



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104797351 B

(45)授权公告日 2017.06.09

(21)申请号 201380058258.0

(22)申请日 2013.10.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104797351 A

(43)申请公布日 2015.07.22

(30)优先权数据

12191947.6 2012.11.09 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.05.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/072077 2013.10.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/072172 EN 2014.05.15

(73)专利权人 锡克拜控股有限公司

地址 瑞士普里利

(72)发明人 O·勒菲芙 P·马格尼 C·沙勒

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇

(51)Int.Cl.

B05D 3/00(2006.01)

B41M 3/14(2006.01)

B42D 25/29(2014.01)

B42D 25/378(2014.01)

G09D 11/00(2014.01)

H01F 41/14(2006.01)

审查员 李柳

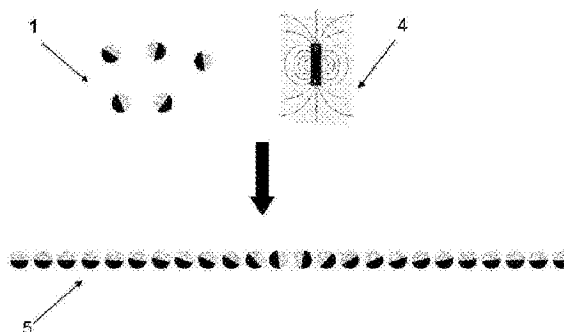
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

不可逆磁感应的图像或图案

(57)摘要

本发明涉及保护安全文件(尤其钞票)免于非法行为例如抢劫或盗窃之领域。具体地,本发明涉及用于产生不可逆磁感应的图像或图案的油墨组合物之领域,所述油墨包括多色微球、较佳的是双色微球(1),该等微球(1)在施加一磁场时是可定向的,并且包括至少一个第一部分(2)和至少一个第二部分(3),该第一部分(2)包括一或多种染料和/或颜料,该第二部分(3)包括一或多种磁性或可磁化的材料,其中所述微球(1)包括作为该第一部分的一内芯(2)和作为该第二部分的一部分涂层(3),该内芯(2)具有一表面并且包括该一或多种染料和/或颜料,该部分涂层(3)覆盖所述芯(2)的表面的至少一部分并且包括该一或多种磁性或可磁化的材料。



1. 一种油墨组合物,用于产生一不可逆磁感应的图像或图案,该图像或图案包括双色微球(1),该微球(1)在施加一磁场时是可定向的,并且包括至少一个第一部分和至少一个第二部分,该第一部分包括一或多种染料和/或颜料,该第二部分包括一或多种磁性或可磁化的材料,其中所述微球(1)包括作为该第一部分的一内芯(2)和作为该第二部分的一部分涂层(3),该内芯(2)具有一表面并且包括该一或多种染料和/或颜料,该部分涂层(3)覆盖所述芯(2)的表面的一部分并且包括该一或多种磁性或可磁化的材料,其中,该部分涂层(3)覆盖该内芯(2)的表面的20%至60%的部分,该百分比系表面-百分比并且是基于该双色微球中各自的总表面。

2. 根据权利要求1所述之油墨组合物,该油墨组合物系一可辐射固化组合物、热干燥组合物、或它们的任何组合。

3. 根据权利要求1或2中任一项所述之油墨组合物,其中该微球(1)的内芯(2)具有的最长直径在1 μ m(微米)与100 μ m(微米)之间。

4. 根据权利要求1至2中任一项所述之油墨组合物,其中该内芯(2)的部分涂层(3)具有的厚度为该微球(1)的内芯(2)的最长直径的20%以下。

5. 根据权利要求1至2中任一项所述之油墨组合物,其中该微球(1)的内芯(2)包括在一基体中的一或多种染料和/或颜料,该基体由一选自下组的材料制成,该组由以下各项组成:聚合物材料、玻璃、陶瓷、以及它们的混合物。

6. 根据权利要求5所述之油墨组合物,其中该聚合物材料选自下组,该组由以下各项组成:聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯、聚氨酯以及它们的混合物。

7. 根据权利要求1至2中任一项所述之油墨组合物,其中该微球(1)的内芯(2)进一步包括一或多种机器可读特征的物质,该物质选自下组,该组由以下各项组成:胆甾相液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物以及它们的混合物。

8. 根据权利要求1至2中任一项所述之油墨组合物,其中该一或多种磁性或可磁化的材料选自下组,该组由以下各项组成:铁磁性化合物、亚铁磁性化合物、以及它们的组合或混合物。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述之油墨组合物用于在一基底上产生一不可逆磁感应的图像或图案的用途。

10. 一种在基底上的不可逆磁感应的图像或图案,其中该图像或图案包括在一可固化的油墨组合物中的、根据权利要求1至9中任一项所述之该微球(1)。

11. 一种用于在基底上产生不可逆磁感应的图像或图案之方法,包括:

i) 一个藉由选自下组之方法,该组包括以下各项:雕刻凹版印刷、丝网印刷、柔版印刷、照相凹版印刷以及喷墨印刷,将根据权利要求1至8中任一项所述之油墨组合物施用到一基底的至少一部分上,以便形成一个层的步骤;

ii) 一个藉由将一磁场施加在步骤i)下获得的所施用的油墨组合物上,使包括在所述油墨组合物中的该微球(1)进行磁性定向,以便形成一定向的层的步骤;并且

iii) 使步骤ii)下获得的定向的油墨组合物固化,以便获得一固化的油墨组合物并且不可逆地将该微球(1)固定在该定向的位置。

12. 根据权利要求11所述之方法,其中该固化和/或硬化步骤iii)藉由一选自下组之方法来进行,该组包括以下各项:挥发性化合物之物理蒸发、UV-可见光固化、电子束固化、氧

化性网状化、化学交联、以及它们的组合。

13. 根据权利要求10所述之不可逆磁感应的图像或图案作为一安全元件或装置之用途。

14. 一种安全元件或装置, 该安全元件或装置包括根据权利要求10所述之不可逆磁感应的图像或图案。

15. 一种安全文件, 该安全文件包括一或多个安全元件或装置, 该安全元件或装置包括根据权利要求10所述之不可逆磁感应的图像或图案。

不可逆磁感应的图像或图案

技术领域

[0001] 本发明涉及用于产生不可逆磁感应图像的油墨组合物之领域,并且本发明更具体地涉及用于产生用于安全文件以保护它们免于伪造或非法复制的不可逆磁感应图像的油墨组合物。

