



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114728537 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 31

(21) 申请号 202080082734.2

(22) 申请日 2020.11.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114728537 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(30) 优先权数据
102019008289.3 2019.11.27 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/025525 2020.11.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/104666 DE 2021.06.03

(73) 专利权人 捷德货币技术有限责任公司
地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 M.拉姆 M.海姆 R.德梅尔
W.霍夫穆勒

(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 25/369 (2006.01)
B42D 25/41 (2006.01)
B42D 25/29 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)
C09D 11/037 (2006.01)
B05D 3/00 (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01)

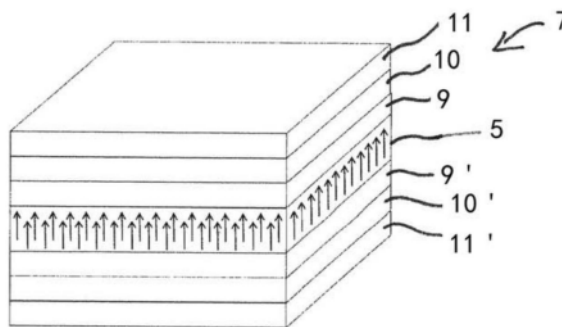
(56) 对比文件
CN 101092529 A, 2007.12.26
JP S6356817 A, 1988.03.11
WO 2014086495 A1, 2014.06.12
EP 2287011 B1, 2017.06.28
DE 102004053007 A1, 2006.05.04
WO 2015086257 A1, 2015.06.18
EP 2484455 A1, 2012.08.08
WO 2016193252 A1, 2016.12.08
US 2016325310 A1, 2016.11.10
CN 1459034 A, 2003.11.26
CN 1899847 A, 2007.01.24
CN 107848322 A, 2018.03.27
CN 101393750 A, 2009.03.25
EP 3421551 A1, 2019.01.02
JP 2004272997 A, 2004.09.30
WO 2004024836 A2, 2004.03.25
DE 60210932 T2, 2006.12.14
WO 2009030293 A2, 2009.03.12
US 2011008399 A1, 2011.01.13

审查员 章增锋

权利要求书3页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称
效果颜料、制造方法、有价文件和印刷油墨

(57) 摘要
本发明涉及一种用于使用在印刷油墨中的片状磁性效果颜料,其包括具有磁性层和光学功能层的层结构,其中,磁性层基于具有柱状纳米结构的磁性材料并且磁柱分别具有在很大程度上统一的、偏离片平面的磁性优先方向。



CN 114728537 B

1. 一种用于使用在印刷油墨中的片状磁性效果颜料,包括具有磁性层和至少一个光学功能层的层结构,其中,磁性层基于具有柱状纳米结构的磁性材料并且磁柱分别具有在很大程度上统一的、偏离片平面的磁性优先方向,其中,磁性材料的柱状纳米结构能够借助掠射角沉积(GLAD)技术或者倾斜角沉积(OAD)技术获得。

2. 按权利要求1所述的片状磁性效果颜料,其中,磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向基本上垂直于效果颜料的片平面取向。

3. 按权利要求1所述的片状磁性效果颜料,其中,磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向朝向片平面倾斜,并且从相对于片平面的垂直线出发测量,倾斜角处于 1° 至 20° 的范围内。

4. 按权利要求1至3之一所述的片状磁性效果颜料,其中,磁柱分别具有小于1000nm的尺寸。

5. 按权利要求1至3之一所述的片状磁性效果颜料,其中,磁柱分别具有小于500nm的尺寸。

6. 按权利要求1至3之一所述的片状磁性效果颜料,其中,磁柱分别具有小于200nm的尺寸。

7. 按权利要求1至3之一所述的片状磁性效果颜料,其中,磁柱分别具有小于100nm的尺寸。

8. 按权利要求1至3之一所述的片状磁性效果颜料,其中,磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向是单轴的磁性的各向异性。

9. 按权利要求8所述的片状磁性效果颜料,其中,所述单轴的磁性的各向异性是单轴的磁性的晶体各向异性或者单轴的磁性的形状各向异性。

10. 按权利要求8所述的片状磁性效果颜料,其中,磁性层的材料选自由 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 FePt 、 CoCrPt 、 CoPt 、 BiMn 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 形成的组,并且磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向是单轴的磁性的晶体各向异性,或者其中,磁性层的材料选自由铁、钴、镍和一种或多种以上提到的元素的合金形成的组,并且磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向是单轴的磁性的形状各向异性。

11. 按权利要求1至3之一所述的片状磁性效果颜料,其中,光学功能层是:金属层,能够通过印刷技术获得的颜色层,基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构或者两个或多个以上提到的元件的组合。

12. 按权利要求11所述的片状磁性效果颜料,其中,光学功能层是布置在金属层上方的能够通过印刷技术获得的颜色层。

13. 按权利要求1至3之一所述的片状磁性效果颜料,其中,效果颜料具有夹层状的层结构,并且磁性层作为中心层既在正面上也在背面上分别配设有光学功能层,其中,两个光学功能层彼此无关地选自:反射金属层,能够通过印刷技术获得的颜色层,基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构或者两个或多个以上提到的元件的组合。

