

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09D 11/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01122606.4

[43]公开日 2002 年 10 月 23 日

[11]公开号 CN 1375528A

[22]申请日 2001.6.26 [21]申请号 01122606.4

[30]优先权

[32]2001.3.19 [33]CN [31]01103886.1

[71]申请人 樊官保

地址 100052 北京市宣武区骡马市大街红线胡同
35 号

[72]发明人 樊官保 樊 鹏 张 威 周春华

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 吴亦华

权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 光变油墨组合物及其应用

[57]摘要

本发明涉及光变油墨组合物,它由占油墨总重量 1 - 60% 的光变颜料、占油墨总重量 1 - 95% 的连接料、占油墨总重量 0 - 20% 的油墨辅助剂组成。同时还涉及该油墨组合物的应用。本发明的光变油墨组合物使用方便、可在已知的印刷设备上正常印刷。应用面广,可在各种承印物上印刷。对高清晰度扫描仪和彩色复印机的防伪行强、无毒、无辐射、印刷适性好。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 光变油墨组合物，其特征在于它由占油墨总重量 1-60%的光变颜料、占油墨总重量 1-95%的连接料、占油墨总重量 0-20%的油墨辅助剂组成。

2. 如权利要求 1 所述的光变油墨组合物，其中的光变颜料细度为 2-50 微米。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的光变油墨组合物，其中，油墨辅助剂选自干燥剂、缓干剂、撤粘剂、蜡、表面活性剂、紫外吸收剂、稀释剂中的一种或多种。

4. 如权利要求 1-3 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料，由(A)树脂，占连接料总重量的 20-99%；(B)溶剂，占连接料总重量的 0-25%；(C)植物油，占连接料总重量的 1-80%；(D)胶质油，占连接料总重量的 0-35%；(E)调墨油，占连接料总重量的 0-20%；(F)连接料辅助剂，占连接料总重量的 0-20%组成。

5. 如权利要求 4 所述的光变油墨组合物，其中，用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料，由(A)树脂，占连接料总重量的 25-65%；(B)溶剂，占连接料总重量的 0-15%；(C)植物油，占连接料总重量的 35-75%；(D)胶质油，占连接料总重量的 0-25%；(E)调墨油，占连接料总重量的 0-15%；(F)连接料辅助剂，占连接料总重量的 0-10%组成。

6. 如权利要求 1-3 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，用于挥发干燥型光变油墨组合物的连接料，由(A)树脂，占连接料总重量的 5-60%；(B)溶剂，占连接料总重量的 40-95%；(F)连接料辅助剂，占连接料总重量的 0-10%组成。

7. 如权利要求 6 所述的光变油墨组合物，其中，用于挥发干燥型光变油墨组合物的连接料，占光变油墨组合物总重量的 50-95%，优选含量占光变油墨组合物总重量的 70-90%。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的光变油墨组合物, 其中, 用于挥发干燥型光变油墨组合物的连接料组成中的 (A) 树脂选自不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、松香酯、聚酰胺树脂、硝酸纤维酯及纤维衍生物、橡胶树脂、丙烯酸及其衍生物树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、环氧树脂、聚乙烯类树脂中的一种或多种。

9. 如权利要求 6-8 之任一项所述的光变油墨组合物, 其中, 用于挥发干燥型光变油墨组合物的连接料组成中的 (B) 溶剂选自乙醇、正丙醇、异丙醇、苯乙醇、丁醇、乙二醇、聚乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 2-丁二醇、乙二醇醚、二乙二醇醚、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、丙酮、异丙酮、甲基异丁基甲酮、环己酮、丁酮、甲苯、二甲苯、脂肪烃溶剂、水、#200 溶剂油中的一种或多种。

10. 如权利要求 6-9 之任一项所述的光变油墨组合物, 其中, 用于挥发干燥型光变油墨组合物的连接料组成中的 (F) 连接料辅助剂选自紫外线吸收剂、连接料和/或油墨稳定剂、抗氧剂、硅油、脂肪酰胺、环氧树脂中的一种或多种。

11. 如权利要求 6-10 之任一项所述的光变油墨组合物, 其中, 用于挥发干燥型光变油墨组合物的光变颜料, 其细度在 2-30 微米, 优选细度在 10-20 微米。

12. 如权利要求 6-11 之任一项所述的光变油墨组合物, 其中, 用于挥发干燥型光变油墨组合物的光变颜料, 占光变油墨组合物总重量的 1-40%, 优选含量占光变油墨组合物总重量的 10-25%。

13. 如权利要求 4 或 5 所述的光变油墨组合物, 其中, 用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料, 占光变油墨组合物总重量的 20-80%, 优选含量占光变油墨组合物总重量的 45-60%。

14. 如权利要求 4、5、13 之任一项所述的光变油墨组合物, 其中, 用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料组成中的 (A) 树脂选自醇酸树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、松香酯、橡胶树脂、丙烯酸及其衍生物树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂及改性环氧树脂、聚乙烯类树脂中的一种或多种。

15. 如权利要求 4、5、13-14 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料组成中的 (B) 溶剂选自聚乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 2-丁二醇、乙二醇醚、二乙二醇醚、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯、磷酸三丁酯、硅油、脂肪烃溶剂、水、高沸点煤油、#200 溶剂油、#210 矿油中的一种或多种。

16. 如权利要求 4、5、13-15 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料组成中的 (C) 植物油选自亚麻油、桐油、脱水蓖麻油、苏子油、梓油、OITICICA 油、豆油、葵花子油、葡萄子油、植物油酸、塔油脂肪酸、经高温炼制的聚合植物油中的一种或多种。

17. 如权利要求 4、5、13-16 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料组成中的 (D) 胶质油，由酚醛树脂或松香酯、植物油、有机酸铝等组成的胶体物质。

18. 如权利要求 4、5、13-17 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料组成中的 (E) 调墨油选自高沸点煤油、#210 矿油、#200 溶剂油、乙二醇醚、二乙二醇醚、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯、磷酸三丁酯中的一种或多种。

19. 如权利要求 4、5、13-18 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料组成中的 (F) 连接料辅助剂选自紫外线吸收剂、连接料和/或油墨稳定剂、抗氧剂中的一种或多种。

20. 如权利要求 4、5、13-19 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的光变颜料，其细度在 2-50 微米，优选细度在 2-25 微米。

21. 如权利要求 4、5、13-20 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的光变颜

料，占光变油墨组合物总重量的 10-60%，优选含量占光变油墨组合物总重量的 20-50%。

22. 如权利要求 4、5、13-21 之任一项所述的光变油墨组合物，其中，对于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物，所用的油墨辅助剂占油墨组合物总重的 3-15%。

23. 如权利要求 1-22 所述的光变油墨组合物的应用，其特征在于直接在承印物上进行印刷或套印在承印物上，得到印品。

24. 如权利要求 23 所述的应用，其中，光变油墨组合物用平版印刷时，是套印在承印物上，得到印品。

25. 如权利要求 24 所述的应用，其中，光变油墨组合物在套印之前，事先印刷的油墨组合物的颜色与光变油墨组合物的颜色须一致或不干扰光变油墨组合物的颜色。

26. 如权利要求 23-25 之任一项所述的应用，用于印制钞票及有价证券、银行票据、信用卡、车/船/机票、邮票、发票、各种证件、各种产品商标和/或包装和/或标签、工艺品、书、画、宣传品。

27. 如权利要求 23-26 之任一项所述的应用，其中光变颜料在实际印刷面积中的覆盖率在 20%以上，优选覆盖率是在 40-80%。

说明书

光变油墨组合物及其应用

本发明涉及印刷油墨领域，具体说是光变油墨组合物。

本发明还涉及所述光变油墨组合物的应用。

在历史上，伪造钞票、银行票据、车/船/机票、各种证件、名优产品商标、涂改支票等是犯罪分子最为关切的内容。近年来，人们为了防止伪造，在高新技术领域做了大量研究工作。如用 365 纳米和 254 纳米的紫外光激发的荧光材料；热敏材料；光致变色材料；无吸收红外油墨组合物；防涂改油墨组合物等。但是，随着时间的推移，犯罪分子利用这些防伪技术成功地伪造各种有价证券、名优产品商标等。尤其是彩色复印机和高清晰度扫描仪的出现，给防伪技术工作者提出很多新的课题。光变油墨组合物就是为了防止伪造，满足社会需求而研究的新产品。