背景技术

[0002] 随着不断改进的彩色复印和印刷质量,以及在提供没有可复制效果的安全文件例如钞票、有价值文件或卡片、交通运输票或卡片、税票、以及产品标签并且因此保护它们免于伪造、篡改或非法复制中的尝试,将各种安全手段结合到该等文件中已是常规的实践。安全手段的典型实例包括安全线,视窗,纤维,乱板,箔片,贴花,全息图,浮水印,包括光学可变颜料、磁性的或可磁化的薄膜干涉颜料、干涉涂覆颗粒、热致变色颜料、光致变色颜料的安全油墨,发光的、红外吸收的、紫外吸收的或磁性的化合物。

[0003] 涂覆、印刷和标记展示了取决于视角的视觉外观并且色移性质在钞票和安全文件上用作有效的抗拷贝手段(参见“光学文件安全(Optical Document Security)”,R.L.van Renesse,第2版,1998年,Artech House出版社,伦敦)。光学可变的油墨系基于光学可变的颜料(OVPs),较佳的是在US-4,434,010、US-5,084,351、US-5,171,363、EP-0 227423 A2中和在相关文献中所公开的薄膜光学干涉装置的薄片来按配方制造。

[0004] 非光学可变的磁性颜料或薄片已用作安全特征。例如,JP-A 06-297890揭露了以提供一抗影印安全特征的方式而具体定向的非光学可变的磁性颜料。

[0005] 作为一来自光学可变的油墨的升级,光学可变的磁性颜料已被具体设计并且用于安全应用中。可以用于安全目的的光学可变的磁性颜料已揭露于US-4,838,648中,EP-0 686 675 A1、WO 2002/073250A2以及WO2003/000801 A2中。相对应的油墨和涂料组合物已揭露于WO 2007/131833A1中。

[0006] WO 2005/002866 A1揭露了光学可变的印刷安全元件,该等安全元件包含由一固体或硬化的涂覆层中的定向光学可变磁性薄片表示的一高解析度图像。该高解析度图像系藉由使用一特定的磁性定向装置来产生的。该安全文件首先用一油墨或涂料组合物进行压印,该油墨或涂料组合物包含磁性或可磁化的颗粒,如光学可变磁性颜料薄片。所压印文件随后在该涂层仍然是“湿的”时被暴露于该磁性定向装置的磁场,该磁性定向装置包括一雕刻有标记的已磁化的永磁板。该涂层的磁性或可磁化的颗粒在定向装置的磁场的影响下进行定向,由此形成所述雕刻标记的一图像。该涂层随后进行硬化,以便将该等磁性或可磁化的颗粒凝固在它们的位置和定向中。

[0007] 而对于施用一包括光学可变的磁性薄片的油墨或涂料组合物而言有几种印刷方法是可用的,WO 2005/00585 A1揭露了由一丝网印刷方法组成的最方便的方法。确实,丝网印刷确保该等薄片在印刷过程中不被破坏或损坏,并且具有的优点为:在此种方法中所用的该等油墨或漆展现了相对低的粘度,这有利于该等磁性薄片的适当的和较快的定向。

[0008] US-7,449,212 B2揭露了一安全元件,该安全元件包括一藉由电场或磁场光学可

变的材料。将该光学可变材料封闭在包含一溶胀剂的微囊剂中并且结合在一粘合剂中。可以将如此获得的安全元件结合到一安全文件中并且在该干燥的或固化的粘合剂内可以将该安全元件从一光学态转换到另一光学态。结果系,可能仅仅藉由在一电场或磁场内移动该安全文件,改变一印刷字元的外观形式。

[0009] 因此,仍然存在对包括在油墨组合物中容易地并且快速地进行定向的磁性和可磁化的颗粒的油墨组合物的需要。

发明内容

[0010] 诸位发明人已出人意料地发现在一常规的油墨组合物中多色微球、较佳的是双色微球的结合允许藉由任何常规的印刷或涂覆方法来形成不可逆磁感应的图像或图案,其中该等微球在施加一磁场时是可定向的,并且包括至少一个包括一或多种染料和/或颜料的第一部分(2)和至少一个包括一或多种磁性或可磁化的材料的第二部分(3),并且包括a)一包括一或多种染料和/或颜料的内芯和b)一包括一或多种磁性或可磁化的材料的部分涂层。

[0011] 在此描述的是油墨组合物,该油墨组合物用于产生包括多色微球、较佳的是双色微球的不可逆磁感应的图像或图案,该等微球在施加一磁场时是可定向的并且包括至少一个包括一或多种染料和/或颜料的第一部分(2)以及至少一个包括一或多种磁性或可磁化的材料的第二部分(3)。更确切地说,本发明涉及用于产生包括多色微球、较佳的是双色微球的不可逆磁感应的图像或图案的油墨组合物,以及用于制备所述油墨组合物的方法,该等微球在施加一磁场时是可定向的,并且包括至少一个第一部分(2)和至少一个第二部分(3),该第一部分(2)包括一或多种染料和/或颜料,该第二部分(3)包括一或多种磁性或可磁化的材料,其中所述微球、较佳的是双色微球包括作为该第一部分的一内芯(2)和作为该第二部分的一部分涂层(3),该内芯(2)具有一表面并且包括在此描述的一或多种染料和/或颜料,该部分涂层(3)覆盖所述内芯(2)的表面的至少一部分并且包括在此描述的一或多种磁性或可磁化的材料。

[0012] 在此还描述了在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球用于在一基底上产生一不可逆磁感应的图像或图案的用途。

[0013] 在此还描述了在一基底上的不可逆磁感应的图像或图案,其中该图像或图案包括在一固化的油墨组合物中的、在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球;用于产生所述不可逆磁感应的图像或图案的方法;所述不可逆磁感应的图像或图案作为安全元件或装置的用途;以及包括所述安全元件或装置的安全文件。

附图说明

[0014] 本发明可以在以下非限制性附图的帮助下进行解释:

[0015] 图1A和图1B示意性地描绘了一适合于本发明的双色微球的横截面,所述双色微球(1)包括一内芯(2)和一部分涂层(3),该内芯(2)包括一或多种染料和/或颜料,该部分涂层(3)包括一或多种磁性或可磁化的材料。图1A描绘了具有覆盖该内芯表面约50%的部分的一部分涂层的双色微球(1),并且图1B描绘了具有覆盖该内芯表面的小于约50%的部分的一部分涂层的双色微球(1)。

[0016] 图2展示了本发明的方法的一实施方式,其中双色微球(1)可以根据所施加的一磁场(4)进行磁性定向,以便形成一磁感应的图像或图案(5)。

具体实施方式

[0017] 以下定义用于解释在说明书中讨论以及在申请专利范围中引述的术语的意义。

[0018] 如在此所用,冠词“一/一个/一种”表明一个以及多于一个,并且不必需将其指示的名词限于单数。

[0019] 如在此所用,术语“大约”和“实质上”意思系所讨论的量或值可以是所指明的值或大致相同的一些其他值。该短语旨在传达促进根据本发明的等效结果或效应的在所表明值的 $\pm 5\%$ 范围内的类似值。

[0020] 如在此所用,术语“和/或”或“或/和”意思系所述组的要素中的全部亦或仅一个可以存在。例如,“A和/或B”应意思系“仅A、或仅B、或A且B两者”。

[0021] 如在此使用的,术语“至少”意思系限定一个或多于一个,例如一个或两个或三个。

[0022] 如在此使用的,术语“包括(comprise)”或变体如“包括了(comprises)”或“包括有(comprising)”应被理解为意指包括所陈述的特征、整体、步骤或组分或者多个特征、多个整体、多个步骤或多个组分的组,但不排除一或多种其他特征、整体、步骤或组分的存在或添加。

[0023] 术语“组合物”指能够在一固体基底上形成一固体涂层,并且可以由一印刷方法较佳的是但不排他地施加的任何组合物。

[0024] 如在此使用的,术语“颜料”应根据DIN 55943:1993-11和DIN EN971-1:1996-09中给出的定义进行理解。颜料系与染料相反的不在周围介质中溶解的呈粉末或薄片形式的材料。

[0025] 如在此使用的,术语“染料”指赋予颜色的物质并且,与颜料相反,用作在一适当溶剂中的一溶液。

[0026] 本发明系基于微球的使用,该等微球可以展现出多于一种的颜色并且可以在一磁场中进行定向。根据本发明,较佳的是该等多色微球系双色的,即,它们展现出两种颜色。在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球包括作为该第一部分的一内芯和作为该第二部分的一部分涂层,该内芯具有一表面并且包括一或多种染料和/或颜料,该部分涂层覆盖所述内芯的表面的至少一部分并且包括一或多种磁性或可磁化的材料。在所述微球的一具体定向下,即使得该等微球的一部分可以被感知到一第一颜色并且该等微球的另一部分可以被感知到一不同颜色,可以形成所希望的图案、标记等等。用于本发明的适合的和较佳的双色微球将一光学各向异性与一磁各向异性组合,这系由于一内芯包括一或多种染料和/或颜料,即一有色内芯,并且该部分涂层包括一或多种磁性或可磁化的材料。该内芯的该部分涂层赋予该等微球在该油墨组合物中的一各向异性的磁性可定向性。

[0027] 因为在此描述的该等较佳的是双色微球的内芯的颜色不同于该等较佳的是双色微球的部分涂层的颜色,所以该等多色微球、较佳的是双色微球展现出光学各向异性。该等微球的各向异性,即该等磁性和光学特性,允许产生特定的设计,包括例如颜色明暗和3D效果。当存在于一未固化的组合物中,即一处于流态的组合物,在此描述的多色微球、较佳的是双色微球本质上是可自由定向的,即可旋转和可移动的,并且可以根据所施加的一磁场

进行磁性旋转和定向,藉由固化或硬化所述组合物将所述定向和位置永久地固定或凝固。结果系,包括该等多色微球、较佳的是双色微球的印刷油墨组合物的光学特性可以进行磁性调制和微调。如图2中所示的,在此描述的该等双色微球回应所施加的磁场而移动并且旋转,以使得该等微球可以展现出该内芯的颜色、可以展现出该涂层的颜色或者可以展现出两者的结合,从而导致特定的设计、导致高对比图像、导致颜色的明暗或导致3D效果。

[0028] 在此描述的该等较佳的是双色微球的内芯较佳的是实质上是球形的。术语“实质上球形的”指在形状上实质上是圆形的或椭圆形的颗粒。

[0029] 在此描述的该等较佳的是双色微球的内芯较佳的是具有的最长直径为在约1 μm (微米)与约100 μm (微米)之间、更佳的是在约10 μm (微米)与约75 μm (微米)之间并且再更佳的是在约30 μm (微米)与约60 μm (微米)之间。该等内芯的最长直径的确定系藉由TEM (透射电子显微镜法)来测定的。

[0030] 在此描述的该等多色微球的内芯、较佳的是该等双色微球的内芯包括在一基体中的一或多种染料和/或颜料。该一或多种染料和/或颜料以从约0.1重量百分比至约75重量百分比的量值、更佳的是以从约0.5重量百分比至约50重量百分比的量值较佳的是存在于该基体中,该等重量百分比系基于该内芯的总重量。

[0031] 较佳的是,该基体由一选自下组的材料制成,该组由以下各项组成:聚合物材料、玻璃、陶瓷以及它们的混合物。更佳的是,该基体由一选自由聚合物材料类组成的组的材料制成。聚合物材料类的典型实例包括但不限于:聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚乙烯、聚氨酯以及它们的混合物。