14. 按权利要求13所述的片状磁性效果颜料,其中,两个光学功能层彼此无关地是布置在反射金属层上方的能够通过印刷技术获得的颜色层。

15. 按权利要求13所述的片状磁性效果颜料,其中,效果颜料具有非对称的层结构,所述层结构具有两个彼此不同的光学功能层。

16. 按权利要求15所述的片状磁性效果颜料,其中,所述两个彼此不同的光学功能层分别是基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构并且在介电层的材料或者层厚度方面彼此不同,并且效果颜料具有以下层序列:吸收层-介电层-反射层-磁性层-反射层-介电层-吸收层。

17. 按权利要求13所述的片状磁性效果颜料,其中,效果颜料具有对称的层结构,所述层结构具有两个相同的光学功能层。

18. 按权利要求17所述的片状磁性效果颜料,其中,效果颜料具有对称的层结构,其中,磁性层作为中心层既在正面上也在背面上分别配设有光学功能层,其中,两个光学功能层分别是基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构,并且效果颜料具有以下层序列:吸收层-介电层-反射层-磁性层-反射层-介电层-吸收层。

19. 按权利要求11所述的片状磁性效果颜料,其中,光学功能层是基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构,并且效果颜料具有以下层序列:吸收层-介电层-反射层-介电层-吸收层-磁性层。

20. 按权利要求13所述的片状磁性效果颜料,其中,效果颜料具有非对称的层结构,其中,磁性层在正面上配设有基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构,并且磁性层在背面上配设有反射金属层,因此效果颜料具有以下层序列:吸收层-介电层-反射层-磁性层-反射金属层。

21. 一种用于制造按权利要求1至20之一所述的片状磁性效果颜料的方法,包括

a) 产生基于具有柱状纳米结构的磁性材料的磁性层,其中,磁柱形成为具有在很大程度上统一的、偏离磁性层平面的磁性优先方向;

b) 产生具有磁性层和至少一个光学功能层的层结构;并且

c) 将在步骤b)中获得的层结构粉碎为各个单独的片状磁性效果颜料。

22. 一种用于制造有价文件的方法,包括

- 用包含按权利要求1至20之一所述的片状磁性效果颜料的第一印刷油墨在第一区域中印刷有价文件基底;

- 借助外部磁场将分别在第一区域中印刷的第一印刷油墨中的片状磁性效果颜料取向;

- 将在第一区域中印刷的第一印刷油墨固化。

23. 按权利要求22所述的方法,包括

- 用包含第一种按权利要求1至20之一所述的片状磁性效果颜料的第一印刷油墨在第一区域中印刷有价文件基底;

- 用包含第二种按权利要求1至20之一所述的片状磁性效果颜料的第二印刷油墨在第二区域中印刷有价文件基底,所述第二区域与第一区域邻接,其中,第二种效果颜料在视觉上与第一种效果颜料区分开;

- 借助外部磁场将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨中的片状磁性效果颜料取向;

- 将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨固化。

24. 按权利要求22所述的方法,包括

- 用包含按权利要求1至20之一所述的片状磁性效果颜料的第一印刷油墨在第一区域

中印刷有价文件基底；

-用包含传统的片状磁性效果颜料的第二印刷油墨在第二区域中印刷有价文件基底，所述第二区域与第一区域邻接，其中，传统的片状磁性效果颜料具有沿着片平面延伸的磁性优先方向；

-借助外部磁场将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨中的片状磁性效果颜料取向；

-将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨固化，使得两个区域由于两个效果颜料类型的不同取向具有能够明显地彼此区分开的外观。

25. 一种有价文件，能够通过按权利要求22至24之一所述的方法获得。

26. 按权利要求25所述的有价文件，其中，所述有价文件是钞票或者证件文件。

27. 一种印刷油墨，包括按权利要求1至20之一所述的片状磁性效果颜料。

28. 按权利要求27所述的印刷油墨，其中，所述印刷油墨包括粘合剂。

29. 按权利要求28所述的印刷油墨，其中，所述粘合剂是UV固化的粘合剂、借助电子束固化的粘合剂或者热固化的粘合剂。

效果颜料、制造方法、有价文件和印刷油墨

[0001] 本发明涉及一种用于使用在印刷油墨中的片状磁性效果颜料,其包括具有磁性层和至少一个光学功能层的层结构,其中,磁性层基于具有柱状纳米结构的磁性材料并且磁柱分别具有在很大程度上统一的、偏离片平面的磁性优先方向。此外,本发明涉及一种用于制造片状磁性效果颜料的方法、包含效果颜料的印刷油墨和用效果颜料印刷的有价文件。

[0002] 诸如有价文件或者证件文件之类的数据载体或者其它的有价物品如名牌商品通常配设有防伪元件以用于安全保障,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。具有与观察角相关的效果的防伪元件在真实性保障中起到了特别的作用,因为即使用最新的复印设备也不能复制这种防伪元件。在此,防伪元件配备有光学可变的元件,所述元件在不同的观察角下为观察者传达不同的图像印象并且例如根据观察角显示不同的颜色印象或者亮度印象和/或不同的图形式的图案(Motiv,或者说视觉对象)。