光变颜料的制造及其光学变色原理，在下列文献中可以看到，如 USP 5279657；WO 00/22049；CN 1236795；CN 1152011；CN 1230577 等。

目前，市场上仅瑞士 slcpa 公司供应雕刻凹印用光变油墨组合物。瑞士 slcpa 公司专利 WO 00/22049 中，较详细地介绍了光变油墨组合物的光学变色原理。在 WO 00/22049 中，光变油墨组合物含有聚合树脂连接料和两种光变颜料，即 OVP A 和 OVP B，其中，OVP A 是 phgsical Vapour deposition(PVD)，OVP B 是 chemical vapour deposition(CVD)。PVD 的商业售价很昂贵。而 CVD 的商业售价很便宜。为了降低油墨成本，提高产品质量而又不影响光学变色，瑞士 slcpa 公司在油墨组合物中，不单独使用 PVD，而是添加一部分 CVD，并且用专用仪器，找出 PVD 和 CVD 的优选配比。至于这个优选配比在油墨配方中占多少百分比，在 WO 00/22049 中没有描述。而且聚合树脂连接料和油墨辅助剂选用什么品种以及光变油墨组合物的制造方法

均没有描述。在 W0 00/22049 中，两次提到光变油墨组合物可以应用于钞票、支票、信用卡等，但没有描述如何应用以及应用条件。

光变油墨组合物不仅仅是在聚合树脂中加入光变颜料就可以完成。光变油墨组合物的核心部分是光变颜料和连接料。油墨辅助剂在光变油墨组合物中与在普通油墨组合物中的作用相同。但是光变油墨组合物对连接料用树脂、油墨辅助剂等品种、类型有一定的选择性。另外，在光变油墨组合物中，不允许加入带有强遮盖力或影响光变颜料的光学变色效果的填充料（如碳酸钙、钛白粉、氧化锌、硫酸钡、高岭土等），而这些填充料，在普通油墨组合物中，是常用的原材料。因此，光变油墨组合物的组成与普通油墨组合物的组成有所不同。以普通水擦不蹭脏雕刻凹印油墨组合物为例，在油墨组合物配方中加入一定数量的烷基芳基磺酸铵，或在连接料用部分树脂中引入水溶性集团（如磺酸基等），而后用氨气中和，得到的液体水溶性树脂，对油墨组合物的使用、印品的物化性能以及后处理工艺均无影响。烷基芳基磺酸铵，或上述的液体水溶性树脂是酸性很强的化学物质。其中，烷基芳基磺酸铵是目前印钞行业雕刻凹印油墨组合物中正常使用的原材料。若把它加入到光变油墨组合物中，由于强酸性化学物质腐蚀光变颜料的多层变色膜结构（因为光变颜料的多层变色膜结构由金属、非金属、金属氧化物、非金属氧化物等一层层叠加而成），破坏了光变颜料对自然光的反射、干涉条件。从而影响光变油墨组合物的外观颜色和光学变色效果。光学变色效果可以这样来判断：印品从约 90 度角和约 30 度角分别去观察，同一种油墨组合物可以看到两种截然不同的颜色。

光变油墨组合物的制造方法，也不仅仅是常规的油墨配制方法可以实现的。普通油墨组合物的制造方法是：三辊轧墨机的前、后辊与中辊之间几乎没有间隙，靠三根辊不同的转速，将油墨组合物中的粗颗粒研细，也就是说，把油墨的细度轧出来。而光变油墨组合物与普通油墨组合物的制造方法不同。

光变油墨组合物的应用方面，主要用于钞票、支票、信用卡、各

种证件等。但是，光变油墨组合物的应用条件是什么？适用何种印刷过程？尤其是各国雕刻凹印技术、雕刻凹印油墨技术、雕刻凹印过程的后处理工艺和技术、干胶印技术等均属于高度保密状态。因此，本发明在进行了大量认真细致的研究工作之后，从光变油墨组合物的成份、制造方法、应用等方面都形成了特色。

本发明的目的在于提供光变油墨组合物，其中，挥发干燥型光变油墨组合物，主要用于照像凹版印刷、柔性凸版印刷、部分丝网版印刷；氧化聚合干燥或光固化型光变油墨组合物，主要用于平版印刷、凸版（号码印刷、干胶印）印刷、部分丝网版印刷、雕刻凹版印刷；该光变油墨组合物根据不同的印刷方式、印刷机型、印刷速度、传墨方式、擦版方式、后处理工艺要求、环保要求、承印物、使用环境等因素，有不同的组成和配比。

本发明的另一目的是提供该光变油墨组合物的制造方法和该光变油墨组合物的应用。

本发明的光变油墨组合物，由光变颜料、连接料、油墨辅助剂等组成。在这个组合物中，光变颜料占油墨总重量的 1-60%；连接料占油墨总重量的 1-95%；油墨辅助剂占油墨总重量的 0-20%。

上述的光变油墨组合物的制造方法如下：

本发明的光变油墨组合物，除光变颜料以外的其它所有原材料，应事先预研磨或其它处理方法（如热过滤等），使细度达到 15 微米以下。

对于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物，可采用下列方法制造：

制造方法 1：将光变油墨组合物所需的全部原材料，装入无级调速高速搅拌装置中，开动搅拌，转速由低速到高速逐步升级。在低速（优选 0-100 转/分钟）阶段，使固体物料被液体物料充分润湿，转速的高低以物料不飞溅为宜。而后逐步升高转速优选达 800-1200 转/分钟进行高速分散。使每一粒光变颜料被油墨连接料所包裹。而后，调整墨性，包装，备用。

分散体系的温度为 0-100℃，优选温度控制在 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 或 $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 。提高分散温度，有助于提高分散效率，缩短分散时间。对非挥发性（如胶印，或雕刻凹印，或号码印刷，或干胶印，或部分丝印用光变油墨组合物）光变油墨组合物，分散体系温度控制在 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 也是可行的。

制造方法 2：在制造方法 1 中低速分散阶段，使固体物料被液体物料充分润湿后，也可以通过三辊轧墨机进行分散。但应注意，三辊轧墨机的前、后辊与中辊之间的间隙不能小于 15 微米。一般控制在 50 微米左右。使每一粒光变颜料被油墨连接料所包裹。

对挥发干燥型油墨组合物，可以用砂磨机或球磨机进行分散。即：将除光变颜料以外的所有物料混合后，进行预研磨。使细度达到 20 微米以下，而后将光变颜料加入再研磨，使每一粒光变颜料被油墨连接料所包裹。而后，调整墨性，包装，备用。

分散体系的温度控制在 0-100℃，优选温度是 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，或 $15 \pm 5^\circ\text{C}$ 。降低分散温度的目的是尽量减少损失，避免大气污染。对氧化结膜干燥油墨组合物，可以将分散温度提高到 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

用于本发明的光变油墨组合物的光变颜料是油墨技术领域公知的所有的光变颜料，例如，USP 5279657;CN 1230577;CN 1152011;CN 1236795;WO 00/22049 文献中所述的生产方法生产的或广东惠州光学技术有限公司生产的光变颜料，或叫光学薄膜碎片，或叫多层变色膜碎片，其细度（在这里细度是指光变颜料的平均直径）为 2-50 微米，其中，用于挥发干燥型光变油墨组合物的光变颜料，其细度在 2-30 微米，优选细度在 10-20 微米；用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的光变颜料，其细度在 2-50 微米，优选细度在 2-25 微米。

光变颜料的每对颜色由光变颜料的生产工艺确定，例如：选择不同的材料和膜层数可得到由金色变绿色；由品红色变绿色；由绿色变品红色；由绿色变兰色；由品红色变金色等光变颜料。

光学薄膜碎片的厚度以纳米为单位，而印刷品的印迹厚度以微米

为单位。因此，光变颜料的厚度一般不考虑。在光变油墨组合物中，考虑光变颜料的细度时，应注意以下几点：

—胶印或凸印用光变油墨组合物，对光变颜料的细度要求为 2-15 微米。优选细度在 5-10 微米。细度在 2-5 微米的光变颜料制造的光变油墨组合物，用于印迹较薄、印品线条较细（线条宽度在 0.20 毫米左右）的图案。细度在 10-15 微米的光变颜料制造的光变油墨组合物，用于印迹较厚、印品线条较粗（线条宽度在 0.30 毫米左右）的图案。细度小于 2 微米的光变颜料，几乎没有实用价值。

