



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110799345 B

(45) 授权公告日 2022.04.19

(21) 申请号 201880040382.7

吉尔伯特·博蒂 菲利普·亨齐克

(22) 申请日 2018.06.12

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(65) 同一申请的已公布的文献号

代理人 蔡胜有 苏虹

申请公布号 CN 110799345 A

(51) Int.CI.

B41M 3/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.02.14

B41M 3/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

B41M 5/323 (2006.01)

17177495.3 2017.06.22 EP

62/526,424 2017.06.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2019.12.17

TW 201700642 A, 2017.01.01

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 106366704 A, 2017.02.01

PCT/EP2018/065531 2018.06.12

CN 103196907 A, 2013.07.10

(87) PCT国际申请的公布数据

GB 1507454 A, 1978.04.12

W02018/234106 EN 2018.12.27

JP 2012240287 A, 2012.12.10

(73) 专利权人 欧米亚国际集团

WO 2007066083 A3, 2007.09.07

地址 瑞士奥夫特林根

US 4570169 A, 1986.02.11

(72) 发明人 罗格·博尔斯特伦

审查员 韩雨彤

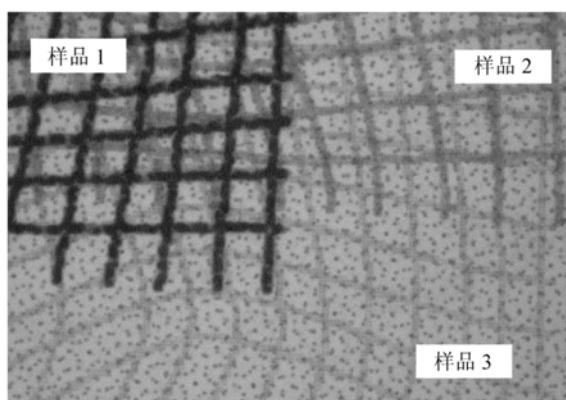
(54) 发明名称

权利要求书3页 说明书21页 附图4页

用于热敏印刷的防篡改介质

(57) 摘要

本发明涉及制造用于热敏印刷的防篡改介质的方法，其中将包含至少一种酸的液体处理组合物沉积在包括包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层的基材上。



1. 一种制造用于热敏印刷的防篡改介质的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 提供基材,其中所述基材在至少一侧上包括包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层,

b) 提供包含至少一种酸的液体处理组合物,以及

c) 将所述液体处理组合物以预选图案的形式施加在所述热致变色涂覆层的至少一个区域上;

其中所述热致变色涂覆层还包含显色剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基材选自包括以下的组:纸、塑料、织物、木材、金属、玻璃、云母板或硝化纤维素。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基材为纸或塑料。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基材为卡纸板。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基材为容器用纸板。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述基材为玻璃纸。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述至少一种酸碱显色的隐色染料为无色的。

8. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述至少一种酸碱显色的隐色染料选自芳基甲烷苯酞染料、醌染料、三芳基甲烷染料、三苯甲烷染料、荧烷染料、吩噻嗪染料、若丹明内酰胺染料、螺吡喃染料及其混合物。

9. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以1重量%至60重量%的量包含所述至少一种酸碱显色的隐色染料。

10. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以5重量%至55重量%的量包含所述至少一种酸碱显色的隐色染料。

11. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以10重量%至50重量%的量包含所述至少一种酸碱显色的隐色染料。

12. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以15重量%至45重量%的量包含所述至少一种酸碱显色的隐色染料。

13. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以20重量%至40重量%的量包含所述至少一种酸碱显色的隐色染料。

14. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以1重量%至80重量%的量包含所述显色剂。

15. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以10重量%至75重量%的量包含所述显色剂。

16. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以20重量%至70重量%的量包含所述显色剂。

17. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以30重量%至65重量%的量包含所述显色剂。

18. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述热致变色涂覆层的总重量,所述热致变色涂覆层以40重量%至60重量%的量包含所述显色剂。

19. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述至少一种酸选自盐酸,硫酸,亚

硫酸,磷酸,柠檬酸,草酸,乙酸,甲酸,氨基磺酸,酒石酸,植酸,硼酸,琥珀酸,辛二酸,苯甲酸,己二酸,庚二酸,壬二酸,癸二酸,异柠檬酸,乌头酸,丙烷-1,2,3-三羧酸,均苯三酸,乙醇酸,乳酸,扁桃酸,酸性有机硫化合物,酸性有机磷化合物,至少部分地被选自Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺或Ca²⁺的相应阳离子中和的HSO₄⁻、H₂PO₄⁻或HPO₄²⁻,及其混合物。

20. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述至少一种酸选自盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、硼酸、辛二酸、琥珀酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物。

21. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述至少一种酸选自硫酸、磷酸、硼酸、辛二酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物。

22. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述至少一种酸为磷酸。

23. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物还包含染料、金属离子、磁性颗粒、量子点或其混合物。

24. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物包含染料。

25. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物包含可溶于溶剂的染料。

26. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物还包含紫外吸收染料、近红外吸收染料、热致变色染料、酸碱显色染料或其混合物。

27. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物还包含荧光染料。

28. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物还包含磷光染料。

29. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物还包含过渡金属离子。

30. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物还包含镧系元素、锕系元素或其混合物。

31. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述液体处理组合物的总重量,所述液体处理组合物以0.1重量%至100重量%的量包含所述至少一种酸。

32. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述液体处理组合物的总重量,所述液体处理组合物以1重量%至80重量%的量包含所述至少一种酸。

33. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述液体处理组合物的总重量,所述液体处理组合物以3重量%至60重量%的量包含所述至少一种酸。

34. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中基于所述液体处理组合物的总重量,所述液体处理组合物以10重量%至50重量%的量包含所述至少一种酸。

35. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述预选图案为连续层、和/或重复要素的图案。

36. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述预选图案为要素的重复组合的图案。

37. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述预选图案为扭索状装饰、一维条形码、二维条形码、三维条形码、数字、字母、标识、签名或其组合。

38. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述预选图案为安全标记、QR码或其

组合。

39. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述预选图案为字母数字符号、点矩阵码或其组合。

40. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物通过喷涂、胶版印刷、柔性版印刷、丝网印刷、标绘、轮转凹版印刷、膜压榨、刮刀涂覆、刷涂、压印和/或写头施加。

41. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物通过喷墨印刷施加。

42. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物通过旋涂施加。

43. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物通过狭缝涂覆施加。

44. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物通过幕涂施加。

45. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物通过滑床涂覆施加。

46. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述液体处理组合物通过计量膜压榨、和/或接触压印施加。

47. 一种能够通过根据权利要求1至46中任一项所述的方法获得的用于热敏印刷的防篡改介质。

48. 根据权利要求47所述的防篡改介质,其中所述防篡改介质为贴有商标的产品、安全文件、非安全文件或装饰产品。

49. 根据权利要求48所述的防篡改介质,其中所述贴有商标的产品为包装、容器、光盘(CD)、张贴物、标记、封印、标签、海报、护照、驾照、银行卡、债券、纸币、证书、名片、贺卡、图表、传真、连续记录单或壁纸。

50. 根据权利要求48所述的防篡改介质,其中所述贴有商标的产品为蓝光盘或凭证。

51. 根据权利要求48所述的防篡改介质,其中所述贴有商标的产品为票。

52. 根据权利要求48所述的防篡改介质,其中所述贴有商标的产品为数字视频光盘(DVD)、信用卡、邮票、印花税票、品牌认证标签、税单、或销售点收据。

53. 根据权利要求47或48所述的用于热敏印刷的防篡改介质在以下中的用途:安全应用、微缩字符、微成像、监视应用或跟踪与追踪应用。

54. 根据权利要求47或48所述的用于热敏印刷的防篡改介质在以下中的用途:显见安全元件、或隐蔽安全元件。

55. 根据权利要求47或48所述的用于热敏印刷的防篡改介质在以下中的用途:品牌保护。

56. 根据权利要求47或48所述的用于热敏印刷的防篡改介质在以下中的用途:印刷应用。

57. 根据权利要求47或48所述的用于热敏印刷的防篡改介质在以下中的用途:装饰应用。

58. 根据权利要求47或48所述的用于热敏印刷的防篡改介质在以下中的用途:包装应用。

用于热敏印刷的防篡改介质

[0001] 本发明涉及制造用于热敏印刷的防篡改 (tamper-proof) 介质的方法、可通过所述方法获得的防篡改介质及其用途。

[0002] 随着桌面出版 (desktop publishing) 和彩色复印机的改良,文件欺诈的机会已急剧增加。此外,伪造假品的品质也在不断提高并且跨越多种行业。

[0003] 例如,在旅游和娱乐部门,登记的关于停车票、公共交通票、飞机票或者诸如足球、音乐会或博物馆票的活动票的欺诈数量不断增加。这些票经常通过热敏印刷来产生,即当纸经过热印头时通过选择性地加热所谓的热致变色纸或热敏纸来产生印刷图像的数字印刷工艺。热敏纸是涂覆有包含隐色染料和显色剂(例如,酸)的热致变色涂覆层的特殊的高级纸。当涂层被加热时,染料与酸反应,转变成其有色形式,从而产生图像。由于热敏印刷机仅具有一个或两个活动组件,因此其非常可靠、操作经济并且易于维护。此外,热印头通常比其他印刷技术所使用的印刷元件小得多并且轻得多,这使得其非常适合于便携式应用例如便携式收据或票印刷。

[0004] 然而,由于热敏印刷装置和热敏纸广泛可用,所以生产难以与真实制品区分开的伪造的热印刷制品相对容易。此外,热印刷的票常常简单地影印。

[0005] 生产伪造票的另一种常用方法是操纵或擦除真实票上的热敏印迹。例如,在包含在热致变色涂覆层中的隐色染料为pH敏感的情况下,可以通过添加酸或碱将其再转变为无色形式。然后可以用伪造的信息重新印刷所述经擦除的票。

[0006] 美国专利第6,060,426号涉及包含近红外荧光化合物作为安全特征的热敏记录。W0 99/19150 A1中描述了可热成像的制品,该制品允许验证在制品的一个或两个表面中或上包含光透射/反射片状颜料的制品的真实性。

[0007] WO 2015/181056 A9涉及制造经表面改性的材料的方法,其中用包含酸的液体组合物处理包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的涂覆层的基材以在涂覆层上形成经表面改性的区域。

[0008] EP 3 067 214 A1公开了用于产生隐藏图案的方法,其中将包含酸的液体处理组合物施加在包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的外表面的基材上。EP 3 173 522 A1涉及用隐蔽的、可利用光谱方法检测的安全特征标记基材的方法,其中将包含酸的液体处理组合物沉积在包括包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物的外表面的基材上。EP 3 173 247 A1中描述了制造具有嵌入的UV可见图案的基材的方法,其中将包含酸的液体处理组合物沉积在包含至少一种光学增白剂和任选的填料的基材上。

[0009] 为了完整起见,申请人希望提及名下的申请号为16 188 656.9的未公开欧洲专利申请,该申请涉及天然产品的图案化,以及名下的申请号为16 188 665.0的未公开欧洲专利申请,该申请涉及用于改善基材的防滑性的方法。

[0010] 因此,对可以用于验证热印刷文件(例如销售点收据、航空公司登机牌、娱乐票、交通票或标签)的真实性的安全元件的需求不断增加。

[0011] 因此,本发明的一个目的是提供用于在热敏印刷介质中产生难以伪造的可靠的安全元件的方法,并且允许简单且即时的认证。还期望所述方法易于在现有的印刷设施中实

施。还期望所述方法适用于小型和大型的生产量两者。此外，期望所述方法可以用于多种基材，并且不会以负面的方式影响基材的特性。

[0012] 本发明的一个目的还在于提供安全元件，其在环境条件下对人眼是可观察到的，因此不需要使用任何验证工具。还期望所述安全元件可以具备使其为机器可读且可与现有技术安全元件组合的另外的功能。

[0013] 前述目的和其他目的通过如本文中本发明的一个方面中限定的主题来解决。

[0014] 根据本发明的一个方面，提供了制造用于热敏印刷的防篡改介质的方法，该方法包括以下步骤：

[0015] a) 提供基材，其中所述基材在至少一侧上包括包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层，

[0016] b) 提供包含至少一种酸的液体处理组合物，以及

[0017] c) 将液体处理组合物以预选图案的形式施加在热致变色涂覆层的至少一个区域上。

[0018] 根据本发明的另一个方面，提供了可通过根据本发明的方法获得的用于热敏印刷的防篡改介质。

[0019] 根据本发明的另一个方面，提供了根据本发明的用于热敏印刷的防篡改介质在以下中的用途：安全应用、显见安全元件、隐蔽安全元件、品牌保护、偏差预防、微缩字符、微成像、装饰应用、艺术应用、视觉应用、包装应用、印刷应用、监视应用或跟踪与追踪应用。