[0003] 借助干涉为观察者产生与观察角相关的颜色印象的薄层系统在现有技术中是已知的。这种光学效果可以用作光学可变的防伪元件。大面积的薄层系统可以借助不同的技术被粉碎。所形成的薄片或者(小)片的尺寸在横向上不超过几微米,然而尺寸大多在 $2\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的范围内浮动。片的竖直结构通过对干涉层的要求给出并且通常尽可能地薄,例如在 200nm 至 800nm 的范围内。这种片例如使用在光学可变的油墨(所谓的OVI®油墨)中,所述油墨用于提供防伪元件。

[0004] 此外已知的可能性是,将产生颜色印象的薄层系统施加在铁磁性材料上。因此,颜料片具有磁矩。能够磁性取向的效果颜料例如在商业上能够以SICPA公司的商品名OVMI®获得(简称OVMI表示术语“光学可变的磁性油墨”)。颜料通常具有片状结构并且以层复合物的形式存在,所述层复合物通常包含两个光学效果层和一个嵌入其间的磁性层。关于光学效果层可以考虑金属镜面反射层,同样可以考虑色移的层系统,例如具有吸收体/电介质/反射体结构。嵌入的磁性层通常是不可见的,但对于颜料的取向是必要的。

[0005] 在现有技术中还已知,将这种具有磁矩的颜料用于提供光学可变的防伪元件。为此将颜料置入透明的粘合剂。借助外部磁场可以在将颜料印刷到印刷物质上之后紧接着影响颜料的取向。接下来例如借助UV辐射将粘合剂固化,以便固定颜料的取向。通过灵活地设置颜料取向的空间走向,可以为被印刷的基底配设光学运动效果。因为颜料的磁化方向由于形状各向异性而优选沿着颜料的尺寸延伸,所以颗粒的磁矩垂直于薄层的法线向量取向。如果施加具有公式符号为“H”的场强的磁场,则颜料被这样取向,使得颜料的磁矩尽可能地平行于场向量。

[0006] 因此,垂直于薄层的法线向量布置的磁性颜料能够围绕平行于其磁化的轴旋转。对于在现有技术中已知的磁性颜料使用可以认为,颜料的取向在一个方向上基本上统一,而所述取向在其它方向上基本上是随机分布的。这导致光反射扩宽并且导致光学可变效果的亮度和清晰度降低。

[0007] 本发明所要解决的技术问题在于,提供一种磁性效果颜料,其实现对空间取向的更宽的控制,以便以此方式实现更有吸引力的光学效果。

[0008] 该技术问题按本发明基于在独立权利要求中定义的特征组合解决。

[0009] 本发明的扩展设计是从属权利要求的技术方案。

[0010] 发明概述

[0011] 1. (本发明的第一方面) 用于使用在印刷油墨中的片状磁性效果颜料, 包括具有磁性层和至少一个光学功能层的层结构, 其中, 磁性层基于具有柱状纳米结构的磁性材料并且磁柱分别具有在很大程度上统一的、偏离片平面的磁性优先方向 (magnetische Vorzugsrichtung)。

[0012] 2. (优选的设计方案) 按条目1所述的片状磁性效果颜料, 其中, 磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向基本上垂直于效果颜料的片平面取向。

[0013] 3. (优选的设计方案) 按条目1所述的片状磁性效果颜料, 其中, 磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向朝向片平面倾斜, 并且从相对于片平面的垂直线出发测量, 倾斜角优选处于 1° 至 20° 的范围内。

[0014] 4. (优选的设计方案) 按条目1至3之一所述的片状磁性效果颜料, 其中, 磁柱分别具有小于1000nm、优选小于500nm、进一步优选小于200nm并且尤其优选小于100nm的尺寸。

[0015] 5. (优选的设计方案) 按条目1至4之一所述的片状磁性效果颜料, 其中, 磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向是单轴的磁性的各向异性, 优选是单轴的磁性的晶体各向异性或者单轴的磁性的形状各向异性。

[0016] 6. (优选的设计方案) 按条目5所述的片状磁性效果颜料, 其中, 磁性层的材料选自自由 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、FePt、CoCrPt、CoPt、BiMn、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 形成的组, 并且磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向尤其是单轴的磁性的晶体各向异性, 或者其中, 磁性层的材料选自自由铁、钴、镍和一种或多种以上提到的元素的合金形成的组, 并且磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向尤其是单轴的磁性的形状各向异性。

[0017] 7. (优选的设计方案) 按条目1至6之一所述的片状磁性效果颜料, 其中, 磁性材料的柱状纳米结构能够借助掠射角沉积 (GLAD) 技术或者倾斜角沉积 (OAD) 技术获得。

[0018] 8. (优选的设计方案) 按条目1至7之一所述的片状磁性效果颜料, 其中, 光学功能层是: 金属层, 能够通过印刷技术获得的颜色层, 基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构或者两个或多个以上提到的元件的组合, 例如是布置在金属层上方的能够通过印刷技术获得的颜色层。