—照像凹版的版纹深度和丝网版的网纹疏密，应满足光变颜料的细度。照像凹印和丝印用光变油墨组合物，对光变颜料的细度要求为 2-30 微米，优选细度为 10-20 微米。要求照像凹版的版纹深度在 30-70 微米。丝网版的网纹疏密，可参考照像凹版的版纹深度来选择网版。

—雕刻凹版印刷用光变油墨组合物，对光变颜料的细度要求为 2-50 微米，优选细度在 5-25 微米。但实际操作时，光变颜料的细度不应太粗。因为光变颜料的比重较大，细度超过 50 微米，在印刷过程中，靠连接料很难将所有的细度超过 50 微米的光变颜料转移到承印物上，结果出现糊版、堆辊子等印刷弊病。

本发明使用的连接料，根据不同的印刷方式、印刷机型、印刷速度、传墨方式、擦版方式、后处理工艺要求、环保要求、承印物、使用环境等因素，有不同的组成和配比，可以分成两类，即：

用于氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的连接料，由（A）树脂，占连接料总重量的 20-100%；（B）溶剂，占连接料总重量的 0-25%；（C）植物油，占连接料总重量的 1-80%；（D）胶质油，占连接料总重量的 0-35%；（E）调墨油，占连接料总重量的 0-20%；（F）连接料辅助剂，占连接料总重量的 0-20%组成。

用于挥发干燥型光变油墨组合物的连接料，由（A）树脂，占连接料总重量的 5-60%；（B）溶剂，占连接料总重量的 40-95%；（F）连接料辅助剂，占连接料总重量的 0-10%组成。

作为上述的连接料（氧化聚合干燥和/或光固化型及挥发干燥型光

变油墨组合物的连接料)组成中的(A)树脂,可列举醇酸树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、松香酯、聚酰胺树脂、硝酸纤维酯及纤维衍生物、橡胶树脂、丙烯酸及其衍生物树脂、聚氨酯树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、环氧树脂及改性环氧树脂、聚乙烯类树脂等,这些树脂可以单独或多种配合使用。

上述(A)树脂中,作为醇酸树脂的具体例,可列举植物油和/或松香及其衍生物和/或苯乙烯和/或其它合成树脂和/或有机硅和/或有机多异氰酸酯改性的醇酸树脂,更进一步优选,可列举这些改性醇酸树脂所用的多元醇可以是二元醇(如乙二醇、新戊二醇等)、三元醇(如甘油、三羟甲基丙烷等)、四元醇(如季戊四醇等)五元醇(如木糖醇等)六元醇(如山梨醇、甘露醇等),所用的酸可以是苯甲酸、对叔丁基苯甲酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸及其酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、琥珀酸、顺丁烯二酸及其酐、反丁烯二酸、均苯四酸及其酐、四氢苯二甲酸及其酐、六氢苯二甲酸及其酐、塔油脂肪酸等。这些多元醇和多元酸用于制取改性醇酸树脂时,可以单独或多种配合使用。所述改性的醇酸树脂例如有天津劳特国际有限公司产品 LV-800 系列醇酸树脂、TERLON 醇酸树脂、DSM 产品 URALAC S 醇酸树脂、PLUSS-STAUER 产品 PLUSOL L 72、ALFTALAT AR 680、HOECHST 产品 ALFTALAT 707 D、北京万洋防伪技术有限责任公司产品 WY-2600、WY-2700、WY-2800、WY-2900 醇酸树脂等。

作为不饱和聚酯树脂的具体例,可列举市售的环氧丙烯酸酯、丙烯酸改性聚酯树脂、多元醇丙烯酸酯(如三羟甲基丙烷丙烯酸酯、或季戊四醇丙烯酸酯、乙二醇丙烯酸酯等)、植物油酸和/或环氧树脂改性不饱和聚酯树脂、液体不饱和聚酯树脂(如#143、#153、#154、#530 感光树脂等),这些不饱和聚酯树脂可单独或与多种树脂拼混使用。

作为酚醛树脂的具体例,可列举松香及其衍生物和/或桐油和/或桐油酸和/或 C_6-C_{17} 具有共轭双键的脂肪族化合物改性酚醛树脂、油溶性纯酚醛树脂,如北京万洋防伪技术有限责任公司产品 WY-126、

WY-132、WY-138、WY-216 改性酚醛树脂、WY-111 纯酚醛树脂等；天津劳特国际有限公司产品 ULTRA REZ 10 系列、20 系列、30 系列、100 系列、210 系列、8000 系列、7000 系列改性酚醛树脂，KR-40.150、KR-40.081、KRUMBHAAR K-111 纯酚醛树脂等。

上述的改性酚醛树脂可以单独使用，或多种配合使用，还可以与多种树脂并用。

作为松香酯的具体例子，可列举市售的松香及其衍生物-甘油（或季戊四醇）酯、顺丁烯二酸及其酐改性松香及其衍生物-甘油（或季戊四醇）酯，反丁烯二酸改性松香及其衍生物-甘油（或季戊四醇）酯，这些松香酯可单独或多种配合使用，也可以与多种树脂并用。

作为聚酰胺树脂的具体例，可列举分子量小于 4000 者，选用乙醇等低级醇溶解；分子量大于 4000 者，选用甲苯、二甲苯、异丙醇等混合溶剂溶解，如天津阿托兹精细化工有限公司生产的 5320 醇溶型聚酰胺树脂、天津劳特国际有限公司生产的 P-4512 醇溶型聚酰胺树脂、P-1155 醇溶型聚酰胺树脂、P-4584 醇溶型聚酰胺树脂、P-3370 苯溶型聚酰胺树脂、P-1060 共溶剂溶解型聚酰胺树脂、P-1074 苯溶型聚酰胺树脂等。

聚酰胺树脂溶于溶剂后，可单独或与硝酸纤维酯及纤维衍生物、松香酯、酚醛树脂等拼混使用。

作为硝酸纤维酯的具体例，可列举市售的粘度为 1/16 秒、1/8 秒、1/4 秒、1/2 秒、1 秒、5-6 秒的硝酸纤维酯等，更进一步优选，可列举粘度为 1/4 秒、1/2 秒的硝酸纤维酯等。

上述的各种硝酸纤维酯一般不单独使用，而是与醇酸树脂、植物油改性不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、松香酯、聚酰胺树脂、丙烯酸及其衍生物树脂、聚氨酯树脂等拼混使用。

作为纤维衍生物的具体例，可列举纤维衍生物中的乙基纤维素，更进一步优选，可列举乙基纤维素中的乙氧基含量在 44-49% 的产品（如上海试剂一厂生产的工业级乙基纤维素等），它可溶于大多数有机溶剂，或植物油，或多种树脂中，与长油醇酸树脂、植物油改性不

饱和聚酯树脂、酚醛树脂、松香酯、聚酰胺树脂、丙烯酸及其衍生物树脂、聚氨酯树脂等拼混使用。

作为橡胶树脂的具体例，可列举氯化橡胶树脂，进一步优选，氯化橡胶树脂中，粘度在 25 秒以下的产品。如中原油田化工集团氯化橡胶厂的产品 CR-5、CR-20，它溶于芳烃（如甲苯、二甲苯等）、氯化烃（如三氯乙烯等）、酯类（如癸二酸二辛酯等）、酮类（如丙酮等）溶剂中，或溶于植物油，或多种树脂中，可单独使用或与醇酸树脂、酚醛树脂、松香酯、丙烯酸及其衍生物树脂、松香及其衍生物、萜烯树脂、氯化石蜡、氯化联苯、氧茛树脂等并用。

还进一步优选，环化橡胶树脂，它溶于脂肪烃溶剂中，可单独或与多种树脂并用。

作为丙烯酸及其衍生物树脂的具体例，可列举市售的油墨工业中公知的所有的油墨用丙烯酸及其衍生物树脂，进一步优选，可列举油墨工业中公知的丙烯酸与聚醚或二酚基丙烷或环氧树脂等的酯化产物、丙烯酸及其衍生物-苯乙烯共聚物（如罗门哈斯中国有限公司产品）、可溶于芳烃（如甲苯、二甲苯等）、酯类（如醋酸乙酯、醋酸丁酯等）、醇类（如乙醇、异丙醇等）等溶剂或它们的混合溶剂中的丙烯酸及其衍生物树脂（如天津阿托兹精细化工有限公司生产的 5388 醇酯型丙烯酸树脂、5320 醇溶型丙烯酸树脂、5386 苯溶型丙烯酸树脂等）、丙烯酸改性聚氨酯树脂、丙烯酸改性醇酸树脂、丙烯酸改性不饱和聚酯树脂等，这些丙烯酸及其衍生物树脂或丙烯酸改性树脂可以单独使用，或其它树脂拼混使用。