[0020] 在相应的本发明的更多个方面中限定了本发明的有利实施方案。

[0021] 根据一个实施方案，基材选自包括以下的组：纸、卡纸板、容器用纸板、塑料、玻璃纸、织物、木材、金属、玻璃、云母板或硝化纤维素，优选纸、卡纸板、容器用纸板或塑料。根据另一个实施方案，至少一种酸碱显色的隐色染料为无色的。根据又一个实施方案，至少一种酸碱显色的隐色染料选自芳基甲烷苯酞染料、醌染料、三芳基甲烷染料、三苯甲烷染料、荧烷染料、吩噻嗪染料、若丹明内酰胺染料、螺吡喃染料及其混合物。

[0022] 根据一个实施方案，基于热致变色涂覆层的总重量，热致变色涂覆层以1重量%至60重量%，优选5重量%至55重量%，更优选10重量%至50重量%，甚至更优选15重量%至45重量%，并且最优选20重量%至40重量%的量包含至少一种酸碱显色的隐色染料。根据另一个实施方案，基于热致变色涂覆层的总重量，热致变色涂覆层还优选以1重量%至80重量%，优选10重量%至75重量%，更优选20重量%至70重量%，甚至更优选30重量%至65重量%，并且最优选40重量%至60重量%的量包含显色剂。

[0023] 根据一个实施方案，至少一种酸选自：盐酸，硫酸，亚硫酸，磷酸，柠檬酸，草酸，乙酸，甲酸，氨基磺酸，酒石酸，植酸，硼酸，琥珀酸，辛二酸，苯甲酸，己二酸，庚二酸，壬二酸，癸二酸，异柠檬酸，乌头酸，丙烷-1,2,3-三羧酸，均苯三酸，乙醇酸，乳酸，扁桃酸，酸性有机硫化合物，酸性有机磷化合物，至少部分地被选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 的相应阳离子中和的 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 或 HPO_4^{2-} ，及其混合物，优选地，至少一种酸选自：盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、硼酸、辛二酸、琥珀酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物，更优选地，至少一种酸选自：硫酸、磷酸、硼酸、辛二酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物，并且最优选地，至少一种酸为磷酸。

[0024] 根据一个实施方案，液体处理组合物还包含染料、颜料、荧光染料、磷光染料、紫外吸收染料、近红外吸收染料、热致变色染料、酸碱显色染料、金属离子、过渡金属离子、镧系

元素、锕系元素、磁性颗粒、量子点或其混合物，并且优选液体处理组合物包含染料，并且最优先选可溶于溶剂的染料。根据另一个实施方案，基于液体处理组合物的总重量，液体处理组合物以0.1重量%至100重量%的量，优选以1重量%至80重量%的量，更优选以3重量%至60重量%的量，并且最优先选以10重量%至50重量%的量包含至少一种酸。

[0025] 根据一个实施方案，预选图案为连续层、图案、重复要素的图案和/或要素的重复组合的图案，优选地，预选图案为扭索状装饰、一维条形码、二维条形码、三维条形码、QR码、点矩阵码、安全标记、数字、字母、字母数字符号、标识、图像、形状、签名、设计或其组合。根据另一个实施方案，液体处理组合物通过喷涂、喷墨印刷、胶版印刷、柔性版印刷、丝网印刷、标绘、接触压印、轮转凹版印刷、旋涂、狭缝涂覆、幕涂、滑床涂覆、膜压榨、计量膜压榨、刮刀涂覆、刷涂、压印和/或写头(pencil)施加，并且优选通过喷墨印刷施加。

[0026] 根据一个实施方案，防篡改介质为贴有商标的产品、安全文件、非安全文件或装饰产品，优选地，所述产品为包装、容器、光盘(CD)、数字视频光盘(DVD)、蓝光盘、张贴物、标记、封印、标签、海报、护照、驾照、银行卡、信用卡、债券、票、邮票、印花税票、纸币、证书、品牌认证标签、名片、贺卡、凭证、税单(tax banderol)、销售点收据、图表、传真、连续记录单或卷筒或壁纸。

[0027] 应当理解，出于本发明的目的，以下术语具有以下含义。

[0028] 出于本发明的目的，“酸”被定义为布朗斯特-劳里酸(Bronsted-Lowry acid)，也就是说，其为H₃O⁺离子供体。“酸性盐”被定义为H₃O⁺离子供体，例如被正电性成分部分中和的含氢的盐。“盐”被定义为由阴离子和阳离子形成的电中性离子化合物。“部分结晶的盐”被定义为在XRD分析中呈现基本上离散的衍射图案的盐。根据本发明，pKa是表示与给定酸中的给定可电离氢有关的酸解离常数的符号，并且表示在给定温度下在水中平衡时该氢从该酸的自然解离程度。这样的pKa值可见于诸如Harris, D.C. “Quantitative Chemical Analysis: 第3版”，1991, W.H. Freeman&Co. (USA), ISBN 0-7167-2170-8的参考教科书中。

[0029] 如本发明中使用的术语“纸张定量(basis weight)”根据DIN EN ISO 536:1996确定，并且被定义为以g/m²计的重量。

[0030] 出于本发明的目的，术语“涂覆层”是指由涂覆制剂形成、产生、制备等的主要保留在基材的一侧上的层、覆盖物、膜、表层(skin)等。涂覆层可以与基材表面直接接触，或者在基材包括一个或更多个预涂覆层和/或阻挡层的情况下，可以分别与顶部预涂覆层或阻挡层直接接触。

[0031] 在本发明的含义中，术语“酸碱显色”是指物质或材料由于pH的改变而改变颜色的特性。

[0032] 出于本发明的目的，“层合体”是指可以施加到基材上并与基材结合从而形成层合基材的材料片。

[0033] 在本发明的含义中“隐色染料”是指可以在两种化学形式之间转换的染料，其中一种可以是无色的。可逆转变可以通过热、光和/或pH引起，即隐色染料可以分别为热致变色的、光致变色的或酸碱显色的。

[0034] 如本文中使用的术语“液体处理组合物”是指包含至少一种酸且可以施加至本发明的基材的热致变色涂覆层的液体形式的组合物。

[0035] 在本发明的含义中，“重质碳酸钙”(GCC)是来自天然来源如石灰石、大理石或白垩

并且例如通过旋风分离器(cyclone)或分类器通过湿法和/或干法处理(例如研磨、筛分和/或分级)加工而获得的碳酸钙。

[0036] 在本发明的含义中,“经改性的碳酸钙”(MCC)可以为具有内部结构改性的或具有表面反应产物的天然研磨碳酸钙或沉淀碳酸钙(即,“经表面反应的碳酸钙”)。“经表面反应的碳酸钙”是包含碳酸钙和表面上的酸的阴离子的水-不溶性、优选至少部分结晶的钙盐的材料。优选地,不溶性钙盐从碳酸钙的至少部分表面延伸。形成所述阴离子的所述至少部分结晶的钙盐的钙离子主要来源于起始碳酸钙材料。例如,US 2012/0031576 A1、WO 2009/074492 A1、EP 2 264 109 A1、WO 00/39222 A1或EP 2 264 108 A1中描述了MCC。

[0037] 在本发明的含义中,“沉淀碳酸钙”(PCC)是通过二氧化碳与石灰在水性、半干或潮湿环境中反应后沉淀或者通过钙与碳酸根离子源在水中沉淀而获得的合成材料。PCC可以是球霰石、方解石或文石晶形。例如,EP 2 447 213 A1、EP 2 524 898 A1、EP 2 371 766A1、EP 1 712 597 A1、EP 1 712 523 A1或WO 2013/142473 A1中描述了PCC。

[0038] 在整个本文件中,可成盐的碱金属或碱土金属化合物的“粒径”由其粒径分布来描述。值 d_x 表示这样的直径:相对于该直径, x 重量%的颗粒的直径小于 d_x 。这意味着, d_{20} 值为20重量%的所有颗粒的粒径小于该粒径,并且 d_{75} 值为75重量%的所有颗粒的粒径小于该粒径。因此, d_{50} 值为重量中值粒径,即,50重量%的所有晶粒大于该粒径,而剩余的50重量%的所有晶粒小于该粒径。出于本发明的目的,除非另外指出,否则粒径被指定为重量中值粒径 d_{50} 。为了确定重量中值粒径 d_{50} 值,可以使用沉降图(Sedigraph)。方法和仪器是技术人员已知的并且通常用于确定填料和颜料的晶粒尺寸。使用高速搅拌器和超声波分散样品。

[0039] 在本发明的含义中,可成盐的碱金属或碱土金属化合物的“比表面积(SSA)”被定义为所述化合物的表面积除以其质量。如本文中使用的比表面积是使用BET等温线(ISO 9277:2010)通过氮气吸附测量的,并且以 m^2/g 表示。

[0040] 出于本发明的目的,“流变改性剂”是改变浆料或液体涂覆组合物的流变行为以匹配所采用的涂覆方法的所需规格的添加剂。

[0041] 在本发明的含义中,“可成盐的”化合物被定义为能够与酸反应形成盐的化合物。可成盐的化合物的实例是碱金属或碱土金属氧化物、氢氧化物、醇盐、甲基碳酸盐、碱式碳酸盐、碳酸氢盐、或碳酸盐。

[0042] 出于本发明的目的,术语“经表面改性的区域”是指不同的空间区域,其中由于施加了包含至少一种酸的液体处理组合物,因此外表面的可成盐的碱金属或碱土金属化合物至少部分转化为酸盐。因此,在本发明的含义中,“经表面改性的区域”包含外表面的可成盐的碱金属或碱土金属化合物和液体处理组合物中包含的至少一种酸的至少一种酸盐。与原始材料相比,经表面改性的区域将具有不同的化学组成和晶体结构。

[0043] 在本发明的含义中,“经表面处理的碳酸钙”是包括处理层或涂覆层(例如脂肪酸、表面活性剂、硅氧烷或聚合物的层)的重质、沉淀或经改性的碳酸钙。

[0044] 在本文中,术语“基材”应被理解为具有适合于印刷、涂覆或涂装的表面的任何材料,例如纸、卡纸板、容器用纸板、塑料、玻璃纸、织物、木材、金属、玻璃、云母板、或硝化纤维素。然而,所提及的实例不具有限制性特性。

[0045] 在本发明的含义中,术语“热致变色”是指物质或材料由于温度的变化而改变颜色的特性。

[0046] 出于本发明的目的,层的“厚度”和“层重量”分别是指在所施加的涂覆组合物已被干燥之后层的厚度和层重量。

[0047] 出于本发明的目的,术语“粘度”或“布氏粘度(Brookfield viscosity)”是指布氏粘度。出于此目的,布氏粘度通过布氏DV-II+Pro粘度计使用布氏RV轴组的适当的轴在25°C ± 1°C下以100rpm来测量并且以mPa · s表示。技术人员基于其技术知识将从布氏RV轴组中选择适合于待测量的粘度范围的轴。例如,对于200mPa · s至800mPa · s的粘度范围,可以使用3号轴;对于400mPa · s至1600mPa · s的粘度范围,可以使用4号轴;对于800mPa · s至3200mPa · s的粘度范围,可以使用5号轴;对于1000mPa · s至2000000mPa · s的粘度范围,可以使用6号轴;以及对于4000mPa · s至8000000mPa · s的粘度范围,可以使用7号轴。

[0048] 在本发明的含义中,“悬浮体”或“浆料”包含不溶性固体和水,并且任选地还包含添加剂,并且通常包含大量固体,因此比形成其的液体更黏稠且可以具有更高的密度。

[0049] 当在本说明书和权利要求书中使用术语“包含/包括”时,其不排除其他要素。出于本发明的目的,术语“由…组成”被认为是术语“包含/包括…”的一个优选实施方案。如果在下文中将一个组限定为包含/包括至少一定数量的实施方案,则这还应当理解为公开了优选地仅由这些实施方案组成的组。

[0050] 每当使用术语“包含/包括”或“具有”,这些术语意在等同于如上限定的“包含/包括”。

[0051] 除非另有特别说明,否则当提及单数名词时使用没有数量词修饰的名词时,其包括复数个该名词。

[0052] 术语如“可获得的”或“可限定的”和“获得的”或“限定的”可互换使用。例如,这意指除非上下文另外明确地指出,否则术语“获得的”不意味着表示例如实施方案必须通过例如术语“获得的”之后的步骤顺序获得,尽管这样的限制性理解总是作为优选实施方案包括在术语“获得的”或“限定的”中。

[0053] 根据本发明,提供了制造用于热敏印刷的防篡改介质的方法。该方法包括以下步骤:(a)提供基材,其中基材在至少一侧上包括包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层,(b)提供包含至少一种酸的液体处理组合物,以及c)将液体处理组合物以预选图案的形式施加在热致变色涂覆层的至少一个区域上。

[0054] 在下文中,将更详细地阐述本发明的方法的细节和优选实施方案。应当理解,这些技术细节和实施方案也适用于本发明的用于热敏印刷的防篡改介质及其本发明的用途。

[0055] 方法步骤a):基材

[0056] 根据本发明的方法的步骤a),提供了基材。

[0057] 基材用作热致变色涂覆层的支撑体,并且可以为不透明的、半透明的或透明的。

[0058] 根据一个实施方案,基材选自包括以下的组:纸、卡纸板、容器用纸板、塑料、玻璃纸、织物、木材、金属、玻璃、云母板或硝化纤维素。根据一个优选的实施方案,基材选自包括以下的组:纸、卡纸板、容器用纸板或塑料。根据一个示例性实施方案,基材为纸、卡纸板或容器用纸板。

