乙基噻吨酮。热聚合引发剂可以包括选自以下中的任一种偶氮化合物：2,2’-偶氮双(异丁腈)、1,1’-偶氮双(环己烷甲腈)、2,2’-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2’-偶氮双(甲基丁腈)、二叔丁基过氧化物、过氧化物月桂酰、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化物、偶氮-叔丁烷、偶氮-双异丙基、偶氮-正丁烷、二叔丁基过氧化物、2,2’-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)和2,2’-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)。

[0071] 合适的光聚合引发剂的其它实例包括二苯甲酮、二苯甲酮衍生物、苯乙酮、苯乙酮衍生物、苄基酮、α-烷氧基苄基酮、单体羟基酮、聚合物羟基酮、α-氨基酮、烷氧基酮、酰基氧化膦、茂金属、安息香醚、苄基缩酮、α-羟基烷基苯酮、α-氨基烷基苯酮和酰基膦，它们都对

UV光作出响应。热聚合引发剂的实例包括偶氮类化合物、有机过氧化物和过氧化氢。

[0072] 可固化溶剂可以含有分散剂，从而改善溶剂的个别组分的分散性。分散剂的实例可以确切地说包括湿分散剂，如BYK-154、BYK-2095、BYK-9077等。

[0073] 在一些实施例中，可固化溶剂可以进一步包括其它添加剂，例如流变改性剂、润湿剂和促粘剂。促粘剂的一些实例确切地说包括具有醚键的环氧树脂、具有氨酯键的氨酯粘合剂或氨酯单体。

[0074] 可固化溶剂的个别组分可以以任何量使用。在一些实施例中，可固化溶剂可以由90至96重量％的树脂、1至8重量％的聚合引发剂和0.1至5重量％的分散剂构成。

[0075] 在一些实施例中，可固化溶剂可以由约90至约96重量％的单体、约1至约8重量％的聚合引发剂和约0.1至约5重量％的一种或多种添加剂构成。在一些实施例中，可固化溶剂可以包含以下或由以下组成：约90至约98.9重量％的单体、约1至约5重量％的聚合引发剂和约0.1至约5重量％的添加剂。在一些实施例中，可固化溶剂可以包含以下或由以下组成：约90至约98.9重量％的单体，包括能够形成交联树脂的至少一种单体，确切地说为包含至少两个可交联烯部分的单体；约1至约5重量％的聚合引发剂；和约0.1至约5重量％的一种或多种添加剂。

[0076] 本公开的微胶囊进一步包含透明胶囊壁，并且用于胶囊壁的材料可以包括以下中的至少一种：藻酸盐、明胶、乙基纤维素、聚酰胺、三聚氰胺甲醛树脂、聚(乙烯基吡啶)、聚苯乙烯、具有氨酯键结的树脂和聚甲基丙烯酸甲酯。当胶囊壁由此类透明聚合物形成时，由于彩色磁性颜料颗粒和磁性可调色颗粒通过施加磁场而重新排列，因此可以获得特定波长的反射光，进而显示结构颜色。

[0077] 这样的微胶囊可以包括由本申请人开发的韩国专利申请公开第10-2017-0124028号公开的微胶囊和韩国专利申请公开第10-2015-0031197号、第10-2015-0017796号和第10-2015-0020491号公开的微胶囊，所有这些均可以应用于电泳类型和磁场施加类型两者，并且因此可以响应于从外部施加的电磁场。

[0078] 在一些实施例中，并且如图2B的光学显微镜图像中所示，所制造的微胶囊可以形成为各种大小。在一些实施例中，微胶囊的大小可以为约0.5μm至约300μm，确切地说约1μm至约100μm，尤其约10至约100μm、或约10至约50μm、或约10μm至约40μm。微胶囊可以通常具有球形或基本球形形状，并且因此其大小可通过例如显微镜或电子显微镜等常规方式来确定。在这些情况下，所测量的微胶囊直径的2维图示可视为前述微胶囊的大小的代表。