作为聚氨酯树脂的具体例，可列举市售的油墨工业中公知的所有的油墨用单组分和双组分聚氨酯树脂，进一步优选，可列举有机二异氰酸酯改性的醇酸树脂、或有机二异氰酸酯改性的不饱和聚酯树脂、或有机二异氰酸酯改性的干性油和半干性油，均属于单组分封闭型聚氨酯树脂。

作为脲醛树脂及三聚氰胺甲醛树脂的具体例，可列举低醚化度的三聚氰胺甲醛树脂、高醚化度的三聚氰胺甲醛树脂、丁醇或辛醇或其

它脂肪醇改性的脲醛树脂，这些产品溶于芳烃、醇类溶剂中，单独使用或与上述的醇酸树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂及改性环氧树脂等拼用（如北京万洋防伪技术有限责任公司生产的 WY-121、WY-122 三聚氰胺甲醛树脂、WY-181 脲醛树脂）。

作为环氧树脂的具体例，可列举市售的 E-51、E-44、E-42、E-35、E-31、E-20、E-12、E-06、E-03 等平均分子量在 3750 以下的环氧树脂产品。这些环氧树脂可单独或与多种树脂配合使用。

作为改性环氧树脂的具体例，可列举干性油脂脂肪酸或半干性油脂脂肪酸与环氧树脂的酯化产物（如北京万洋防伪技术有限责任公司的产品 WY-3000 亚麻油酸环氧酯油等）。

作为聚乙烯类树脂的具体例，可列举市售的低分子量聚乙烯蜡（粘均分子量 1500-2000）、氯磺化聚乙烯（平均分子量约为 20000）、聚氯乙烯树脂与过氯乙烯树脂、聚偏二氯乙烯与氯乙烯偏二氯乙烯共聚物、聚醋酸乙烯与氯乙烯醋酸乙烯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛、低分子苯乙烯均聚体（分子量在 10000-14000）、苯乙烯改性醇酸树脂、苯乙烯改性失水苹果酸树脂、苯乙烯丙烯酸共聚物等，这些树脂溶于芳烃类（如苯、甲苯、二甲苯）溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、或它们的混合溶剂中，可单独使用，或与多种树脂拼用。

作为上述的连接料（氧化聚合干燥和/或光固化型及挥发干燥型光变油墨组合物的连接料）组成中的（B）溶剂，可列举乙醇、正丙醇、异丙醇、苯乙醇、丁醇、乙二醇、聚乙二醇、1, 2-丙二醇、1, 2-丁二醇、乙二醇醚、二乙二醇醚、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯、磷酸三丁酯、丙酮、异丙酮、甲基异丁基甲酮、环己酮、丁酮、甲苯、二甲苯、硅油、脂肪烃溶剂、高沸点煤油、#200 溶剂油、#210 矿油、水等。这些溶剂，可以单独或多种配合使用。

作为上述的连接料（氧化聚合干燥和/或光固化型及挥发干燥型光变油墨组合物的连接料）组成中的（C）植物油，可列举市售的亚麻油、桐油、脱水蓖麻油、苏子油、梓油、OITICICA 油、豆油、葵花

子油、葡萄子油、蓖麻油、塔油脂肪酸、苯乙烯或顺丁烯二酸及其酐或反丁烯二酸等改性的上述的植物油、上述的植物油经高温炼制得到的聚合油（如#4 调墨油、#6 调墨油、熟桐油等）、上述的植物油酸中的一种或多种。

作为上述的连接料(氧化聚合干燥和/或光固化型及挥发干燥型光变油墨组合物的连接料)组成中的(D)胶质油,可列举市售的 WY-831 胶质油(北京万洋防伪技术有限责任公司产品)。

作为上述的连接料(氧化聚合干燥和/或光固化型及挥发干燥型光变油墨组合物的连接料)组成中的(E)调墨油,可列举高沸点煤油、#210 矿油、#200 溶剂油、乙二醇醚、二乙二醇醚、苯二甲酸二丁(或二辛)酯、磷酸三丁酯等,这些调墨油,可单独或多种配合使用,在连接料中,主要用来调整连接料的粘度。

在无溶剂油墨组合物中,调墨油可选用植物油中的#6 调墨油、熟桐油、豆油等。

作为上述的连接料(氧化聚合干燥和/或光固化型及挥发干燥型光变油墨组合物的连接料)组成中的(F)连接料辅助剂,可列举紫外线吸收剂(如安息香二甲醚、米氏酮、二苯甲酮等)、连接料或油墨稳定剂(如低分子环氧树脂等)、抗氧剂(如 BHT、对苯二酚等)、蜡、硅油、脂肪酰胺(如油酸酰胺、硬脂酰胺等)等,这些连接料辅助剂可以单独或多种配合使用。

作为本发明使用的油墨辅助剂,可列举干燥剂、缓干剂、撤粘剂、蜡、表面活性剂、紫外线吸收剂(如安息香二甲醚、米氏酮、二苯甲酮等)、稀释剂等,这些油墨辅助剂,可单独或多种配合使用。

作为干燥剂的具体例,可列举油墨工业公知的有机酸的金属盐,如奈酸、环烷酸、辛酸、癸酸等饱和的有机酸的钴、锰、铈、钒、镧、铁、锂、铅、锆、铝、钙、锌盐等,还可列举油墨工业公知的硼酸锰。

作为优选,可列举其中的奈酸或辛酸的钴、锰、锆、铈、铅盐、硼酸锰。

进一步优选,可列举其中的辛酸的钴、锰、锆盐(如北京万洋防

伪技术有限公司的产品)。

作为缓干剂的具体例,可列举油墨工业公知的 酚、脞、胺、胂、酸等。

作为优选,可列举其中的酚、脞(如 HBT、丁酮脞、丁醛脞等)。

作为蜡的具体例,可列举油墨工业公知的天然蜡(如巴西 棕榈蜡、小烛树蜡、西班牙草蜡、小冠椰子蜡、日本蜡、冷杉蜡、棕榈蜡、蜂蜡、虫蜡、羊毛蜡、石蜡、微晶蜡、蒙旦蜡、矿地蜡等)、合成蜡(如硬脂酸及其衍生物或它们与醇的酯化产物、硬脂醇、聚乙烯蜡等)、改性蜡(如氧化聚乙烯蜡,氯化蜡、高分子脂肪族酰胺、硬酯酸铝、凡士林等)。

合成蜡还包括其它分子量大于 293 的高分子脂肪酸与醇的酯化产物和其它分子量大于 293 的高分子脂肪醇。

改性蜡还包括其它天然蜡或合成蜡,经化学处理(如提纯、氧化、氯化等)后得到的蜡。

上述的蜡可单独或多种配合使用。两种以上的蜡配合使用,也叫混合蜡。

作为表面活性剂的具体例,可列举油墨工业公知的市售的各种阴离子型表面活性剂(如 pH 值在 7-8 的烷基芳基磺酸盐、磺化蓖麻油酸盐等)、各种非离子型表面活性剂(如烷基苯聚氧乙烯醚、聚丙二醇等)、各种阳离子型表面活性剂(如长链脂肪胺等)、各种两性离子表面活性剂(如季铵甜酸碱、甘氨酸衍生物等)。

上述的表面活性剂,用于雕刻凹印水擦不蹭脏印刷工艺时,还必须满足后处理工艺要求。

作为稀释剂的具体例,可列举油墨工业公知的调墨油、高沸点煤油、#200 溶剂油、#210 矿油、无芳烃矿油、二乙二醇醚类、乙二醇醚类、1,2-丙二醇、苯二甲酸酯等,这些稀释剂可单独使用也可多种配合使用。

