

## 浅谈常用防伪油墨

作者：凌云星

【内容提要】防伪油墨技术含量高，用途广泛，具有很高的实用价值和发展前途，其品种不断扩展，市场潜力极大，因此应当引起油墨业的高度关注。

防伪油墨是一个及其重要的防伪技术领域，应用面极广，涉及到许多学科。它是经过专门研制的在油墨中加入一些特别物质而具有防伪功能的一类特殊油墨。

防伪油墨主要包括：光致色变（光敏）防伪油墨、荧光防伪油墨、温致色变（热敏）防伪油墨、压敏防伪油墨、磁性防伪油墨、DNA 防伪油墨等。

### 光致色变防伪油墨

#### 1. 防伪原理

有些物质在一定波长的光照下，化学结构会发生变化，使吸收光谱发生改变，从而改变该物质的颜色。其中一些物质会在不同波长的光照或热的作用下，恢复原来的颜色，另外一些物质则无法恢复原来的颜色。这种可逆或不可逆的变色、消色现象，称之为“光致色变”现象。这些材料称为光致色变材料，日常生活中的变色镜就是使用了这种材料。

#### 2. 组成成分

使用光致色变材料来制作的印刷油墨，就叫光致色变油墨（简称光变油墨）。光致色变材料应用到油墨中时，要考虑黏合剂、溶剂、添加剂等因素，因为这些油墨的内在物质会引起光致色变材料发生反应。

相对较厚，因此所采用的印刷方式以丝网印刷和凹版印刷为宜，并且丝网的目数不能太高，在印刷过程中要经常清洗网版网络出版，采用凹版印刷时同样要注意防止颜料堵版。

光变丝网印刷油墨有水基型、油基型和塑料型等几种。

光变油墨的制造方法是，首先将光致色变色素用溶剂溶解，制成缩微颜料胶囊，在溶解的色素中根据不同用途加入黏合剂；或者是把光致色变色素溶解为单体，将这类聚合物超微粒子（粒径约为  $1\sim 5\ \mu\text{m}$ ）粉碎数字出版，将粉末作为颜料使用，用这种方法制成的油墨与缩微颜料胶囊制成的油墨相比，耐光性提高了 10 倍。这些粉末均可加在水基油墨、油基油墨、塑料油墨以及所有黏合剂中作为颜料使用。

#### 3. 主要品种

##### (1) 光变水基网印油墨

这种水基油墨属于液体状油墨，其特点是：在阳光下可迅速显色，遮光后可在短时间内恢复无色状态（不同颜色各有差异，黄色经过 2~3 分钟可恢复，青色可在瞬间恢复）；分散性能好，可得到均匀的显色印品；显色性及摩擦牢度好；贮存稳定性好，操作方便。

##### (2) 光变油基网印油墨

表面印刷，这种油墨用 100~200 目的丝网版印刷。可用于连结料的树脂有很多投资采购，如丙烯、环氧树脂、氨基甲酸乙酯、硅酮变性树脂等。溶剂有酯类、酮类等，其他还有矿物质松节油、石油等。在这些由树脂和溶剂组成的连结料中加入光致色变材料，可适当调节油墨的黏度，制成油基网印油墨。

##### (3) 光变网印塑料油墨

这种塑料油墨是将氯乙烯-醋酸乙烯的超细粉末（平均粒径约  $1\ \mu\text{m}$ ）用邻苯二甲酸二辛酯（DOP）增塑剂使粒子膨胀，制成网印油墨。

由于光变油墨的印刷品所具有的动态变色效果难以复制，加之其设计和生产技术极其专业，制作工艺复杂，投资大，具有极强的防伪功能，因此世界上已有数十个国家将其用于货币防伪。我国 1999 年版 100 元人民币就使用了光变防伪油墨喷墨印刷，该防伪标记



