



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103087555 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201210532317. 0

(22) 申请日 2012. 12. 11

(73) 专利权人 中钞油墨有限公司

地址 201315 上海市浦东新区秀沿路 288 号

专利权人 中国印钞造币总公司

(72) 发明人 张世范 袁国林 张妤 孟庆飞

高思齐 郭一峰 黄维维 李伟

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所 31219

代理人 钟玉敏

(51) Int. Cl.

C09C 1/62 (2006. 01)

C09C 3/08 (2006. 01)

C09C 3/06 (2006. 01)

C09D 11/037 (2014. 01)

审查员 童晓晨

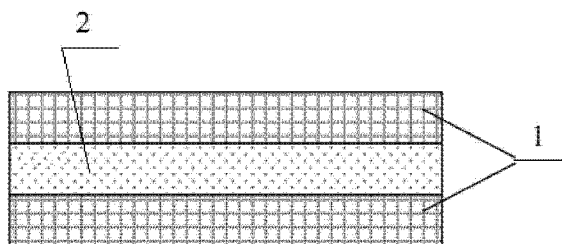
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

具有防伪功能的微结构金属颜料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种具有防伪功能的微结构金属颜料及其制备方法,所述具有防伪功能的微结构金属颜料,为具有三维规则形状的多层结构,其中含有防伪功能层(1);所述的三维规则形状选自字母、数字或多边形规则形状,粒径为 10 ~ 60 微米。本发明在发挥微结构金属颜料本身特定的形状图案形成的防伪特征的基础上,集成可定性读取的其他防伪特征于该类微结构金属颜料上,增强颜料的复合防伪级别,同时利用被集成防伪材料的可读取信息作为密钥,读取存储在客户端或中央数据库中的扩展信息。



1. 具有防伪功能的微结构金属颜料,其特征在於,为具有三维规则形状的多层结构,其中含有防伪材料层(1);所述的三维规则形状选自字母、数字或多边形规则形状,粒径为10~60微米;

所述的多层结构的层数为3层,中间为防伪材料层(1),外层为金属材料层(2);

防伪材料层(1)与金属材料层(2)的厚度比为1:100~1:2,上下两层金属材料层(2)的厚度误差为10纳米。

2. 具有防伪功能的微结构金属颜料,其特征在於,为具有三维规则形状的多层结构,其中含有防伪材料层(1);所述的三维规则形状选自字母、数字或多边形规则形状,粒径为10~60微米;所述的多层结构的层数为3层,中间为金属材料层(2),外层为防伪材料层(1);

防伪材料层(1)与金属材料层(2)的厚度比为1:40~2:1,两层防伪材料层(1)的厚度误差控制小于5%。

3. 具有防伪功能的微结构金属颜料,其特征在於,为具有三维规则形状的多层结构,其中含有防伪材料层(1);所述的三维规则形状选自字母、数字或多边形规则形状,粒径为10~60微米;所述的多层结构的层数为两层,一层为金属材料层(2),一层为防伪材料层(1);

防伪功能层(1)与金属材料层(2)的厚度比为1:40~2:1。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的具有防伪功能的微结构金属颜料,其特征在於,所述防伪材料层的材料,选自荧光材料、同色异谱滤光材料、拉曼材料或磁性防伪功能材料中一种以上,所述金属材料层的材料为金属铝。

5. 根据权利要求2所述的具有防伪功能的微结构金属颜料的制备方法,其特征在於,包括如下步骤:

(1) 选择平整的基片,在基片上涂覆一层可模压成型的剥离胶层;(2) 在剥离胶层表面涂布含有防伪功能材料的涂布层,磁性材料使用蒸镀的方式沉积到剥离胶层表面;(3) 在防伪材料层上沉积金属层;(4) 在金属层进行步骤(2)一次;(5) 通过激光刻蚀,得到特定的文字或数字或图形颜料,将片状颜料从塑料膜基片上剥离下来,经分离工艺,获得所述具有防伪功能的微结构金属颜料。

具有防伪功能的微结构金属颜料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及微结构防伪金属颜料及其制备方法和应用范围