作为撤粘剂的具体例,可列举市售的 8043 撤粘剂(天津油墨公司产品)。

下面举例，对本发明的光变油墨组合物作进一步描述：

—— 胶印用光变油墨组合物：

配方：

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
编号	材料名称	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
1	光变颜料	42.50	30.00	42.50	18.10	33.50	43.00	45.00	45.00
2	醇酸树脂 a	30.00	—	—	52.30	—	—	—	—
	醇酸树脂 b	5.00	—	5.00	7.30	3.50	—	—	—
	醇酸树脂 c	—	—	—	—	40.56	—	—	—
3	聚氨酯树脂	—	—	30.00	—	—	—	—	—
4	不饱和聚酯树脂	—	—	—	—	—	35.00	35.00	—
	三羟甲基丙烷三 丙烯酸酯	—	—	—	—	—	15.00	13.00	—
5	改性环氧树脂	—	—	—	—	—	—	—	10.00
6	改性不饱和聚酯 树脂	—	—	—	—	—	—	—	21.00
7	酚醛树脂连接料a	5.00	7.70	5.00	—	—	—	—	—
	酚醛树脂连接料b	—	42.70	—	—	3.50	—	—	—
	酚醛树脂连接料c	—	—	—	—	—	—	—	8.50
8	胶质油	15.00	15.40	14.00	18.20	10.49	—	—	10.00
9	微粉蜡	1.00	1.50	1.00	2.30	0.70	1.00	1.00	1.00
10	404 干燥剂	1.50	—	—	—	—	—	—	—
11	复合干燥剂	—	2.00	2.00	1.80	1.40	—	—	2.00
12	苯二甲酸二丁酯	—	—	0.50	—	0.70	—	—	2.00
13	抗氧化剂	—	0.70	—	—	—	—	—	—
14	丁酮肟	—	—	—	—	—	—	—	0.50
15	二苯甲酮	—	—	—	—	—	4.00	4.00	—
16	米氏酮	—	—	—	—	—	2.00	2.00	—
17	#6 调墨油	—	—	—	—	5.60	—	—	—
	合计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

制造工艺：上述的光变油墨组合物，除光变颜料以外的其它所有原材料，应事先预研磨或其它处理方法（如热过滤等），使细度达到

15 微米以下。而后用下列方法进行分散：

(1). 将光变油墨组合物所需的全部原材料，装入无级调速高速搅拌装置中，开动搅拌，转速由 0 转/分钟逐步升高到 60 转/分钟，使固体物料被液体物料充分润湿；也可采用其它常规方法，使固体物料被液体物料充分润湿；

(2). 通过三辊轧墨机进行分散，三辊轧墨机的前、后辊与中辊之间的间隙不能小于 15 微米，优选控制在 50 微米左右，使每一粒光变颜料被油墨连接料所包裹；

而后调整墨性。

氧化聚合干燥和/或光固化型光变油墨组合物的制造工艺，还可以用下述的方法进行分散：即

将光变油墨组合物所需的全部原材料按比例装入无级调速高速搅拌装置中，开动搅拌，转速由 0 转/分钟逐步升高到 60 转/分钟，提高转速的快慢，以物料不飞溅为限。待固体物料被液体物料充分润湿后，逐步升高转速达 1000-1100 转/分钟进行高速分散，温度控制在 $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，使每一粒光变颜料被油墨连接料所包裹，而后，调整墨性。

油墨指标：

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
流动度 mm/25℃	35.5	32.5	29.5	35.5	34.5	31.5	34.0	34.0
细度 $\leq$	15	15	15	15	15	15	15	15
粘度 pa. s/40℃ HAAKE	11.0	11.6	13.0	11.0	11.0	12.0	13.0	11.5

在例 1-8 中，所用的原材料如下：

光变颜料：RGN 10 品红变绿，广东惠州光学技术有限公司产品。

醇酸树脂 a：WY-2600 醇酸树脂，粘度 14-16pa. s/40℃ HAAKE，酸值小于 15mgKOH/g，北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

醇酸树脂 b：WY-2700 醇酸树脂，粘度 3-5pa. s/40℃ HAAKE，酸值小于 10mgKOH/g，北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

醇酸树脂 c：WY-2800 醇酸树脂，粘度 14-16pa. s/40℃ HAAKE，

酸值小于 15mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

聚氨酯树脂: WY-2900 聚氨酯树脂, 粘度 14-16pa. s/40℃ HAAKE, 酸值小于 15mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

不饱和聚酯树脂: WY-4000 环氧丙烯酸连接料, 粘度 15-17pa. s/40℃ HAAKE, 酸值小于 15mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯: 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

改性环氧树脂: WY-3000 亚麻油酸环氧酯油连接料, 粘度 2-3pa. s/40℃ HAAKE, 酸值小于 15mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

改性不饱和聚酯树脂: WY-5000 改性不饱和聚酯树脂, 粘度 14-16pa. s/40℃ HAAKE, 酸值小于 15mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

酚醛树脂连接料a: WY-1380 酚醛树脂油连接料, 粘度 3-4pa. s/40℃ HAAKE, WY-1380 酚醛树脂油连接料由 WY-138 改性酚醛树脂 (软化点 160.5℃, 粘度 2 ± 0.5 pa. s/40℃ HAAKE, 酸值不大于 25mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品) 和亚麻油按 35: 65 比例混炼而成, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

酚醛树脂连接料b: WY-1381 酚醛树脂油连接料, 粘度 14-16pa. s/40℃ HAAKE, WY-1381 酚醛树脂油连接料, 由 WY-138 改性酚醛树脂 (同酚醛树脂连接料a)、桐油、亚麻油按 40: 40: 20 比例混炼而成, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

酚醛树脂连接料c: WY-1382 酚醛树脂油连接料, 粘度 14-16pa. s/40℃ HAAKE, WY-1382 酚醛树脂油连接料, 由 WY-138 改性酚醛树脂 (同酚醛树脂连接料a)、桐油、熟桐油按 40: 40: 20 比例混炼而成, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

胶质油: WY-831 胶质油, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

微粉蜡: AMWAX-12, 天津劳特国际有限公司产品。

404 干燥剂：天津云兴油墨有限公司产品。

复合干燥剂：其中所用的辛酸钴（钴含量 10-11.5%）占复合干燥剂总重量的 15.20%；辛酸锰（锰含量 9.5-10.5%）占复合干燥剂总重量的 20.00%；辛酸 锆（锆含量 30-32%）占复合干燥剂总重量的 31.70%；蜡占复合干燥剂总重量的 4.30%；碳酸钙占复合干燥剂总重量的 28.80%。北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

抗氧剂：WY-1001 缓干剂，北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

由例 1-8 得到的光变油墨组合物，印刷应满足以下条件：

A. 图纹设计：-光变油墨组合物应用于不干扰光学变色效果 的区域；

-避开折叠、手握的区域；

B. 图纹制作：-图案面积以清楚的辨认光学变色效果为准；

-版纹宽度 0.20 毫米以上；

-图案中，应用光变油墨组合物的面积不小于 80%；

C. 印刷条件：与使用普通胶印油墨组合物相同。

在满足上述基本条件后，胶印用光变油墨组合物，按正常的印刷工艺，在承印物上，先印一种不干扰光学变色效果的油墨组合物，而后再套印光变油墨组合物，得到的印品，从约 90° 角和约 30° 角，分别观察，可以看到截然不同的两种颜色，即：品红变绿，图案清晰、套印准确、各项物化牢度均优于雕刻凹印光变油墨组合物。图案中，应用光变油墨组合物的面积不小于 80%，光变颜料在实际印刷面积中的覆盖率在 40%以上，而且印刷成本比雕刻凹印的成本低。

例 3 由于光变颜料含量低，故需套印两边，才能看到明显的光学变色效果。

如果胶印用光变油墨组合物，按正常的印刷工艺，直接在承印物上（如纸制品）进行印刷，得到的印品，光学变色效果比较差。承印在涂布纸上的光学变色效果比承印在胶版纸上的光学变色效果好。这是因为胶版纸表面不平所致。

由例 1-8 给出的胶印用光变油墨组合物只是典型代表。其中的连接料根据需要可以更换为上述的其它树脂连接料。在树脂连接料选择方面，每个油墨技术工作者的习惯各不相同。可以选择上述的一种或多种树脂连接料与油墨辅助剂配合使用。这是因为印刷机型不同，使用环境不同，对胶印用光变油墨组合物的要求也不同。为了适应高速印刷，一般地讲，在保证印刷顺利进行的情况下，胶印用光变油墨组合物尽可能做的稠，粘度尽可能做的大一些，粘性增值尽可能小一些。因为光变颜料比重较大，油墨稠而且粘度大，有利于光变油墨组合物在印刷过程中的传递。