[0032] 在此描述该等多色微球的内芯、较佳的是该等双色微球的内芯,可以进一步包括一或多种机器可读特征的物质,该等物质选自下组,该组由以下各项组成:胆固醇相液晶材料、发光化合物、UV吸收化合物、红外吸收化合物以及它们的混合物。较佳的是,在此描述该等多色微球的内芯、较佳的是该等双色微球的内芯,可以进一步包括一或多种机器可读特征的物质,该等物质选自下组,该组由以下各项组成:发光化合物、UV吸收化合物、红外吸收化合物以及它们的混合物。术语“机器可读特征物质”指一安全物质,其承载当使用一台机器、装置、检测器或其他外部辅助如一圆形偏振滤光器(在胆固醇相液晶颜料作为机器可读安全物质的情况下)和一UV灯(在一发光化合物的情况下)时变得可见的资讯。可以将机器可读特征物质以适合的形状、尺寸和/或状态混合到或包括在此处描述的该等多色微球的内芯、较佳的是该等双色微球的内芯中,以便给予一方式以藉由使用一用于其认证的特定设备来认证包括所述材料的任何物品。作为机器可读安全元件的、包括在一安全文件中的机器可读特征物质需要一检测器或其他外部辅助,以便为包括所述安全元件的安全文件的验证提供所需要的条件。该一或多种机器可读特征物质较佳的是以本领域中已知的量值和形式存在,前提系它们的量值足够高以藉由一特定设备进行认证并且前提系它们的量值实质上不损伤或干扰该等多色微球的内芯、较佳的是该等双色微球的内芯的颜色。例如,该一或多种机器可读特征物质以在5wt-%与75wt-%之间的量存在,该重量百分比系基于该内芯的总重量。

[0033] 该等多色微球的部分涂层、较佳的是该等双色微球的部分涂层包括一或多种磁性或可磁化的材料。

[0034] 如在图1A和图1B中所描绘的,适合于本发明的该等双色微球(1)包括一包括一或

多种染料和/或颜料的内芯(2)和一包括一或多种磁性或可磁化的材料的部分涂层(3)。图1A描绘了具有覆盖该内芯表面的约50%的部分的一部分涂层(3)的双色微球(1)并且图1B描绘了具有覆盖该内芯表面的小于约50%的部分的一部分涂层(3)的双色微球(1)。较佳的是,该部分涂层覆盖该内芯表面的约20%至约60%的部分,该百分比系一表面百分比并且是基于该等较佳的是双色微球各自的总表面。更佳的是,该部分涂层覆盖该内芯表面的约40%至55%的部分。在此描述的该部分涂层可以连续地存在于该内芯表面的一部分上,或可以如例如以一或多个图案的形式不连续地存在于该内芯上,以此方式形成的一或多个图案构成该等微球的第二部分。较佳的是,在此描述的该部分涂层不连续地存在于该内芯上。

[0035] 较佳的是,该内芯的部分涂层具有的厚度为约该内芯的最长直径的20%以下,较佳的是从1%至19%、更佳的是从5%至15%。

[0036] 在此描述的该等多色微球的部分涂层、较佳的是该等双色微球的部分涂层包括一或多种磁性或可磁化的材料。在此描述的该等多色微球的部分涂层、较佳的是该等双色微球的部分涂层可以由分散或混合在一基体中(如以上所述的那些用于该等微球内芯的那些)的在此描述的一或多种磁性或可磁化的材料制成,或者可以由分散或混合在一或多种粘合剂中(如下文所述的那些)的在此描述的一或多种磁性或可磁化的材料制成。较佳的是,该一或多种磁性或可磁化的材料选自下组,该组由以下各项组成:铁磁性化合物、亚铁磁性化合物、以及它们的组合或混合物,即具有独立于其矫顽力值的外斯畴(Weiss domains)的那些材料。该一或多种磁性或可磁化的材料可以是硬磁的或软磁的。“硬磁的”或“永磁的”应该指具有的矫顽力高于1000A/m的一材料;而“软磁的”或“可磁化的”应该指具有的矫顽力低于或等于1000A/m的一材料,如在国际标准IEC 60404-1,第二版中所定义的。适合的磁性或可磁化的材料的典型实例包括但不限于:钴;铁;镍;锰;钴、铁或镍的磁性合金;铬、锰、钴、铁或镍的磁性的纯的或混合的氧化物。磁性氧化物的实例包括但不限于:纯的和混合的铁氧化物如赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)、磁性铁氧体(MFe_2O_4)、磁性六角铁氧体($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$),氧化钴(Co_3O_4)和二氧化铬(CrO_2),M系一个二价金属离子。该一或多种磁性或可磁化的材料以本领域中已知的量值存在,前提系它们的量值足够高以致藉由一磁场产生装置而是可定向的。在此描述的该等多色微球的部分涂层、较佳的是该等双色微球的部分涂层包括较佳的是以从约30wt-%至约75wt-%的量值存在的一或多种磁性或可磁化的材料,该等重量百分比系基于该部分涂层的总重量。

[0037] 在此描述的该等较佳的是双色微球可以有利地藉由一制造方法来制备,该方法包括以下步骤:将一或多种磁性或可磁化的材料平整地沉积在由一基底支撑的该等微球上,并且然后使该等所得的部分地涂覆的,例如半涂覆的微球在溶液中悬浮并且改性,以便产生多色的、较佳的是双色的微球,该等微球包括一内芯和一包括该一或多种磁性或可磁化的材料的部分涂层。所揭露的方法由J.N.Anker和R.Kopelman在应用物理学快报(*Appl.Phys.Lett.*),2003年,第82期,第1102页的“磁性调制的光学奈米探针(Magnetically modulated optical nanoprobe)s”中或者在US-2006/0008924A1中进行了描述。藉由使用超高真空(UHV)气相沉积可以将该等磁性或可磁化的材料施用于该等微球上。所揭露的方法由B.H.McNaughton等人在“作为磁性调制的光学奈米探针应用的均匀半球体磁性奈米颗粒和微球的制造(Fabrication of uniform half-shell magnetic nanoparticles and microspheres with applications as magnetically modulated

optical nanoprobe) ”(2005年6月15日提交至应用物理学快报) 中进行了描述。

[0038] 在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球被包括并且被埋入在根据本发明的该等油墨组合物中。在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球可以用作包括在一常规油墨中的任何常规颜料, 该等常规颜料藉由常规的印刷或涂覆方法被施用到一基底上。可以根据所选择的用以印刷或涂覆所述油墨组合物的印刷或涂覆方法并且根据所选择的固化方法将在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球结合到常规油墨或涂料组合物中。

[0039] 在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球以从约1重量百分比至约50重量百分比的量、更佳的是以从约5重量百分比至约40重量百分比的量并且再更佳的是以从约10重量百分比至约20重量百分比的量较佳的是存在于根据本发明之油墨组合物中, 该等重量百分比系基于该油墨组合物的总重量。