在假币上至今未被仿制，成为辨认真假人民币的重要防伪标记。此外，这种油墨还可广泛用于各类有价证券、票据、证件、著名商标及产品包装等印刷品的防伪。

## 荧光防伪油墨

### 1. 防伪原理

荧光防伪油墨是现代包装防伪印刷中应用较广泛的油墨之一，适用于有价证券、证件和烟酒、药品、化妆品等商品包装印刷。在我国的一些流通纸币上也应用了荧光防伪技术。

荧光防伪油墨中的主要成分是荧光颜料，它属于功能性发光颜料 UV 印刷，这类颜料受到外来光（包括紫外光）的照射时，能够吸收能量，这种能量再以可见光的形式释放出来，产生不同色相的荧光现象。外来光线停止照射后，这种荧光现象随即消失。荧光颜料与高分子树脂连结料、溶剂、助剂配合，经研磨分散可制成荧光防伪油墨，并可用网版、凹版或平版印刷方式实施印刷作业。

### 2. 组成成分

#### (1) 荧光颜料的组成

受到外界能源的作用，将所吸收的能量转变为可见光的发光现象称为荧光。将这种刺激隔离后仍然发出间断的光称为狭义的荧光，而停止刺激后仍然持续发光的现象称为磷光。所谓荧光颜料，一般是指使用上述狭义荧光体的某种有机荧光物。而使用磷光体中残余发光时间较长的物质所制得的颜料分散体被称为荧光涂料。

颜料和有机荧光颜料。

有机荧光颜料又称日光型荧光颜料。这种荧光颜料是由荧光染料（荧光体）充分分散于透明、脆性树脂（载体设计，如氨基树脂）中而制得，颜色由荧光染料决定。当日光照射时，颜料能够吸收日光中的紫外光线，该能量以可见光的形式释放，形成荧光。紫外光越强，释放的荧光越强。如果通过适当混合或配以适量的非荧光颜料，可以得到不同色调的荧光颜料。

无机荧光颜料又称紫外光致荧光颜料。这种荧光颜料是由金属（锌、铬）硫化物或稀土氧化物与微量表面活性剂混合，经煅烧而成。这种颜料呈现无色或浅白色，在紫外光的照射下，能够呈现出各种颜色的光谱。

#### (2) 荧光油墨的组成

荧光油墨中采用的树脂有：聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯、醇酸树脂、脲醛树脂、苯乙烯树脂及它们的共聚物等图像处理，作为荧光染料的有硫代亮黄色素 FF、氟代金光绿、亮黄 6G、若丹明 B 等。

荧光防伪油墨的配方实例如下（以质量百分数计）：①醇酸树脂型荧光油墨：醇酸树脂 45%，日光荧光颜料 38%，矿物油 15%，钴催干剂 2%；②丙烯酸树脂型荧光油墨：丙烯酸树脂 22%，日光荧光颜料 38% PS 版，二甲苯 20%，矿物油 20%。

荧光防伪油墨配方中荧光颜料的含量越高，则荧光效果越好。为了提高荧光油墨的耐光性，可在油墨配方中加入 2%~3% 的紫外线吸收剂。

## 温致色变防伪油墨

### 1. 防伪原理

在热能作用下能发生变色效果的油墨叫温致色变油墨（简称温变油墨），也叫热敏油墨。这种油墨中的颜料能根据一定温度变化而变色，变色机理也有多种，如遇热分解（某些金属盐、感热染料和酚醛化合物）等。温度复原不能回到原来颜色的是不可逆型温变油墨，如显示经过蒸汽高温灭菌后的蒸汽灭菌指示墨。在可逆温变油墨中，金属络盐系的耐光性较



强，液晶油墨变色精度好，染料类的油墨色彩鲜艳。

## 2.组成特点

温变油墨的组成包括温致变色颜料、填充料、连结料和溶剂。温致变色颜料是温变油墨的基本组成成分。该类颜料受热后发生颜色变化，是配制温变油墨的基础。温致变色颜料必须具备以下条件：(1)在常温下颜色鲜明、不变，但当温度达到预定值时变色迅速，即对外界热作用很敏感；(2)要求产生变色的温度区间窄，变色前后的色差较大；(3)不受外界环境影响打样，在光照、潮湿气候条件下性能稳定、不分解、不退色。地图印刷