由例 1-8 给出的光变油墨组合物用于胶印印刷，印迹很薄，所以在配方设计中，在保证光变油墨组合物的印刷适性的情况下，应尽可能多的提高光变颜料的比列。

例 1-8 中加入微粉蜡有助于改善墨膜的韧性、爽滑性、耐摩擦性。

由例 1-8 给出的光变油墨组合物也适合干胶印（平凸版）机印刷。

——照像凹印用光变油墨组合物

配方:

		例 9	例 10	例 11	例 12	例 13	例 14
编号	材料名称	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
1	光变颜料	15.00	15.00	10.00	10.00	15.00	12.50
2	酚醛树脂	31.00	-	-	-	-	10.00
3	松香酯	-	35.00	-	-	-	-
4	聚酰胺树脂	-	-	10.00	-	-	-
5	硝酸纤维酯	-	-	8.00	10.00	8.00	-
6	纤维衍生物	-	-	-	-	-	1.50
7	橡胶树脂	-	-	-	-	-	10.50
8	丙烯酸及其衍生物树脂 a	-	-	-	59.00	-	-
9	丙烯酸及其衍生物树脂 b	-	-	-	-	57.00	-
10	乙醇	-	-	-	5.00	-	-
11	异丙醇	-	-	25.00	5.00	-	-
12	乙酸乙酯	-	-	-	5.00	-	-
13	乙酸丁酯	-	-	-	5.00	-	-
14	甲苯	-	-	10.00	-	-	-
15	二甲苯	-	-	-	-	19.000	42.30
16	脂肪烃溶剂	51.40	47.50	-	-	-	-
17	正丙醇	-	-	25.00	-	-	-
18	乙酸异丙酯	-	-	10.00	-	-	-
19	#200 溶剂油	-	-	-	-	-	20.00
20	聚乙烯蜡	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	3.00
21	脂肪酰胺	-	-	1.00	-	-	-
22	环氧树脂	-	-	-	-	-	0.20
23	硬脂酸铝	1.00	1.00	-	-	-	-
	合计	100.00	100.0	100.00	100.00	100.00	100.00

制造工艺:

将除光变颜料以外的所有物料（溶剂留 10%，调整粘度用）装入

砂磨机或球磨机，进行预研磨，分散体系的温度控制在 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ，使细度达到 20 微米以下后，将光变颜料加入再研磨，使每一粒光变颜料被油墨连接料所包裹。在出料之前，测粘度，根据粘度大小进行调整，使粘度在合格范围，包装，备用。

油墨指标：细度小于 20 微米；粘度在 30-80 秒/ 25°C （涂 4 粘度杯）。

在例 9-14 中，所用的原材料如下：

光变颜料：RGB 20 品红变绿，广东惠州光学技术有限公司产品。

酚醛树脂：WY-138 改性酚醛树脂，软化点 160.5°C ，粘度 2 ± 0.5 pa. s/ 40°C HAAKE，酸值不大于 25mgKOH/g，北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

松香酯：WY-108 松香酯，软化点 165°C ，酸值不大于 25mgKOH/g，北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

聚酰胺树脂：AZ-2420 醇溶型聚酰胺树脂，天津阿托兹精细化工有限公司产品。

硝酸纤维酯：粘度 1/2 秒，衡水东方化工有限公司产品。

纤维衍生物：乙氧基含量在 44-49% 的工业级乙基纤维素，广州化学试剂厂产品。

橡胶树脂：CR-20 氯化橡胶树脂，中原油田化工集团氯化橡胶厂产品。

丙烯酸及其衍生物树脂 a：AZ-5388 醇-酯兼溶型丙烯酸树脂溶液，天津阿托兹精细化工有限公司产品。

丙烯酸及其衍生物树脂 b：AZ-5386 苯溶型丙烯酸树脂溶液，天津阿托兹精细化工有限公司产品。

聚乙烯蜡：低分子量聚乙烯蜡 LPE-3 (F)，北京化工大学精细化工厂产品。

脂肪烃溶剂：#120 溶剂油，北京燕山石化公司产品。

脂肪酰胺：硬脂酰胺，武汉氯碱厂产品。

例 9-14 所得到的照像凹印用光变油墨组合物，印刷应满足以下

条件:

A. 图纹设计: -光变油墨组合物应用于不干扰光学变色效果的区域;

-避开折叠、手握的区域;

B. 图纹制作: -图案面积以清楚的辨认光学变色效果为准;

-版纹深度 30-70 微米;

-版纹宽度 0.20-0.3 毫米;

-图案中, 应用光变油墨组合物的面积不小于 80%;

-版纹尽可能垂直于擦版方向。

C. 印刷条件: 与使用普通照像凹印用油墨组合物相同。

在满足上述基本条件后, 照像凹印用光变油墨组合物, 按正常的印刷工艺, 直接在承印物上进行印刷, 得到的印品, 从约 90° 角和约 30° 角, 分别观察, 可以看到截然不同的两种颜色, 即: 品红变绿, 图案清晰、各项物化牢度均优于雕刻凹印光变油墨组合物。图案中, 应用光变油墨组合物的面积不小于 80%, 光变颜料在实际印刷面积中的覆盖率在 40%以上, 而且印刷成本比雕刻凹印的成本低。

在照像凹印用光变油墨组合物中, 加入硬脂酸铝, 可提高光变油墨组合物的稳定性, 可防止沉淀。硬脂酸铝在配方中的加入量, 不可太多, 太多时油墨会增稠。

以例 9-14 为基础, 调整油墨的流变性, 就可得到柔性凸版用光变油墨组合物。因为这两种油墨都属于液体油墨。在加工工艺方面, 质量要求方面比较接近, 故这里不再论述。

由例 9-14 给出的照像凹印用光变油墨组合物, 或在例 9-14 的基础上, 得到的柔性凸印用光变油墨组合物, 都是代表例, 可用于照像凹印和柔性凸印用光变油墨组合物的连接料 (包括各种树脂和溶剂) 有很多品种。在实际工作中应根据不同的印刷机型、印刷速度、不同的承印物、不同的使用环境来制定光变油墨组合物的具体配方。也就是说选择不同的连接料用树脂和溶剂。芳烃类 (如甲苯、二甲苯) 溶剂对大多数树脂的溶解性好, 但气味大, 毒性大。醇类、酯类、水等

作溶剂，毒性小，应用广。目前，烟草包装、酒类标签等高级印刷品大部分都使用醇溶型聚酰胺树脂、苯溶型聚酰胺树脂、混合溶剂溶解型聚酰胺树脂、硝酸纤维酯、纤维素及其衍生物、醇溶型丙烯酸树脂、醇酯型丙烯酸树脂以及乙醇、异丙醇、正丙醇、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯等。制造这两种光变油墨组合物时，照像凹印光变油墨组合物粘度控制在 30-80 秒/25℃，柔性凸印光变油墨组合物粘度控制在 80-150 秒/25℃（涂 4 粘度杯）范围较好，给印刷机台留出调整光变油墨组合物粘度的余地。但在实际使用过程中，这两种印刷方式用的光变油墨组合物的使用粘度应略高于这两种印刷方式用的普通油墨组合物的使用粘度。这样有利于提高光变油墨组合物的光学变色效果。

——号码用光变油墨组合物

配方：

		例 15	例 16	例 17
编号	材 料 名 称	wt%	wt%	wt%
1	光变颜料	40.00	40.00	35.00
2	醇酸树脂 a	20.00	—	20.00
3	醇酸树脂 b	20.00	24.00	25.00
4	酚醛树脂油连接料 a	15.00	—	—
5	酚醛树脂油连接料 b	—	20.00	—
6	改性环氧树脂	—	10.50	14.50
7	404 干燥剂	0.50	—	—
8	复合干燥剂	—	1.00	1.00
9	抗氧剂	0.50	—	—
10	丁酮肟	—	0.50	0.50
11	蜡混合物	4.00	3.00	3.00
12	苯二甲酸二丁酯	—	1.00	1.00
	合计	100.00	100.00	100.00