[0019] 9. (优选的设计方案) 按条目1至8之一所述的片状磁性效果颜料, 其中, 效果颜料具有夹层状的层结构, 并且磁性层作为中心层既在正面上也在背面上分别配设有光学功能层, 其中, 两个光学功能层彼此无关地选自: 反射金属层, 能够通过印刷技术获得的颜色层, 基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构或者两个或多个以上提到的元件的组合, 例如是布置在反射金属层上方的能够通过印刷技术获得的颜色层。

[0020] 10. (优选的设计方案) 按条目9所述的片状磁性效果颜料, 其中, 效果颜料具有非对称的层结构, 所述层结构具有两个彼此不同的光学功能层, 优选是这样两个彼此不同的光学功能层, 所述光学功能层分别是基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构并且尤其在介电层的材料或者层厚度方面彼此不同, 并且效果颜料具有以下层序列: 吸收层-介电层-反射层-磁性层-反射层-介电层-吸收层。

[0021] 11. (优选的设计方案) 按条目9所述的片状磁性效果颜料, 其中, 效果颜料具有对

称的层结构,所述层结构具有两个相同的光学功能层。

[0022] 12. (优选的设计方案)按条目11所述的片状磁性效果颜料,其中,效果颜料具有对称的层结构,其中,磁性层作为中心层既在正面上也在背面上分别配设有光学功能层,其中,两个光学功能层分别是基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构,并且效果颜料具有以下层序列:吸收层-介电层-反射层-磁性层-反射层-介电层-吸收层。

[0023] 13. (优选的设计方案)按条目8所述的片状磁性效果颜料,其中,光学功能层是基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构,并且效果颜料具有以下层序列:吸收层-介电层-反射层-介电层-吸收层-磁性层。

[0024] 14. (优选的设计方案)按条目10所述的片状磁性效果颜料,其中,效果颜料具有非对称的层结构,其中,磁性层在正面上配设有基于反射层、介电层和吸收层的干涉层结构,并且磁性层在背面上配设有反射金属层,因此效果颜料具有以下层序列:吸收层-介电层-反射层-磁性层-反射金属层。

[0025] 15. (本发明的第二方面)用于制造按条目1至14之一所述的片状磁性效果颜料的方法,包括

[0026] a) 产生(或者说制造)基于具有柱状纳米结构的磁性材料的磁性层,其中,磁柱形成具有在很大程度上统一的、偏离磁性层平面的磁性优先方向;

[0027] b) 产生具有磁性层和至少一个光学功能层的层结构;并且

[0028] c) 将在步骤b)中获得的层结构粉碎为各个单独的片状磁性效果颜料。

[0029] 16. (本发明的第三方面)用于制造有价文件的方法,包括

[0030] -用包含按条目1至14之一所述的片状磁性效果颜料的第一印刷油墨在第一区域中印刷有价文件基底;

[0031] -借助外部磁场将分别在第一区域中印刷的第一印刷油墨中的片状磁性效果颜料取向;

[0032] -将在第一区域中印刷的第一印刷油墨固化。

[0033] 17. (优选的设计方案)按条目16所述的方法,包括

[0034] -用包含第一种按条目1至14之一所述的片状磁性效果颜料的第一印刷油墨在第一区域中印刷有价文件基底;

[0035] -用包含第二种按条目1至14之一所述的片状磁性效果颜料的第二印刷油墨在第二区域中印刷有价文件基底,所述第二区域与第一区域邻接,其中,第二种效果颜料在视觉上与第一种效果颜料区分开;

[0036] -借助外部磁场将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨中的片状磁性效果颜料取向;

[0037] -将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨固化。

[0038] 18. (优选的设计方案)按条目16所述的方法,包括

[0039] -用包含条目1至14之一所述的片状磁性效果颜料的第一印刷油墨在第一区域中印刷有价文件基底;

[0040] -用包含传统的片状磁性效果颜料的第二印刷油墨在第二区域中印刷有价文件基底,所述第二区域与第一区域邻接,其中,传统的片状磁性效果颜料具有沿着片平面延伸的磁性优先方向;

[0041] -借助外部磁场将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨中的片状磁性效果颜料取向；

[0042] -将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨固化，使得两个区域由于两个效果颜料类型的不同取向具有能够明显地彼此区分开的外观。

[0043] 19. (本发明的第四方面) 有价文件，能够通过按条目16至18之一所述的方法获得。

[0044] 20. (优选的设计方案) 按条目19所述的有价文件，其中，所述有价文件是钞票或者证件文件。

[0045] 21. (本发明的第五方面) 印刷油墨，包括按条目1至14之一所述的片状磁性效果颜料。

[0046] 22. (优选的设计方案) 按条目21所述的印刷油墨，其中，所述印刷油墨包括粘合剂，优选是UV固化的粘合剂、借助电子束固化的粘合剂或者热固化的粘合剂。