[0040] 用于产生一不可逆磁感应的图像或图案的根据本发明之油墨组合物可以是一雕刻凹版印刷组合物或油墨、丝网印刷组合物或油墨、柔版印刷组合物或油墨、照相凹版印刷 (gravure printing) 组合物或油墨、或喷墨印刷油墨或组合物, 并且可以相对应地用于雕刻凹版、丝网印刷, 柔版、照片凹版或喷墨印刷中。在此描述的该等油墨组合物的粘度取决于以将该油墨组合物施用在基底上的所选择的印刷方法。典型地, 如果该施用方法包括雕刻凹版印刷 (在本领域还被称为铜板雕刻凹版印刷或雕刻钢模印刷), 需要粘性的或糊状的油墨组合物, 而对于包括丝网印刷、柔版印刷和照相凹版印刷的施用方法, 需要液态油墨组合物。适合配方的实例可以在R.H.Leach和R.J.Pierce的印刷油墨手册 (The Printing Ink Manual), 第5版中找到。较佳的是, 根据本发明之油墨组合物选自下组, 该组由以下各项组成: 雕刻凹版组合物或油墨、丝网印刷组合物或油墨、柔版印刷组合物或油墨以及照相凹版印刷组合物或油墨。

[0041] 可以将根据本发明之油墨组合物作为一标记施加在一基底上, 所述标记具有一预定义的设计。该预定义的设计不被限制, 然而, 它可以是圆形的、多边形的、正方形的; 它可以是标识 (indicia), 该标识包括但不限于符号、图案、字母、单词、数位、徽标和图画。

[0042] 取决于用于将根据本发明之油墨组合物施用到一基底上的印刷或涂覆方法并且取决于该固化方法, 可以使用不同的粘合剂。根据本发明之油墨组合物较佳的是可辐射固化组合物、热干燥组合物、或它们的任何组合。适合配方的实例可以例如在R.H.Leach和R.J.Pierce的印刷油墨手册 (The Printing Ink Manual), 第5版中找到。热干燥组合物可以选自由藉由热空气、红外或藉由热空气与红外的组合进行干燥的水性组合物或基于溶剂的组合物的任何类型的组合物组成的组。可辐射固化的组合物可以选自由可以藉由紫外-可见光辐射 (下文称为UV-Vis可固化的) 或藉由电子束辐射 (下文称为EB) 进行固化的组合物组成的组。可辐射固化的组合物在本领域中是已知的并且可在标准教材中找到, 如在由John Wiley & Sons与SITA Technology Limited于1997-1998年分7卷联合出版的“用于涂料、油墨和油漆的UV & EB配制的化学与技术 (Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints)”系列中找到。

[0043] 上述的油墨组合物可以进一步包括一或多种胆固醇相液晶材料。在该胆固醇相中的液晶展现了处于与其分子的纵轴垂直的一螺旋超结构的形式分子顺序。该螺旋超结构在贯穿该液晶材料的周期性折射系数调制的原点, 这进而导致已确定波长的光的一次选择性透射/反射 (干涉滤光效应)。所观察到的颜色系由于在一由该液晶材料给定的温度下在

所采用的胆固醇相螺旋结构处的物理反射效应(参见J.L.Ferguson的分子晶体(Molecular Crystals),1966年,第1卷,第293页-第307页)。可以藉由使一或多种可交联物质(多种向列化合物)经受一手性相以对齐和定向,获得多种胆固醇相液晶聚合物。可以尤其藉由改变包括温度和溶剂浓度的可选择因素、藉由改变该或该等手性成分的性质以及向列化合物与手性化合物的比率来调整间距。该变化进而,即该等分子螺旋的间距,导致由该胆固醇相液晶材料反射的波长变化。三维交联(也被描述为固化或聚合反应)藉由固定所希望的螺旋形式将该间距凝固在一预定状态,以使得该等所得的胆固醇相液晶聚合物的颜色不再取决于外部因素例如温度。该螺旋形分子排列的特定情况导致胆固醇相液晶材料展现出在一确定的波长范围内反射一圆偏振光分量的特性。由于人眼不能检测到其正在接收的光的偏振状态,例如胆固醇相液晶颜料的圆偏振效应,因此需要一装置例如一光偏振滤光器。典型地,该观察设备包括一对圆偏振滤光器,一左圆偏振滤光器和一右圆偏振滤光器。可以然后藉由随后将该聚合物研粉碎成所希望的颗粒大小,使胆固醇相液晶材料成形为胆固醇相液晶颜料。从胆固醇相液晶聚合物制成的多种薄膜和颜料及其制备的实例揭露于US-5,211,877;US-5,362;US-6,423,246以及EP-1 213 338 A1;EP-1 046 692A1和EP-0 601 483 A1中,该等专利的相对应揭露藉由引用结合在此。从多层胆固醇相液晶聚合物制成的颜料也适于本发明,此种胆固醇相液晶颜料的实例揭露于藉由引用结合的WO 2008/000755 A1中。当存在时,该一或多种胆固醇型液晶材料较佳的是以从约5重量百分比至30重量百分比的量存在,该重量百分比系基于该油墨组合物的总重量。

[0044] 在此描述该等油墨组合物可以进一步包括一或多种机器可读特征的物质,该等物质独立地选自下组,该组由以下各项组成:发光化合物、UV吸收材料、红外吸收化合物以及它们的混合物。该一或多种机器可读特征物质以本领域中已知的量值和形式存在,前提系它们的量值足够高以藉由一特定设备来进行认证。例如,该一或多种机器可读特征物质以在0.1wt-%与30wt-%之间的量存在,该重量百分比系基于该油墨组合物的总重量。