[0079] 在一些实施例中，微胶囊的平均粒度可为约2至约100μm，确切地说约3至约20μm，确切地说约4至约10μm。平均粒度可以如先前段中所述进行确定。

[0080] 在一些实施例中，粒度也可以相对均匀地分布。这可通过避免宏观不规则性来进一步改善颜色印象。在一些实施例中，粒度分布的特征可在于约20μm的D50。

[0081] 在一些实施例中，除了彩色磁性颜料颗粒和磁性可调色颗粒之外，微胶囊还可以包括可分散于溶剂中的彩色颜料、荧光颜料和热变色颜料中的至少一种。

[0082] 除了如电场或磁场等外力之外，还使用此类额外组分以便响应如热能、光能、重力等外力，从而通过混合额外组分来实现更多种变色效果。

[0083] 例如，当额外含有彩色颜料时，可以基于与溶剂的比重差而获得由于重力引起的不均匀分布效果。在此情况下，可以将其与彩色磁性颜料颗粒混合以展现新的颜色。

[0084] 实例和进一步实施例

[0085] 为了将如图1C所示的包括彩色颜料颗粒和MTX颗粒的微胶囊与常规的微胶囊(图1A)进行比较,测量包括绿色颜料颗粒的微胶囊(图2A)和包括MTX颗粒的微胶囊(图2B)的吸收光谱,并在图2A和2B中示出。基于测量结果,在常规的微胶囊中在550nm或更高处观察到宽肩峰,但是在图1C的微胶囊中在550nm处的峰顶部观察到尖峰。此类分析结果显示微胶囊的颜色纯度的改善,并且期望使用反射光的波长均匀性高的微胶囊来进一步提高颜色对比度效果和结构颜色表达效果。

[0086] 为了确认这一点,如图3A至3C所示,将包括两种微胶囊中的每一种的墨水打印在薄片上,并且评定其变色效果。在图3A至3C中,图1C的微胶囊示出其呈现为清晰的外环的边界线,如图3B的左侧可见,与施加磁场后包括MTX颗粒的图1A的微胶囊(图3B的右侧)相比,产生更高的颜色对比度效果。

[0087] 此外,当在施加磁场的状态下通过用UV光照射进行固化时,根据本公开的微胶囊的环的轮廓保持清晰(图3C的左侧),而包括MTX颗粒的微胶囊(图3C的右侧)显示不清晰的颜色对比度,使得不可能容易地识别其环的边界线。

[0088] 尽管使用了含有彩色磁性颜料颗粒作为彩色颗粒的胶囊中的彩色颗粒的不均匀分布效果,即使在微胶囊中也会获得改善的颜色对比度效果,但是基于MTX颗粒的光子晶体效应,即使在含有彩色颜料颗粒的微胶囊中也可以获得颜色对比度效果的改善。

[0089] 根据本公开的具有优良结构颜色表达效果的微胶囊可以应用于任何类型的打印或打印介质,即呈打印墨水形式的打印介质或如安全标记的打印介质。

[0090] 当用作打印墨水时,墨水可以以墨盒的形式储存,并且因此可以用于打印装置或如便携式笔的手持式打印装置。图4示出使用根据本公开的微胶囊的打印墨水。

[0091] 确切地说,图4展示具有含有打印墨水的墨盒的便携式笔,其中在便携式笔中设置有微胶囊墨盒,以使得微胶囊吸附到打印介质的表面上并且由此进行打印。此外,微胶囊被吸附到打印介质的表面上,且接着使用设置在笔尖或喷嘴的UV灯或加热单元进行固化。

[0092] UV灯或加热单元通过向喷射的墨水施加或阻挡能量而能够使墨水变为固定状态(例如固态、固化状态、半固化状态等),借此使组合物中所含有的微胶囊中的带电颗粒固定,由此固定所形成的颜色,从而实现结构颜色。

[0093] 此外,可以在笔尖上设置磁体以便对从墨盒中喷射的墨水施加磁场,并且颗粒之间的间隔根据所施加的磁场的大小而变化,并且因此改变反射光的特定波长,且从而调整磁体的距离,进而控制所施加的磁场的大小。

[0094] 此外,借助于磁体,在墨水吸附到待打印的衬底的表面上之前产生磁场,借此颗粒的排列可以固定,然后吸附到衬底的表面上,或替代地,可以首先使墨水吸附到衬底的表面上,且接着可以从笔施加磁场,从而可以控制吸附在衬底的表面上的墨水中所包括的微胶囊中的磁性颗粒的排列或布置。

