



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115379954 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202180025207.2

(22) 申请日 2021.04.09

(30) 优先权数据

102020002259.6 2020.04.09 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2021/025132 2021.04.09

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/204427 DE 2021.10.14

(71) 申请人 捷德货币技术有限责任公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 W. 霍夫穆勒 M. 海姆 M. 拉姆

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 任丽荣

(51) Int. Cl.

B42D 25/29 (2006.01)

B42D 25/369 (2006.01)

B42D 25/41 (2006.01)

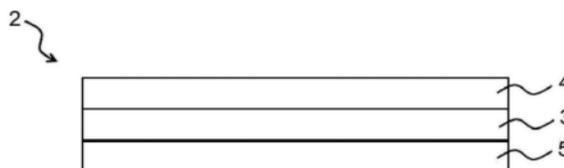
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

效应颜料、印刷油墨、防伪元件和数据载体

(57) 摘要

本发明涉及一种用于在印刷油墨中使用的片状磁性效应颜料,其中,效应颜料具有层结构,该层结构具有磁性层和色移液晶层。



1. 一种用于在印刷油墨中使用的片状磁性效应颜料,其中,所述效应颜料具有层结构,所述层结构具有磁性层和色移液晶层。

2. 根据权利要求1所述的片状磁性效应颜料,其中,所述效应颜料的层结构除了所述磁性层和所述色移液晶层之外还具有金属反射层,其中,所述磁性层布置在所述色移液晶层和所述金属反射层之间。

3. 根据权利要求1所述的片状磁性效应颜料,其中,所述效应颜料的层结构除了所述磁性层和所述色移液晶层之外还具有另一个色移液晶层,其中,所述磁性层布置在两个色移液晶层之间。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的片状磁性效应颜料,其中,所述效应颜料的磁矩垂直于片平面的法向量地定向。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性层基于的材料选自自由镍、钴、铁、钆、铽、镝、铪、钷、钆、铝、硼、铬、锰、一种或多种上述元素的合金和一种或多种上述元素的氧化物组成的组。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性层基于的材料选自钴/镍合金、Fe/Si合金、Fe/Ni合金、Fe/Co合金和Fe/Ni/Mo合金,或者所述磁性层基于的材料选自自由 $\text{SmCo}_5$ 、 $\text{NdCo}_5$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sr}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TbFe}_2$ 、Al-Ni-Co和一种或多种上述元素的组合组成的组,或者所述磁性层基于的材料选自自由 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 类型的尖晶石铁氧体和YIG或GdIG类型的石榴石组成的组。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的片状磁性效应颜料,其中,所述效应颜料具有基本上垂直于片平面定向的磁矩。

8. 根据权利要求7所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性层基于具有高的矫顽场强的铁磁或亚铁磁材料。

9. 根据权利要求7或8所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性层基于稀土金属并且优选地基于钆-铁-硼或钷-钴。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性层基于Co/Cr合金或基于如下层结构:所述层结构基于NiFe/TiCr/CoCr-TaPt构型并且施加在Al/NiP衬底上。

11. 根据权利要求7所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性层基于固定在固体基质内的磁性颗粒,所述磁性颗粒具有很大程度上一致的、基本上垂直于所述效应颜料的片平面定向的磁性优先方向。

12. 根据权利要求11所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性颗粒的材料选自自由 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、FePt、CoCrPt、CoPt、BiMn、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 组成的组。

13. 根据权利要求11所述的片状磁性效应颜料,其中,磁性颗粒具有形状各向异性,尤其是细长颗粒,并且所述磁性颗粒的材料选自自由镍、钴、铁、钆、铽、镝、铪、钷、钆、铝、硼、铬、锰、一种或多种上述元素的合金和一种或多种上述元素的氧化物组成的组。

14. 根据权利要求11至13中任一项所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性颗粒分别基于借助掠射角沉积(GLAD)技术、斜角沉积(OAD)技术、平版印刷法或沉淀反应获得的针状体。

15. 根据权利要求7至14中任一项所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性层基于具

有柱状纳米结构的磁性材料,并且磁性柱分别具有很大程度上一致的、基本上垂直于所述效应颜料的片平面定向的磁性优先方向。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的片状磁性效应颜料,其中,所述磁性层具有黑的颜色,所述黑的颜色尤其基于黑色磁性材料和/或基于附加地添加的黑色颜料或染料。

17. 一种印刷油墨,包括根据权利要求1至16中任一项所述的片状磁性效应颜料。

18. 根据权利要求17所述的印刷油墨,其中,所述印刷油墨包括粘合剂、优选紫外线固化粘合剂或热固化粘合剂。

19. 一种用于为有价文件或物品提供保障的防伪元件,所述防伪元件通过将根据权利要求17或18中任一项所述的印刷油墨以印刷技术施加到印刷材料上来获得。

20. 根据权利要求19所述的防伪元件,其中,所述印刷材料是有价文件衬底、优选地是纸衬底、聚合物衬底、纸/聚合物复合衬底或类纸衬底。

21. 根据权利要求19或20所述的防伪元件,其中,对于观察者而言,能够在观察所述防伪元件时感知到取决于观察角的光学效果,所述光学效果基于在外部磁场中定向并且固定在固化的粘合剂中的颜料。

22. 根据权利要求19至21中任一项所述的防伪元件,其中,所述颜料沿着所述防伪元件局部地以图案、符号或编码的形式存在。

23. 一种具有根据权利要求19至22中任一项所述的防伪元件的数据载体。

24. 根据权利要求23所述的数据载体,其中,所述数据载体是钞票或其他有价文件、护照、证书、支付卡或身份证。

## 效应颜料、印刷油墨、防伪元件和数据载体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种片状磁性效应颜料。本发明还涉及一种包括本发明的效应颜料的印刷油墨、一种通过利用该印刷油墨印刷获得的防伪元件和一种配设有防伪元件的数据载体。