[0045] 发光化合物在安全应用中广泛用作多种标记材料。发光化合物可以是无机的(无机主晶或掺杂有发光离子的玻璃)、有机的或有机金属的((多种)发光离子与(多种)有机配位体的复合物)物质。发光化合物可以吸收作用在其上的某些类型的能量,并随后将该已吸收能量至少部分地作为电磁辐射发射。藉由用某一波长的光曝光并分析该已发射光来检测发光化合物。向下转换发光化合物吸收在一较高频率(较短波长)的电磁辐射,并且在一较低频率(较长波长)至少部分地重发射该电磁辐射。向上转换发光化合物吸收在一较低频率的电磁辐射,并且在一较高频率至少部分地重发射该电磁辐射的一部分。发光材料的光发射起因于在原子或分子中的多个激发态。该等激发态的辐射延迟具有一特征延迟时间,该特征延迟时间取决于材料,并可以是从小于10⁻⁹秒高到多个小时的范围。短寿命光发射通常被称为荧光,而长寿命发射被称为磷光。荧光和磷光化合物均适合于机器可读特征的实现。在磷光化合物的情况下,延迟特征的测量还可以进行并用作一机器可读特征。处于颜料形式的发光化合物已广泛用于油墨中(参见US-6 565 770,WO 2008/033059 A2和WO 2008/092522 A1)。发光化合物的实例(除其他之外)包括用从由过渡金属和稀土金属离子组成的组中选择的至少一种发光阳离子掺杂的非发光阳离子的硫化物、硫氧化物、磷酸盐、钒酸盐等,稀土硫氧化物以及稀土金属复合物例如在WO2009/005733 A2或在US-7 108 742中所描述的那些。无机化合物材料的实例包括La₂O₂S:Eu、ZnSiO₄:Mn、和YVO₄:Nd。

[0046] 红外 (IR) 吸收化合物, 即在近红外 (NIR) 范围的电磁频谱中的化合物, 最一般地在 700nm 到 2500nm 波长范围中吸收的化合物系广泛已知的, 并在安全应用中用作标记材料, 以便给予该等印刷文件一帮助它们的认证的、额外的、隐蔽的安全元件。例如, 红外特征已在钞票中实施以便由自动货币处理设备在银行和售货应用 (自动取款机、自动售货机等) 中使用, 以便辨认一张已确定通货券并验证其真实性, 特别是将其从由彩色复印机制作的复制品区分开。IR 吸收化合物包括 IR 吸收无机化合物、包括将 IR 吸收显示为一协同效应的大量的 IR 吸收原子或离子或实体的玻璃、IR 吸收有机化合物以及 IR 吸收有机金属化合物 ((多种) 阳离子与 (多种) 有机配位体的复合物, 其中该单独的阳离子和/或该单独的配位体或该两者结合具有 IR 吸收特性)。IR 吸收化合物的典型实例 (除其他之外) 包括碳黑、醌-二亚胺或铵盐、聚甲炔 (例如花青、方酸菁、克酮菁)、酞菁或萘菁类型 (吸收 IR 的 π 体系)、二硫杂环戊二烯、四苯基三苯二酰亚胺、磷酸铜、磷酸镱、六硼化镧、铟锡氧化物、处于奈米颗粒形式的锑锡氧化物和掺杂的二氧化锡 (IV) (SnO_2 晶体的协同性质)。包括一过渡元素化合物 (其红外吸收系在过渡元素原子或离子的 D-壳内电子跃迁的结果) 的 IR 吸收化合物, 例如在 WO 2007/060133 A1 中所描述的那些 IR 吸收化合物也可以用于本发明。

[0047] 根据本发明之油墨组合物可以进一步包括一或多种添加剂, 该等添加剂包括但不限于着色材料以及用于调节该油墨的物理和化学参数的化合物和材料, 该等物理和化学参数为如 pH 值、粘度 (例如溶剂和表面活性剂)、稠度 (例如填充剂和增塑剂)、发泡性质 (例如消泡剂)、润滑性质 (蜡类)、UV 稳定性 (光敏剂和光稳定剂), 等等。在此描述的添加剂可以按本领域中已知的量值和形式存在于在此揭露的该等油墨组合物中, 包括以所谓奈米材料的形式, 在该奈米材料中该等颗粒的维度中的至少一个系在从 1nm 至 1000nm 的范围内。

[0048] 可以藉由将该粘合剂, 在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球, 以及每种任选的添加剂或配料 (当存在时) 进行分散或混合来制备根据本发明的该等油墨组合物, 以此方式形成液态的或糊状的油墨。当在此描述的油墨组合物系一辐射可固化的油墨组合物时, 可以在所有其他配料的分散或混合步骤中或者可以在一稍后阶段中, 即在形成该等液态的或糊状的油墨之后, 将一或多种光引发剂添加到该油墨组合物中。

[0049] 根据本发明的该等油墨组合物尤其适合于藉由包含在该油墨组合物中的该等微球的磁性定向来产生不可逆磁感应的图像或图案。在此描述了根据本发明的该等油墨组合物用于在一基底上产生一不可逆磁感应的图像或图案的用途。根据本发明, 一不可逆磁感应的图像或图案系在其形成之后维持其磁性定向并且不能够藉由施加一另外的磁场而被消除的一图像或图案。

[0050] 在此还描述了在一基底上的不可逆磁感应的图像或图案, 其中该等图像或图案包括在一固化的油墨组合物中的在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球。

[0051] 在此描述的是用于制备或产生不可逆磁感应的图像或图案以及产生其所获得的不可逆磁感应的图像或图案的方法。用于制备或用于产生一不可逆磁感应的图像或图案的根据本发明之方法包括以下步骤: i) 一个将在此描述的油墨组合物施用到一基底上, 以便形成一涂层或层的步骤; ii) 一个藉由将一磁场施加在步骤 i) 下获得的所施用的油墨组合物上, 使在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球进行磁性定向, 以便形成一定向的油墨组合物的步骤; 并且 iii) 使在步骤 ii) 下获得的定向油墨组合物固化, 以便获得一固化的油墨组合物并且不可逆地将在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球固定在该等定向

位置。

[0052] 在此描述的基底(在其上施用如上所述的本发明的油墨组合物)可以包括一安全文件的一固有部分,即将该不可逆磁感应图像或图案直接施加,较佳的是藉由一印刷方法,在该安全文件上。可替代地,可以在一辅助基底,如例如一安全线、安全带、箔片、贴花或标签上产生该不可逆磁感应的图像或图案并且因此在一单独步骤中转移到一安全文件中。用于将油墨组合物施用到它们上的该等物质和方法在本领域是已知的并且不需要在此进行详细描述。