[0095] 在此情况下,可以以此方式进行打印工艺,即在墨水即将吸附之前使用磁体固定光子晶体颗粒的排列,随后固化且接着喷射,或替代地以此方式进行打印工艺,即将墨水吸附到衬底的表面上,且接着通过施加磁场来调节颗粒的排列,并且同时通过产生能量来将排列的颗粒固定。

[0096] 本公开的微胶囊还可以有利地用于安全标记中。在这些情况下,打印介质可以用

作安全标记，并且可以使用本公开的微胶囊来配置，如图5A至5C所示。

[0097] 使用常规的微胶囊的堆叠(安全标记)经配置以使得光吸收层形成于衬底上并且磁性可调色层形成于其上(图5C)。使用光吸收层的原因是由于MTX颗粒的重新排列而产生的反射光的波长宽度较宽，且因此无法充分实现特定的结构颜色。特别地，光吸收层充当背景颜色，从而改善通过微胶囊实现的颜色清晰度。

[0098] 另一方面，本公开的微胶囊可以不包括光吸收层，如图5A所示，并且可以视需要包括光吸收层，如图5B所示。

[0099] 在无光吸收层存在的情况下，背景颜色可能由不均匀分布在微胶囊下部的彩色磁性颜料颗粒形成，且因此，即使由磁性可调色颗粒产生的反射光的波长宽度较大时，也可以显示预定水平的颜色清晰度。当形成光吸收层时，颜色清晰度的改善可能变得更加明显。

[0100] 举例来说，在包括MTX颗粒和黑色磁性颜料颗粒的微胶囊中，当磁体接近衬底时，具有高磁化值的黑色磁性颜料颗粒不均匀地分布在微胶囊的下部，因此与在使用常规的打印工艺时相比，展现出高颜色表达。由于即使在无光吸收层存在的情况下也可以进行打印，因此可以缩短打印过程，并且可以在各种衬底上直接打印。

[0101] 为了评定取决于光吸收层的黑度的结构颜色表达，如图6所示，形成具有25％至100％范围内的黑度的单个光吸收层，并且在其上施加含有相同种类的微胶囊的墨水。结果，即使当黑度增加时，也清楚地确认根据本公开的微胶囊的结构颜色表达。相比之下，在仅包括MTX颗粒的微胶囊中，如第三列的照片所示，取决于黑度的结构颜色的区分是模糊的，由此可以确认颜色表达非常低。

[0102] 此外，为了测量微胶囊本身的颜色表达，如图7所示，根据本公开的微胶囊中所含有的黑色磁性颜料颗粒的比例设定为5％和10％，并且将其结果与仅包括MTX颗粒的微胶囊(参考)的结果相比较。

[0103] 其结果是，随着黑色磁性颜料颗粒的比例增加，可以确认线性图案的边界线被清楚地识别，从而改善颜色表达。确切地说，可以确认与仅包括MTX颗粒的微胶囊相比在颜色表达上的显著差异，由此可以推断出根据本公开的微胶囊的结构颜色表达效果极佳。

[0104] 为了评定使用根据本公开的微胶囊的颜色对比度效果，制备打印介质(a)和打印介质(b)，所述打印介质(a)经配置以使得包括彩色磁性颜料颗粒和磁性可调色颗粒的微胶囊墨水打印在白纸衬底上，所述打印介质(b)经配置以使得在白纸衬底上用黑色墨水形成光吸收层，且接着在其上打印微胶囊墨水。

[0105] 图8示出在两种打印介质上打印的微胶囊墨水的颜色对比度效果。在参考的(a)和(b)中，用包括MTX颗粒的常规的微胶囊墨水打印，由于使用氧化铁作为MTX颗粒而呈现出棕色，并且由于反射光的波长在光吸收层的存在下变化而呈现出浅绿色。当比较参考的(a)和(b)时，在打印的光吸收层存在的情况下可以清楚地看到线性图案，但在没有光吸收层的衬底上直接打印时无法确认线性图案，导致颜色对比度极低。