### 背景技术

[0002] 诸如有价文件或证件文件之类的数据载体以及其它的贵重物品如名牌商品通常配设有防伪元件以用于提供保障,防伪元件可以核实数据载体的真实性并且同时用作防止未经许可的复制的保护。具有取决于观察角的效果的防伪元件在真实性保障方面发挥着特殊作用,因为这些防伪元件本身即使利用最现代的复制设备也无法复制。防伪元件在此配设有光学可变元件,在不同的观察角下,该光学可变元件使观察者获得不同的图像印象并且例如根据观察角示出不同的颜色或亮度印象和/或不同的图形主题。

[0003] 在现有技术中已知借助干涉在观察者处产生取决于观察角的颜色印象的薄层系统。这种光学效应可以用作光学可变的防伪元件。可以借助不同技术粉碎大面积的薄层系统。产生的薄片或片状体的尺寸横向可达几微米,但尺寸通常在 $2\mu\text{m}$ 到 $100\mu\text{m}$ 的范围中。片状体的垂直结构通过对干涉层的要求得出并且通常尽可能薄、例如在 $200\text{nm}$ 到 $800\text{nm}$ 的范围中。这种片状体在用于提供防伪元件的光学可变的油墨(所谓的OVI®油墨)中使用。具有反射器/间隔层/吸收器结构的具有色移效果的效应颜料例如在文献US 6 236 510、US 5 570 847和US 5 279 657中有所描述。

[0004] 还已知将产生颜色印象的薄层系统应用于铁磁材料的可能性。因此,颜料片状体具有磁矩。可磁性取向的效应颜料例如通过SICPA公司的商品名OVMI®(缩写OVMI代表术语“光学可变磁性油墨(optically variable magnetic ink)”)商购获得。颜料通常具有片状结构并且以层状复合物的形式存在,其通常包含两层光学效应层和嵌入其间的磁性层。关于光学效应层,例如具有吸收器/电介质/反射器结构的金属反射层以及变色层系统是可能的。所嵌入的磁性层通常不可见,但对于颜料的定向是必需的。可磁性取向的效应颜料例如在文献US 7 258 900、US 7 047 883和US 7 517 578中有所描述。

[0005] 在现有技术中还已知,使用具有磁矩的这种油墨颜料来提供光学可变的防伪元件,例如参见EP 2 325 266 B1。为此,将颜料引入到透明的粘合剂中。借助外部磁场,可以在印刷到印刷材料上后立即影响颜料的定向。随后例如借助紫外线(UV)辐射将粘合剂固化,以便固定颜料的定向。通过巧妙地调整颜料定向的空间走向,可以为所印刷的衬底配备光学运动效果。

### 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是,提供一种适合在印刷油墨中使用的效应颜料,通过该效应颜料可以实现更有吸引力的光学效果。本发明要解决的其他技术问题涉及提供一种包括效应颜料的印刷油墨、一种通过利用该印刷油墨印刷获得的防伪元件和一种配设有防

伪元件的数据载体。

[0007] 上述技术问题通过在独立权利要求中定义的特征组合来解决。本发明的扩展方案是从属权利要求的主题。

[0008] 1. (本发明的第一方面) 用于在印刷油墨中使用的片状磁性效应颜料, 其中, 该效应颜料具有层结构, 该层结构具有磁性层和色移 (farbkippend) 液晶层。

[0009] 2. (优选的设计方案) 根据条款1所述的片状磁性效应颜料, 其中, 效应颜料的层结构除了磁性层和色移液晶层之外还具有金属反射层, 其中, 磁性层布置在色移液晶层和金属反射层之间。

[0010] 3. (优选的设计方案) 根据条款1所述的片状磁性效应颜料, 其中, 效应颜料的层结构除了磁性层和色移液晶层之外还具有另一个色移液晶层, 其中, 磁性层布置在两个色移液晶层之间。

[0011] 4. (优选的设计方案) 根据条款1至3中任一项所述的片状磁性效应颜料, 其中, 效应颜料的磁矩垂直于片平面的法向量地定向。

[0012] 5. (优选的设计方案) 根据条款1至4中任一项所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性层基于的材料选自由镍、钴、铁、钆、铽、镱、铈、铝、硼、铬、锰、一种或多种上述元素的合金和一种或多种上述元素的氧化物组成的组。

[0013] 6. (优选的设计方案) 根据条款1至5中任一项所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性层基于的材料选自钴/镍合金、Fe/Si合金、Fe/Ni合金、Fe/Co合金和Fe/Ni/Mo合金, 或者磁性层基于的材料选自由 $\text{SmCo}_5$ 、 $\text{NdCo}_5$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sr}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TbFe}_2$ 、Al-Ni-Co和一种或多种上述元素的组合组成的组, 或者磁性层基于的材料选自由 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 类型的尖晶石铁氧体和YIG或GdIG类型的石榴石组成的组。

[0014] 7. (优选的设计方案) 根据条款1至3中任一项所述的片状磁性效应颜料, 其中, 效应颜料具有基本上垂直于片平面定向的磁矩。

[0015] 8. (优选的设计方案) 根据条款7所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性层基于具有高的矫顽场强的铁磁或亚铁磁材料。

[0016] 9. (优选的设计方案) 根据条款7或8所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性层基于稀土金属并且优选地基于钆-铁-硼或钷-钴。

[0017] 10. (优选的设计方案) 根据条款7至9中任一项所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性层基于Co/Cr合金或基于如下层结构: 该层结构基于NiFe/TiCr/CoCr-TaPt构型并且施加在Al/NiP衬底上。

[0018] 11. (优选的设计方案) 根据条款7所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性层基于固定在固体基质内的磁性颗粒, 该磁性颗粒具有很大程度上一致的、基本上垂直于效应颜料的片平面定向的磁性优先方向。