背景技术

[0002] 金属颜料是指一种由金属或合金制得的颜料。世界年产量达 700 万吨,广泛用于涂料工业,主要品种有铝粉、铜粉、锌粉和不锈钢粉,其中以铝粉的用量最大,铜粉的用量较铝粉少,光反射强度也稍逊于铝粉。铝粉、锌粉和不锈钢粉都具有防腐蚀作用,铝粉具有较好的装饰性,电化铝表面具有特殊光栅效果,且目前广泛应用于全息光变膜。金属颜料产品广泛应用于涂料、油墨和注塑加工以及其他工业应用领域。金属颜料在油墨中的应用,是将细小的金属薄片代替传统油墨中的颜料或染料配制而成的、具有独特金属闪亮光栅效果的油墨。

[0003] 油墨中金属颜料的应用,不仅可具有上文中提到的金属闪亮光栅效果,随着各项技术的发展,金属颜料或是含有金属层的颜料在防伪技术领域也逐渐展现出其独特的防伪效果。

[0004] 含有金属层或不含金属层的具有防伪功能的颜料在国内外也有所研究,弗莱克斯产品公司 CN02808832.8 揭示了一种磁性层、反射层、介质层复合而成的多层磁性颜料片和箔,其中一实施实例为平均大小为 44 微米的颜料片,包含反射层(铝)-磁性层(铁)-反射层(铝)结构。该发明重点为实现不同的观察角或入射角材料具有不同的颜色的光学防伪功能,该发明中颜料片磁性层的功能为提供颜料在磁场中的定向排列,该发明不是以材料的微结构及其带有的其他防伪功能为功能应用重点,颜料片为随机无规则形状,受制备工艺条件的限制,该发明的颜料不能制备成规则形状。

[0005] 默克专利股份有限公司 CN200880119100.9 提供了一种由透明的无机基质和至少一种包埋在该基质中的颗粒材料组成的防伪材料,该发明中防伪材料的变化信息与产品具有简单的对应关系,利用基质中颗粒的数量及其颜色(在不同照射条件下)、尺寸或比例参数的变化,形成针对制造商、批次、生产周期、销售途径等特定的防伪颜料编码,据此判断产品的对应性。使用该发明中的防伪材料制造的印品与产品为简单的对应关系,该发明的实现更多的依赖于印品制造时实时的信息采集,其应用必须在印刷时安装配套的采集设备硬件。

[0006] 具有防伪功能的金属颜料的研究目前较少,上海紫格光学薄膜材料有限公司 CN201110145270.8 揭示了一种防伪微结构颜料及其制造工艺,通过模压获得粒径 1-200 微米、形状规则(如文字图案、几何形状)的微结构单层片状铝颜料,可作为防伪颜料使用。该发明利用金属颜料本身的形状图案构成防伪特征,使用放大镜进行观察检测,无其他复合的防伪功能,不能进行定量的防伪鉴别,限制了该类防伪材料的推广应用范围。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种具有防伪功能的微结构金属颜料及其制备方法,以克服

现有技术存在的防伪技术缺陷。

[0008] 本发明所述的具有防伪功能的微结构金属颜料,为具有三维规则形状的多层结构,其中含有防伪功能层;

[0009] 所述的三维规则形状选自字母、数字或多边形规则形状,粒径为 10 ~ 60 微米;

[0010] 优选的,所述具有防伪功能的微结构金属颜料,为厚度均匀的具有三维规则形状的多层结构;

[0011] 优选的,所述的多层结构的层数为 2 ~ 3 层;

[0012] 优选的,所述的多层结构的层数为 3 层,中间为防伪功能层,外层为金属材料层;防伪功能层与金属材料层的厚度比为 1 :100 ~ 1 :2,上下两层金属材料层的厚度误差为 10 纳米;

[0013] 优选的,所述的多层结构的层数为 3 层,中间为金属材料层,外层为防伪材料层;防伪材料层与金属材料层的厚度比为 1 :40 ~ 2 :1,两层防伪材料层的厚度误差控制小于 5%;

[0014] 优选的,所述的多层结构的层数为两层,一层为金属材料层,一层为防伪材料层,防伪功能层与金属材料层的厚度比为 1 :40 ~ 2 :1;