[0106] 相比之下，在用红色、绿色、蓝色和黑色墨水打印的打印介质中，即使当(a)在没有光吸收层的衬底上直接打印时，也可以从视觉上确认线性图案，由此可以发现颜色对比度效果得到改善。特别地，在用蓝色和黑色墨水打印的打印介质中，与当使用常规的微胶囊墨水时相比，由于在无光吸收层存在的情况下线性图案的辨别极佳，因此可以推断出颜色对比度效果得到极大改善。

[0107] 因此，在一些实施例中，提供了一种安全标记，其包含如上述任何实施例中所定义的微胶囊。在一些实施例中，安全标记可以为多层层压体，其依次包含基础层、包含如上述任何实施例中所定义的微胶囊的层和透明保护层。这些层可以任选地利用在基础层与包含微胶囊的层之间的另一层，如粘合剂层或光吸收层分开。包含微粒的层可以进一步包含包埋有微胶囊的树脂基体。

[0108] 尽管已出于说明的目的公开本公开的优选实施例，但本领域的技术人员应了解，在不脱离本公开的精神的情况下，各种修改和更改是可能的。还应理解，此类修改和更改被并入本公开和所附权利要求书的范围内。

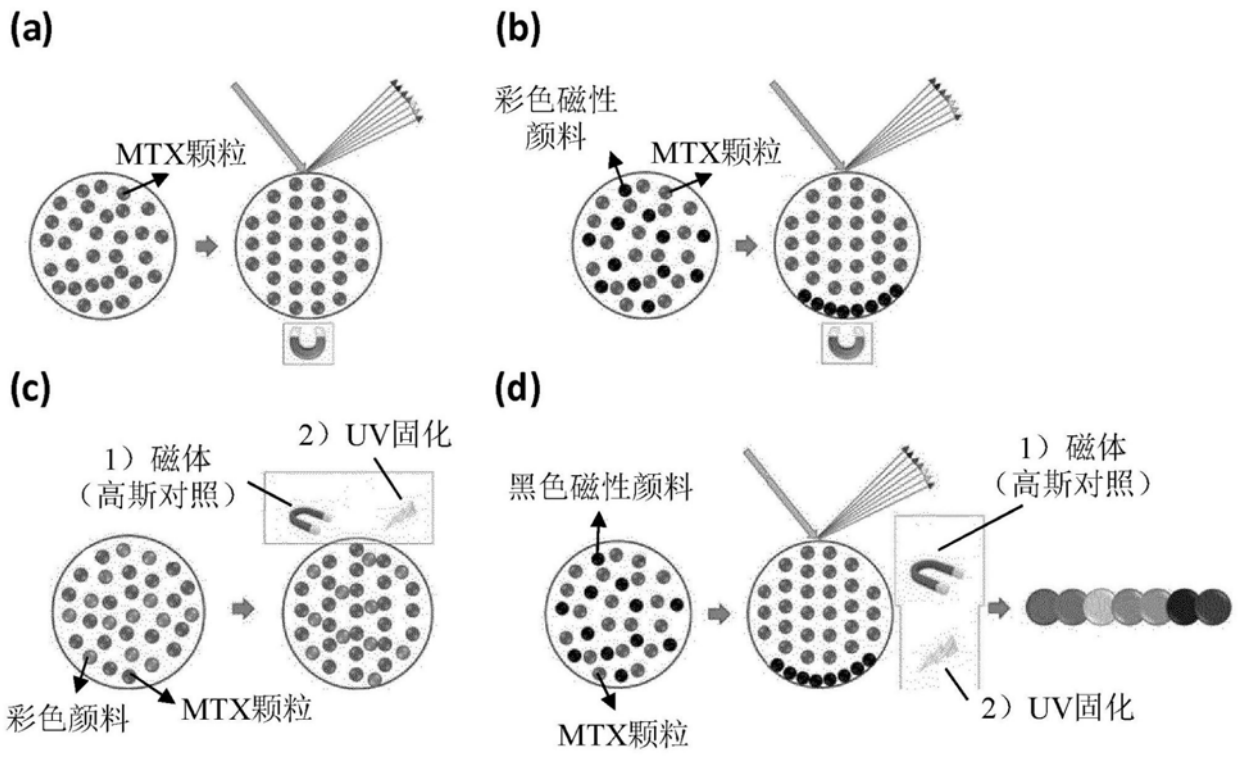

(a)
MTX颗粒
(b)
彩色磁性
颜料
MTX颗粒
(c)
1）磁体
（高斯对照）
2）UV固化
彩色颜料
MTX颗粒
(d)
黑色磁性颜料
1）磁体
（高斯对照）
2）UV固化
MTX颗粒