制造工艺：

同胶印用光变油墨组合物。

油墨指标:

	例 15	例 16	例 17
粘度 pa. s/40℃ HAAKE	7.7	9.0	7.2
流动度 mm/25℃	25	24.5	26.0

在例 15-17 中, 所用的原材料如下:

光变颜料: YSB 30 金变绿, 广东惠州光学技术有限公司产品。

醇酸树脂 a: 同胶印用光变油墨组合物。

醇酸树脂 b: 同胶印用光变油墨组合物。

酚醛树脂油连接料 a: 同胶印用光变油墨组合物。

酚醛树脂油连接料 b: 同胶印用光变油墨组合物。

改性环氧树脂: 同胶印用光变油墨组合物。

404 干燥剂、复合干燥剂、抗氧剂: 同胶印用光变油墨组合物。

蜡混合物: WY-1203 号码蜡混合物, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

由例 15-17 得到的光变油墨组合物, 印刷应满足以下条件:

A. 图纹设计: -光变油墨组合物应用于不干扰光学变色效果的区域;

-避开折叠、手握的区域;

B. 图纹制作: -图案面积以清楚的辨认光学变色效果为准;

-版纹宽度 0.20 毫米以上;

-图案中, 应用光变油墨组合物的面积不小于 80%;

C. 印刷条件: 与使用普通凸印油墨组合物相同。

在满足上述基本条件后, 凸印用光变油墨组合物, 按正常的印刷工艺, 直接在承印物上进行印刷, 虽然可以得到有一定程度的光学变色印品, 但不如在印刷光变油墨组合物之前, 先印一种外观颜色与光变油墨组合物的颜色一致的浓度较底的普通油墨或印一种无色的油墨(用于弥补纸张表面不平的缺陷), 而后再套印光变油墨组合物, 得

到的印品，从约 90° 角和约 30° 角，分别观察，可以看到截然不同的两种颜色，即：金变绿，图案清晰、套印准确、各项物化牢度均优于雕刻凹印光变油墨组合物。图案中，应用光变油墨组合物的面积不小于 80%，光变颜料在实际印刷面积中的覆盖率在 40% 以上，而且印刷成本比雕刻凹印的成本低。在涂布纸上印刷比在胶版纸上印刷得到的印品的光学变色效果好。

号码用光变油墨组合物是凸印的典型代表。根据号码机型、印刷速度等条件，例 15-17 中的树脂可更换为上述的其它树脂。

——丝印用光变油墨组合物

配方：

		例 18	例 19	例 20	例 21	例 22
编号	材料名称	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
1	光变颜料	12.50	20.00	25.00	15.00	20.00
2	聚酰胺树脂	28.00	—	—	—	—
3	E-42 环氧树脂溶液	—	40.00	—	—	—
4	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	—	—	12.00	—	—
5	不饱和聚酯树脂	—	—	56.90	—	—
6	丙烯酸树脂(1)	—	—	—	60.00	—
7	丙烯酸树脂(2)				—	60.00
8	异丙醇	26.00	—	—	—	10.00
9	丁醇	9.50	—	—	—	—
10	乙酸乙酯	—	—	—	—	10.00
11	二甲苯	20.00	—	—	25.00	—
12	乙酸丁酯	4.00	—	—	—	—
13	混合溶剂	—	40.00	—	—	—
14	二苯甲酮	—	—	4.00	—	—
15	米氏酮	—	—	2.00	—	—
16	对苯二酚	—	—	0.10	—	—
	合计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

制造工艺：

对氧化聚合干燥或光固化型丝印用光变油墨组合物的制造工艺

同胶印用光变油墨组合物。

对挥发干燥型丝印用光变油墨组合物的制造工艺同照像凹印用光变油墨组合物。

油墨指标: 粘度在 50-100cp/25℃, 优选粘度在 80 ± 5 cp/25℃(埃米拉粘度计)。

在例 18-22 中, 所用的原材料如下:

光变颜料: RGB 20 品红变绿, 广东惠州光学技术有限公司产品。

聚酰胺树脂: 同照像凹印用光变油墨组合物。

E-42 环氧树脂溶液: WY-6000 E-42 环氧树脂溶液, 北京万洋防伪技术有限公司供应。

三羟甲基丙烷三丙烯酸酯: 同胶印用光变油墨组合物。

不饱和聚酯树脂: 同胶印用光变油墨组合物。

丙烯酸树脂(1): AZ-5386 苯溶型丙烯酸树脂溶液, 天津阿托兹精细化工有限公司产品。

丙烯酸树脂(2): AZ-5388 醇-酯兼溶型丙烯酸树脂溶液, 天津阿托兹精细化工有限公司产品。

混合溶剂: 甲苯: 乙醇=1: 1。

例 18-22 给出的丝印用光变油墨组合物, 印刷应满足以下条件:

A. 图纹设计: -光变油墨组合物应用于不干扰光学变色效果的区域;

-避开折叠、手握的区域;

B. 图纹制作: -图案面积以清楚的辨认光学变色效果为准;

-版纹宽度 0.20 毫米以上;

-图案中, 应用光变油墨组合物的面积不小于 80%;

C. 印刷条件: 与使用普通丝印油墨组合物相同。

在满足上述基本条件后, 丝印用光变油墨组合物, 按正常的印刷工艺, 直接在承印物上进行印刷, 得到的印品, 从约 90° 角和约 30° 角, 分别观察, 可以看到截然不同的两种颜色, 即: 品红变绿, 图

案清晰、各项物化牢度均优于雕刻凹印光变油墨组合物。图案中，应用光变油墨组合物的面积不小于 80%，光变颜料在实际印刷面积中的覆盖率在 40%以上，而且印刷成本比雕刻凹印的成本低。

例 18 适用于丝印塑料薄膜印品；例 19 适用于丝印玻璃印品；例 20 适用于丝印附着力要求高的印品；例 21-22 适用于丝印的范围更广。丝印油墨组合物的品种繁多，用途各异。例 18-22 只是代表例。在实际工作中可根据用途，承印基材等选用不同的树脂和溶剂。

考虑到丝印用光变油墨组合物的墨性，与普通丝印油墨组合物的墨性一样应具有稠、松短、不粘、呈奶酪状。必要时，在丝印用光变油墨组合物中加入适量的气相二氧化硅来调整墨性。印刷机台可根据需要加入适量的溶剂或调墨油进行粘度调整。总之，以印品图案清晰，操作顺利为准。

—— 雕刻凹印用光变油墨组合物

配方：

		例 23	例 24	例 25	例 26	例 27	例 28	例 29	例 30
编号	材料名称	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
1	光变颜料	35.00	20.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00	35.00
2	酚醛树脂(1)	7.00	7.00	7.00	7.00	-	-	7.00	7.00
	酚醛树脂(2)	30.00	-	-	-	-	-	30.00	13.00
	酚醛树脂(3)	-	30.00	-	-	-	-	-	-
	酚醛树脂(4)	-	-	30.00	-	-	-	-	-
	酚醛树脂(5)	-	-	-	30.00	-	-	-	-
	酚醛树脂(6)	-	-	-	-	30.00	20.00	-	30.00
	酚醛树脂(7)	-	-	-	-	-	30.00	-	-
3	醇酸树脂	13.00	-	13.00	13.00	13.00	-	4.00	-
4	聚氨酯树脂	-	18.00	-	-	6.50	-	9.00	-
5	混合蜡	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
6	表面活性剂	6.00	7.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
7	复合干燥剂	2.00	1.50	2.00	2.00	1.50	1.50	1.50	1.50
8	溶剂	2.00	11.50	2.00	2.00	-	-	1.00	-
9	抗氧剂	-	-	-	-	-	0.50	-	-
10	豆油	-	-	-	-	3.00	2.00	1.50	2.50
	合计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

制造工艺：同胶印用光变油墨组合物。

油墨指标：

	例 23	例 24	例 25	例 26	例 27	例 28	例 29	例 30
流动度 mm/25℃	32.7	35.5	33.5	33.0	31.5	33.0	32.5	33.0
细度 ≤	20	20	20	20	20	20	20	20
粘度 pa. s/40℃ HAAKE	4.2	4.3	3.8	4.0	4.5	4.3	4.0	4.1