[0015] 该颜料为两层结构的数字与字母形状时,包括两种情况,即俯视该颜料片 :1) 先看到防伪功能层,再看到金属材料层 ;2) 先看到金属材料层 1,再看到防伪功能层 2。

[0016] 防伪功能层的材料,选自荧光材料、余辉荧光材料、同色异谱滤光材料、拉曼材料或磁性防伪功能材料中一种以上;

[0017] 其中,荧光材料,优选的激发波长为 254 纳米与 365 纳米,反射光为范围 400—700 纳米(可将不同反射长的荧光材料混拼,得到特定的发射波长,起到更好的防伪效果);余辉荧光材料激发光为 190 纳米~ 400 纳米的紫外光,发射光波长范围为 400-1000 纳米;

[0018] 优选的,所述荧光材料选自稀土有机配合物(包括但不限于低价态稀土有机配合物、稀土有机高分子配合物和稀土有机超分子配合物)、大环类配合物等荧光材料;以稀土镧系元素(铈,钐,铒,钕)为激活剂和助激活剂的碱土金属硫化物、铝酸盐等,例如 ZnS、CaS、SrAl₂O₄、CaAl₂O₄、BaAl₂O₄ 等;

[0019] 所述余辉荧光材料选自硅酸盐体系余辉发光材料、金属硫化物体系余辉发光材料、铝酸盐体系余辉发光材料,可选择 (ZnS:Cu, Co)、(SrAl₂O₄, Eu)、(CaAl₂O₄;Eu, Nd)、(Sr₄Al₁₄O₂₅;Eu, Dy)、(SrAl₂O₄;Eu, Dy)、(Ca₃MgSi₂O₈;Eu, Dy) 以及 Eu²⁺、Mn²⁺ 共激活的 R₃MgSi₂O₈(R 为 Ca、Sr 与 Ba);

[0020] 所述同色异谱滤光材料选自在人眼低敏感度的红外、紫外区域与可见光范围内光谱差异大的材料,例如在红滤光片观察时颜色发生变化的滤光红材料,可选择扬州神舟新材料有限公司的绿色滤光红材料、黑色滤光红材料、上海麟多祁化工科技有限公司的蓝色滤光红材料;

[0021] 所述拉曼材料选择具有明显特征拉曼散射光谱的材料,如以金、银、钯、铂、银包金、铂包金等纳米粒子为基底的表面增强拉曼光谱材料,并单独使用或调整不同拉曼材料间的比例得到特定拉曼散射光谱;磁性防伪功能材料选自铁、钕铁硼、钐钴、四氧化三铁及各类铁氧体以及非晶、纳米晶等软磁材料,可选择 BASF 的 Magnetic Pig. 340、Magnetic Pig. 347;

[0022] 所述金属材料层的材料选自低沸点的金属材料,如铝、镁、铬、镍等,优选金属铝;

[0023] 本发明所述的具有防伪功能的微结构金属颜料的制备方法,以中间为金属层的三层结构金属颜料制作工艺为例,包括如下步骤:

[0024] (1) 选择平整的基片,在基片上涂覆一层可模压成型的剥离胶层;(2) 在剥离胶层表面涂布含有防伪功能材料的涂布层,磁性材料还可使用蒸镀的方式沉积到剥离胶层表面;(3) 在防伪材料层上沉积金属层;(4) 在金属层进行步骤(2)一次;(5) 通过激光刻蚀,得到特定的文字或数字或图形颜料,将片状颜料从塑料膜基片上剥离下来,经分离工艺(可真空分离,也可在液体中过滤分离)处理区除小于 10 微米和大于 60 微米的杂质,获得所述的具有防伪功能的 10—60 微米文字或数字或图案微结构防伪金属颜料。

[0025] 其中,步骤(5)的激光刻蚀为本领域公知的方法,可参见相关的文献报道的方法。

[0026] 中间为防伪层的三层结构颜料以及两层结构颜料制作仅是制作工艺顺序存在差异。

[0027] 本发明的具有防伪功能的微结构金属颜料的使用方法如下:

[0028] 1%~60%的微结构防伪金属颜料与 10%~90% 连结料、0~50% 的溶剂均匀分散后制得丝网、照相凹版、柔板、移印、胶印、凹印、号码等微结构防伪油墨。

[0029] 可通过定性检测设备对防伪功能材料进行检测,根据检测结果,进行应用该防伪颜料的真伪判定,并可通过对应的定量检测设备进行检测,获得定量信息;

[0030] 所述的定性检测设备如 FDD-300 多功能防伪检测器、CYI-5 多功能综合鉴别仪、CY-30 型票据图像观察仪,所述的定量检测设备如 RF-5301PC 光谱仪、Thmo Scientific DXR 拉曼光谱仪、TD8210 软磁直流测试系统、TD8310 永磁材料测试系统、票面磁性检测仪、号码磁性检测仪;

[0031] 建立检测客户端数据库或中央数据库,以检测的防伪功能层伪材料定量信息为路径信息(密钥);

[0032] 所述的客户端数据库或中央数据库中的数据,不仅包括检测到的路径信息、具有防伪的一对一的判别真伪的信息,还包括制作数据库时赋予其的扩展信息。

[0033] 可通过对防伪功能层的定性检测结构进行真伪判定,以从防伪层读取的定量信息做更高层次的一对一真伪判别,并以此为密钥读取客户端或中央数据库中与之对应的扩展信息。

[0034] 本发明通过激光刻蚀方法制备具有防伪功能的微结构金属颜料,颜料生产过程的产能得到提高(可多层叠加在一起激光刻蚀,卷绕式连续激光刻蚀)。

[0035] 本发明在发挥微结构金属颜料本身特定的形状图案形成的防伪特征的基础上,集成可定性读取的其他防伪特征于该类微结构金属颜料上,增强颜料的复合防伪级别,同时利用被集成防伪材料的可读取信息作为密钥,读取存储在客户端或中央数据库中的扩展信息。

附图说明

[0036] 图 1 为具有三维规则形状的 3 层结构的具有防伪功能的微结构金属颜料。

[0037] 图 2 为具有三维规则形状的 3 层结构的具有防伪功能的微结构金属颜料。

[0038] 图 3 为具有三维规则形状的 2 层结构的具有防伪功能的微结构金属颜料。

具体实施方式

[0039] 参见图 1 ~ 图 3, 本发明所述的具有防伪功能的微结构金属颜料, 为具有三维规则形状的多层结构, 其中含有防伪功能层 1;

[0040] 所述的三维规则形状选自字母、数字或多边形规则形状, 粒径为 10 ~ 60 微米;

[0041] 优选的, 所述具有防伪功能的微结构金属颜料, 为厚度均匀的具有三维规则形状的多层结构;

[0042] 优选的, 所述的多层结构的层数为 2 ~ 3 层;

[0043] 优选的, 所述的多层结构的层数为 3 层, 中间为防伪功能层 1, 外层为金属材料层 2; 防伪功能层 1 与金属材料层 2 的厚度比为 1:100 ~ 1:2, 上下两层金属材料层 2 的厚度误差为 10 纳米;

[0044] 优选的, 所述的多层结构的层数为 3 层, 中间为金属材料层 2, 外层为防伪材料层 1; 防伪材料层 1 与金属材料层 2 的厚度比为 1:40 ~ 2:1, 两层防伪材料层 1 的厚度误差控制小于 5%;

[0045] 优选的, 所述的多层结构的层数为两层, 一层为金属材料层 2, 一层为防伪材料层 1;

[0046] 防伪功能层 1 与金属材料层 2 的厚度比为 1:40 ~ 2:1;

[0047] 该颜料为两层结构的数字与字母形状时, 包括两种情况, 即俯视该颜料片: 1) 先看到防伪功能层 2, 再看到金属材料层 1; 2) 先看到金属材料层 1, 再看到防伪功能层 2。