[0047] 优选实施方式详述

[0048] 按照本发明的片状磁性效果颜料包括具有磁性层和至少一个光学功能层的层结构，其中，磁性层基于具有柱状纳米结构的磁性材料并且磁柱分别具有在很大程度上统一的、偏离片平面的磁性优先方向。取代表述“偏离片平面的磁性优先方向”在此也使用表述“偏离相对于片法线向量的垂直线的磁性优先方向”。磁柱的“在很大程度上统一的优先方向”这一表述理解为，效果颜料的各个单独的磁柱不是必须全部沿恰好相同的方向指向，而可能可以是各个单独的、在中间值或者说平均值周围（尤其是窄地）分布的磁柱平均地沿恰好一个方向取向（或者说定向）。磁柱优选具有小于1000nm、进一步优选小于500nm、更进一步优选小于200nm并且尤其优选小于100nm的尺寸。磁柱的尺寸在此是平均尺寸并且涉及从一个端部到相对置的端部的柱长度。磁柱的在很大程度上统一的磁性优先方向优选基本上垂直于效果颜料的片平面取向。按照一种变型方案，磁柱的统一的磁性优先方向朝向片平面倾斜，其中，从相对于片平面的垂直线出发的倾斜角优选处于1°至20°的范围内。表述“从相对于片平面的垂直线出发的倾斜角”与表述“从片平面的法线出发的倾斜角”是同义的。优选的是，柱状纳米结构中的磁柱的统一的磁性优先方向是单轴的磁性的各向异性，尤其优选是单轴的磁性的晶体各向异性或者单轴的磁性的形状各向异性。所基于的磁性材料尤其是铁磁的或者亚铁磁的材料。所基于的磁性材料例如可以选自由BaFe₁₂O₁₉或者说钡铁氧体、FePt、CoCrPt、CoPt、BiMn或者说铋化锰、 α -Fe₂O₃或者说赤铁矿和（尤其是四方的）Nd₂Fe₁₄B形成的组。

[0049] 具有垂直于片平面的磁矩的片状磁性效果颜料的产生要求制造具有持久地垂直于所述层平面的磁矩的薄层。这种制造是较大的技术挑战，尤其是在考虑到工作保护时，应该取消有毒物质、例如有毒的过渡金属。借助按照本发明的制造方法能够以有利的方式制造具有尤其是垂直于所述层平面的磁矩的磁性层，由该磁性层可以获得具有尤其是垂直于片平面的磁矩的有利的片状磁性效果颜料。本发明构思基于具有柱状纳米结构的磁性材料的制造，其中，磁柱分别具有在很大程度上统一的磁性优先方向。代替术语“柱”，在此也使用术语“针”。这种柱状纳米结构尤其可以通过掠射角沉积（GLAD）技术或者倾斜角沉积（OAD）技术获得。在此为物理气相沉积（PVD）的子变型。通常在PVD工艺中，气体粒子撞击在待蒸镀的基底上的角宽泛地分布在约90°的平均值附近，因为以此方式可以实现基底上的尽可能高的冷凝比例。在GLAD或者OAD技术的情况下，选择较窄的入射角分布，其平均值有

时与垂直入射角有很大的偏差并且甚至可以接近平行于基底平面地延伸。业已证明,在这些构型中通常形成冷凝物的特别形态。在一定程度上形成了由针状结构组成的森林,其中,所述针状结构几乎平行地布置,具有较高的纵横比并且均与基底表面成特定的角。如果铁磁性或者亚铁磁性材料以这种方式蒸发,则由于形状各向异性,磁化方向将平行于针状结构的最长延伸方向。因此,可以产生磁化方向与基底平面成固定角的磁性膜。该角可能受蒸镀参数的影响并且例如也可能几乎垂直于基底平面地延伸。

[0050] 在磁性层内,柱状纳米结构的磁柱优选这样取向,使得容易磁化的轴(在技术文献中也称为“易磁化轴”)垂直于层表面或者层平面地取向。

[0051] 当然,基于前述方法所得的磁性层原则上可以被提供具有任何磁化方向,尤其是具有倾斜于层平面的磁化方向。在此,垂直的磁化或者位于层平面内的磁化是特别的情况。

[0052] 根据前述制造方法获得的磁性层可以在一侧与光学功能层组合,以便以这种方式产生光学可变的磁性层结构。备选地,磁性层可以在两侧分别与光学功能层组合,以便以这种方式产生光学可变的磁性层结构。

[0053] 优选的层结构是对称的层结构,其具有的层序列例如为吸收层-介电层-反射层-磁性层-反射层-介电层-吸收层。在这种层结构中,相对于中心磁性层在两侧分别存在基于吸收体/电介质/反射体薄层系统的随角异色的涂层。例如,各个单独的层可以在真空中汽化渗镀或者通过所谓的溅镀施加。

[0054] 其它优选的层结构具有的层序列为吸收层-介电层-反射层-介电层-吸收层-磁性层。在这种层结构中,单侧地由于磁性层的存在影响了层结构的反射率或者反射程度。如果磁柱足够小,例如具有小于500nm、优选小于200nm并且尤其优选小于100nm的尺寸,则这种影响很小。