[0059] 根据另一个实施方案,基材为纸、塑料和/或金属的层合体,其中优选地,塑料和/或金属是例如,如用于利乐包装(Tetra Pak)的薄箔形式。然而,还可以使用具有适合于印刷、涂覆或涂装的表面的任何其他材料作为基材。

[0060] 根据本发明的一个实施方案，基材为纸、卡纸板或容器用纸板。卡纸板可以包括盒用纸板 (carton board) 或箱纸板、瓦楞纸板 (corrugated cardboard)、或非包装纸板如彩色彩板 (chromoboard)、或绘画纸板。容器用纸板可以包括挂面纸板 (linerboard) 和/或瓦楞纸芯 (corrugating medium)。挂面纸板和瓦楞纸芯均用于生产瓦楞纸板。纸、卡纸板或容器用纸板基材的纸张定量可以为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 至 $1000\text{g}/\text{m}^2$ 、 $20\text{g}/\text{m}^2$ 至 $800\text{g}/\text{m}^2$ 、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 至 $700\text{g}/\text{m}^2$ 、或 $50\text{g}/\text{m}^2$ 至 $600\text{g}/\text{m}^2$ 。根据一个实施方案，基材是优选地纸张定量为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 至 $400\text{g}/\text{m}^2$ 、 $20\text{g}/\text{m}^2$ 至 $300\text{g}/\text{m}^2$ 、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 至 $200\text{g}/\text{m}^2$ 、 $40\text{g}/\text{m}^2$ 至 $100\text{g}/\text{m}^2$ 、 $50\text{g}/\text{m}^2$ 至 $90\text{g}/\text{m}^2$ 、 $60\text{g}/\text{m}^2$ 至 $80\text{g}/\text{m}^2$ 、或约 $70\text{g}/\text{m}^2$ 的纸。

[0061] 根据另一个实施方案，基材为塑料基材。合适的塑料基材是例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚碳酸酯树脂、或含氟树脂，优选聚丙烯。合适的聚酯的实例是聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(萘二甲酸乙二醇酯)或聚(酯二乙酸酯)。含氟树脂的实例是聚(四氟乙烯)。塑料基材可以用矿物填料、有机颜料、无机颜料、或其混合物填充。

[0062] 基材可以仅由上述材料的一个层组成，或者可以包括具有相同材料或不同材料的多个子层的层结构。根据一个实施方案，基材由一个层构成。根据另一个实施方案，基材由至少两个子层，优选三个、五个或七个子层构成，其中子层可以具有平的或不平的结构(例如，瓦楞结构)。优选地，基材的子层由纸、卡纸板、容器用纸板和/或塑料制成。

[0063] 基材对水、溶剂、或其混合物可以为可渗透的或不可渗透的。根据一个实施方案，基材对溶剂、水、或其混合物为不可渗透的。溶剂的实例为脂族醇类、具有4至14个碳原子的醚类和二醚类、二醇类、烷氧基化二醇类、二醇醚类、烷氧基化芳族醇类、芳族醇类、其混合物、或其与水的混合物。

[0064] 方法步骤a) :热致变色涂覆层

[0065] 根据本发明，基材在至少一侧上包括包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层。

[0066] 在本发明的含义中，“热致变色涂覆层”是指热敏涂覆层或热反应性涂覆层，当通过使用例如热敏头、热压印、热笔 (hot pen) 或激光灯加热时，其可以通过瞬时反应显色。热致变色涂覆层在本领域中是公知的，并且可以包含着色剂、显色剂，并且在一些体系中可以包含敏化剂。通常用于热致变色涂覆层中的着色剂为隐色染料，其在室温下为无色或浅色的，并且当在热和质子供体(即显色剂)的存在下质子化时经历结构变化。施加热导致组分熔融，引起质子从显影剂向隐色染料的转移，从而导致隐色染料分子改变结构以形成可见的颜色。例如在EP 0 968 837 A1或EP 1 448 397 A1中描述了热致变色涂覆层。

[0067] 本发明的热致变色涂覆层包含至少一种酸碱显色的隐色染料。这意指所述至少一种隐色染料对pH变化敏感，并且可以由于pH变化而改变其颜色。

[0068] 至少一种酸碱显色的隐色染料可以为无色的。根据一个实施方案，至少一种酸碱显色的隐色染料在3至14，优选4至14，更优选5至14，并且最优选6至14的pH下为无色的。

[0069] 热致变色涂覆层可以仅包含一种类型的酸碱显色的隐色染料，或者两种或更多种类型的酸碱显色的隐色染料。根据本发明的一个实施方案，热致变色涂覆层可以包含第一酸碱显色的隐色染料和第二酸碱显色的隐色染料。这可以提供例如使第一酸碱显色的隐色染料适应于本发明的方法的步骤b) 中提供的液体处理组合物的组成以及使第二酸碱显色的隐色染料适应于可以包含在热致变色涂覆层中的显色剂的可能性。

[0070] 根据一个实施方案，热致变色涂覆层包含至少一种酸碱显色的隐色染料和显色剂。根据另一个实施方案，热致变色涂覆层包含第一酸碱显色的隐色染料、第二酸碱显色的隐色染料和显色剂。

[0071] 本领域公知且为酸碱显色的所有隐色染料均可以用于本发明的热致变色涂覆层中。根据一个实施方案，热致变色涂覆层包含选自以下中的至少一种隐色染料：芳基甲烷苯酞染料、醌染料、三芳基甲烷染料、三苯甲烷染料、荧烷染料、吩噻嗪染料、若丹明内酰胺染料、螺吡喃染料或其混合物。根据一个优选的实施方案，热致变色涂覆层包含选自以下中的至少一种隐色染料：芳基甲烷苯酞染料、三芳基甲烷染料、三苯甲烷染料、荧烷染料、螺吡喃染料或其混合物。

[0072] 合适的芳基甲烷苯酞染料的实例为3,3-双(对二甲基氨基苯基)-6-二甲基氨基苯酞(也称为结晶紫内酯)、3,3-双(对二甲基氨基苯基)苯酞(也称为孔雀石绿内酯)、3,3-双-[2-(对二甲基氨基苯基)-2-(对甲氧基苯基)乙烯基]-4,5,6,7-四溴苯酞、3,3-双-[1,1-双(4-吡咯烷基苯基)乙烯-2-基]-4,5,6,7-四溴苯酞或其衍生物。

[0073] 合适的荧烷染料的实例为3-二乙基氨基-6-甲基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(邻,对二甲基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-氯荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(间三氟甲基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(邻氯苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(对氯苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(邻氟苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-(间甲基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-正辛基苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-正辛基氨基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-苄基氨基荧烷、3-二乙基氨基-6-甲基-7-二苄基氨基荧烷、3-二乙基氨基-6-氯-7-甲基荧烷、3-二乙基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-氯-7-对甲基苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-7-甲基荧烷、3-二乙基氨基-7-氯荧烷、3-二乙基氨基-7-(间三氟甲基苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(邻氯苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(对氯苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-7-(邻氟苯胺基)荧烷、3-二乙基氨基-苯并[c]荧烷、3-二乙基氨基-苯并[c]荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(邻,对二甲基苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-7-(邻氯苯胺基)荧烷、3-丁基氨基-6-甲基-7-(对氯苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(邻氟苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-(间氟苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-氯荧烷、3-二丁基氨基-6-乙氧基乙基-7-苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-6-甲基-7-对甲基苯胺基荧烷、3-二丁基氨基-7-(邻氯苯胺基)荧烷、3-二丁基氨基-7-(邻氟苯胺基)荧烷、3-二正戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-二正戊基氨基-6-甲基-7-(对氯苯胺基)荧烷、3-二正戊基氨基-6-甲基-7-(间三氟甲基苯胺基)荧烷、3-二正戊基氨基-6-氯-7-苯胺基荧烷、3-二正戊基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-哌啶基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-甲基-N-丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-甲基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-环己基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-二甲苯基氨基)-6-甲基-7-(对氯苯胺基)荧烷、3-(N-乙基-对甲苯胺基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异戊基氨基)-6-氯-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-四氢糠基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-乙基-N-异丁基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-(N-

乙基-N-乙氧基丙基氨基)-6-甲基-7-苯胺基荧烷、3-环己基氨基-6-氯荧烷、2-(4-氧杂己基)-3-二甲基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、2-(4-氧杂己基)-3-二乙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、2-(4-氧杂己基)-3-二丙基氨基-6-甲基-7-苯胺基荧烷、2-甲基-6-邻-(对二甲基-氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-甲氨基-6-对-(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-氯-3-甲基-6-对-(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-氯-6-对-(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-硝基-6-对-(对二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-氨基-6-对-(对二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-二乙基氨基-6-对-(对二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-苯基-6-甲基-6-对-(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-苄基-6-对-(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2-羟基-6-对-(对苯基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、3-甲基-6-对-(对二甲基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-对-(对二乙基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、3-二乙基氨基-6-对-(对二丁基氨基苯基)氨基苯胺基荧烷、2,4-二甲基-6-[(4-二甲基氨基)苯胺基]荧烷或其混合物。

[0074] 合适的三芳基甲烷染料，并且优选三苯甲烷染料的实例为甲基紫染料，例如甲基紫2B、甲基紫6B或甲基紫10B；碱性品红染料，例如副品红或碱性品红；酚染料，例如酚红、氯酚红、甲酚红、溴甲酚紫或溴甲酚绿；孔雀石绿染料，例如孔雀石绿、孔雀石亮绿或孔雀石亮蓝FCF；或维多利亚蓝染料，例如维多利亚蓝B、维多利亚蓝FBR、维多利亚蓝B0、维多利亚蓝FGA、维多利亚蓝4R或维多利亚蓝R。

[0075] 合适的螺吡喃染料的实例为3,6,6'-三(二甲基氨基)螺[荧烷-9,3'-苯酞]、3,6,6'-三(二乙基氨基)螺[荧烷-9,3'-苯酞]或其衍生物。

[0076] 另外的合适的隐色染料的实例为3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂苯酞、3-(4-二乙基氨基-2-乙氧基苯基)-3-(1-辛基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂苯酞、3-(4-环己基1乙基氨基-2-甲氧基苯基)-3-(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)-4-氮杂苯酞、3,3-双(1-乙基-2-甲基吲哚-3-基)苯酞、3,6-双(二乙基氨基)荧烷-γ-(3'-硝基)苯胺基内酰胺、3,6-双(二乙基氨基)荧烷-γ-(4'-硝基)苯胺基内酰胺、1,1-双-[2',2',2",2"-四-(对-二甲基氨基苯基)-乙烯基]-2,2-二腈乙烷、1,1-双-[2',2',2",2"-四-(对-二甲基氨基苯基)-乙烯基]-2-6-萘甲酰基乙烷、1,1-双-[2',2',2",2"-四-(对-二甲基氨基苯基)-乙烯基]-2,2-二乙酰基乙烷或双-[2,2,2',2"-四-(对-二甲基氨基苯基)-乙烯基]-甲基丙二酸二甲酯。

[0077] 本领域公知的所有显色剂均可以用于本发明的热致变色涂覆层中。技术人员将根据至少一种隐色染料选择显色剂。合适的显色剂的实例为活性粘土、凹凸棒石、胶体二氧化硅、无机酸性物质例如硅酸铝、4,4'-异亚丙基二酚(双酚A)、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、2,2-双(4-羟基苯基)-4-甲基戊烷、4,4'-二羟基苯硫醚、氢醌单苄醚、4-羟基苯甲酸苄酯、4,4'-二羟基二苯砜、2,4'-二羟基二苯砜、4-羟基-4'-异丙基二苯砜、4-羟基-4'-正丙氧基二苯砜、双(3-烯丙基-4-羟基苯基)砜、4-羟基-4'-甲基二苯砜、4-羟基苯基-4'-苄氧基苯基砜、3,4-二羟基-苯基-4'-甲基苯基砜、1-[4-(4-羟基苯基-磺酰基)苯氧基]-4-[4-(4-异丙氧基苯基磺酰基)苯氧基]丁烷、双(4-羟基苯基硫代乙氧基)甲烷、1,5-二(4-羟基苯基硫代)-3-氧杂戊烷、双(对羟基苯基)乙酸丁酯、双(对羟基苯基)乙酸甲酯、1,1-双(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷、1,4-双[α-甲基-α-(4'-羟基苯基)乙基]苯、1,3-双[α-甲基-α-(4'-羟基苯基)-乙基]苯、二(4-羟基-3-甲基苯基)硫化物、2,2'-硫代-双(3-叔辛基苯酚)、2,2'-硫

代双(4-叔辛基苯酚)、硫脲化合物例如N,N'-二-间氯苯基、对氯苯甲酸、没食子酸硬脂醇酯、双[4-辛氧基羰基氨基锌]水杨酸酯二水合物、4-[2-(对甲氧基苯氧基)乙氧基]水杨酸、4-[3-(对三磺酰基)丙氧基]水杨酸、芳族羧酸例如5-[对-(2-对甲氧基苯氧基乙氧基)枯基]水杨酸以及这些芳族羧酸和多价金属(例如锌、镁、铝、钙、钛、锰、锡、镍)的盐。这些显色剂可以单独和以至少两者的混合物使用。优选的显色剂是在50°C至250°C的温度下熔融的酚化合物和有机酸。