[0019] 12. (优选的设计方案) 根据条款11所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性颗粒的材料选自由 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、FePt、CoCrPt、CoPt、BiMn、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 组成的组。

[0020] 13. (优选的设计方案) 根据条款11所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性颗粒具有形状各向异性, 尤其是细长颗粒, 并且磁性颗粒的材料选自由镍、钴、铁、钆、铽、镱、铈、铝、硼、铬、锰、一种或多种上述元素的合金和一种或多种上述元素的氧化物组成的组。

[0021] 14. (优选的设计方案) 根据条款11至13中任一项所述的片状磁性效应颜料, 其中,

磁性颗粒分别基于借助掠射角沉积 (GLAD, Glancing-Angle-Deposition) 技术、斜角沉积 (OAD, Oblique-Angle-Deposition) 技术、平版印刷法或沉淀反应获得的针状体。

[0022] 15. (优选的设计方案) 根据条款7至14中任一项所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性层基于具有柱状纳米结构的磁性材料, 并且磁性柱分别具有很大程度上一致的、基本上垂直于效应颜料的片平面定向的磁性优先方向。

[0023] 16. (优选的设计方案) 根据条款1至15中任一项所述的片状磁性效应颜料, 其中, 磁性层具有黑的颜色, 该黑的颜色尤其基于黑色磁性材料和/或基于附加地添加的黑色颜料或染料。

[0024] 17. (本发明的第二方面) 一种印刷油墨, 包括根据条款1至16中任一项所述的片状磁性效应颜料。

[0025] 18. (优选的设计方案) 根据条款17所述的印刷油墨, 其中, 该印刷油墨包括粘合剂、优选紫外线固化粘合剂或热固化粘合剂。

[0026] 19. (本发明的第三方面) 一种用于为有价文件或物品提供保障的防伪元件, 其通过将根据条款17或18中任一项所述的印刷油墨以印刷技术施加到印刷材料上来获得。

[0027] 20. (优选的设计方案) 根据条款19所述的防伪元件, 其中, 印刷材料是有价文件衬底、优选地是纸衬底、聚合物衬底、纸/聚合物复合衬底或类纸衬底。

[0028] 21. (优选的设计方案) 根据条款19或20所述的防伪元件, 其中, 对于观察者而言, 能够在观察防伪元件时感知到取决于观察角的光学效果, 该光学效果基于在外部磁场中定向并且固定在固化的粘合剂中的颜料。

[0029] 22. (优选的设计方案) 根据条款19至21中任一项所述的防伪元件, 其中, 颜料沿着防伪元件局部地以图案、符号或编码的形式存在。

[0030] 23. (本发明的第四方面) 一种具有根据条款19至22中任一项所述的防伪元件的数据载体。

[0031] 24. (优选的设计方案) 根据条款23所述的数据载体, 其中, 数据载体是钞票或其他有价文件、护照、证书、支付卡或身份证。

[0032] 根据本发明的能够借助常规印刷技术施加到有价文件衬底上的片状磁性效应颜料具有层结构, 该层结构具有磁性层和色移液晶层。在具有磁性层和仅一个色移液晶层的层结构的情况下优选的是, 效应颜料具有基本上垂直于片平面定向的磁矩。这种效应颜料可以在外部磁场中关于位于上方的 (即朝向观察者的) 层一致地定向。磁性效应颜料在外部磁场中的定向例如可以这样进行, 使得在每个效应颜料中, 色移液晶层指向上方 (即指向观察者的方向)。根据一种优选的变型, 效应颜料包含具有色移液晶层、接着是磁性层、接着是金属反射层的层结构。金属反射层例如基于铝、铬、银、金或铜并且尤其通过气相蒸镀 (Aufdampfen) 来获得。备选地, 金属反射层可以在印刷技术上借助金属印刷颜料来获得。

[0033] 根据另一种优选实施方式, 效应颜料包含层结构, 该层结构具有布置在两个色移液晶层之间的磁性层。

[0034] 尤其考虑胆甾型液晶材料作为色移液晶层。色移液晶层例如从 GB 2 386584A 中已知。在 WO 2008/138512 A2 中还描述了一种基于取向液晶的用于制造交联聚合物液晶层的方法, 该交联聚合物液晶层具有取决于视角的颜色变化效果。聚合物液晶层例如可以通过印刷技术或通过涂层工艺或层压工艺来产生。对于色移效果的容易的可识别性而言有利的

是,磁性层足够暗。多种磁性材料先天地具有深的颜色。为了实现色移效果的改进的可识别性也有利的是,通过添加深的、尤其黑的颜料或染料、例如通过添加炭黑颜料来增强磁性层的深的颜色。根据本发明的具有磁矩的效应颜料可用于提供光学可变的防伪元件。为此,将效应颜料引入到透明的粘合剂中。借助外部磁场,可以在印刷到印刷材料上后立即影响效应颜料的定向。随后例如借助紫外线辐射来固化粘合剂,以便固定效应颜料的定向。通过巧妙地调整效应颜料定向的空间走向,可以为所印刷的衬底配备光学运动效果。

[0035] 如已经提到的,根据本发明的片状磁性效应颜料优选地包含层结构,该层结构具有布置在两个色移液晶层之间的磁性层。根据一种变型,两个色移液晶层可以是相同的色移液晶层。根据另一种变型,两个色移液晶层是不同的色移液晶层,其导致不同的色移效果。此外,根据另一种变型,两个色移液晶层之一、可选地两个色移液晶层可以以胆甾型液晶层的形式存在,该胆甾型液晶层与基于向列型液晶的另一个液晶层相结合。基于向列型液晶的另一个液晶层尤其是“ $\lambda/2$ ”层。

[0036] 根据第一优选实施方式的根据本发明的效应颜料的描述:

[0037] 根据第一优选实施方式的根据本发明的效应颜料这样获得,使得各个效应颜料颗粒的磁矩垂直于薄层的法向量、即垂直于片平面的法向量地定向。如果施加场强为公式符号“H”的磁场,则效应颜料定向为,使得其磁矩尽可能地平行于场向量(参见图1)。因此,效应颜料可以围绕平行于其磁化的轴线旋转,该磁化具有公式符号“m”并且垂直于薄层的法向量地布置。因此,效应颜料的定向在一个方向上基本上是一致的,而该定向在另一个方向上基本上是随机分布的。因此,颜料的有色面并不总是向上朝观察者的方向示出。这导致光反射的一定的加宽和光学可变效果的亮度和锐度的一些降低。如果磁化位于片平面内,则优选地使用具有对称结构的颜料,即位于磁性层上方的层的光学效果和位于磁性层下方的层的光学效果基本上相同。

[0038] 对于根据第一优选实施方式的根据本发明的效应颜料,磁性层优选地基于的材料选自自由镍、钴、铁、钆、铽、镝、铪、钆、铝、硼、铬、锰、一种或多种上述元素的合金和一种或多种上述元素的氧化物组成的组。

[0039] 此外特别地,磁性层基于的材料选自钴/镍合金、Fe/Si合金、Fe/Ni合金、Fe/Co合金和Fe/Ni/Mo合金,或者基于的材料选自自由 $\text{SmCo}_5$ 、 $\text{NdCo}_5$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sr}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TbFe}_2$ 、Al-Ni-Co和一种或多种上述元素的组合组成的组,或者基于的材料选自自由 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 类型的尖晶石铁氧体和YIG或GdIG类型的石榴石组成的组。

[0040] 根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料的描述:

[0041] 根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料这样获得,使得效应颜料具有基本上垂直于片平面地定向的磁矩。与根据上述第一优选实施方式的根据本发明的效应颜料类似,根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料可以在静态外部磁场中定向为,使得其磁矩基本上平行于磁场线。正如根据第一优选实施方式的根据本发明的效应颜料一样,保留一个自由度:效应颜料片可以围绕平行于其磁矩地布置的轴线旋转,而不会改变其在磁场中的势能。然而,与根据第一优选实施方式的根据本发明的效应颜料相比,在根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料的情况下,旋转对效应颜料的反射特性没有显著影响(参见图4)。因此,可以更好地控制反射特性。在根据第一优选实施方式的根据本发明的效应颜料的情况下,观察者看到多个分别具有基本上随机的亮度的小颜料。以这种方式

获得的防伪元件因此具有颗粒状或可以说是“嘈杂”的光学纹理。与此相反地,借助根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料,可以产生均匀地发光的表面。以这种方式例如可以实现所谓的微镜翘曲效果(Mikrospiegel-Wölbeffekt)。

[0042] 对于根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料,磁性层优选地基于具有高的矫顽场强的铁磁或亚铁磁材料。

[0043] 此外特别地,磁性层基于稀土金属并且优选地基于钕-铁-硼或钐-钴。

[0044] 此外特别地,磁性层基于现有技术中已知的硬盘(即计算机技术中的磁性存储介质)的生产,在该生产中,薄层被垂直于层平面地磁化(“垂直记录(perpendicular recording)”)。可使用的材料的示例尤其是Co/Cr合金或基于NiFe/TiCr/CoCr-TaPt构型并且施加在Al/NiP衬底上的层结构。该生产例如可以通过喷镀进行。

[0045] 此外特别地,磁性层可以优选地基于固定在固体基质内的磁性颗粒,该磁性颗粒具有很大程度上一致的、基本上垂直于效应颜料的片平面定向的磁性优先方向。磁性颗粒的材料可以优选地选自自由BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>、FePt、CoCrPt、CoPt、BiMn、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B组成的组。最重要的是使用围绕磁性颗粒的最初为液体的介质,该介质例如可以通过紫外线辐射、通过电子束固化(ESH)或借助加热来有针对性地固化。在固态聚集态下,介质能够将嵌入其中的磁性颗粒以位置固定的方式包围起来,从而可以避免所嵌入的颗粒的进一步的空间定向。在生产过程中,首先提供具有嵌入其中的磁性颗粒的液体介质。磁性颗粒随机分布在液体介质内并且具有随机的空间取向。在随后的步骤中,施加外部磁场,其中,场线的方向对应于磁性颗粒所需的磁化方向。磁性颗粒仍可在液体介质内运动。因此,磁性颗粒例如可以通过外部磁场定向,并且在此期间或在这之后不久通过包围磁性颗粒的介质的固化而在一定程度上冻结,从而磁性颗粒的位置和相对于周围介质的相对取向或定向不能再改变。优选的单轴各向异性确保了,即使在外部磁场关断或移除时也能保持磁化方向。为了实现优选的垂直磁化,基本上垂直于包含磁性颗粒的液体介质的层地施加外部磁场。在该磁场中,磁性颗粒定向为,使得易磁化轴(在技术文献中也称为“易轴”)垂直于层表面地取向。液体介质的固化(上面也称为“冻结”)例如可以通过紫外线辐射进行,只要包围磁性颗粒的介质包含紫外线固化物质。备选地,液体介质的固化可以通过输送热量来进行,这尤其通过溶剂或水的流失(物理干燥)导致液体介质的干燥,这导致粘度增加并因此导致磁性颗粒的固定。在磁性颗粒的固定之后,产生的磁性层的易磁化轴(或者说“易轴”)垂直于层平面地延伸。代替紫外线固化,也可以使用电子束固化(ESH)。应当理解,基于上述方法,只要磁性颗粒仍可运动,通过相对于层平面在所需磁化方向上施加外部磁场,就可以为得到的磁性层提供任意磁化方向。在液体介质的固化和与此相关的磁性颗粒的固定之后,易磁化轴正好对应于在“冻结”期间或之前施加的外部磁场的方向。原则上,可以自由地选择相对于层的方向;垂直磁化或位于层平面中的磁化在此是特殊情况。根据一种变型,可以使用针状体作为磁性颗粒,该针状体借助掠射角沉积(GLAD)技术或斜角沉积(OAD)技术获得。在此,这些是物理气相沉积(PVD)的子变体。通常,在PVD过程中,气体粒子撞击待蒸镀衬底的角度在大约90°的平均值附近宽分布,因为以这种方式在衬底上实现尽可能高的凝结比例。在GLAD或OAD技术的情况下,选择窄的入射角分布,其平均值有时非常明显地不同于垂直入射角,并且甚至可能近似平行于衬底平面地延伸。已经表明,凝结物的特殊形态常常导致这些构型。形成了由针状结构组成的一定程度上的“森林”,其中,针状结构几乎平行地布置,具有高的