在例 23-30 中，所用的原材料如下：

光变颜料：YSB 30 金变绿，广东惠州光学技术有限公司产品。

酚醛树脂(1)：WY-1111 纯酚醛树脂油连接料，粘度 9-10pa. s/40℃ HAAKE，WY-1111 纯酚醛树脂油连接料，由 WY-111 油溶性纯酚醛树脂（北京万洋防伪技术有限责任公司产品）、桐油、亚麻油按 40: 40: 20 比例混炼而成，北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

酚醛树脂(2)：WY-2161 改性酚醛树脂油连接料，粘度 4-6pa. s/40℃ HAAKE，WY-2161 改性酚醛树脂油连接料，由 WY-216 改性酚醛树脂（软化点:130-140℃/环球法，酸值：145-155mgKOH/g，北京万洋防伪技术有限责任公司产品）、桐油、亚麻油按 40: 40: 20 比例混炼而成，北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

酚醛树脂(3)：WY-2162 改性酚醛树脂油连接料，4-6pa. s/40℃ HAAKE，WY-2162 改性酚醛树脂油连接料，由 WY-216 改性酚醛树脂（同上）、桐油、熟桐油按 40: 40: 20 比例混炼而成，北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

酚醛树脂(4)：WY-2281 改性酚醛树脂油连接料，4-6pa. s/40℃ HAAKE，WY-2281 改性酚醛树脂油连接料，由 WY-228 改性酚醛树脂（软化点:125-140℃/环球法，酸值：130-145mgKOH/g，北京万洋防伪技术有限责任公司产品）、桐油、亚麻油按 40: 40: 20 比例混炼而成，北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

WY-228 改性酚醛树脂的缺点是：软化点超过 140℃（环球法）时，油溶性不好，印刷时清洗不好。在雕刻凹印油墨组合物中，尽量使用 WY-216 改性酚醛树脂。WY-216 改性酚醛树脂的油溶性好，印刷时清

洗好，雕刻凹印油墨组合物的储存稳定性好。

酚醛树脂(5): WY-2221 改性酚醛树脂油连接料, 4-6pa. s/40℃ HAAKE, WY-2221 改性酚醛树脂油连接料, 由 WY-222 改性酚醛树脂(软化点:100-110℃/环球法, 酸值: 140-150mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品)、桐油、亚麻油按 60: 40: 20 比例混炼而成, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

WY-222 改性酚醛树脂的缺点是: 在连接料组成中, 含量超过 50% 时, 在油墨组合物中, 用量超过 20% 时, 墨膜较脆, 印品在使用过程中, 容易掉墨。

酚醛树脂(6): WY-2101 改性酚醛树脂油连接料, 是松香、桐油酸、桐油改性酚醛树脂连接料, 是液体树脂, 其中含有一定量乙基纤维素, 粘度为 4.3pa. s/40℃ (HAAKE), 酸值为 75mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

酚醛树脂(7): WY-2341 改性酚醛树脂油连接料, 4-6pa. s/40℃ HAAKE, WY-2341 改性酚醛树脂油连接料, 由 WY-234 改性酚醛树脂(软化点:147℃/环球法, 酸值: 130mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品)、桐油、亚麻油按 40: 40: 20 比例混炼而成, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

WY-234 改性酚醛树脂的缺点是: 在连接料组成中, 含量超过 50% 时, 在油墨组合物中, 用量超过 20% 时, 在印刷过程中, 清洗不太好。在保证产品质量的前提下, 可提高表面活性剂用量来满足清洗要求。

醇酸树脂: WY-2801 间苯醇酸树脂, 粘度为 4-6pa. s/40℃ (HAAKE), 酸值小于 25mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

聚氨酯树脂: WY-2901 聚氨酯树脂, 粘度为 4-6pa. s/40℃ (HAAKE), 酸值小于 15mgKOH/g, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

混合蜡: WY-1201 混合蜡, 北京万洋防伪技术有限责任公司产品。

表面活性剂: 蓖麻油磺酸钠, 北京万洋防伪技术有限责任公司产

品。

复合干燥剂：同胶印用光变油墨组合物。

溶剂：二乙二醇独甲醚。

抗氧剂：同胶印用光变油墨组合物。

例 23-30 给出的雕刻凹印用光变油墨组合物，印刷应满足以下条件：

A. 图纹设计：-光变油墨组合物应用于不干扰光学变色效果 的区域；

-避开折叠、手握的区域；

-应避免在擦版时，被其它雕刻凹印油墨脏污。

B. 图纹雕刻：-图案面积以清楚的辨认光学变色效果为准；

-版纹深度 60-70 微米；

-版纹宽度 0.25-0.3 毫米；

-图案中，应用光变油墨组合物的面积不小于

80%；

-版纹尽可能垂直于擦版方向。

C. 印刷条件：-版温 65-85℃，优选温度 75-80℃；

-擦版液温度 45-50℃；

-光变油墨组合物的墨斗温度 19-21℃；

-其它墨斗温度 20-25℃。

在满足上述基本条件后，雕刻凹印用光变油墨组合物，按水擦不蹭脏印刷工艺，可直接在承印物上印刷或套印在承印物上，得到满意的光学变色印品。

例 23-30 给出的雕刻凹印用光变油墨组合物只是典型代表，其中的树脂、表面活性剂、油墨辅助剂等根据不同的印刷机型、印刷速度、传墨方式、擦版方式、后处理工艺要求、环保要求等，进行调整或更换为上述的其它的树脂或材料。但不论更换何种树脂或材料，这些物质中均不能含有对多层变色膜碎片有氧化还原作用、破坏作用的化学物质（如硫化物、烷基芳基磺酸铵、次氯酸钠等）或这些物质的颜色

均不能干扰光变颜料的光学变色效果。

上述的各种光变油墨组合物，可直接在承印物上印刷，也可以套印在承印物上。对于雕刻凹印、照像凹印（版纹深度在 30-70 微米）、丝印用光变油墨组合物，直接在承印物上印刷或套印在承印物上，均可得到满意的光学变色印品，但雕刻凹印的印刷成本高，浪费大。对于胶印、凸印（号码印刷、干胶印）用光变油墨组合物，直接在承印物上印刷，得到的印品光学变色效果不太好。如果在同一承印物上，先印一种不干扰光学变色效果的油墨组合物，而后再套印光变油墨组合物，其光学变色效果更佳，而且印刷成本更低。承印在涂布纸上的光学变色效果比承印在胶版纸上的光学变色效果好。这是因为胶版纸表面不平所致。故在胶版纸上印刷光变油墨组合物（雕刻凹印、丝印、照像凹印除外）之前，先印一种不干扰光学变色效果的油墨组合物，可弥补纸张表面不平的缺陷。

上述的各种光变油墨组合物的印品，在氢氧化钠水溶液、次氯酸钠水溶液、饱和硫化钠溶液中的物化牢度如下：

	胶印印 品	凸印 印品	雕刻凹印 印品	丝印 印品	照像凹印 印品
2%氢氧化钠水溶液	3	3	1	5	5
次氯酸钠：水=1：6 的溶液	4	4	4	5	5
饱和硫化钠溶液	4	4	4	5	5

说明：1 级为差；2 级为较差；3 级为好；4 级为良好；5 级为优良。

物化牢度印样来源：胶印印品/例 1，凸印印品/例 15，雕刻凹印印品/例 23，丝印印品/例 18，照像凹印印品/例 11。

物化牢度检验方法：将印品样放入上述的三种溶液中，被溶液浸泡，在 25℃ 下，静置 30 分钟，取出漂洗三次，凉干后与原样比较。

HAAKE 粘度计条件：Substance: 803, Sensor: PK2-1.0, Meas. system: M5, Temperature: 40℃。

光变油墨组合物可用于印制钞票及有价证券、银行票据、信用卡、车/船/机票、邮票、发票、各种证件，各种产品商标和/或包装和/或标签、工艺品、书、画、宣传品等人们所需要防伪的产品。

光变油墨组合物的优点：

—对高清晰度扫描仪、彩色复印机的防伪性强；

—使用方法简单，适用范围广，用已知的印刷设备，在各种承印物上进行印刷；

—光变油墨无毒、无辐射、印刷适性好；

—胶印、凸印、照像凹印用光变油墨组合物在下列方面优于雕刻凹印用光变油墨组合物，即

*油墨消耗低；

*印刷适性好；

*应用面广；

*无三废、无污染；

*印刷成本低（几乎没有浪费）。