[0055] 此外,代替干涉涂层或者随角异色的薄层系统,可以使用能够通过印刷技术获得的颜色层、优选半透明的颜色层,和/或纯反射的层或者金属层作为光学功能层。

[0056] 代替颜色印象与观察侧无关的对称的层结构,也可以使用非对称层结构。因为按照本发明,磁矩尤其垂直于层平面,所以上侧和下侧的可见性可以通过外部磁场区域性地被控制。换言之,可以使用这样的片状磁性效果颜料,其具有固定的磁性北侧和南侧,但关于这两侧的光学功能层彼此不同。例如,可以使用这样的光学可变的磁性效果颜料,其在上侧和下侧同时具有不同的随角异色效果并且其磁矩相对于上侧和下侧固定地定义为:上侧的北极具有第一随角异色效果并且下侧的南极具有第二随角异色效果。如果将这些颜料印刷在透明的(有价文件)基底上并且在印刷油墨的粘合剂固化之前通过外部磁场使所述颜料取向,则观察者从一侧总是看到具有第一随角异色效果的颜料的上侧并且从另一侧看到具有第二随角异色效果的颜料的下侧,所述第二随角异色效果不同于第一随角异色效果。

[0057] 此外,按照本发明的效果颜料的磁性层可以例如在一侧或者两侧(分别)与光学功能层组合,其中,光学功能层具有金属层、尤其是反射金属层,和上光的或者半透明的颜色层。通过布置在磁性层和颜色层之间的金属层可以实现吸引人的光学效果。

[0058] 此外,按照本发明的效果颜料的磁性层可以例如在一侧或者两侧(分别)与光学功能层组合,其中,光学功能层具有介电层、例如SiO₂,和金属层、尤其是反射金属层、例如Al。通过SiO₂和Al的组合,也能够没有其它吸收层并且没有其它颜色层的情况下实现例如金

色的色调。

[0059] 关于上述用于磁性层的制造方法原则上具有的风险是,不存在光学上光滑的表面,从而不利地影响后续层的反射率。这可以通过以下方式抵消,即不将其它的层直接施加到磁性层上,而是首先在另外的基底、例如膜、如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上制造所述其它的层。在进一步的步骤中,在将其它的层层压(或者说层合)或者施加到磁性层上之前,可以将柔性的胶粘剂层施加到磁性层上并且在此平整其粗糙的表面。在可选的步骤中,可以从获得的结构中去除之前提到的“另外的”基底(所谓的转移层压)。

[0060] 备选地,可以通过施加起平整、光滑作用的中间层、例如合适的中间漆来弥补磁性层中的光学光滑表面的缺乏。

[0061] 关于按照本发明的颜料的制造存在不同的可能性。所有方法的共同点是首先在载体基底、例如载体膜、如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上产生层结构,其中,该层结构至少具有磁性层和光学功能层。然后将层结构从载体基底上分离并且在必要时例如通过研磨粉碎,直到获得具有足够尺寸分布的颗粒。为此目的,在载体基底和层结构之间布置其它层是有利的,所述其它层可以被受控地或者选择性地去除,例如通过将其溶解在合适的溶剂中。在此之后可以将获得的效果颜料与UV固化的粘合剂混合以形成(丝网)印刷油墨。效果颜料尤其是面状的光学可变的颜料并且优选具有垂直于效果颜料平面取向的磁矩,对应于柱状纳米结构中的各个单独磁柱的垂直取向。在通过印刷技术将油墨施加在印刷物质、例如防伪纸或者有价文件基底上的步骤中,适宜地施加外部磁场并且例如通过UV辐射或者通过热作用使油墨固化,因此效果颜料变得不能移动。

[0062] 此外,本发明涉及一种用于制造有价文件的方法,包括

[0063] -用包含按照本发明的片状磁性效果颜料的第一印刷油墨在第一区域中印刷有价文件基底;

[0064] -借助外部磁场将在第一区域中印刷的第一印刷油墨中的片状磁性效果颜料取向;

[0065] -将在第一区域中印刷的第一印刷油墨固化。

[0066] 与根据现有技术的具有在效果颜料平面内延伸的磁化的效果颜料相比,按照本发明的磁性效果颜料在外部施加的磁场中这样取向,使得由此形成的防伪特征有更明亮的效果并且光反射看起来更光滑,因为有更少的光被散射到偏离的方向中。这种光学效果在垂直于效果颜料平面延伸的磁化的情况下是特别有利的。

[0067] 用于制造有价文件的优选方法包括:

[0068] -用包含按照本发明的第一种片状磁性效果颜料的第一印刷油墨在第一区域中印刷有价文件基底;

[0069] -用包含按照本发明的第二种片状磁性效果颜料的第二印刷油墨在第二区域中印刷有价文件基底,所述第二区域与第一区域邻接,其中,第二种效果颜料在视觉上与第一种效果颜料区分开;

[0070] -借助外部磁场将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨中的片状磁性效果颜料取向;

[0071] -将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨固化。

[0072] 用于制造有价文件的其它优选方法包括:

[0073] -用包含按照本发明的片状磁性效果颜料的第一印刷油墨在第一区域中印刷有价文件基底;

[0074] -用包含传统的片状磁性效果颜料的第二印刷油墨在第二区域中印刷有价文件基底,所述第二区域与第一区域邻接,其中,传统的片状磁性效果颜料具有沿着片平面延伸的磁性优先方向;

[0075] -借助外部磁场将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨中的片状磁性效果颜料取向;

