

光干涉变色颜料及其制备技术

肖 昂 孙家跃* 杜海燕 孔祥立

(北京工商大学化学与环境工程学院 北京 100037)

摘 要 光干涉变色颜料是一种用于商标、钞票和工农业产品包装的大众防伪材料。光变颜料新技术运用了界面光反射和折射技术,使得颜料产生了随角异色效应。随着生产技术的进步和工艺的改进,光干涉变色颜料的应用将更加广泛。本文较详细地介绍了这一新型防伪材料的产生、原理、制备和应用。

关键词 光干涉 色变 颜料 防伪

Manufacturing of Optically Variable Pigment

Xiao Ang, Sun Jiayue*, Du Haiyan, Kong Xiangli

(College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037)

Abstract Optically variable pigment technologies for markings and inks have increased in use as overt protection methods for document and product security. These technologies utilize optical reflective effects including interference technologies that create angular dependent color changes. Novel developments in different inorganic and organic pigments offer potentially new optical performance for both overt and covert security applications. These developments may lead to unique signature pigment formats that can verify origin and authenticity. This article summarized optically variable pigment's manufacturing, application and development.

Key words Optically variable, Color travel, Pigment, Anti-counterfeiting

光干涉变色颜料(Optically variable pigment, 简称 OVP)是一种新型的具有动态变色效果的防伪颜料,用它印刷的图文,从不同的角度观察能变幻出不同的颜色^[1],由于其价格高昂,并且销售控制比较严格,外界对它的制作过程了解不多。

1 概述

早在公元前,人们就发现许多天然物质能发出漂亮的金属光泽,如金龟子和牡蛎的外壳,于是人们就把这些物质磨成粉末掺入到化妆品中供化妆美容使用,比如,古代埃及人就用含铋的物质涂敷在面部起装饰作用。而真正的人造珠光物质直到 17 世纪才被法国人开发出来。

到了 20 世纪 60 年代,氢氧化铋的结晶薄片技术得到推广,这种技术采用金属氧化物(如二氧化钛)涂敷到云母片上,通过调整二氧化钛的厚度,就可以产生不同颜色的珠光颜料。Merck&Mearl 公司首先商业化了这一产品。1969 年, Fabry-Perot 堆积法(简称 FP 法,即用金属/

肖 昂 男, 25 岁, 硕士生, 现从事无机功能材料的研究。*联系人

北京市自然科学基金(2042007)和北京市教委科技发展计划重点资助项目(KZ20041001107)

2002-11-11 收稿, 2003-04-10 修回

金属氧化物涂层技术)问世, Dupont 公司采用了在绝缘层(如二氧化硅)上真空沉积金属铝的新方法获得突破。然而这一体系只有很弱的光变效应。之后, Flex Products 公司改进了 FP 法, 采用在反射层上沉积多层薄膜的方法, 大大提高了颜料的亮度和光变效应。

真正将光变颜料应用于防伪领域的设想最早是由加拿大国家研究院的 Dobrowolski 等于 1973 年提出来的, 他们于 1987 年设计并制备了一种颜色可以从金色变化到绿色的薄膜^[2], 由于这种膜的厚度很薄, 仅 $1\mu\text{m}$ 左右, 所以这样的薄膜在纸币上几乎没有手感。而且这一防伪装置的物理和化学性能良好, 经揉搓、折叠均不影响其效果, 因而特别适用于流通量较大的钱币上, 这一技术在 1988 年版的 50 加元货币上首次获得实际应用。但是, 这种光变色膜与通常的印刷工艺是不兼容的, 为此, 美国 Flex Products 公司的 Phillips 等^[3]又研制出光变色膜的一种改良产品即膜系具有对称结构的光变色颜料, 并与瑞士 SICPA 公司合作, 将这种光变色颜料掺入到油墨中形成变色油墨。目前, 美国 Flex Products 公司的和 BASF 公司已经开发出较为成熟的产品。

2 光干涉变色颜料的变色原理

牛顿的光学理论指出阳光是由许多波长不同的光组成的, 光的波长不同, 呈现不同的颜色。在日光下, 非透明物体吸收了某一波长的入射光, 反射出来的另一波长的光便是该物体呈现的颜色。对透明膜来说, 当某束光入射到透明物体上, 遇到第一层界面时, 入射光中的部分光束以某种角度反射回来, 而另一部分则折射入膜内, 碰到第二层界面时以另一角度反射到第一层界面上, 并重新折射出来^[4]。由于这些反射光和透射光都来自于同一光波, 入射光分解出的两束光的光程差不同, 所以当它们满足相干光条件时, 就产生了光的干涉现象, 出现明暗相间的干涉条纹。在日光下, 如果要想通过透明膜产生光的干涉现象, 消除某一波长的光, 即使其反射光强度为零, 加强另一些波长的光, 必须同时满足下列两个条件^[5]:

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad \text{即 } n_0 < n_1 < n_2$$

$$n_1 h = \frac{I}{4}, \frac{3I}{4}, \dots, \frac{(2k+1)I}{4} \quad k=0, 1, 2, 3, \dots$$

其中 n_0 为入射光一侧空气的折射率, n_1 为透明膜的折射率, n_2 为透射光一侧介质的折射率, h 为透明膜厚度, I 为入射光波长。

目前, 要控制单层透明膜的厚度 h 为入射光波长的 $I/4$ 的奇数倍是很容易做到的。问题的难点在于要控制膜层材料的折射率 n_1 介于 n_0 与 n_2 之间。在现实生活中, 即在单层透明膜中上述条件很难得到满足。然而, 科学家们将单层透明膜做成多层光学膜, 即精心挑选两种折光率相差较大的介质 a 和 b, 并使 n_a 介于 n_0 与 n_b 之间。与此同时, 再精确控制成膜条件, 使每层沉积膜的厚度都符合入射光波长的 $I/4$ 的奇数倍, 那么, 上述种种难题就解决了。

相对于早期的珠光颜料而言, 光干涉变色颜料的界面干涉效应得到了大大地提高。反射线的强度由于采用了一种不透明的高反射金属层(如金、银、铝或铯等)而得到增强, 从而光变效应也得到了提高。光变颜料的发光颜色和转移主要依赖于半透明金属层(如铬、镍或镍铬合金)和中间绝缘层(如三氧化二铝、氟化镁、二氧化硅、一氧化硅或氧化铈等)的材质和厚度。图 1 给出了最为典型的光变颜料的组成示意图, 典型的光变颜料一般有五层结构, 中间为反射金属层, 两边对称地分布着绝缘层和半透明金属层。

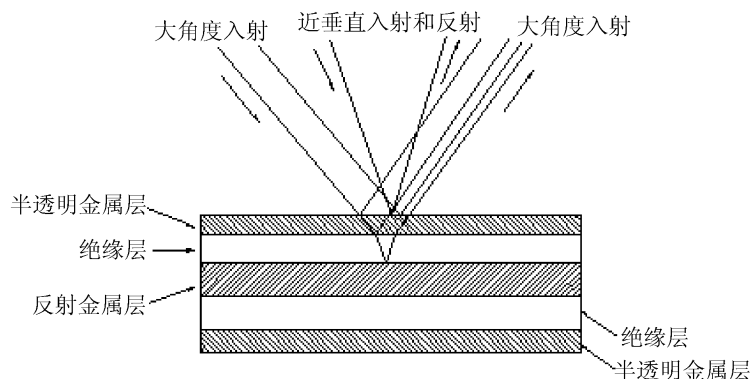


图1 光干涉变色颜料的组成示意图

Fig.1 Structure and principle of operation of OVP

3 光干涉变色颜料的的生产与制备

光干涉变色颜料的制备过程由以下几步组成：真空镀制脱离层，真空镀制多层变色膜，脱膜与粉碎和颜料化处理。

3.1 真空镀制脱离层

一般，在选择好的衬底上用网格印刷机或涂布机均匀涂布一层脱离层。衬底常常采用聚酯 PET、涤纶 PVC、聚酰亚胺、玻璃或金属等材料。常用的有机脱离层材料有聚乙基乙醇、聚乙烯氧化物、甲基丙基羟基纤维素或丙烯酸树脂如聚甲基丙烯酸酯等。无机脱离层材料为可溶于水的氯化钠或氟化钠等。脱离层一般应该能够在有机溶剂(如丙酮、甲乙酮、聚丙烯或醋酸纤维素等)或水中溶解。

3.2 真空镀制多层变色膜

将衬底放入真空室中，用热蒸发法、电子束蒸发法、磁控溅射法或纳米溶胶-凝胶法等方法在脱离层上蒸镀三层或三层以上的薄膜，一般优选五层薄膜。比如：当要求正入射光下的反射色为红色，倾斜入射光下的反射色为绿色时，膜系结构(从下到上的每层厚度)为：5nm(Cr 膜)、379nm(Al_2O_3 膜)、100nm(Al 膜)、379nm(Al_2O_3 膜)和 5nm(Cr 膜)；当要求正入射光下的反射色为绿色，倾斜入射光下的反射色为蓝色时，膜系结构(从下到上的每层厚度)为：5nm(Cr 膜)、319nm(Al_2O_3 膜)、100nm(Al 膜)、319nm(Al_2O_3 膜)和 5nm(Cr 膜)^[6]。