[0048] 实施例 1

[0049] 具有防伪功能的微结构金属颜料, 形状为等边三角形, 边长 40 微米左右, 三层结构, 中间为金属层, 金属层采用低沸点的铝, 两侧为荧光材料层, 荧光材料层通过含有质量分数为 10% 的荧光材料(啉菲罗琳 / 三苯基氧化膦 / 噻吩基三价 Eu 的配合物) 的组合物通过影写凹版印刷机涂布形成, 金属铝层通过蒸镀沉积形成。组合物中荧光材料以外的组成为: 帝斯曼利康树脂 NeoCryB-735, 25%; 乙酸乙酯, 40%; 乙酸丁酯 22%; 其他油墨助剂, 3%。结构示意图如图 1。

[0050] 该三角形微结构金属颜料, 在指定的 UV 波长光观察下, 定性地表现出发光的防伪功能, 利用 RF-5301PC 光谱仪定量测出在指定的 UV 波长下荧光发射光谱, 选定光谱曲线指定波长范围内波形曲线、波形曲线一阶导数模型参数的定量信息作为密钥, 以此为路径读取已建好客户端数据库或中央数据库, 以获得与之对应的扩展信息。

[0051] 实施例 2

[0052] 微结构金属颜料, 形状为规则等边三角形, 边长 40 微米左右, 三层结构, 中间为磁性层, 两侧为金属材料层, 金属层选择金属铝, 通过蒸镀沉积形成, 磁性层通过含有质量分数为 25% 磁性材料(Magnetic Pig. 340) 的油墨组合物通过影写凹版印刷机涂布或真空蒸镀沉积形成。组合物中磁性材料以外的组成为: 帝斯曼利康树脂 NeoRez U-394, 35%; 乙酸乙酯, 18%; 乙酸丁酯 15%; 其他油墨助剂, 7%。

[0053] 该三角形微结构金属颜料, 在运动的磁场条件下观察, 定性地表现出定向排列, 利用 TD8310 磁材料测试系统, 定量读取磁性层材料包含的信息参数, 选定矫顽力 Hcb、剩磁值 Br、内禀矫顽力 Hcj 等定量信息参数作为密钥, 以此为路径读取已建好的客户端数据库或

中央数据库,以获得与之对应的扩展信息。结构如图 2。

[0054] 实施例 3

[0055] 微结构金属颜料,形状为正方形,边长 40 微米左右,两层结构,一侧为金属层,另一侧为紫外激发余辉荧光材料层,紫外激发余辉荧光材料层通过含有质量分数为 15% 的紫外激发余辉荧光材料 ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Dy}$) 的组合物通过影写凹版印刷机进行涂布形成,金属层通过真空蒸镀沉积形成。组合物中余辉材料以外的组成为:帝斯曼利康树脂 NeoCryB-735, 30%;乙酸乙酯, 33%;乙酸丁酯 19%;其他油墨助剂, 3%。

[0056] 该微结构金属颜料,在指定的 UV 波长光源下一定时间后,余辉材料一侧朝向观察者的颜料出现余辉现象,通过 Quantaaurus-Tan 高精度荧光寿命测量系统检测,可以获取余辉材料的荧光发射光谱曲线、余辉寿命等的定量参数信息,以此为路径读取已建好的客户端数据库或中央数据库,以获得与之对应的扩展信息。结构如图 3。

[0057] 实施例 4

[0058] 微结构金属颜料,形状为字母 0,长轴外径 20 微米左右,内径 10 微米左右,三层结构,中间为金属层,两侧为拉曼标的物层,选择单壁碳纳米管作为标的物,标的物材料层通过含质量分数为 10% 该标的物的油墨组合物通过影写凹版印刷机进行涂布形成,金属层选择金属铝,通过蒸镀沉积形成。组合物中余辉材料以外的组成为:帝斯曼利康树脂 NeoCryB-735, 25%;乙酸乙酯, 40%;乙酸丁酯 22%;其他油墨助剂, 3%。

[0059] 该 0 形微结构金属颜料,使用 Thmo Scientific DXR 拉曼光谱仪,获得拉曼光谱图,将拉曼图谱使用洛伦兹曲线拟合分峰,获得与碳纳米管直径对应的频率峰,以频率为定量参数信息为路径读取已建好的客户端数据库或中央数据库,以获得与之对应的扩展信息。