[0078] 根据一个实施方案,显色剂选自:双酚A、4-羟基邻苯二甲酸酯、4-羟基-邻苯二甲酸二酯、邻苯二甲酸单酯、双-(羟基苯基)硫化物、4-羟基-苯基芳基砜、4-羟基苯基芳基磺酸酯、1,3-二[2-(羟基苯基)-2-丙基]苯、4-羟基苯甲酰氧基苯甲酸酯、双酚砜及其衍生物和混合物。优选地,显色剂可以选自:4,4'-亚异丙基二酚(双酚A)、4,4'-亚环己基二酚、p,p'-(1-甲基-亚正己基)二酚、1,7-二-(羟基苯硫基)-3,5-二氧杂庚烷、苯甲酸4-羟基苄酯、苯甲酸4-羟基乙酯、苯甲酸4-羟基丙酯、苯甲酸4-羟基异丙酯、苯甲酸4-羟基丁酯、苯甲酸4-羟基异丁酯、苯甲酸4-羟甲基苄酯、邻苯二甲酸4-羟基二甲酯、邻苯二甲酸4-羟基二异丙酯、邻苯二甲酸4-羟基二苄酯、邻苯二甲酸4-羟基二己酯、邻苯二甲酸单苄酯、邻苯二甲酸单环己酯、邻苯二甲酸单苯酯、邻苯二甲酸单甲基苯酯、邻苯二甲酸单乙基苯酯、邻苯二甲酸单丙基苄酯、邻苯二甲酸一卤代苄酯、邻苯二甲酸单乙氧基苄酯、双(4-羟基-3-叔丁基-6-甲基苯基)硫化物、双(4-羟基-2,5-二甲基苯基)硫化物、双(4-羟基-2-甲基-5-乙基苯基)硫化物、双(4-羟基-2,5-二甲基苯基)硫化物、双-(4-羟基-2,5-二异丙基苯基)硫化物、双-(4-羟基-2,3,6-三甲基苯基)硫化物、双-(2,4,5-三羟基苯基)硫化物、双-(4-羟基-2-环己基-5-甲基苯基)硫化物、双-(2,3,4-三羟基苯基)硫化物、双-(4,5-二羟基-2-叔丁基苯基)硫化物、双(4-羟基-2,5-二苯基苯基)硫化物、双-(4-羟基-2-叔辛基-5-甲基-苯基)硫化物、4-羟基-4'-异丙氧基-二苯砜、4-羟基-4'-正丁氧基二苯砜、4-羟基-4'-正丙氧基二苯砜、4-羟基苯基苯磺酸酯、4-羟基苯基-对甲苯基磺酸酯、4-羟基苯基亚甲基-磺酸酯、4-羟基苯基-对氯苯磺酸酯、4-羟基苯基-对叔丁基苯磺酸酯、4-羟基苯基-对异丙氧基苯磺酸酯、4-羟基-苯基-1'-萘磺酸酯、4-羟基苯基-2'-萘磺酸酯、1,3-二[2-(4-羟基苯基)-2-丙基]苯、1,3-二[2-(4-羟基-3-烷基苯基)-2-丙基]-苯、1,3-二[2-(2,4-二羟基苯基)-2-丙基]苯、1,3-二[2-(2-羟基-5-甲基苯基)-2-丙基]苯、1,3-二羟基-6(a,a-二甲基苄基)-苯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基苄酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基甲酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基乙酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基丙酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基丁酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基异丙酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基叔丁酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基己酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基辛酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基壬酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基环己酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基β-苯乙酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基苯酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基α-萘酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基β-萘酯、苯甲酸4-羟基苯甲酰氧基仲丁酯、双-(3-1-丁基-4-羟基-6-甲基苯基)砜、双-(3-乙基-4-羟基苯基)砜、双-(3-丙基-4-羟基苯基)砜、双-(3-甲基-4-羟基苯基)砜、双-(2-异丙基-4-羟基苯基)砜、双-(2-乙基-4-羟基苯基)砜、双-(3-氯-4-羟基苯基)砜、双-(2,3-二甲基-4-羟基苯基)砜、双-(2,5-二甲基-4-羟基苯基)砜、双-(3-甲氧基-4-羟基苯基)砜、4-羟基苯基-2'-乙基-4'-羟基苯基-砜、4-羟基苯基-2'-异丙基-4'-羟基苯基砜、4-羟基苯基-3'-异丙基-4'-羟基苯基砜、4-羟基苯基-3'-仲丁基-

4'-羟基-苯基砜、3-氯-4-羟基苯基-3'-异丙基-4'-羟基苯基砜、2-羟基-5-叔丁基苯基-4'-羟基苯基砜、2-羟基-5-t-氨基苯基-4'-羟基苯基砜、2-羟基-5-t-异丙基苯基-4'-羟基苯基砜、2-羟基-5-叔辛基苯基-4'-羟基苯基砜、2-羟基-5-叔丁基苯基-3'-氯-4'-羟基苯基砜、2-羟基-5-叔丁基苯基-3'-甲基-4'-羟基-苯基砜、2-羟基-5-叔丁基苯基-3'-异丙基-4'-羟基苯基砜、2-羟基-5-叔丁基苯基-2'-甲基-4'-羟基苯基砜、4,4'-磺酰基-二酚、2,4'-磺酰基二酚、3,3'-二氯-4,4'-磺酰基二酚、3,3'-二溴-4,4'-磺酰基二酚、3,3',5,5'-四溴-4,4'-磺酰基二酚、3,3'-二氨基-4,4'-磺酰基二酚、对-叔丁基苯酚、2,4-二羟基二苯甲酮、酚醛清漆型酚醛树脂、4-羟基苯乙酮、对苯基苯酚、苄基-4-羟基苯基-乙酸酯、对苄基苯酚及其混合物。

[0079] 技术人员将根据所需性能和适印性选择隐色染料和显色剂的类型和量。

[0080] 根据本发明的一个实施方案，基于热致变色涂覆层的总重量，热致变色涂覆层以1重量%至60重量%，优选5重量%至55重量%，更优选10重量%至50重量%，甚至更优选15重量%至45重量%，并且最优选20重量%至40重量%的量包含至少一种酸碱显色的隐色染料，和/或基于热致变色涂覆层的总重量，以1重量%至80重量%，优选10重量%至75重量%，更优选20重量%至70重量%，甚至更优选30重量%至65重量%，并且最优选40重量%至60重量%的量包含显色剂。

[0081] 方法步骤a) : 另外的实施方案

[0082] 热致变色涂覆层可以包含另外的附加组分，例如填料、粘结剂或敏化剂。

[0083] 根据一个实施方案，热致变色涂覆层包含填料。基于热致变色涂覆层的总重量，热致变色涂覆层可以以1重量%至50重量%的量，优选以1重量%至40重量%，更优选5重量%至30重量%，甚至更优选10重量%至25重量%，并且最优选15重量%至20重量%的量包含填料。

[0084] 合适的填料的实例为高岭土、煅烧高岭土、二氧化硅、滑石、铝氧化物、氢氧化铝、钛氧化物、锌氧化物、硅酸铝、硅酸镁、硅酸钙、硅藻土、可成盐的碱金属或碱土金属化合物、聚苯乙烯树脂、脲醛树脂、中空塑料颜料或其混合物。

[0085] 根据一个实施方案，热致变色涂覆层包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物。基于热致变色涂覆层的总重量，可成盐的碱金属或碱土金属化合物可以以1重量%至50重量%的量，优选以1重量%至40重量%，更优选5重量%至30重量%，甚至更优选10重量%至25重量%，并且最优选15重量%至20重量%的量存在。

[0086] 根据一个实施方案，可成盐的碱金属或碱土金属化合物是碱金属或碱土金属氧化物、碱金属或碱土金属氢氧化物、碱金属或碱土金属醇盐、碱金属或碱土金属甲基碳酸盐、碱金属或碱土金属碱式碳酸盐、碱金属或碱土金属碳酸氢盐、碱金属或碱土金属碳酸盐、或其混合物。优选地，可成盐的碱金属或碱土金属化合物为碱金属或碱土金属碳酸盐。

[0087] 碱金属或碱土金属碳酸盐可以选自碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁、碳酸钙镁、碳酸钙、或其混合物。根据一个实施方案，碱金属或碱土金属碳酸盐为碳酸钙，更优选地，碱金属或碱土金属碳酸盐为重质碳酸钙、沉淀碳酸钙、经改性的碳酸钙和/或经表面处理的碳酸钙，并且最优选重质碳酸钙、沉淀碳酸钙和/或经表面处理的碳酸钙。根据一个优选的实施方案，碳酸钙为重质碳酸钙。

[0088] 重质(或天然)碳酸钙(GCC)被理解为是由天然存在的碳酸钙形式制造的，其开采

自沉积岩(例如石灰石或白垩)或者变质大理石、蛋壳或海贝。已知碳酸钙作为三种类型的晶体多晶型物存在:方解石、文石和球霰石。方解石(最常见的晶体多晶型物)被认为是碳酸钙的最稳定的晶形。较少见的是文石,其具有离散或聚集的针状斜方晶体结构。球霰石是最罕见的碳酸钙多晶型物并且通常不稳定。重质碳酸钙几乎完全是方解石型多晶型物,其被称为三方-菱面体(trigonal-rhombohedral)并且代表最稳定的碳酸钙多晶型物。在本申请的含义中,术语碳酸钙的“来源”是指获得碳酸钙的天然存在的矿物材料。碳酸钙的来源可包含其他天然存在的组分,例如碳酸镁、硅酸铝等。

[0089] 根据本发明的一个实施方案,GCC通过干法研磨获得。根据本发明的另一个实施方案,GCC通过湿法研磨和任选地随后干燥获得。

[0090] 通常,研磨步骤可以例如在使得粉碎主要由次生体(secondary body)的冲击造成的条件下使用任何常规研磨装置进行,即,在以下一种或更多种中进行:球磨机、棒磨机、振动碾磨机、辊式破碎机、离心冲击碾磨机、垂直珠磨机、磨碎机、针磨机、锤磨机、粉磨机、粉碎机、碎料机(de-clumper)、切割机或技术人员已知的其他这样的设备。在包含碳酸钙的矿物材料包含含有经湿法研磨的碳酸钙的矿物材料的情况下,研磨步骤可以在使得自体研磨发生的条件下和/或通过水平球磨,和/或技术人员已知的其他这样的方法来进行。由此获得的湿法加工的包含重质碳酸钙的矿物材料可以通过公知方法进行洗涤和脱水,例如在干燥之前通过絮凝、离心、过滤或强制蒸发进行。干燥的后续步骤可以以单个步骤(例如喷雾干燥)或以至少两个步骤进行。还常见的是使这样的矿物材料经历选矿步骤(例如浮选、漂白或磁性分离步骤)以除去杂质。

[0091] 根据本发明的一个实施方案,重质碳酸钙选自大理石、白垩、白云石、石灰石及其混合物。

[0092] 根据本发明的一个实施方案,碳酸钙包含一种类型的重质碳酸钙。根据本发明的另一个实施方案,碳酸钙包含选自不同来源的两种或更多种类型的重质碳酸钙的混合物。

[0093] 在本发明的含义中,“沉淀碳酸钙”(PCC)是合成材料,其通常通过二氧化碳与石灰在水性环境中反应后沉淀或者通过钙与碳酸根离子源在水中沉淀或者通过钙离子和碳酸根离子(例如CaCl₂和Na₂CO₃)从溶液中沉淀来获得。产生PCC的另外的可能方法是石灰苏打法,或者苏尔维法(Solvay process),其中PCC是合成氨的副产物。沉淀碳酸钙以三种主要晶形存在:方解石、文石和球霰石,并且这些晶形各自具有许多不同的多晶型物(晶体习性)。方解石具有三方结构,其典型晶体习性例如偏三角面体(S-PCC)、菱面体(R-PCC)、六方棱柱形、轴面、胶状(C-PCC)、立方体和棱柱形(P-PCC)。文石为斜方结构,其典型晶体习性为双六方棱柱形晶体,以及不同类别的薄细长棱柱形、弯曲叶片状、陡锥状、凿形晶体、分枝树状及珊瑚或蠕虫样形式。球霰石属于斜方晶系。所获得的PCC浆料可以进行机械脱水和干燥。

[0094] 根据本发明的一个实施方案,碳酸钙包含一种沉淀碳酸钙。根据本发明的另一个实施方案,碳酸钙包含选自不同晶形和不同多晶型物的沉淀碳酸钙的两种或更多种沉淀碳酸钙的混合物。例如,至少一种沉淀碳酸钙可包含选自S-PCC的一种PCC和选自R-PCC的一种PCC。