[0076] -将分别在第一区域和第二区域中印刷的第一或者第二印刷油墨固化,使得两个区域由于两个效果颜料类型的不同取向具有能够明显地彼此区分开的外观。

[0077] 由于具有不同效果颜料类型的区域具有不同的光学可变特性,在区域边界处的外观中形成明显跳跃,该明显跳跃是引人注意和有利的防伪特征。

[0078] 以下根据示意性地强烈简化的附图阐述本发明的其它优点,在附图的视图中没有按照比例尺和成比例地呈现,以提高直观性。

[0079] 在附图中:

[0080] 图1示出了在基底上方通过掠射角沉积 (GLAD) 产生的由磁性材料制成的柱状纳米结构,其中,所述柱垂直于基底平面地取向;

[0081] 图2示出了在基底上方通过掠射角沉积 (GLAD) 产生的由磁性材料制成的柱状纳米结构,其中,所述柱朝向基底平面倾斜;

[0082] 图3示出了按照本发明的效果颜料的磁性层的示例;

[0083] 图4示出了层结构的示例(局部),由所述层结构可以通过粉碎获得按照本发明的片状磁性效果颜料;

[0084] 图5示出了按照本发明的片状磁性效果颜料的示例;并且

[0085] 图6示出了根据现有技术的传统的片状磁性效果颜料,其磁矩垂直于薄层的法线向量延伸。

[0086] 图6示出了根据现有技术的传统的片状磁性效果颜料13,其磁矩垂直于薄层的法线向量延伸。这种效果颜料13在商业上能够以SICPA公司的商品名OVMI®获得,具有片状结构并且能够以层复合物的形式存在,所述层复合物包含两个光学效果层和嵌入光学效果层之间的磁性层,所述光学效果层例如分别是具有吸收体/电介质/反射体结构的色移的层系统。光学效果层分别代表颜色面。颜料13的侧表面或多或少是无色的。磁性颜料13的磁化用公式符号“ m ”表示。如果施加具有公式符号为“ H ”的场强的磁场,则颜料13这样取向,使得其磁化尽可能平行于场向量(参见图6)。因此,磁性颜料13可以围绕平行于其磁化“ m ”的轴旋转。因此,采用这种磁性颜料13,例如在印刷有价文件时,导致颜料13在一个方向上基本上统一的取向,而颜料13在另一个方向上的取向基本上随机分布。因此在观察以这种方式获得的有价文件时,颜料13的颜色面并不总是向上指向观察者的方向。这导致光反射扩宽并且导致光学可变效果的亮度和清晰度降低。

[0087] 图5示出了按照本发明的片状磁性效果颜料12的示例,其磁矩“ m ”垂直于片平面地取向。如果施加具有公式符号为“ H ”的场强的磁场,则颜料12这样取向,使得其磁化尽可能平行于场向量。正如在现有技术中已知的磁性效果颜料12那样保留了一个自由度:所述片可以围绕平行于其磁矩布置的轴旋转,而不改变它们在磁场中的势能。然而,与在现有技术

中已知的磁性颜料13不同,在按照本发明的颜料12的情况下,旋转对颜料12的反射特性没有明显影响。因此可以更好地控制反射特性。在现有技术中已知的磁性颜料13的情况下,观察者看到大量的小颜料,所述小颜料分别具有基本上随机的亮度。因此,以这种方式获得的防伪元件具有颗粒状或者可以说是“嘈杂的”光学纹理。与之不同,借助按照本发明的颜料12可以产生均匀发亮的面。以这种方式例如可以实现所谓的微镜拱曲效果。

[0088] 图5所示的按照本发明的片状磁性效果颜料12具有夹层状的层结构,所述层结构具有特别的磁性层作为中心层,其在正面上和背面上分别配设有光学功能层。在本实施例中两个光学功能层是相同的并且分别由干涉层结构形成,所述干涉层结构具有反射层(例如A1层)、介电层(例如SiO₂层)和吸收层(例如Cr层)。效果颜料12因此具有对称的层结构,其具有的层序列为:吸收层-介电层-反射层-磁性层-反射层-介电层-吸收层。

[0089] 以下根据图1至图4描述按照图5的按照本发明的片状磁性效果颜料12的产生。图1至图3在此尤其说明了磁性层的制造。

[0090] 图1示出了在基底1上方通过掠射角沉积(GLAD)产生的由磁性材料制成的柱状纳米结构,其中,所述柱2垂直于基底平面地取向。例如将 α -Fe₂O₃(赤铁矿)用作磁性材料。

[0091] 在与基底分离之后,将图1所示的柱状纳米结构作为磁性层5提供用于制造按照本发明的效果颜料(参见图3)。图3中所示的箭头6分别示出了纳米结构内的各个单独磁柱的磁矩。

[0092] 根据图4,既在正面上也在背面上借助汽化渗镀分别为获得的磁性层5配设随角异色的干涉层结构,其具有反射层9(或者9')、介电层10(或者10')和吸收层11(或者11')。图4显示了以这种方式获得的层结构7的局部,由所述层结构通过粉碎可以获得按照本发明的片状磁性效果颜料12。

[0093] 根据对按照本发明的效果颜料的前述制造的变型,在图3中所示的磁性层5不是基于在图1中所示的、磁柱2垂直于基底平面取向的柱状纳米结构,而是基于在图2中所示的、磁柱4朝向基底3的平面倾斜的柱状纳米结构。