图1

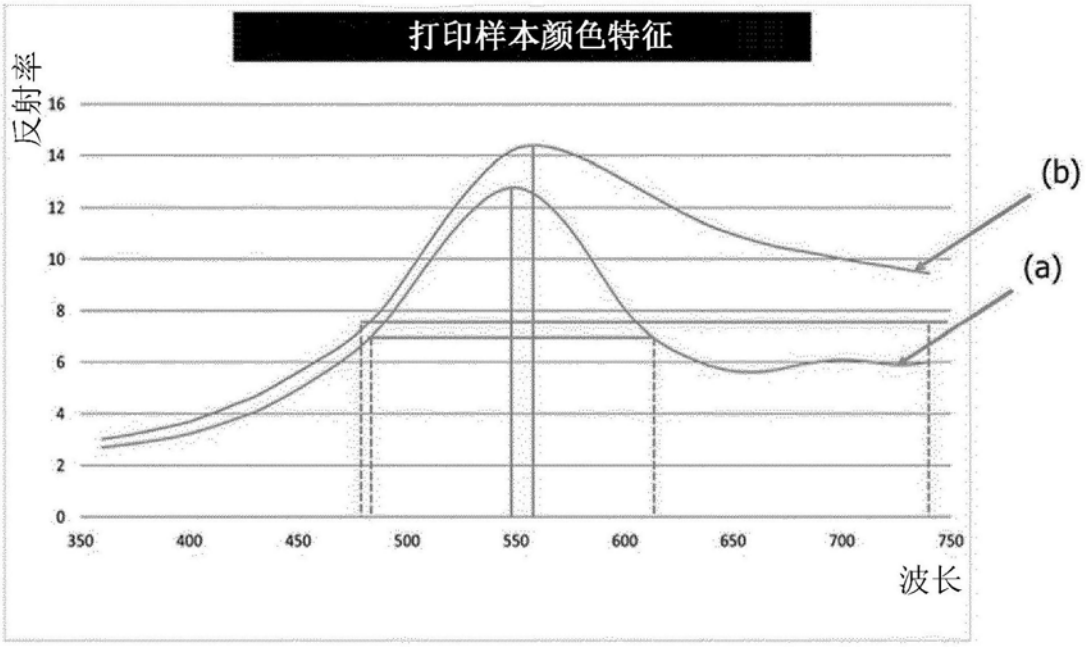

打印样本颜色特征
反射率
16
14
12
10
8
6
4
2
0
350
400
450
500
550
600
650
700
750
波长
(b)
(a)