[0053] 可以藉由一选自下组的方法,该组包括以下各项:雕刻凹版印刷、丝网印刷、柔版印刷、照相凹版印刷、喷墨印刷以及它们的组合,较佳的是一选自下组的方法,该组包括以下各项:雕刻凹版印刷、丝网印刷、柔版印刷、照相凹版印刷以及它们的组合,将在此描述的油墨组合物施用到在此描述的基底上。该方法对于熟习该项技术者来说是熟知的并且描述于例如J.M.Adams和P.A.Dolin的印刷技术(Printing Technology),德尔马汤姆森学习出版公司(Delmar Thomson Learning),第5版中。

[0054] 当该油墨组合物系仍足够湿的或软的,使得在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球可以进行定向(例如进行移动和/或旋转)时,使它经受一磁场以允许该等较佳的是双色微球的定向。使在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球进行磁性定向的步骤(步骤ii))包括一将所施用的涂层或层(当它系“湿的”时)暴露于在一磁场产生装置的表面处产生的一确定磁场,从而使在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球沿该磁场的场线进行定向的步骤,即一个使该涂覆的基底充分地靠近或与该磁场产生装置接触的步骤。可以将该磁场产生装置布置在该基底侧或在该油墨组合物侧。这种接近或使得靠近到一起允许在该涂层上的在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球相对于该磁场使它们本身进行定向。值得注意的,实际上可以使该基底与该磁性装置接触。可替代地,可以在该磁场产生装置与该基底之间提供一微小空气隙、或一中间分离层。藉由适当地使该磁场的场线成形,在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球可以按产生一相对应的磁感应图像或图案的任何所希望的图案进行定向,在没有一适当的、不可广泛获得的材料情况下进行伪造系非常困难的(如果不是不可能的)。该磁场产生装置包括一可以此外携带表面浮雕、雕刻或切口的磁性板。WO 2005/002866 A1和WO 2008/046702 A1系用于此类雕刻磁性板的实例。在此描述的用于在该基底上产生不可逆磁感应的图像或图案的磁场产生装置可以是在一印刷机上的一旋转单元的一部分;在此种情况下,相对应地对它进行设计并且使它适配于该旋转单元的圆柱面以便保证与该基底的良好接触。

[0055] 使在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球进行磁性定向的步骤(步骤ii))可以与步骤i)同时地或在涂覆步骤i)之后进行。

[0056] 在已使在该油墨组合物中的在此描述的该等双色微球、较佳的是双色微球进行磁性定向后,在此描述的该等双色微球、较佳的是双色微球系不可逆地进行定向的并且藉由固化该油墨组合物而被固定在其方向和位置上,以便形成一固体涂层(步骤iii))。术语“固化”指一些处理过程,该等处理过程包括使所施用的组合物进行干燥或凝固、进行反应或聚合,以此方式无法将它再从它所施用的表面上去除。该固化步骤可以基于溶剂或水蒸发(例如物理干燥)、包括但不限于紫外-可见光辐射固化(下文称为UV-Vis)和电子束辐射固化(E-束)的辐射机制、氧化聚合(由氧和一或多种催化剂(如含钴和含锰催化剂)的联合作用

诱导的氧化性网状化)、交联反应或它们的任何组合。辐射固化系特别佳的并且UV-Vis光辐射固化系甚至更佳的,因为该等技术有利地导致非常快的固化过程以及因此显著减少包括根据本发明的固化油墨组合物的任何物品的制备时间。可辐射固化的组合物在本领域中是已知的并且可以在标准教材中找到,如在由John Wiley & Sons与SITA Technology Limited于1997-1998年联合出版的第7卷中用于涂料、油墨和油漆的UV & EB配制的化学与技术(“Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints”)系列中找到。较佳的是,在此描述的该等辐射可固化的底涂料组合物和该等辐射可固化底涂料组合物系UV-Vis可固化的组合物。

[0057] 该固化步骤(步骤iii))可以与使在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球进行定向的步骤(步骤ii))同时地或在步骤ii)之后进行。

[0058] 根据本发明的该等不可逆磁感应的图像或图案可以用作一安全元件或安全装置,用于保护安全文件免于伪造、篡改和非法复制。术语“安全文件”指通常受至少一个安全特征保护免于伪造或诈骗的一文件。安全文件的实例包括但不限于有价值文件和有价值商业货物。有价值文件的典型实例包括但不限于:钞票、契约、票券、支票、凭单、印花税票和税收标签、协议及类似物、身份证件例如护照、身份证、签证、银行卡、信用卡、交易卡、访问文件(access document)、安全徽章、门票、交通运输票、安全线及类似物。术语“有价值商业货物”指包装材料,特别是用于药物、化妆品、电子产品或食品工业的,该包装材料可以包括一或多个安全特征以便保证该包装的内容物,像例如真正的药物。该等包装材料的实例包括但不限于标签例如认证商标标签、税票防伪标签和密封物。

[0059] 还在此描述了包括根据本发明的不可逆磁感应的图像或图案的安全元件或装置以及包括一或多个所述安全元件或装置的安全文件。

[0060] 用于本发明中的该等安全文件的合适基底包括但不限于纸张或其他纤维材料例如纤维素、含纸材料、塑胶或聚合物基底、复合材料、金属或金属化材料、玻璃、陶瓷以及它们的组合。塑胶或聚合物基底的典型实例系由聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制成的基底。复合材料的典型实例包括但不限于纸与至少一种塑胶或聚合物材料的多层结构或层压。

[0061] 为了进一步增加安全文件的安全级别和对伪造和非法复制的抵抗性的目的,该基底可以包含浮水印、安全线、纤维、乱板(planchettes)、发光化合物、视窗、箔、贴花、涂层以及它们的组合。

[0062] 根据本发明一个实施方式,在此描述的基底系透明的。在本发明的背景下,术语“透明的”在允许人眼至少在可见光谱的某些部分上看穿的意义上使用。如在此使用的,术语“透明的”指提供至少在可见光谱的部分(400nm-700nm)中的光学透明度并且在允许人眼至少在可见光谱的某些部分上看穿的意义上使用。透明基底可以是完全地或部分地有色的或着色的,其条件系存在在可见光谱的至少部分上的透明度,以使得允许一观察者看穿该基底。一透明基底有利地使得能够从该基底的两侧观察到以上所述的该等不可逆磁感应的图像或图案,从而使得能够观察到在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球的不同颜色。

[0063] 根据本发明的一个实施方式,根据本发明之安全文件可以进一步包括在在此描述的不可逆磁感应的图像或图案的下面或顶部上的一或多个额外的层或涂层。如果在该基底