[0095] 根据另一个实施方案,可成盐的碱金属或碱土金属化合物可以为经表面处理的材料,例如,经表面处理的碳酸钙。

[0096] 经表面处理的碳酸钙的特征可以为其表面上包括处理层或涂覆层的重质碳酸钙、经改性的碳酸钙或沉淀碳酸钙。例如，碳酸钙可以用疏水剂(例如，脂族羧酸、其盐或酯、或硅氧烷)进行处理或涂覆。合适的脂族酸为例如C₅至C₂₈脂肪酸，如硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸、或其混合物。碳酸钙还可以用例如聚丙烯酸酯或聚二烯丙基二甲基-氯化铵(聚DADMAC)进行处理或涂覆以变为阳离子的或阴离子的。例如，EP 2 159258A1或WO 2005/121257 A1中描述了经表面处理的碳酸钙。另外地或替代地，疏水剂可以是至少一种单取代的琥珀酸和/或盐反应产物，和/或一种或更多种磷酸单酯和/或其反应产物和一种或更多种磷酸二酯和/或其反应产物的至少一种磷酸酯共混物。例如，EP 2 722 368 A1和EP 2 770 017 A1中描述了用这些疏水剂来处理含有碳酸钙的材料的方法。

[0097] 根据一个实施方案，可成盐的碱金属或碱土金属化合物是重量中值粒径d₅₀为15nm至200μm，优选20nm至100μm，更优选50nm至50μm，并且最优选100nm至2μm的颗粒的形式。

[0098] 根据一个实施方案，如根据ISO 9277使用BET法中的氮气吸附测量的，可成盐的碱金属或碱土金属化合物的比表面积(BET)为4m²/g至120m²/g，优选8m²/g至50m²/g。

[0099] 根据一个实施方案，基于热致变色涂覆层的总重量，热致变色涂覆层还优选以1重量%至50重量%的量，优选以3重量%至30重量%，并且更优选5重量%至15重量%的量包含粘结剂。

[0100] 可以使用适合于热致变色涂覆层的任何粘结剂。例如，粘结剂可以为亲水性聚合物，例如，如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、明胶、纤维素醚、聚恶唑啉、聚乙烯基乙酰胺、部分水解的聚乙酸乙烯酯/乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚环氧烷、磺化或磷酸化的聚酯和聚苯乙烯、酪蛋白、玉米醇溶蛋白、白蛋白、甲壳质、壳聚糖、葡聚糖、果胶、胶原衍生物、火棉胶(collodian)、琼脂、竹芋、瓜尔胶、角叉菜胶、淀粉、黄蓍胶、黄原胶、或鼠李糖胶(rhamsan)、及其混合物。还可以使用其他粘结剂如疏水性材料，例如聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚氨酯胶乳、聚酯胶乳、聚(丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸2-乙基己酯)、丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙酯的共聚物、乙酸乙烯酯和丙烯酸正丁酯的共聚物等、及其混合物。合适的粘结剂的另外的实例是丙烯酸和/或甲基丙烯酸、衣康酸和酸酯(例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)、苯乙烯、未经取代或经取代的氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丁二烯、丙烯酰胺和丙烯腈的均聚物或共聚物；有机硅树脂；水可稀释的醇酸树脂；丙烯酸类/醇酸树脂组合；天然油如亚麻籽油；及其混合物。

[0101] 基于热致变色涂覆层的总重量，热致变色涂覆层还可以优选以1重量%至30重量%的量，更优选以3重量%至20重量%，并且最优选5重量%至15重量%的量包含敏化剂。敏化剂的熔点通常低于隐色染料和显色剂的熔点。通常，敏化剂的熔点为45°C至65°C。因此，敏化剂可以充当溶剂，促进显色剂与隐色染料的相互作用。

[0102] 本领域公知的所有敏化剂均可以用于本发明的热致变色涂覆层中。合适的敏化剂的实例为脂族酸酰胺例如亚乙基双酰胺、褐煤酸蜡、聚乙烯蜡、1,4-二乙氧基-萘、1-羟基-2-萘甲酸苯酯、邻二甲苯-双-(苯基醚)、4-(间甲基苯氧基甲基)联苯、4,4'-亚乙基二氧基-双-苯甲酸二苯酯、二苯甲酰氧基甲烷、1,2-二(3-甲基苯氧基)乙烯、双[2-(4-甲氧基-苯氧基)乙基]醚、对硝基苯甲酸甲酯、苯基对甲苯磺酸酯、硬脂酸酰胺、棕榈酸酰胺、甲氨基羰基-N-苯甲酰胺硬脂酸酯、N-苯甲酰基硬脂酸酰胺、N-二十碳烯酸酰胺、亚乙基-双-硬脂酸酰胺、山嵛酸酰胺、亚甲基-双-硬脂酸酰胺、羟甲基酰胺、N-羟甲基-硬脂酸酰胺、对苯二甲

酸二苄酯、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二辛酯、苯甲酸对苄氧基苄酯、萘甲酸1-羟基-2-苯酯、二苄基草酸酯二-对甲基苄基草酸酯、二-对氯苄基草酸酯、2-萘基-苄基醚、间-三联苯、对-苄基联苯、4-联苯基-对甲苯基醚、二(对甲氧基-苯氧基乙基)醚、1,2-二(3-甲基苯氧基)-乙烷、1,2-二(4-甲基苯氧基)-乙烷、1,2-二(4-甲氧基苯氧基)乙烷、1,2-二(4-氯苯氧基)乙烷、1,2-二-苯氧基乙烷、1-(4-甲氧基苯氧基)-2-(2-甲基-苯氧基)乙烷、对甲基-苯硫基苄基醚、1,4-二(苯硫基)丁烷、对乙酰-酰替甲苯胺、对乙酰-乙氧基苯胺、N-乙酰乙酰基-对甲苯胺、二(β -联苯基乙氧基)苯、对-二-(乙烯基氧基乙氧基)苯、1-异丙基苯基-2-苯基乙烷、1,2-双-(苯氧基-甲基)苯、对甲苯磺酰胺、邻甲苯磺酰胺、二对甲苯基碳酸酯、苯基- α -萘基碳酸酯、4-(4-甲苯氧基)联苯、1,1'-磺酰基双苯及其混合物。

[0103] 可以存在于热致变色涂覆层中的其他任选的添加剂为例如分散剂、研磨助剂、表面活性剂、流变改性剂、润滑剂、消泡剂、光学增白剂、染料、防腐剂、或pH控制剂。

[0104] 根据一个实施方案，热致变色涂覆层还包含流变改性剂。优选地，基于填料的总重量，流变改性剂以小于1重量%的量存在。

[0105] 根据一个实施方案，热致变色涂覆层的涂覆重量为0.5g/m²至100g/m²，优选1g/m²至75g/m²，更优选2g/m²至50g/m²，并且最优选4g/m²至25g/m²。

[0106] 热致变色涂覆层的厚度可以为至少1μm，例如至少5μm、10μm、15μm或20μm。优选地，热致变色涂覆层的厚度可以在1μm至150μm的范围内。

[0107] 热致变色涂覆层可以与基材的表面直接接触。在基材已经包括一个或更多个预涂覆层和/或阻挡层的情况下，涂覆层可以分别与顶部预涂覆层或阻挡层直接接触。

[0108] 根据一个实施方案，热致变色涂覆层与基材的表面直接接触。

[0109] 根据另一个实施方案，基材包括在基材与包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层之间的一个或更多个额外的预涂覆层。这样的额外的预涂覆层可以包含高岭土、二氧化硅、滑石、塑料、沉淀碳酸钙、经改性的碳酸钙、重质碳酸钙、或其混合物。在这种情况下，热致变色涂覆层可以与预涂覆层直接接触，或者如果存在多于一个预涂覆层，则热致变色涂覆层可以与顶部预涂覆层直接接触。

[0110] 根据本发明的另一个实施方案，基材包括在基材与包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层之间的一个或更多个阻挡层。在这种情况下，热致变色涂覆层可以与阻挡层直接接触，或者如果存在多于一个阻挡层，则热致变色涂覆层可以与顶部阻挡层直接接触。阻挡层可以包含聚合物，例如，聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、明胶、纤维素醚、聚恶唑啉、聚乙烯基乙酰胺、部分水解的聚乙酸乙烯酯/乙醇、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚环氧烷、磺化或磷酸化的聚酯和聚苯乙烯、酪蛋白、玉米醇溶蛋白、白蛋白、甲壳质、壳聚糖、葡聚糖、果胶、胶原衍生物、火棉胶、琼脂、竹芋、瓜尔胶、角叉菜胶、淀粉、黄蓍胶、黄原胶、鼠李糖胶、聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚氨酯胶乳、聚酯胶乳、聚(丙烯酸正丁酯)、聚(甲基丙烯酸正丁酯)、聚(丙烯酸2-乙基己酯)、丙烯酸正丁酯和丙烯酸乙酯的共聚物、乙酸乙烯酯和丙烯酸正丁酯的共聚物等、及其混合物。合适的阻挡层的另外的实例是丙烯酸和/或甲基丙烯酸、衣康酸和酸酯(例如丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)、苯乙烯、未经取代或经取代的氯乙烯、乙酸乙烯酯、乙烯、丁二烯、丙烯酰胺和丙烯腈的均聚物或共聚物；有机硅树脂；水可稀释醇酸树脂；丙烯酸类/醇酸树脂组合；天然油如亚麻籽油；及其混合物。根据一个实施方案，阻挡层包含胶乳、聚烯烃、聚乙烯醇、高岭土、滑石、用于产生弯曲结构(堆叠结构)的云母、及其

混合物。

[0111] 根据本发明的又一个实施方案，基材包括在基材与包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层之间的一个或更多个预涂覆层和阻挡层。在这种情况下，热致变色涂覆层可以分别与顶部预涂覆层或阻挡层直接接触。

[0112] 根据一个实施方案，基材包括第一侧和相反侧，并且基材在第一侧和相反侧上包括包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层。

[0113] 根据本发明的一个实施方案，步骤a) 的基材通过如下制备：

[0114] i) 提供基材，

[0115] ii) 在基材的至少一侧上施加包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆组合物以形成热致变色涂覆层，以及

[0116] iii) 任选地，干燥热致变色涂覆层。

[0117] 热致变色涂覆组合物可以是液体或干燥形式。根据一个实施方案，热致变色涂覆组合物是干燥的涂覆组合物。根据另一个实施方案，热致变色涂覆组合物是液体涂覆组合物。在这种情况下，可以干燥热致变色涂覆层。

[0118] 根据本发明的一个实施方案，热致变色涂覆组合物是水性组合物，即，包含水作为唯一溶剂的组合物。根据另一个实施方案，热致变色涂覆组合物是非水性组合物。合适的溶剂是技术人员已知的并且是例如脂族醇类、具有4至14个碳原子的醚类和二醇类、烷氧基化二醇类、二醇醚类、烷氧基化芳族醇类、芳族醇类、其混合物、或其与水的混合物。

[0119] 根据本发明的一个实施方案，基于组合物的总重量，热致变色涂覆组合物的固体含量在5重量%至75重量%，优选20重量%至67重量%，更优选30重量%至65重量%，并且最优选50重量%至62重量%的范围内。根据一个优选实施方案，基于组合物的总重量，热致变色涂覆组合物是固体含量在5重量%至75重量%，优选20重量%至67重量%，更优选30重量%至65重量%，并且最优选50重量%至62重量%的范围内的水性组合物。

[0120] 根据本发明的一个实施方案，热致变色涂覆组合物在20°C下的布氏粘度为10mPa · s至4000mPa · s，优选在20°C下为100mPa · s至3500mPa · s，更优选在20°C下为200mPa · s至3000mPa · s，并且最优选在20°C下为250mPa · s至2000mPa · s。

[0121] 根据一个实施方案，方法步骤ii) 和iii) 还在基材的反面侧上进行，以制造第一侧和反面侧上被涂覆的基材。这些步骤对各侧可以单独地进行或者可以在第一侧和反面侧上同时进行。

[0122] 根据本发明的一个实施方案，方法步骤ii) 和iii) 使用不同或相同的热致变色涂覆组合物进行两次或更多次。

[0123] 根据本发明的一个实施方案，在方法步骤ii) 之前向基材的至少一侧上施加一种或更多种额外的涂覆组合物。额外的涂覆组合物可以为预涂覆组合物和/或阻挡层组合物。

[0124] 可以通过本领域常用的常规涂覆方法将涂覆组合物施加在基材上。合适的涂覆方法是例如气刀涂覆、静电涂覆、计量施胶压榨(metering size press)、膜涂、喷涂、绕线棒涂、狭缝涂覆、滑动漏斗涂覆、凹版印刷、幕涂、高速涂覆等。这些方法中的一些允许同时涂覆两个或更多个层，这从制造经济学角度来看是优选的。然而，还可以使用适用于在基材上形成涂覆层的任何其他涂覆方法。根据一个示例性实施方案，涂覆组合物通过高速涂覆、计量施胶压榨、幕涂、喷涂、柔性版印刷和凹版印刷、或刮刀涂覆，优选幕涂施加。

[0125] 根据步骤iii), 干燥形成在基材上的热致变色涂覆层。干燥可以通过本领域中已知的任何方法进行, 并且技术人员将根据其工艺设备和热致变色涂覆层组分(例如酸碱显色的隐色染料、显色剂或敏化剂(如果存在的话))来调整干燥条件例如温度。

[0126] 方法步骤b)