图2

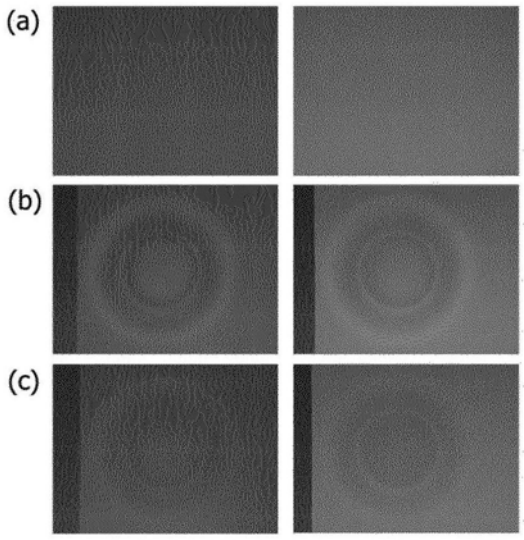


图3

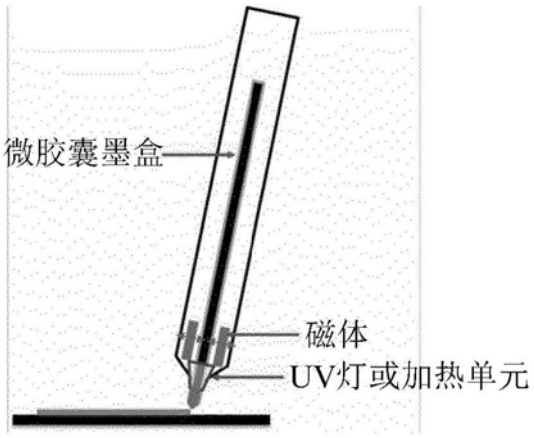


图4

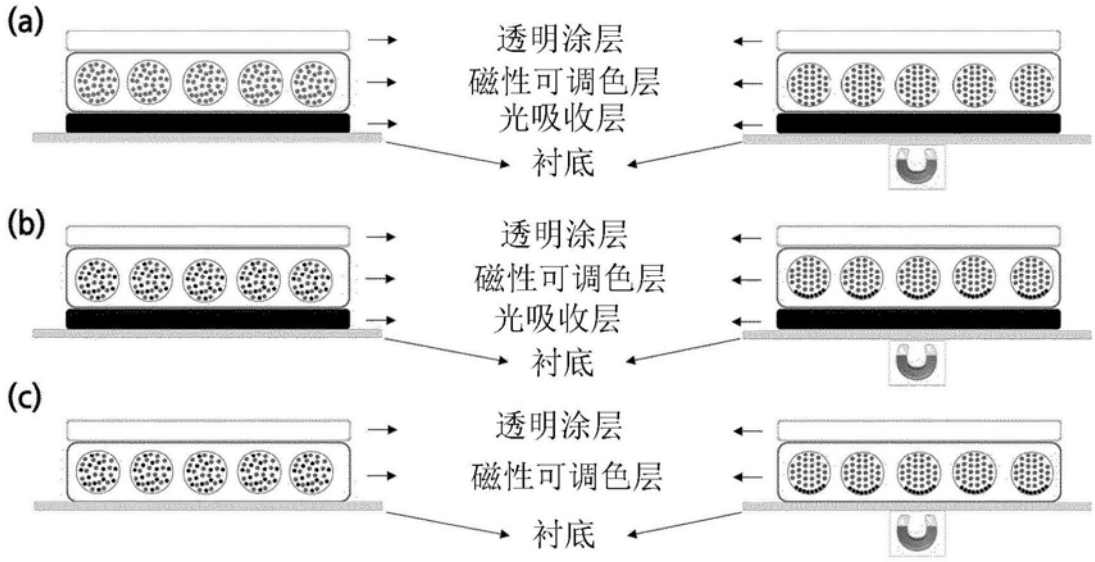

(a)
透明涂层
磁性可调色层
光吸收层
衬底
(b)
透明涂层
磁性可调色层
光吸收层
衬底
(c)
透明涂层
磁性可调色层
衬底

图5