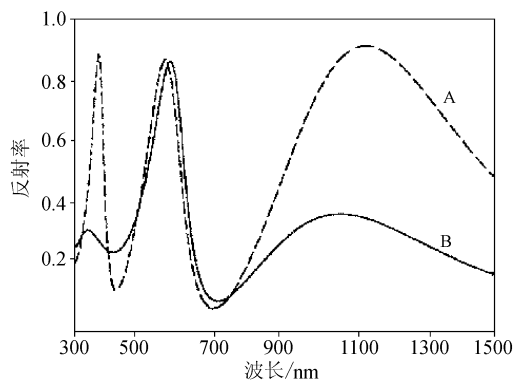


图2 一个三层结构的膜系和五层结构的膜系在正入射时的光谱反射率曲线图

Fig.2 Reflection curve with three and five tiers structure

值得一提的是, 通过改变膜系的层数, 可以制造出在可见光波段相似, 而在紫外和红外波段有完全不同光谱特征的效果来, 图 2 给出了一个三层结构的膜系和五层的膜系在正入射时的光谱反射曲线, A 曲线表示的三层结构是 50nm Al、330nm Al_2O_3 和 10nm Cr; B 曲线表示的五层结构为 8nm Cr、165nm Al_2O_3 、50nm Al、165nm Al_2O_3 和 8nm Cr。在可见光范围内反射的可见光谱是用于公众防伪的, 而人的肉眼无法看见的紫外和红外光谱特征能用于专家防伪系统。

3.3 脱膜与粉碎

将镀好的膜制品放入装有有机溶剂丙酮或甲乙酮溶液或水的超声槽中, 用超声波技术加速脱膜过程, 一般超声 30min 左右就可使薄膜碎化, 这一过程之后所生成的膜系结构应线度为 20~200 μm 的碎片。脱膜过程完成之后, 把膜料放入在真空球磨机或砂磨机中粉碎, 粉碎的目的是使生成的颜料的粒径符合不同的印刷要求, 各种不同的印刷方式对所需光变颜料的粒径要求可以参见表 1。通过球磨, 粒径大小可以粉碎到 0.65 μm 。

表 1 不同的印刷方式下光变颜料的粒径表

Tab.1 Article sizes in different means of press

印刷工艺	光变颜料的粒径/ μm
石版印刷	5.0
凸版印刷	7.5
平板印刷	7.5
丝网印刷	10
凹版印刷	30
胶版印刷	25~125

关于粉碎程度对光变颜料光变特性的影响, 美国科学家 Philips 等^[8]展开了深入研究。他们对制成的紫红~绿色的光变颜料进行了三组对比实验, 结果参见图 3。其中 A 曲线是对未剥离的涂层的光反射图谱, B 曲线是对没有经过粉碎研磨的光变颜料的光反射图谱(粒径为 25~200 μm), C 曲线是对在甲醇溶液中用超声波技术粉碎 1h 后的光变颜料的光反射图谱(粒径为 5~20 μm)。由图可见, 粉碎过程对颜料的光变特性几乎没有什么影响。

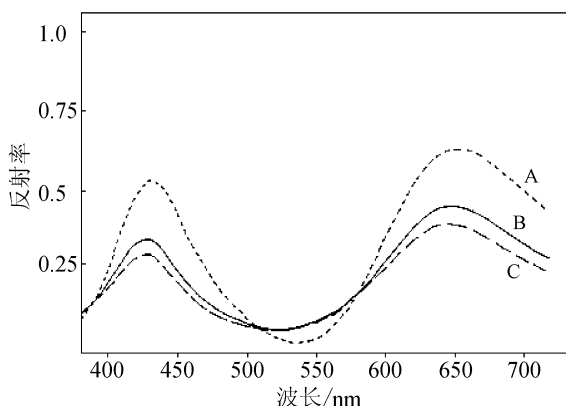


图 3 紫红~绿色光变颜料三组对比实验的光反射图谱

Fig.3 Reflection curve of purplish red~green OVP in different experiments

3.4 颜料化处理

由于经过上述步骤的变色粉末的表面是无机材料, 因而不容易在油墨连接料中得到很好的分散, 为此还要对制得的粉末进行表面处理, 即颜料化处理。一般的表面处理是将收集到的粉末投入松香或硬脂酸(如: 脱氢松香酸、四氢化松香酸等)的饱和溶液中, 充分搅拌 0.5h 以上, 然后沉淀、过滤、烘干即可。然后, 把经过处理后的变色粉末, 用搅拌机均匀掺入透明的油墨连接料中, 再加入适量的助溶剂和流变控制剂, 即可制成颜料。常用的油墨连接料有松香改性酚醛树脂、马来酸树脂和聚酰胺树脂等, 也可以直接购买市售的连接料, 如上海油墨厂生产的调金油等。助溶剂有助于组合物的稳定或使用, 较优的助溶剂有二醇醚和二醇醚乙酸酯等。另外, 在颜料中加入少量流变控制剂对改善油墨性能也是必要的, 这种物质有水辉石粘土、烘制二氧化硅、膨润土粘土或纤维素类如乙酰丁酸纤维等。但应注意所有这些添加物的加入比例应以不影响油墨的光谱特征为限。视不同的用途, 掺入的变色颜料的重量比为 10%~60%。例如, 对于胶印油墨, 掺入的颜料粉末的比例范围应该高一点, 在 40%~60% 范围内; 而对于凹印和丝网印刷油墨则在 10%~30% 范围内^[9]。