与在此描述的不可逆磁感应的图像或图案之间的粘附系不足的,例如,由于该基底材料、表面不均一性或表面不均匀性,如熟习该项技术者已知的,可能将一额外的层、涂层或一底漆施用在该基底与该不可逆磁感应的图像或图案之间。此外,并且如在W02010/058026 A2中揭露的,在该基底与该不可逆磁感应图像或图案之间的一额外的层、涂层或一底漆的存在还可以用于改进基于磁性定向图像的安全文件的视觉方面。

[0064] 为了增加穿过脏污的耐久性或化学耐受性和洁净度以及因此增加安全文件的循环寿命的目的,可以将一或多个保护层施用在该不可逆磁感应图像或图案的顶部上。当存在时,该一或多个保护层典型地由保护漆制成,该等保护漆可以是透明的或轻微有色或着色的并且可以是或多或少有光泽的。保护漆可以是可辐射固化的组合物、热干燥组合物或它们的任何组合。较佳的是,该一或多个保护层系由可辐射固化的、较佳的是UV-Vis可固化的组合物制成。

[0065] 根据本发明的一实施方式,根据本发明之安全文件可以进一步包括在该不可逆磁感应的图像或图案的顶部上的、包括一或多种胆固醇相液晶材料的一或多个额外的层或涂层。包括一或多种胆固醇相液晶材料的一或多个额外的层或涂层可以是连续的或不连续的并且可以部分地或完全地覆盖或迭加该不可逆磁感应图像或图案。术语“胆固醇相液晶材料”包括由一或多种胆固醇相液晶聚合物和由其获得的颜料制成的薄膜。除了仅借助于一光偏振滤光器而可见或可检测的半隐蔽安全特征之外,胆固醇相液晶材料展现了可见光学性质,该等可见光学性质包括作为一明显的(即对不受辅助的人眼是可见的)安全特征的随视角变化的可见色移效应。如以上所提到,胆固醇相液晶颜料的光学特征包括一干涉效应。为了产生或显示颜色干涉效应和强色移效应,较佳的是将含有多个层的胆固醇相液晶材料直接地或间接地施用到一吸收表面、较佳的是一足够暗的表面。术语“吸收面”指吸收可见光谱的光的至少一部分的一个层,较佳的是指一暗色表面。取决于在该固化的油墨组合物内的该等多色微球、较佳的是双色微球的定向,可以获得来自包括一或多种胆固醇相材料的一额外层的存在的具体设计。在一或多个区域中可以获得强色移,在该等区域中包括一或多种胆固醇相材料的额外层覆盖或迭加多色微球、较佳的是双色微球,该等微球以此种方式进行定向,以使得该部分涂层、较佳的是一暗色的部分涂层面对该额外层。

[0066] 由本发明给出的方案的一有利性质在于以下能力:藉由使在此描述的该等多色微球、较佳的是双色微球在一所希望的和定义的磁场中进行定向,并且藉由固化或硬化所述油墨组合物来固定该油墨组合物中的该等多色微球、较佳的是双色微球的定向和位置,从而提供高解析度图像,提供包括阴影的不同明暗颜色组合并且提供3D效果。此外,在此描述的可容易地定向的(例如可移动的和/或可旋转的)多色微球、较佳的是双色微球的结合防止在油墨中不希望的颜料堆积,由此增加包括所述微球的涂层或层的均匀性。

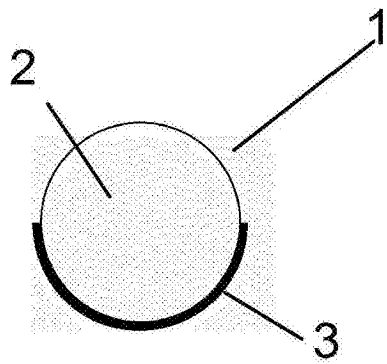


图1A

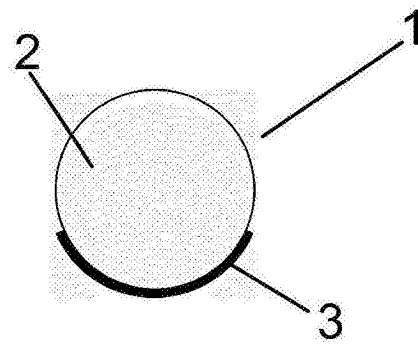


图1B

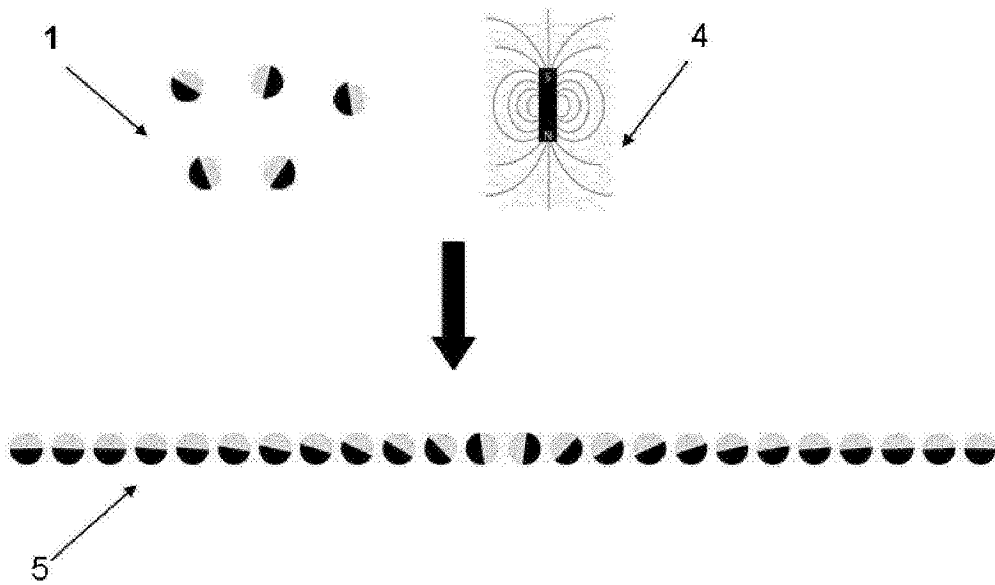


图2