纵横比,并且都与衬底表面成一定角度。如果铁磁或亚铁磁材料以这种方式蒸镀,由于形状各向异性,磁化方向将平行于针状结构的最长延伸方向。因此可以产生磁性膜,其磁化方向与衬底平面成固定角度。该角度可能受蒸镀参数的影响,并且例如也可能几乎垂直于衬底平面地延伸。通过将得到的由针状体组成的层从衬底上分离并且随后研磨或粉碎成各个针状体,产生具有单轴各向异性的针状磁性颗粒,这是杂散场能量最小化的结果(形状各向异性)。具有与其形状对应的单轴磁性各向异性的细长磁性颗粒也可以利用其他方法、例如通过沉淀反应或通过不同的平版印刷工艺来生产。“针状磁性颗粒”和“柱状磁性颗粒”代表分别属于上位概念“细长磁性颗粒”的特殊变体。细长磁性颗粒通常具有单轴各向异性,该单轴各向异性在颗粒纵向方向上具有轻微的磁性方向,并且这通常与组成细长颗粒的磁性材料无关。磁性材料例如可以选自由镍、钴、铁、钆、铽、镱、铪、钆、铝、硼、铬、锰、一种或多种上述元素的合金以及一种或多种上述元素的氧化物组成的组。

[0046] 此外特别地,磁性层可以优选地以具有单独磁性柱的柱状纳米结构的形式存在,其尤其借助掠射角沉积 (GLAD) 技术或斜角沉积 (OAD) 技术获得。磁性柱优选地具有小于 1000nm、更优选地小于 500nm 并且特别优选地小于 200nm 的尺寸。磁性柱的尺寸在此是平均尺寸并且涉及柱从端部到相对置的端部的长度。磁性柱的很大程度上一致的磁性优先方向优选地基本上垂直于效应颜料的片平面地定向。柱状纳米结构中磁性柱的一致的磁性优先方向是由于单轴磁各向异性、即形状各向异性。基础的磁性材料尤其是铁磁或亚铁磁材料。基础的磁性材料例如可以选自:  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  或者说钡铁氧体,  $\text{FePt}$ ,  $\text{CoCrPt}$ ,  $\text{CoPt}$ ,  $\text{BiMn}$  或者说铋化锰,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  或者说赤铁矿和 (尤其四方的)  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。原则上,如果这些颗粒是细长的或针状的,则可以由所有磁性材料生产具有单轴各向异性的颗粒。其原因是形状各向异性,这是杂散场能量最小化的结果。相反地,如果磁性材料更接近球形或立方体,则由形状引起的各向异性等于零或非常小。然而,当材料为晶体形式时,其可能具有磁性晶体各向异性。原则上,两种类型的磁各向异性都是合适的。柱状纳米结构的特殊情况尤其借助掠射角沉积 (GLAD) 技术或斜角沉积 (OAD) 技术获得。在此,这些是物理气相沉积 (PVD) 的子变体。通常,在 PVD 过程中,气体粒子撞击待蒸镀衬底的角度在大约  $90^\circ$  的平均值附近宽分布,因为以这种方式在衬底上实现尽可能高的凝结比例。在 GLAD 或 OAD 技术的情况下,选择窄的入射角分布,其平均值有时非常明显地不同于垂直入射角,并且甚至可能近似平行于衬底平面地延伸。已经表明,凝结物的特殊形态常常导致这些构型。形成了由针状结构组成的一定程度上的“森林”,其中,针状结构几乎平行地布置,具有高的纵横比,并且都与衬底表面成一定角度。如果铁磁或亚铁磁材料以这种方式蒸镀,由于形状各向异性,磁化方向将平行于针状结构的最长延伸方向。因此可以产生磁性膜,其磁化方向与衬底平面成固定角度。该角度可能受蒸镀参数的影响,并且例如也可能几乎垂直于衬底平面地延伸。在磁性层内,柱状纳米结构的磁性柱优选地定向为,使得易磁化轴(在技术文献中也称为“易轴”)垂直于层表面或层平面地取向。

[0047] 本发明还涉及一种包含根据本发明的效应颜料的印刷油墨。印刷油墨优选地包括粘合剂、优选紫外线固化粘合剂或热固化粘合剂。

[0048] 本发明还涉及一种用于为有价文件或物品提供保障的防伪元件,其通过将含有根据本发明的效应颜料的印刷油墨以印刷技术施加到印刷材料上来获得。印刷材料尤其是有价文件衬底、优选地是纸衬底、聚合物衬底、纸/聚合物复合衬底或类纸衬底。优选地,

对于观察者而言,能够在观察防伪元件时感知到取决于观察角的光学效果,该光学效果基于在外部磁场中定向并且固定在固化的粘合剂中的颜料。此外特别地,效应颜料可以沿着防伪元件局部地以图案、符号或编码的形式存在。

[0049] 本发明还涉及具有上述防伪元件的数据载体。数据载体尤其是钞票或其他有价文件、护照、证书、支付卡或身份证。

### 附图说明

[0050] 下面根据附图阐述本发明的另外的实施例和优点,为了更清楚,这些附图未按比例尺和成比例地示出。

[0051] 在附图中:

[0052] 图1至图3示出了关于根据第一优选实施方式的根据本发明的效应颜料的实施例;

[0053] 图4至图7示出了关于根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料的实施例;

[0054] 图8至图11示出了关于根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料的另一种实施例。

### 具体实施方式

[0055] 下面结合图1至图3描述关于根据第一优选实施方式的根据本发明的效应颜料的实施例。

[0056] 图1示出了根据本发明的片状磁性效应颜料1,其具有层结构,在该层结构中,磁性层(在当前情况下为铁层)布置在两个色移液晶层之间。效应颜料1具有磁矩“ $m$ ”,该磁矩沿着片平面、即垂直于片平面的法向量地定向。这种效应颜料1可用于提供光学可变的防伪元件。为此,将效应颜料1引入到透明的粘合剂中。借助外部磁场,可以在印刷到印刷材料上后立即影响效应颜料1的定向。随后例如借助紫外线辐射来固化粘合剂,以便固定效应颜料1的定向。通过巧妙地调整效应颜料定向的空间走向,可以为所印刷的衬底配备光学运动效果。如果施加场强为公式符号“ $H$ ”的磁场,则效应颜料1定向为,使得其磁矩“ $m$ ”尽可能地平行于场向量“ $H$ ”。因此,效应颜料1可以围绕平行于其磁化“ $m$ ”的轴线旋转,该磁化垂直于薄层的法向量地布置。因此,效应颜料1的定向在场向量“ $H$ ”的方向上基本上是一致的,而所述定向在垂直于场向量“ $H$ ”方向的方向上基本上是随机分布的。因此,效应颜料1的色移液晶层(在此也简称为“有色面”)并不总是向上朝观察者的方向示出。这导致光反射的一定的加宽和光学可变效果的亮度和锐度的一些降低。

[0057] 关于效应颜料1的生产,存在不同的可能性。根据图2,可以首先产生层结构2,该层结构具有布置在两个色移液晶层4和5之间的磁性层3,在当前情况下为铁层。这样的层结构2可以合适地首先在载体衬底、例如载体箔上方产生,该载体箔在图2中未示出。随后将层结构2从载体衬底上分离并且在必要时例如借助研磨进行粉碎,直到获得具有合适的尺寸分布的各个效应颜料6(参见图3)。然后将获得的效应颜料6与紫外线固化的粘合剂混合成丝网印刷油墨。在通过印刷技术将油墨施加到印刷材料上的步骤中,合适地施加外部磁场并且油墨例如通过紫外线辐射或通过热作用被固化,从而效应颜料6变得不运动。

[0058] 下面结合图4至图7描述关于根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料的实施例。

[0059] 图4示出了根据本发明的具有层结构的片状磁性效应颜料7,其中,特殊的磁性层(参见下文)布置在两个色移液晶层之间。效应颜料7具有磁矩“m”,该磁矩垂直于片平面、即在片平面的法向量的方向上定向。与上面结合图1至图3描述的根据第一优选实施方式的效应颜料1、6类似,根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料7可以在具有公式符号“H”的静态外部磁场中定向为,使得其磁矩“m”基本上平行于磁场线。正如结合图1至图3描述的根据第一优选实施方式的效应颜料1、6一样,保留一个自由度:效应颜料7可以围绕平行于其磁矩“m”地布置的轴线旋转,而不会改变其在磁场中的势能。然而,与结合图1至图3描述的根据第一优选实施方式的效应颜料1、6相比,在根据第二优选实施方式的效应颜料7的情况下,旋转对效应颜料7的反射特性没有显著影响。因此,可以更好地控制反射特性。在结合图1至图3描述的根据第一优选实施方式的效应颜料1、6的情况下,观察者看到多个分别具有基本上随机的亮度的小效应颜料。以这种方式获得的防伪元件因此具有颗粒状或可以说是“嘈杂”的光学纹理。与此相反地,借助根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料7,可以产生均匀地发光的表面。以这种方式例如可以实现所谓的微镜翘曲效果。

[0060] 关于根据第二优选实施方式的效应颜料7的生产,存在不同的可能性。根据图5,首先提供尺寸为100nm的磁性颗粒8,其在示例中基于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (赤铁矿)。颗粒8的磁矩在图5中以箭头表示。在随后的步骤中,将磁性颗粒8引入作为周围介质的液体的紫外线固化介质9中(参见图5)。以这种方式,首先获得基于液体介质的层,该层具有多个随机定向的磁性颗粒8。

[0061] 然后施加外部磁场,其中,场线的方向对应于所需的磁化方向。图6示出了借助外部磁场在液体介质9中在很大程度上一致地定向的磁性颗粒8。

[0062] 然后借助紫外线辐射将液体介质9固化,即磁性颗粒8以这种方式固定在其空间定向上。

[0063] 根据图6,所获得的由固体基质组成的磁性层9不仅在正面而且在背面配设有两个色移液晶层11和12,该固体基质具有嵌入其中并且在空间上固定的磁性颜料8。图6示出了以这种方式获得的层结构10的截面,由其出发借助粉碎获得根据第二优选实施方式的根据本发明的片状磁性效应颜料13。

[0064] 原则上,液体介质9的固化(参见图6)不一定必须借助紫外线固化进行,而是备选地也可以借助电子束(ESH)进行固化。恰好在重着色层的区域中或在使用磁体承载层作为层压粘合剂(Kaschierkleber)时,电子束固化可能是令人感兴趣的,因为结构的紫外线透明度在此并不重要。磁性定向具有如此大的力量,使得定向也可以在高度粘稠的基质中发生,以至于在没有主动的外部影响的情况下,各个磁性颗粒的定向不再显著地改变。因此,基质甚至可以是100%的层压粘合剂系统。