4 光干涉变色颜料的应用

目前, 世界各国为保障社会和经济秩序, 对一些伪造货币、证件、商标及重要文件的犯罪行为进行了长期的斗争, 其中最主要的表现是在防伪技术和防伪制品的应用上取得了突出的进步。随着彩色复印机、彩色打印机和高分辨率电子分色制版系统等高科技产品的问世, 一些不法分子的伪造技术也升级换代, 可以制备出足以以假乱真的货币、证件等, 给社会和经济造成了混乱。所以, 自从 20 世纪 80 年代开始, 随着光电防伪技术的迅速发展, 给防伪领域带来了新的高科技手段, 光干涉变色膜应用于防伪领域就是一个成功的典范^[10]。

1989 年 12 月 1 日, 加拿大银行正式推出了带有光干涉变色油墨防伪标志的 50 加元新版纸币, 其左上角印有一块特殊的标记, 只要转动一下观察角度, 标记原有的金色就会变为绿色。1996 年 3 月 25 日, 美国也新发行了面额 100 美元的纸币, 票面上“100”这几个数字的印墨与众不同, 当把纸币倾斜一定角度, 原本绿色的数字即刻变为蓝色。1998 年, 我国也发行了一套底色为红色、面值为 100 元的新版人民币, 共采用了 10 项防伪措施, 其中“100”这组数字就是光学变色油墨印出的防伪标记。正面看是绿色, 转一下角度则变成蓝色。

光学变色颜料用于钞票、支票等有价值证券和某些商品的防伪, 是目前主要的应用领域。由光学变色颜料演变而来的光学变色涂料, 也有望成为某些高档产品表面装饰的新宠儿。比如美国福特公司与德国 BASF 公司联手, 共同研发了光变色汽车, 并首先推向了市场。这种汽车会随其移动位置的变化不断改变颜色。当该车远远开来时, 呈现一种颜色, 来到身边却变成了另一种颜色, 当它远离而去时, 颜色又神奇般地发生改变。

5 前景与展望

光学变色颜料经过较长时间的研究开发和实际应用, 现已是一项成熟的技术了, 其市场也遍及世界各大洲。光变颜料的制造难度主要在于多层薄膜的厚度难以控制, 薄膜的转移和剥离技术也比较困难; 同时, 由于生产前期所需购买的生产设备(如卷绕式真空镀膜机和真空离子镀

膜机等)价格高昂、生产成本低,光变颜料的推广和应用受到了限制。

随着新工艺和新技术的不断涌现,光变颜料的生产成本也在不断下降。这些新技术主要有:采用可溶于水的氯化钠或氟化钠作为脱离层的工艺,应用纳米溶胶-凝胶方法制备的 SiO_2 、 TiO_2 、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 纳米溶胶涂敷技术,采用玻璃或金属等刚性衬底的镀膜技术,超声波粉碎技术和采用过渡金属盐、稀土金属盐及混合物溶液的光变颜料改性技术^[11]等。但是也应该看到这项技术的最大优点就是它所制成的油墨具有普通油墨的一切性能,因而不需要增加印钞的工序和难度,可以直接上印钞机印刷,故受到许多国家特别是发展中国家印钞业的欢迎。我们相信,随着光变颜料镀膜、脱膜和后处理工艺技术的不断改进和提高,光干涉变色颜料进军更多的领域将成为可能。

参考文献

- [1] 王 苒. 烟草科技, 2001, (12): 41~42.
- [2] J W Dobrowolski. Applied Optics, 1989, 28: 2702~2717.
- [3] R W Phillips. Applied Optics, 1996, 35: 5529~5534.
- [4] 李 江. 丝网印刷, 2002, (3): 22~24.
- [5] 张逸新, 唐正宁, 钱军浩. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 116~119.
- [6] 谭满清. 中国专利: 1230577, 1999.
- [7] 邵剑心. 中国专利: 1152011, 1997.
- [8] R W Phillips, T Mayer, G S Ash. USP: 5059245, 1991.
- [9] 邵剑心, 王汝笠. 中国专利: 1088239, 1994.
- [10] 王 珏, 赖珍荃, 周 斌 等. 中国专利: 1234337, 1999.
- [11] C W Carpenter, S Kendall Scott. USP: 5527848, 1996.