[0094] 此外,根据对以上实施例的其它变型,取代掠射角沉积(GLAD)技术,可以借助倾斜角沉积(OAD)技术获得磁性材料的柱状纳米结构。

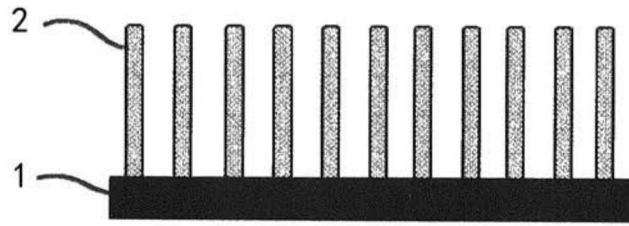


图1

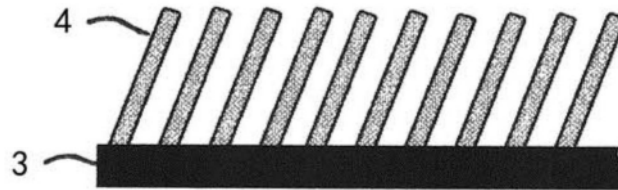


图2

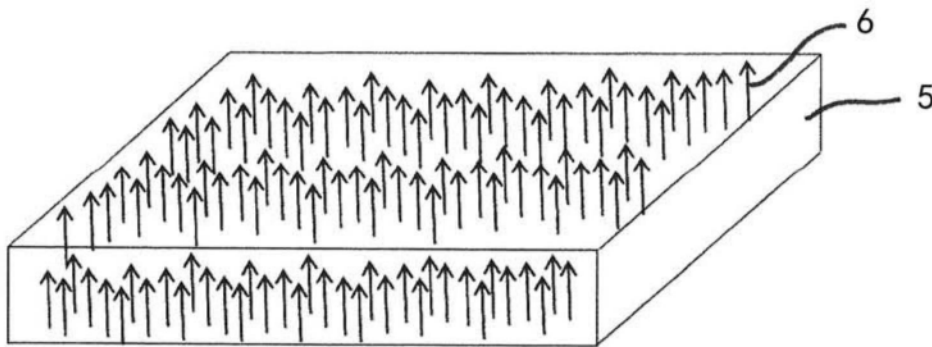


图3

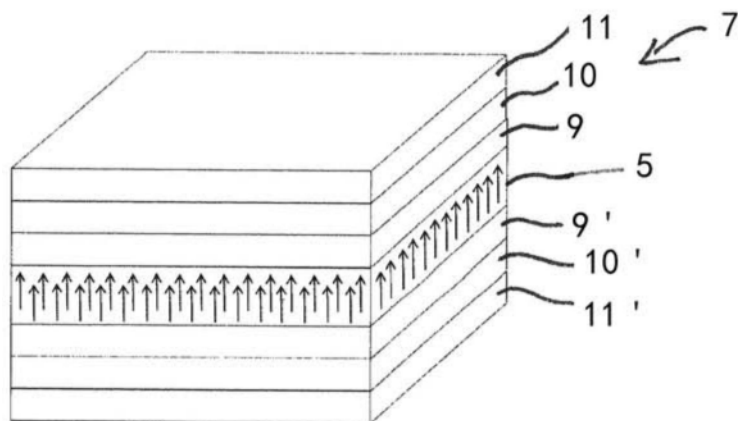


图4

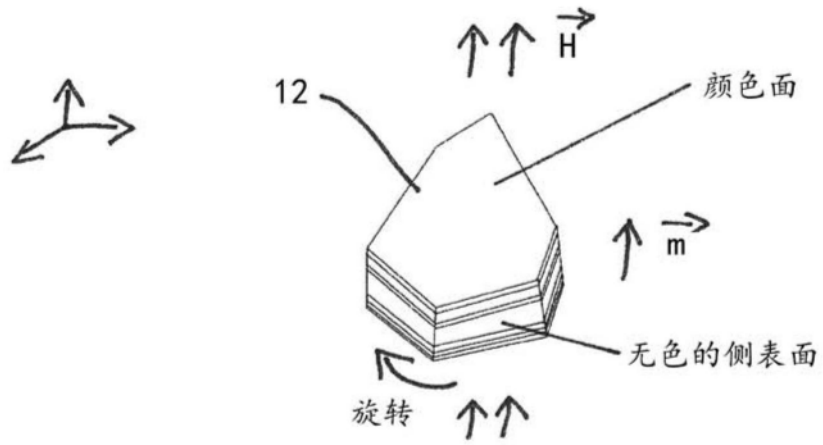


图5

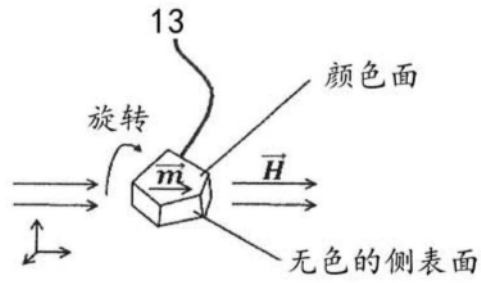


图6