、铁、镉、锶、锌、锰、钼、钡、镁等的硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、铬酸盐、硫化物、氧化物以及偶氮颜料、酞菁颜料、芳甲烷染料等。这些颜料或染料变色都是由其本身发生热分解或氧化所引起的。由于是化学变化，因而是不可逆的。但一些物理变化也会不可逆。常用的可逆变色颜料有银、汞等的碘化物。

在温变油墨中加入合适的填充料可使墨膜发色鲜艳稳定、色调均匀，可调节变色颜料的变色温度，并能改善墨层的附着力。常用的填充料有氧化锌、氧化钙、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、碳酸钙等。

在温变油墨中，连结料应当耐温性、附着力好，颜色浅，而且不应与颜料组分起化学反应。连结料所选用的树脂有天然树脂和合成树脂 **EPI**，例如虫胶、醇酸树脂、氨基树脂、丙烯酸树脂以及乙烯类树脂可作低温度温变油墨的连结料，而环氧树脂、有机硅树脂可作高温温变油墨的连结料。

由于树脂对颜料的分散性、耐潮性和变色温度有一定影响，因此不同的树脂对颜料的温致变色效果不同。应该根据油墨的综合性能选用温变油墨的连结料，例如在 60~70℃ 两个变色点中选用 8-羟基喹啉酮及钛白作变色颜料时，树脂不同所得的变色温度也不同；又如品红在虫胶树脂液中分散均匀出版动态，呈色鲜艳，但在环氧改性有机硅树脂中却不显色。由此可见，为得到预期效果的温变油墨，树脂的选择是至关重要的。树脂选择虽然得当，但用量不同对变色也有一定影响。对于同一种树脂，用量大则变色温度高，这是由于颜料粒子在大量连结料里被相互隔离，降低了它们的物理或化学变化程度，从而变色温度提高。折页

选择适当的温变油墨溶剂目的在于调节油墨达到理想的黏度，以利于印刷。选择溶剂必须考虑其对树脂的溶解性、安全性、挥发速度及价格等因素。

## 3.典型温致色变油墨配方及性能

### (1)不可逆温变油墨

将碘化银 ( $\text{AgI}$ )、硫化银 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )、硫化锌 ( $\text{ZnS}$ )、氯化银 ( $\text{AgCl}$ )、碘化钾 ( $\text{KI}$ ) 按表 1 所示的组成比 (质量份) 配成混合物各 50gPS 版，各自放置在石英玻璃上，放入电炉中通氮，在 650℃ 加热 10 分钟后取出，所得的块状物在球磨机中经 40 小时粉碎，所得粉末与等量的连结料 (如醋酸乙酯的 6% 乙基纤维素溶液) 混炼后即可用作温变油墨。当纳利

表 1 温变颜料组成对颜色变化的影响

### (2)可逆温变油墨

作为金属指示剂的没食子酸 5 份包装防伪，作为金属离子的铁矾 5 份，作为金属离子封闭剂的 EDTA 5 份，色素 15 份，三乙基二胺 20 份，氯化铵 30 份区域报道，聚乙二醇 (平均相对分子质量 400) 300 份，水 200 份，一起溶解制成涂层。上述组成物的涂层在 30℃ 以下 (pH 值 6 以上) 是浓黑褐色，随着温度上升逐渐变淡，到 80℃ (pH 值为 4) 变为淡黄褐色方正，如果冷却会还原为浓黑褐色。

变色温变油墨的组成中，含有多种温变颜料，它们在不同的温度阶段连续进行着物理化学变化，显示不同的颜色，当前航空工业应用最广的 SW-D-1，组分内含 5 种温变颜



料，在 400~600℃ 范围内出现 5 种颜色，起到良好的温致变色效果。

具有很高的实用价值和发展前途，其品种不断扩展媒体，市场潜力极大，因此应当引起油墨业的高度关注。