[0127] 根据本发明的方法的步骤b), 提供了包含至少一种酸的液体处理组合物。

[0128] 液体处理组合物可以包含任何合适的无机酸或有机酸。根据一个实施方案, 至少一种酸是有机酸, 优选一元羧酸、二羧酸或三羧酸。

[0129] 根据一个实施方案, 至少一种酸是在20°C下 pK_a 为0或更小的强酸。根据另一个实施方案, 至少一种酸是在20°C下 pK_a 值为0至2.5的中强酸。如果在20°C下 pK_a 为0或更小, 则酸优选地选自硫酸、盐酸、或其混合物。如果在20°C下 pK_a 为0至2.5, 则酸优选地选自 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、草酸、或其混合物。然而, 还可以使用 pK_a 大于2.5的酸, 例如, 辛二酸、琥珀酸、乙酸、柠檬酸、甲酸、氨基磺酸、酒石酸、苯甲酸、或植酸。

[0130] 至少一种酸还可以是酸性盐, 例如, 至少部分地被相应的阳离子例如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 中和的 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 或 HPo_4^{2-} 。至少一种酸也可以是一种或更多种酸和一种或更多种酸性盐的混合物。

[0131] 根据本发明的一个实施方案, 至少一种酸选自盐酸, 硫酸, 亚硫酸, 磷酸, 柠檬酸, 草酸, 乙酸, 甲酸, 氨基磺酸, 酒石酸, 植酸, 硼酸, 琥珀酸, 辛二酸, 苯甲酸, 己二酸, 庚二酸, 壬二酸, 癸二酸, 异柠檬酸, 乌头酸, 丙烷-1,2,3-三羧酸, 均苯三酸, 乙醇酸, 乳酸, 扁桃酸, 酸性有机硫化合物, 酸性有机磷化合物, 至少部分地被选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 的相应阳离子中和的 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 或 HPo_4^{2-} , 及其混合物。根据优选的实施方案, 至少一种酸选自盐酸、硫酸、亚硫酸、磷酸、草酸、硼酸、辛二酸、琥珀酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物, 更优选地, 至少一种酸选自硫酸、磷酸、硼酸、辛二酸、氨基磺酸、酒石酸、及其混合物, 并且最优选地, 至少一种酸是磷酸和/或硫酸。

[0132] 酸性有机硫化合物可以选自磺酸, 例如全氟磺酸(Nafion)、对甲苯磺酸、甲磺酸、硫代羧酸、亚磺酸和/或次磺酸。酸性有机磷化合物的实例是氨基甲基膦酸、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸(HEDP)、氨基三(亚甲基膦酸)(ATMP)、乙二胺四(亚甲基膦酸)(EDTMP)、四亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)(TDTMP)、六亚甲基二胺四(亚甲基膦酸)(HDTMP)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DTPMP)、膦酰基丁烷-三羧酸(PBTC)、N-(膦酰基甲基)亚氨基二乙酸(PMIDA)、2-羧基乙基膦酸(CEPA)、2-羟基膦酰基羧酸(HPAA)、氨基-三-(亚甲基-膦酸)、或二-(2-乙基己基)磷酸。

[0133] 至少一种酸可以仅由一种类型的酸组成。或者, 至少一种酸可以由两种或更多种类型的酸组成。

[0134] 至少一种酸可以以浓缩形式或稀释形式施加。根据本发明的一个实施方案, 液体处理组合物包含至少一种酸和水。根据本发明的另一个实施方案, 液体处理组合物包含至少一种酸和溶剂。根据本发明的另一个实施方案, 液体处理组合物包含至少一种酸、水和溶剂。合适的溶剂是本领域已知的并且是例如脂族醇类、具有4至14个碳原子的醚类和二醚类、二醇类、烷氧基化二醇类、二醇醚类、烷氧基化芳族醇类、芳族醇类、其混合物、或其与水的混合物。

[0135] 根据一个示例性实施方案, 液体处理组合物包含磷酸、乙醇和水, 优选地, 基于液

体处理组合物的总重量,液体处理组合物包含30重量%至50重量%的磷酸、10重量%至30重量%的乙醇和20重量%至40重量%的水。根据另一个示例性实施方案,基于液体处理组合物的总体积,液体处理组合物包含20体积%至40体积%的磷酸、20体积%至40体积%的乙醇和20体积%至40体积%的水。

[0136] 根据一个示例性实施方案,液体处理组合物包含硫酸、乙醇和水,优选地,基于液体处理组合物的总重量,液体处理组合物包含1重量%至10重量%的硫酸、10重量%至30重量%的乙醇和70重量%至90重量%的水。根据另一个示例性实施方案,基于液体处理组合物的总体积,液体处理组合物包含10体积%至30体积%的硫酸、10体积%至30体积%的乙醇和50体积%至80体积%的水。

[0137] 根据一个实施方案,基于液体处理组合物的总重量,液体处理组合物以0.1重量%至100重量%的量,优选以1重量%至80重量%的量,更优选以3重量%至60重量%的量,并且最优选以10重量%至50重量%的量包含至少一种酸。

[0138] 除了至少一种酸以外,液体处理组合物还可以包含染料、颜料、荧光染料、磷光染料、紫外吸收染料、近红外吸收染料、热致变色染料、酸碱显色染料、金属离子、过渡金属离子、镧系元素、锕系元素、磁性颗粒、量子点或其混合物。这样的额外的化合物可以使基材具备额外的特征,例如特定的光吸收特性、电磁辐射反射特性、荧光特性、磷光特性、磁性特性或电导率。

[0139] 根据一个实施方案,液体处理组合物还包含染料。根据另一个实施方案,液体处理组合物还包含染料和紫外吸收染料和/或近红外吸收染料。

[0140] 根据一个优选的实施方案,液体处理组合物包含染料,并且最优选可溶于溶剂的染料。本领域技术人员将理解,在液体处理组合物包含可溶于溶剂的染料的情况下,必须将溶剂添加到液体处理组合物中以使可溶于溶剂的染料溶解。例如,可以包括脂族醇例如乙醇。以上提到了其他合适的溶剂的实例。

[0141] 方法步骤c)

[0142] 根据方法步骤c),将液体处理组合物以预选图案的形式施加在热致变色涂覆层的至少一个区域上。由此,在热致变色涂覆层上和/或内形成防篡改图案。

[0143] 可以通过本领域已知的任何合适方法将液体处理组合物施加在热致变色涂覆层的至少一个区域上。

[0144] 根据一个实施方案,液体处理组合物通过喷涂、喷墨印刷、胶版印刷、柔性版印刷、丝网印刷、标绘、接触压印、轮转凹版印刷、旋涂、狭缝涂覆、幕涂、滑床涂覆、膜压榨、计量膜压榨、刮刀涂覆、刷涂、压印和/或写头施加。根据一个优选的实施方案,液体处理组合物通过喷墨印刷,例如通过连续喷墨印刷、间歇喷墨印刷或按需滴墨喷墨印刷施加。

[0145] 喷墨印刷技术可以提供将非常小的液滴放置在热致变色涂覆层上的可能性,这允许在热致变色涂覆层上和/或内形成高分辨率图案。根据一个实施方案,将液体处理组合物以液滴的形式施加在热致变色涂覆层上。取决于喷墨打印机,液滴的体积可以在 $10\mu l$ 至 $0.5pl$ 的范围内,其中“pl”意指“皮升”。根据一个实施方案,液滴的体积小于或等于 $10\mu l$,优选小于或等于 $100nl$,更优选小于或等于 $1nl$,甚至更优选小于或等于 $10pl$,并且最优选小于或等于 $0.5pl$ 。例如,液滴的体积可以为 $10\mu l$ 至 $1\mu l$ 、 $1\mu l$ 至 $100nl$ 、 $100nl$ 至 $10nl$ 、 $10nl$ 至 $1nl$ 、 $1nl$ 至 $100pl$ 、 $100pl$ 至 $10pl$ 、 $10pl$ 至 $1pl$ 、或约 $0.5pl$ 。

[0146] 根据另一个实施方案，将液体处理组合物以液滴的形式施加至热致变色涂覆层，以在热致变色涂覆层上和/或内形成经表面改性的像素。像素的直径可以小于5mm，优选小于1000μm，更优选小于200μm，并且最优选小于100μm，或者甚至小于10μm。

[0147] 将液体处理组合物施加在热致变色涂覆层上可以在基材的表面温度下(其处于室温，即在20±2℃的温度下)，或者在低于在热致变色涂覆层内显色的温度的升高的温度下(例如，在约40℃下)进行。在升高的温度下进行方法步骤b)可以增强液体处理组合物的干燥，并且因此可以减少生产时间。

[0148] 根据本发明的方法，将液体处理组合物以预选图案的形式施加在热致变色涂覆层的至少一个区域上。预选图案可以是连续层、图案、重复要素的图案和/或要素的重复组合的图案。

[0149] 根据一个实施方案，将液体处理组合物以重复要素或要素的重复组合的图案(优选地选自圆形、点、三角形、矩形、方形或线)的形式施加至基材。

[0150] 根据一个优选的实施方案，预选图案为扭索状装饰、一维条形码、二维条形码、三维条形码、QR码、点矩阵码、安全标记、数字、字母、字母数字符号、标识、图像、形状、签名、设计或其组合。图案的分辨率可以大于10dpi，优选大于50dpi，更优选大于100dpi，甚至更优选大于1000dpi，并且最优选大于10000dpi，其中dpi意指每英寸点数。

[0151] 不受任何理论的束缚，认为通过将液体处理组合物施加在热致变色涂覆层的至少一个区域上，至少一种酸碱显色的隐色染料与处理组合物中包含的酸反应。本发明人出人意料地发现，在用液体处理组合物处理的热致变色涂覆层的区域中，酸碱显色的隐色染料转变为有色形式。换句话说，发现通过施加本发明的液体处理组合物，可以在用于热敏印刷的介质上直接产生有色图案。

[0152] 此外，本发明的方法的优点在于，其可以在现有的热敏印刷介质生产设施中实施，并且不需要成本密集且费时的修改。例如，本发明的方法可以通过使用其中使用本发明的液体处理组合物作为墨的常规喷墨打印机将预选图案施加至热敏纸而在现有的热敏纸生产设施中实施。

[0153] 还发现，在热致变色涂覆层包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物作为填料的情况下，可成盐的碱金属或碱土金属化合物至少部分转化为相应的酸盐，所述酸盐与原始材料相比具有不同的化学组成和晶体结构。例如，在可成盐的碱金属或碱土金属化合物为碱金属或碱土金属碳酸盐的情况下，化合物将通过酸处理转化为所应用的酸的非碳酸盐碱金属盐或非碳酸盐碱土金属盐。根据本发明的一个实施方案，热致变色涂覆层包含碳酸钙，液体处理组合物包含磷酸，并且所获得的图案包含水不溶性磷酸钙盐，例如，羟基磷灰石、磷酸氢钙水合物、磷酸钙、透钙磷石及其组合，优选磷酸钙和/或透钙磷石。根据本发明的另一个实施方案，热致变色涂覆层包含碳酸钙，液体处理组合物包含硫酸，并且所获得的图案包含石膏。

[0154] 根据一个实施方案，制造用于热敏印刷的防篡改介质的方法包括以下步骤：

[0155] a) 提供基材，其中基材在至少一侧上包括包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层，

[0156] 其中基材选自纸、卡纸板、容器用纸板和塑料，选自纸、卡纸板和容器用纸板，

[0157] 其中至少一种酸碱显色的隐色染料选自芳基甲烷苯酞染料、醌染料、三芳基甲烷

染料、三苯甲烷染料、荧烷染料、吩噻嗪染料、若丹明内酰胺染料、螺吡喃染料或其混合物，以及

- [0158] 其中热致变色涂覆层还包含显色剂，
[0159] b) 提供包含至少一种酸的液体处理组合物，

[0160] 其中至少一种酸选自硫酸、磷酸、硼酸、辛二酸、氨基磺酸、酒石酸及其混合物，并且优选地，至少一种酸为磷酸，以及

[0161] c) 将液体处理组合物以预选图案的形式施加在热致变色涂覆层的至少一个区域上。此外，基材可以包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物和/或液体处理组合物还可以包含染料。

[0162] 额外的工艺步骤

[0163] 根据本发明的一个实施方案，所述方法还包括在热致变色涂覆层上施加保护层的步骤d)。

[0164] 保护层可以由适用于保护底层图案免受不希望的环境影响或机械磨损的任何材料制成。合适的材料的实例是面漆、树脂、清漆、有机硅、聚合物、金属箔或基于纤维素的材料。

[0165] 可以通过本领域已知的且适用于保护层的材料的任何方法将保护层施加在热致变色涂覆层上。合适的方法是例如气刀涂覆、静电涂覆、计量施胶压榨、膜涂、喷涂、挤出涂覆、绕线棒涂、狭缝涂覆、滑动漏斗涂覆、凹版印刷、幕涂、高速涂覆、层合、印刷、粘合剂结合等。

[0166] 根据一个实施方案，保护层是可移除的保护层。

[0167] 根据本发明的另一个实施方案，步骤a)中提供的基材包括在基材的第一侧和相反侧上的包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层，以及在步骤c)中，将包含至少一种酸的液体处理组合物以预选图案的形式施加在第一侧和相反侧上。步骤c)可以对各侧单独地进行或者可以在第一侧和相反侧上同时进行。