[0060] 实施例 5

[0061] 微结构金属颜料,形状为正方形,边长 40 微米左右,两层结构,一侧为金属层,另一侧为磁性材料层,金属材料与磁性材料及各层的制作工艺与实例 2 相同。结构示意图如图 3。组合物中磁性材料以外的组成为:帝斯曼利康树脂 NeoCryB-735, 35%;乙酸乙酯, 18%;乙酸丁酯 15%;其他油墨助剂, 7%。

[0062] 该正方形微结构金属颜料,在运动的磁场条件下观察,定性地表现出定向排列,利用 TD8310 磁材料测试系统,定量读取磁性层材料包含的信息参数,选定矫顽力 H_{cb} 、剩磁值 B_r 、内禀矫顽力 H_{cj} 等定量信息参数作为密钥,以此为路径读取已建好的客户端数据库或中央数据库,以获得与之对应的扩展信息。

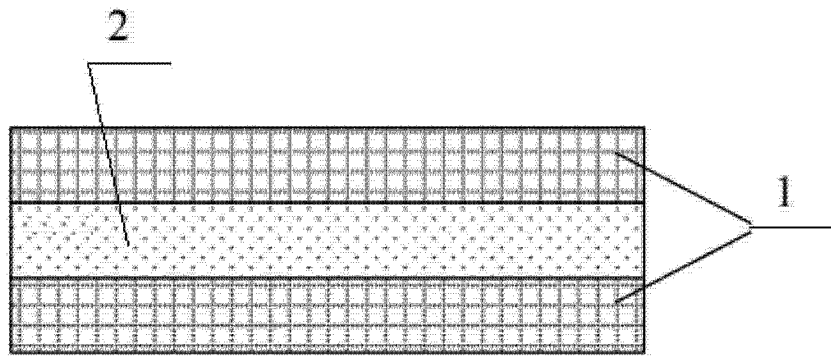


图 1

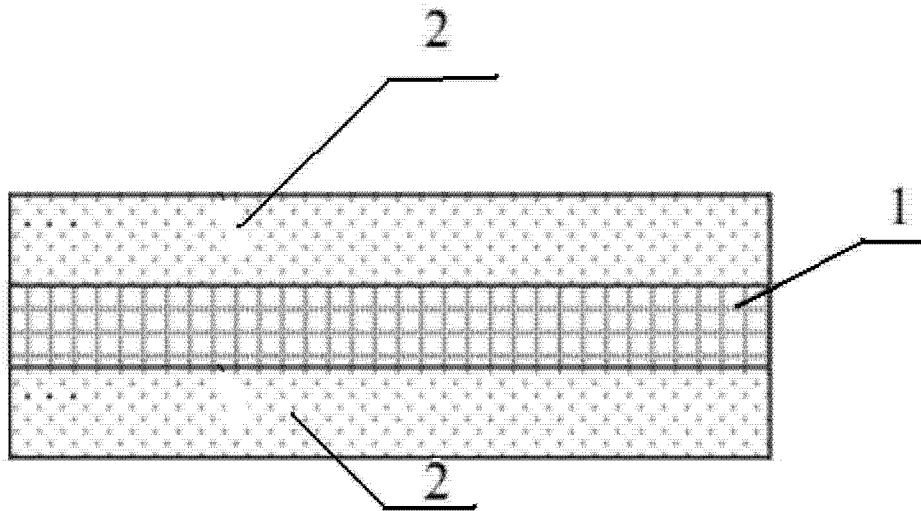


图 2

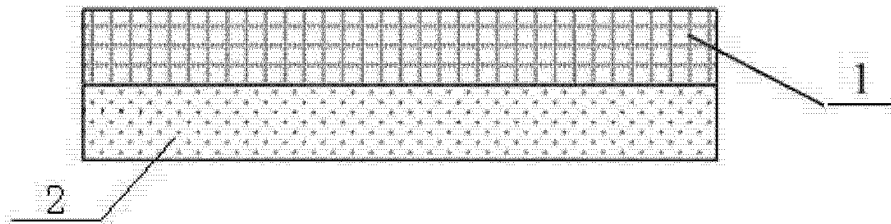


图 3