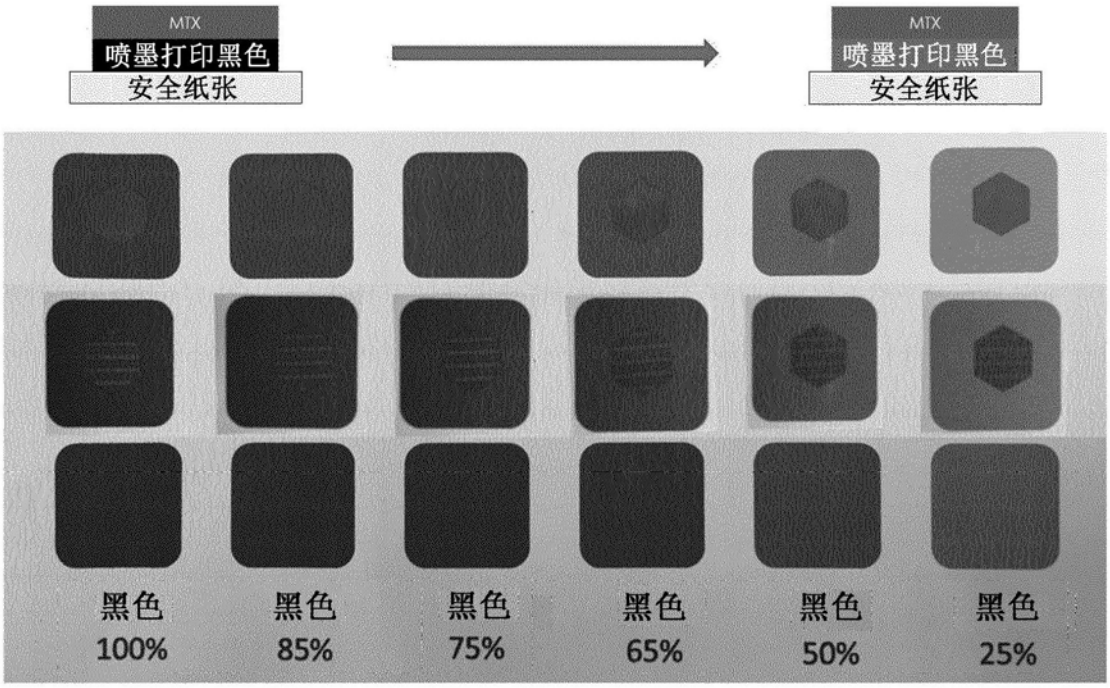

MTX
喷墨打印黑色
安全纸张
MTX
喷墨打印黑色
安全纸张
黑色
100%
黑色
85%
黑色
75%
黑色
65%
黑色
50%
黑色
25%

图6

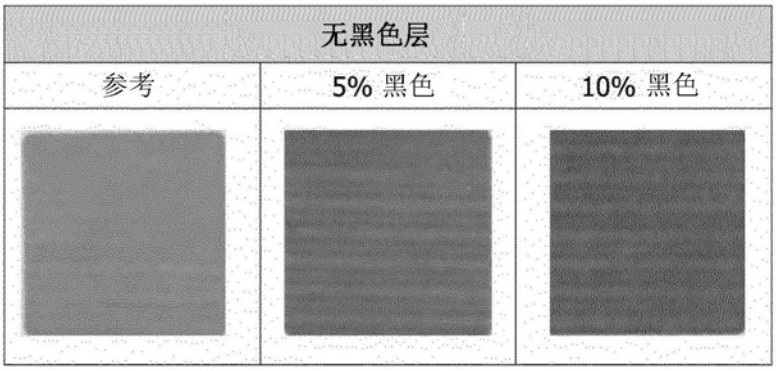


图7

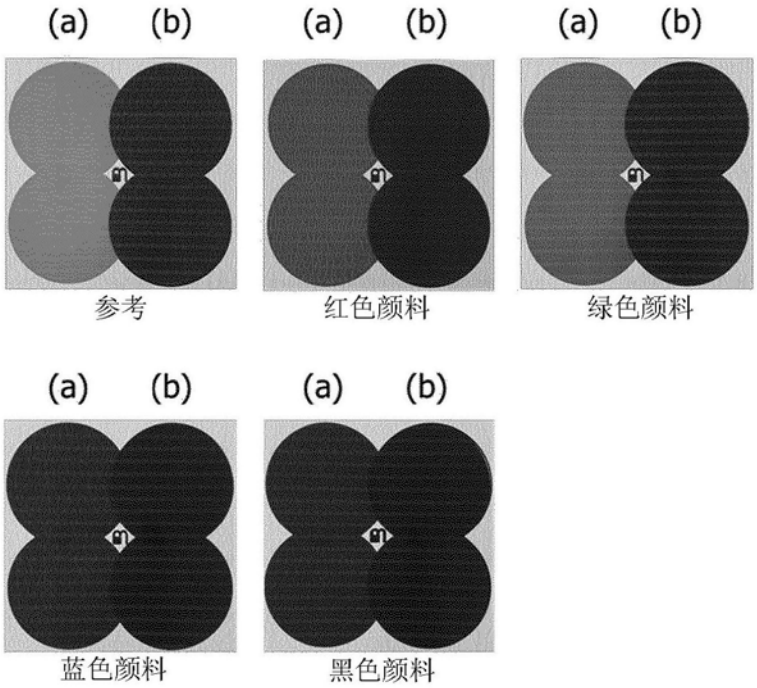


图8