[0168] 根据本发明的一个实施方案，方法步骤c)使用不同或相同的液体处理组合物进行两次或更多次。由此，可以产生具有不同特性的不同图案。

[0169] 用于热敏印刷的防篡改介质

[0170] 根据本发明的一个方面，提供了用于热敏印刷的防篡改介质，其可通过包括以下步骤的方法获得：

[0171] a) 提供基材，其中基材在至少一侧上包括包含至少一种酸碱显色的隐色染料的热致变色涂覆层，

[0172] b) 提供包含至少一种酸的液体处理组合物，以及

[0173] c) 将液体处理组合物以预选图案的形式施加在热致变色涂覆层的至少一个区域上。

[0174] 发明人出人意料地发现，通过本发明的方法，可以在用于热敏印刷的介质上直接产生有色图案。例如，这提供了在热敏印刷介质的热致变色涂覆层上和/或内产生复杂图案形式的安全标记的可能性。但是，介质的热敏适印性不受损害。因此，本发明的防篡改热敏印刷介质仍然可以用常规的热敏印刷机印刷。如果欺诈者试图操纵在这样的热致变色涂覆层上形成的热敏印迹，例如，通过用碱性溶液擦除热敏印迹，则复杂的图案也将被除去。然

而,即使不是不可能的,重印复杂图案例如扭索状装饰也将是非常具有挑战性的。

[0175] 此外,发现,通过施加不同的液体处理组合物或使用不同的施加设置,可以将至少一种酸碱显色的隐色染料引发至不同的反差。这样的图案将甚至更难以恢复或伪造。

[0176] 此外,本发明提供了通过向液体处理组合物中添加另外的组分来使热敏印刷介质具备额外的功能的可能性。例如,液体处理组合物可以包含另外的着色剂,所述着色剂不是酸碱显色的,因此在除去真实的热敏印迹之后仍然保留。也可以通过向液体处理组合物中添加UV或IR吸收染料来使图案变得UV可检测,或者通过添加磁性颗粒或导电颗粒使其变得机器可读。也可以将另外的着色剂与UV或IR吸收染料组合。

[0177] 还发现,在热致变色涂覆层包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物作为填料的情况下,可以在热致变色涂覆层上和/或内产生经表面改性的结构,所述结构与原始材料相比具有不同的化学组成和晶体结构。形成的图案可以在触感、表面粗糙度、光泽度、光吸收性、电磁辐射反射、荧光、磷光、白度和/或亮度方面与未经处理的热致变色涂覆层不同。这些额外的可区别特性可以用于在视觉上、触觉上或在替代条件下(例如,在UV光、近红外光或X射线衍射下)使用适当的检测器检测图案。

[0178] 另一个优点在于,本发明的方法通过仅在一个生产步骤中组合多个安全特征而提供了使用于热敏印刷的介质具备多层防伪保护的可能性。例如,可以将视觉上可检测的印刷特征(例如印刷的扭索状装饰)与隐藏特征组合,所述隐藏特征可以是印刷特征、基材和/或热致变色涂覆层的一部分并且仅可以使用特殊设备来检测,例如可UV和/或红外线检测的特征。隐藏特征也可以是法医可检测的特征,例如在热致变色涂覆层上或内的特定表面改性。也可以使本发明的用于热敏印刷的防篡改介质具备其他安全特征,例如光学变化特征、压纹、水印、线(thread)或全息图。

[0179] 根据本发明的用于热敏印刷的防篡改介质适用于广泛的应用。技术人员将适当地选择基材的类型用于期望的应用。

[0180] 根据一个实施方案,根据本发明的用于热敏印刷的防篡改介质被用于安全应用、显见安全元件、隐蔽安全元件、品牌保护、偏差预防、微缩字符、微成像、装饰应用、艺术应用、视觉应用、包装应用、印刷应用、监视应用或跟踪与追溯应用中。

[0181] 根据一个实施方案,防篡改介质为贴有商标的产品、安全文件、非安全文件或装饰产品,优选地,所述产品为包装、容器、光盘(CD)、数字视频光盘(DVD)、蓝光盘、张贴物、标记、封印、标签、海报、护照、驾照、银行卡、信用卡、债券、票、邮票、印花税票、纸币、证书、品牌认证标签、名片、贺卡、凭证、税单、销售点收据、图表、传真、连续记录单或卷筒、或壁纸。

[0182] 将基于以下附图和实施例更好地理解本发明的范围和目的,这些附图和实施例旨在说明本发明的某些实施方案并且是非限制性的。

附图说明:

[0183] 图1示出了根据实施例1制造的基材的放大图。

[0184] 图2示出了根据实施例2制造的用于热敏印刷的防篡改介质,其中通过擦除液除去原始印迹的一部分。

[0185] 图3示出了在施加液体处理组合物之前图2中突出显示的部分的放大图。

[0186] 图4示出了在施加液体处理组合物之后图2中突出显示的部分的放大图。

- [0187] 图5示出了在施加擦除液之后图2中突出显示的部分的放大图。
- [0188] 图6示出了在施加擦除液之后图2中突出显示的部分的放大的红外图像。
- [0189] 图7示出了根据实施例3制造的用于热敏印刷的防篡改介质的放大的红外图像,其中通过擦除液除去原始印迹。
- [0190] 图8示出了根据实施例4制造的两种用于热敏印刷的防篡改介质,其中用包含红色染料的液体处理组合物印刷左侧标识。
- [0191] 图9示出了根据实施例4制造的两种用于热敏印刷的防篡改介质,其中用包含红色染料的液体处理组合物印刷左侧标识,并且其中通过擦除液部分除去标识。

实施例

- [0192] 在下文中,对实施例中实施的测量方法进行描述。
- [0193] 1. 方法与材料
- [0194] 照片
- [0195] 所制备的样品的图像用文件检测器PF-3000 (Ribao Technology,中国) 记录。
- [0196] 基材
- [0197] S1:从德国慕尼黑的售票机商购的Münchner Verkehrs- und Tarifverbund (MVV) 的票。
- [0198] S2:从德国斯图加特的售票机商购的德国联邦铁路公司 (Deutsche Bahn AG (DB)) 的票。
- [0199] S3:从瑞士Oftringen的售票机商购的瑞士联邦铁路公司 (Schweizerische Bundesbahnen (SBB)) 的票。票纸的热致变色涂覆层包含碳酸钙作为填料。
- [0200] 液体处理组合物
- [0201] L1:41重量%的磷酸、24重量%的乙醇和35重量%的水(重量%是基于液体处理组合物的总重量)。
- [0202] L2:41重量%的磷酸、24重量%的乙醇、34重量%的水和1重量%的苋菜红(重量%是基于液体处理组合物的总重量)。
- [0203] 擦除液
- [0204] 氢氧化钾溶液 (1.0M)
- [0205] 2. 实施例
- [0206] 通过用具有1p1至10p1(皮升)的不同液滴尺寸的喷墨打印机 (Dimatix DMP 2800, Fujifilm Dimatix Inc.,美国) 以10 μm 至40 μm 的不同液滴间隔将液体处理组合物以预选图案(扭索状装饰或标识“mosaiq”)的形式施加在上述基材上来制备防篡改票。
- [0207] 实施例1-具有不同颜色强度的扭索状装饰图案
- [0208] 用不同量的液体处理组合物L1在基材S1上印刷扭索状装饰图案,其中通过改变液滴尺寸和液滴间隔来控制量:
- [0209] 表1:印刷条件和印刷扭索状装饰图案的颜色。

样品	液滴尺寸 [p1]	液滴间隔 [μm]	图案的颜色
1	10	30	黑色
2	1	30	灰色

3	1	40	浅灰色
---	---	----	-----

[0211] 图1中示出了不同的印刷扭索状装饰图案的放大图。从所述图清楚可见,通过本发明的方法,可以在基材的热致变色涂覆层上形成有色图案。此外,可以通过调节液滴尺寸和液滴间隔来控制颜色强度。

[0212] 实施例2-扭索状装饰图案的擦除

[0213] 使用液体处理组合物L1以1p1的液滴尺寸和30μm的液滴间隔在基材S2上印刷扭索状装饰图案。印刷的基材的图像示于图2中,其中扭索状装饰图案在右下角清晰可见。

[0214] 随后,用浸有擦除液的布轻轻擦拭扭索状装饰图案内的一部分原始热敏印迹。所述经处理的区域在图2中由虚线方形突出显示。从图2中可以看出,所述处理导致几乎完全擦除热敏印迹和随后添加的扭索状装饰图案两者。

[0215] 图3示出了图2中由虚线方形突出显示的部分中的基材S2的原始热敏印迹的放大图。

[0216] 图4示出了在施加液体处理组合物之后的同一部分。扭索状装饰图案清晰可见。图5示出了在用擦除液处理之后的同一点。通过本发明的方法形成的热敏印迹和扭索状装饰图案两者几乎被完全擦除。同一区域的红外图像示于图6中。

[0217] 因此,实施例2证实了通过本发明的方法,可以制造防篡改介质。

[0218] 实施例3-在包含碳酸钙的基材上擦除热敏印刷体和扭索状装饰图案

[0219] 使用液体处理组合物L1以1p1的液滴尺寸和30μm的液滴间隔在基材S3上印刷扭索状装饰图案。

[0220] 随后,用浸有擦除液的布轻轻擦拭扭索状装饰图案内的一部分原始热敏印迹。在图7中示出了经处理的区域的放大的红外图像。从所述图可以看出,处理导致完全擦除了热敏印迹和随后添加的扭索状装饰图案两者。此外,液体处理组合物的施加导致无法被除去的水不溶性磷酸钙盐的积聚。

[0221] 因此,通过在热敏纸中包含可成盐的碱金属或碱土金属化合物填料,可以产生额外的安全特征。

[0222] 实施例4-由包含染料的液体处理组合物产生的热敏印迹和标识的擦除

[0223] 使用液体处理组合物L1以10p1的液滴尺寸和30μm的液滴间隔在基材S1上印刷标识。此外,使用包含红色染料的液体处理组合物L2,在相同条件下在基材S1上印刷标识。

[0224] 在图8中示出了经印刷的基材的图像,其中右侧的标识用液体处理组合物L1印刷,左侧的标识用液体处理组合物L2印刷。

[0225] 随后,用浸有擦除液的布轻轻擦拭一部分印刷区域。所述经处理的区域在图9中由虚线方形突出显示。从图9中可以看出,用液体处理组合物L1印刷的标识几乎被完全擦除(图9,右侧),而用液体处理组合物L2印刷的标识保持为红色印迹,并因此仍然可见(参见图9,左侧)。