[0065] 在使用阳离子层压粘合剂系统时,例如可以首先进行曝光,然后将衬底放在一起,之后立即进行磁性颗粒的定向。

[0066] 在自由基固化系统中,颗粒的定向例如可以在固化前不久或在固化期间进行,因为在此交联反应通常如此快地进行,以至于之后的定向不再可能。自由基固化系统例如可以通过紫外线或ESH交联。

[0067] 紫外线固化通常需要合适的光引发剂,该光引发剂有利地选择为,使得能够充分穿透层的紫外线辐射也能激发光引发剂。存在大量合适的光引发剂。典型的I型引发剂例如

是BAPO(双酰基氧化膦)类型,例如Omnirad 819,氨基酮(例如Omnirad 369、379)。典型的II型引发剂是ITX和二苯甲酮。这些通常需要共引发剂、例如叔胺。

[0068] 自由基固化系统还主要由丙烯酸酯组成(一方面是预聚物,另一方面是反应性稀释剂)。诸如Allnex、Arkema、BASF、Miwon公司的制造商提供了这两个产品组的众多代表。为了提高反应性,还可以使用例如硫醇。附加地可能需要稳定剂。

[0069] 合适的配方基于以下组成(百分比应理解为重量百分比(wt%)):

	CN111 (环氧大豆油丙烯酸酯)	35 %
	DPGDA (反应性稀释剂)	15 %
[0070]	Eb130 (反应性稀释剂, Allnex)	15 %
	TMP (EO) 9TA (反应性稀释剂)	13 %
	磁性颜料	10 %
	分散剂	1 %
	Ebecryl 116 (胺类增效剂)	6 %
[0071]	Omnirad 2100 (光引发剂, IGM)	2 %
	Esacure KIP160 (光引发剂, IGM)	3 %

[0072] 上述配方例如可以用于具有磁性颜料的紫外线涂料。对于层压粘合剂尤其有利的是对金属具有更好附着力的较软的原材料。

[0073] 在使用酸性增附剂对金属进行附着时,可能必须省去胺类增效剂。

[0074] 下面描述一种关于优选的生产工艺的示例:

[0075] -提供聚酯薄膜、例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜;为PET薄膜配设合适的液晶层,该液晶层例如可以从熔体或从含溶剂的溶液中获得,其中,必要时随后进行物理干燥、即溶剂的蒸发;以这种方式得到用于提供第一液晶层的前体;必要时可以对液晶层进行电晕处理或等离子预处理,以便改善随后对磁性层的附着力;

[0076] -提供另一个聚酯薄膜、例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜;为PET薄膜配设合适的液晶层,该液晶层例如可以从熔体或从含溶剂的溶液中获得,其中,必要时随后进行物理干燥、即溶剂的蒸发;以这种方式得到用于提供第二液晶层的前体;必要时可以对液晶层进行电晕处理或等离子预处理,以便改善随后对磁性层的附着力;

[0077] -借助层压粘合剂连接上述两个液晶层,其中,层压粘合剂具有磁性颜料并且必要时具有黑色染料或黑色颜料;层压粘合剂可以是物理干燥的层压粘合剂,或者是紫外线交联的或能够借助电子束交联的层压粘合剂;随后在外部磁场中进行磁性颜料的定向;在定向步骤中或在定向步骤之后,例如借助热量或借助紫外线辐射或电子束固化进行层压粘合剂的交联;

[0078] -借助分离卷绕去除两个PET薄膜(其仍附着在液晶层上);

[0079] -将所获得的层粉碎成各个效应颜料。

[0080] 下面结合图8至图11描述关于根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料20的另一种实施例。

[0081] 图8示出了由磁性材料制成的柱状纳米结构,该柱状纳米结构借助掠射角沉积

(GLAD) 在衬底14上方产生,其中,柱15垂直于衬底平面地取向。例如使用铁作为磁性材料。

[0082] 在图8中示出的柱状纳米结构在从衬底分离之后作为磁性层16提供用于产生根据本发明的效应颜料20(参见图9)。在图9中示出的箭头17分别说明纳米结构内的各个磁性柱的磁矩。

[0083] 根据图10,获得的磁性层16不仅在正面而且在背面配设有两个色移液晶层18和19。图10示出了以这种方式获得的层结构的截面,由其出发借助粉碎获得根据第二优选实施方式的根据本发明的片状磁性效应颜料20。

[0084] 此外,根据上述实施例的另一种变型,磁性材料的柱状纳米结构可以借助斜角沉积(OAD)技术代替掠射角沉积(GLAD)技术来获得。

[0085] 下面描述关于根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料的另一种实施例(在图中未示出)。片状磁性效应颜料包含层结构,在该层结构中,基于钕-铁-硼或钐-钴的特殊磁性层布置在两个色移液晶层之间。

[0086] 下面描述关于根据第二优选实施方式的根据本发明的效应颜料的另一种实施例(在图中未示出)。片状磁性效应颜料包含层结构,在该层结构中,特殊磁性层布置在两个色移液晶层之间。该特殊磁性层基于Co/Cr合金或基于如下层结构:该层结构基于NiFe/TiCr/CoCr-TaPt构型并且施加在Al/NiP衬底上。