[0226] 因此,通过在热敏纸中包含染料,可以产生额外的安全特征。

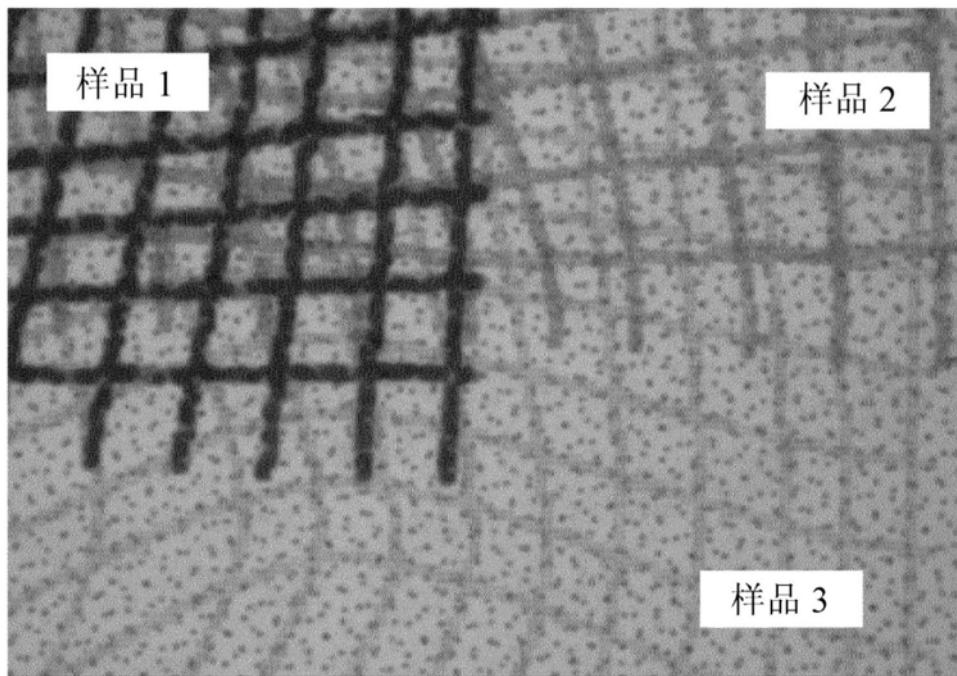


图1

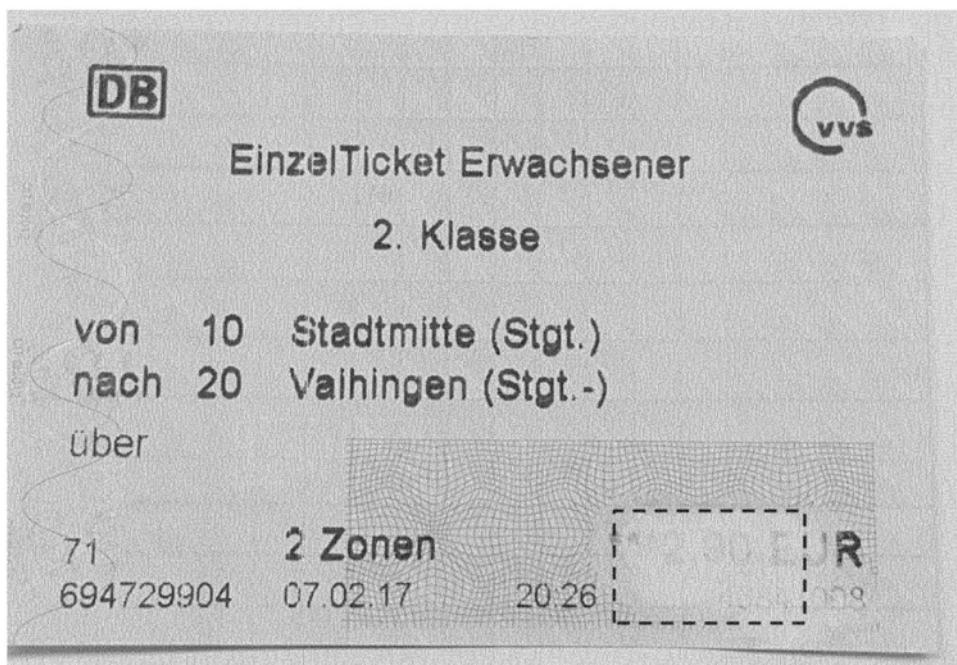


图2

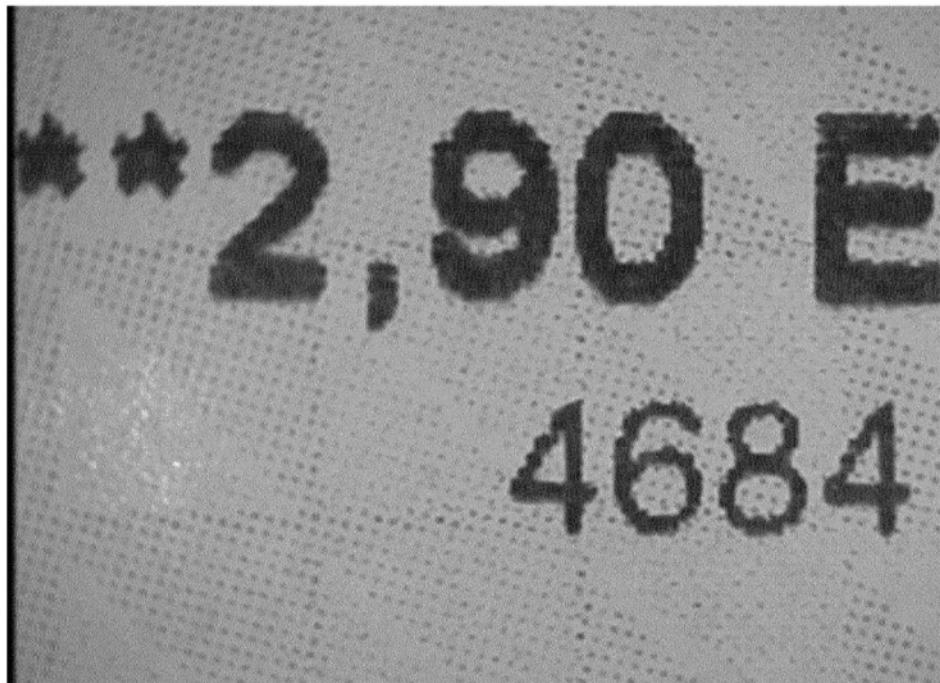


图3

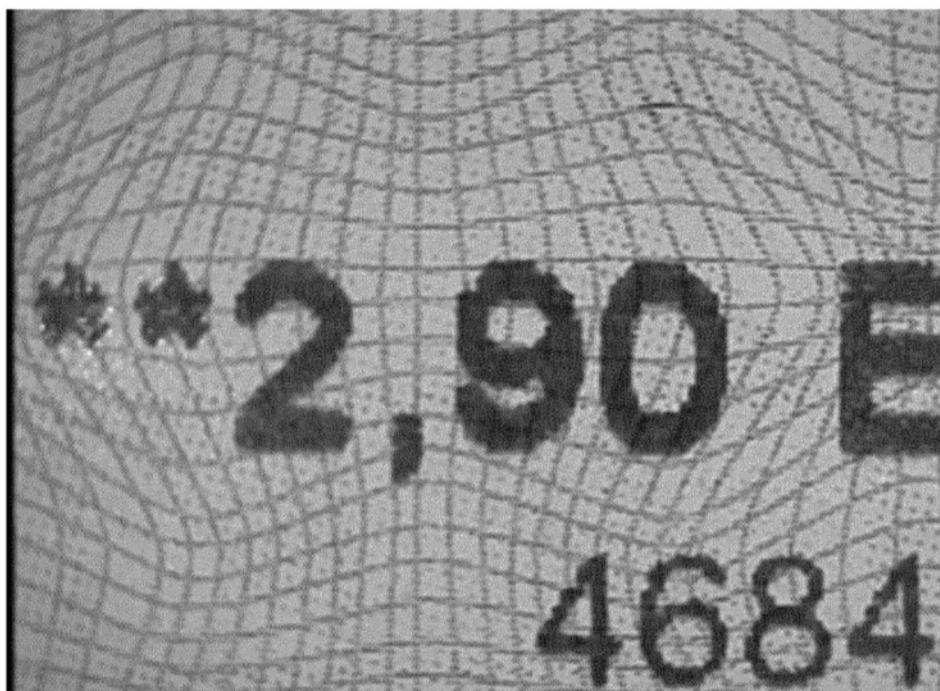


图4

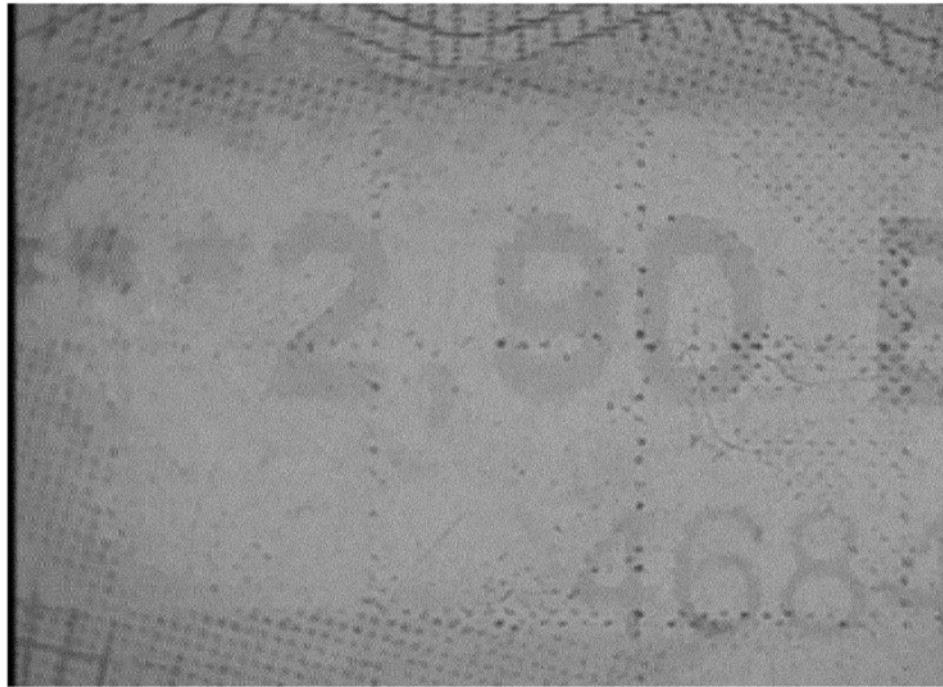


图5

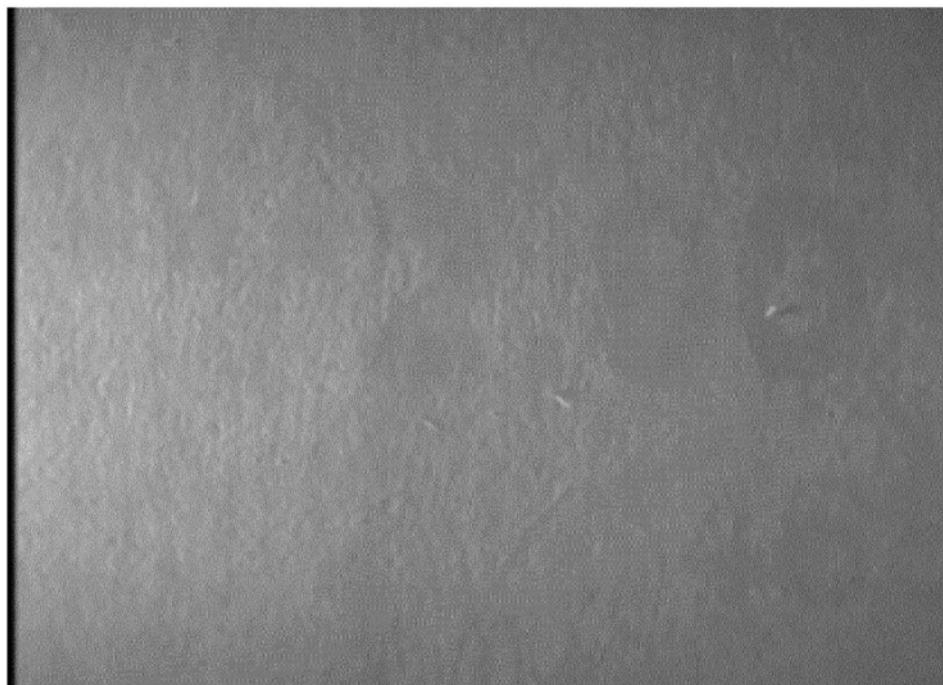


图6

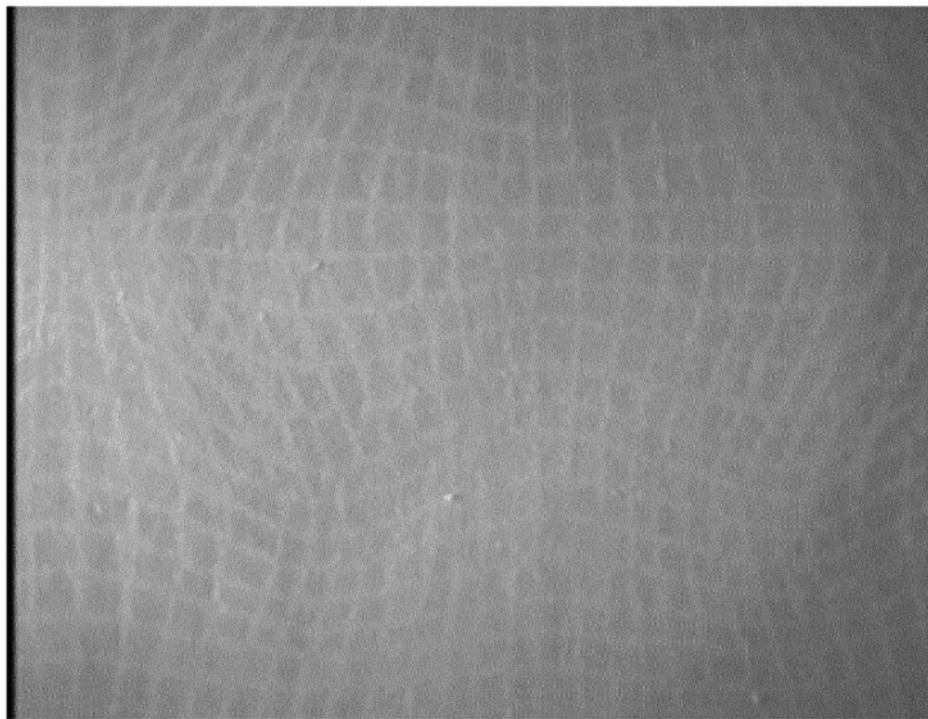


图7



图8

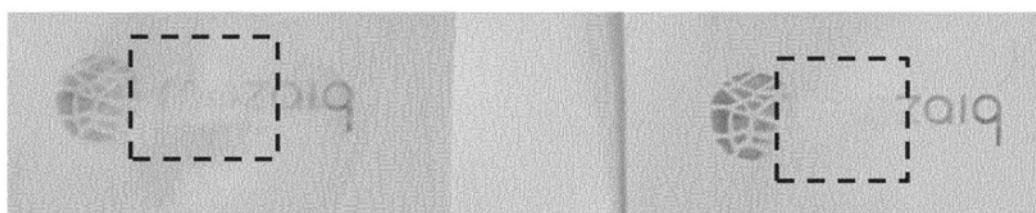


图9