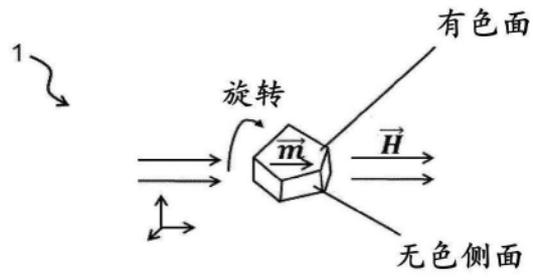


图1

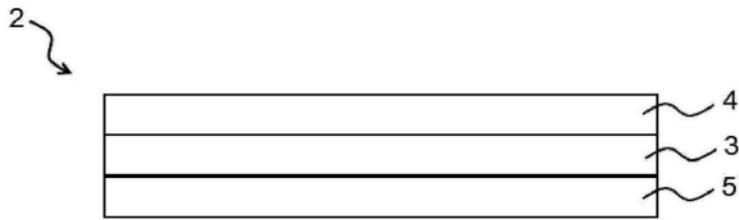


图2

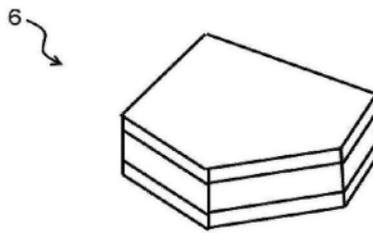


图3

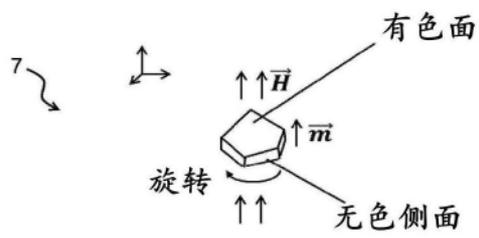


图4

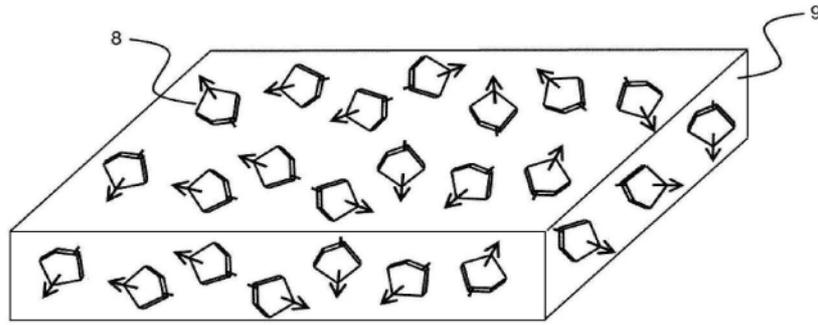


图5

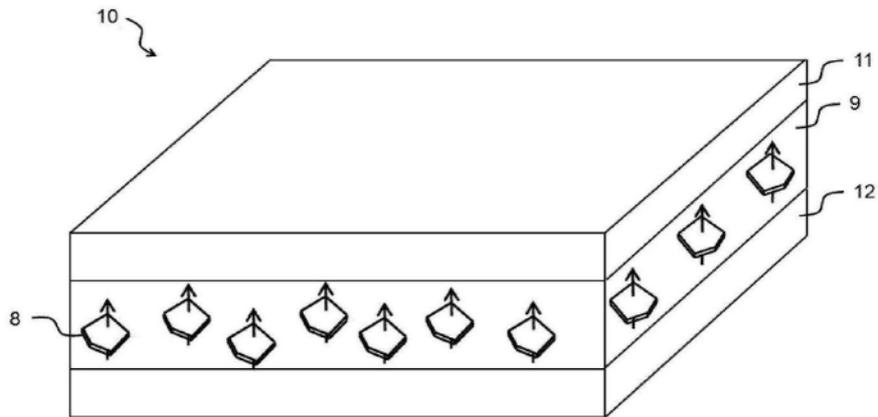


图6

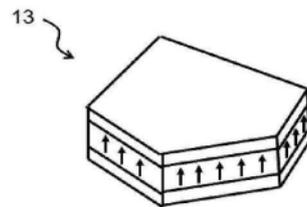


图7

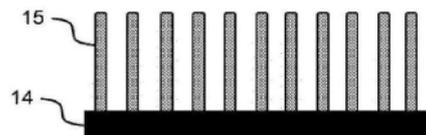


图8

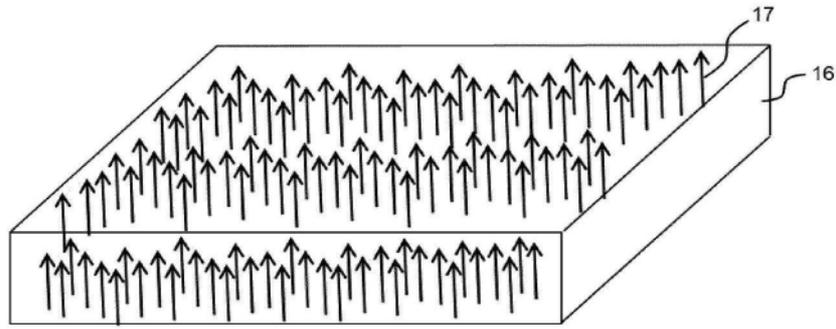


图9

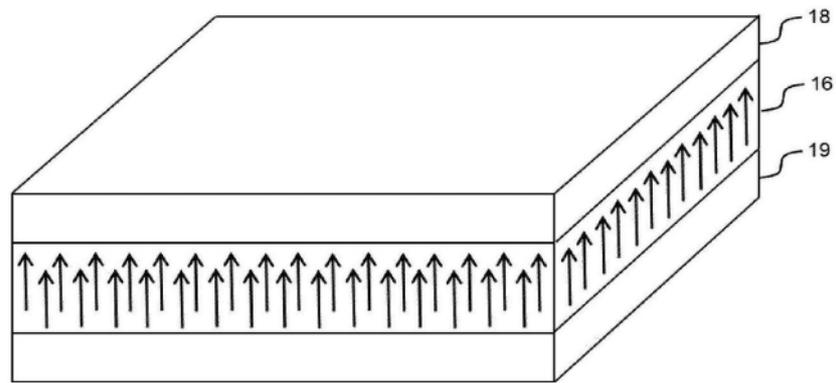


图10

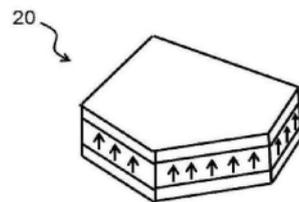


图11