

可逆温致变色涂布防伪包装纸 及其防伪性能研究

郝晓秀^{1,2,3}, 杨淑蕙^{1,2}, 孙 诚^{1,2}

(1. 天津职业大学, 天津 300402; 2. 天津科技大学, 天津 300222;
3. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 对低温可逆温致变色水性涂料配方、影响涂料配方的诸多因素进行了系统研究, 并对不同配方涂料涂布于纸张上形成的可逆温致变色涂布纸张的防伪性能进行了探讨, 为开发从纸张内部到纸张涂层综合防伪的防伪纸产品提供了技术理论依据。

关键词: 可逆温致变色纸张; 变色涂料; 涂布防伪纸

中图分类号: TS762.2

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2008)01-0001-04

Study of Reversible Thermochromic Coated Anti-Counterfeit Package Paper and Its Anti-Counterfeit Property

Hao Xiaoxiu^{1,2,3}, Yang Shuhui^{1,2}, Sun Cheng^{1,2}

(1. Tianjin Professional University, Tianjin 300402, China;

2. Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China;

3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The reversible thermochromic coating formulation and coated anti-counterfeit package paper are researched when changing into the ingredient of pigment amount of coating formulation. The anti-counterfeit properties of coated anti-counterfeit package paper are also discussed. This production can provide the reliable theoretical basis for the anti-forgery paper product from inner paper sheet to the comprehensive anti-counterfeit coating.

Key words: reversible thermochromic paper; chromatic coating; anti-counterfeit package paper

防伪包装纸研究对维护名优商品的商誉、保护消费者利益、杜绝假冒伪劣商品起到积极作用。目前, 国内外市场上有售的防伪包装纸主要分为两类: 一类是对纸张本身的防伪, 即在纸张抄造过程中就使用了防伪方法, 其中包括水印防伪纸、安全线防伪纸以及添加特殊物质于纸浆中的防伪纸; 另一类是采用涂布方法或利用印刷方法以及计算机激光信息图标等方法应用于纸张载体上而形成的防伪纸, 如压敏变色防伪包装商标纸、自然光致变色防伪包装商标纸、紫外光致变色防伪包装商标纸等。^[1]

本文对低温可逆温致变色水性涂料配方、影响涂料配方的诸多因素进行了系统研究, 对不同配方涂料涂布于纸张上形成的可逆温致变色涂布纸张的防伪性能进行了探讨。对开发从纸张内部到纸张涂层综合防伪的防伪包装纸产品具有一定的理论指导意义。

1 实验

1.1 实验原料

原纸: 定量为 70 g/m² 的双胶纸; 化工原料: 瓷土、

收稿日期: 2007-07-28

作者简介: 郝晓秀 (1965-), 女, 山西新绛人, 天津职业大学教授, 高级工程师, 博士, 主要从事包装与印刷材料的教学及其科学研究工作。

碳酸钙、热敏大红(60℃)可逆温致变色微胶囊(简称温致变色材料)、苯丙胶乳、改性淀粉、分散剂、润滑剂等。

1.2 实验仪器

可控速高速分散机; D-60型电动搅拌机; NDJ-1型旋转粘度计; 不锈钢光泽涂布板; 0.1 mm 钢丝刮棒; 瑞典 Lorentzen & Wettre 公司生产的厚度仪、白度仪、色度仪、粗糙度以及透气度测定仪器; 天津市科学仪器高新技术公司生产的 KGZ-1A 光泽度仪; 日本 KRK 公司生产的 IGT 印刷适性仪(中粘度拉毛实验专用油墨); 老化箱以及模拟光照。

1.3 涂布

将不同涂料配方所配制的可逆温致变色涂料分别用 0.1 mm 钢丝刮棒借助于不锈钢光泽涂布板均匀涂布在原纸上, 将其干燥后制成可逆温致变色^[2-10]涂布防伪包装纸。该纸表面在常温下呈显红色, 当温度升至变色区间 60℃左右时, 涂布防伪包装纸则变为双胶纸原来的白色, 温度下降, 涂布防伪包装纸可逆地变回红色。当温度再次发生变化时, 纸页颜色呈现同样的变化规律。

1.4 防伪包装纸色差的评价

防伪包装纸的颜色主要取决于面层涂料的颜色, 而面层涂料的颜色主要取决于温致变色涂料中各组份共同作用后所呈显的颜色。涂布防伪包装纸的面层着色力实际上表现了大红色的温致变色微胶囊材料与涂料中其它材料混合后形成颜色强弱的能力, 一定程度上反映了防伪纸的防伪特征性能; 色差越大, 防伪纸加热后的颜色变化越明显; 反之越弱。因此, 可以根据染料的作用机理来解释防伪纸的防伪效果。

两带色样品间的颜色在知觉上的差异可用“色差”来表示^[11]。色差包括明度差、彩度差和色相差三个方面。通常说的色差是这三方面色差经一定公式计算后得出的总色差值。

成纸的色差检测是先测定(或设定)标准样品的 L^* 、 a^* 、 b^* 值(在 $L^*a^*b^*$ 系统中, L^* 、 a^* 和 b^* 分别代表物体的亮度、红绿值和黄蓝值), 然后通过与试样的比较, 得出色差结论。

若标准样品(涂布原纸)的 L^* 、 a^* 、 b^* 值分别为 L^*_1 、 a^*_1 、 b^*_1 , 测试样品的分别为 L^*_2 、 a^*_2 、 b^*_2 , 则 $\Delta L^*=L^*_2-L^*_1$, $\Delta a^*=a^*_2-a^*_1$, $\Delta b^*=b^*_2-b^*_1$, 总色差 $\Delta E^*=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 。

其中: $\Delta L^*>0$ 表示亮度更高, $\Delta L^*<0$ 表示亮度更低;

$\Delta a^*>0$ 表示红值更高(绿色较浅), $\Delta a^*<0$ 表示红值更低;

$\Delta b^*>0$ 表示黄值更高, $\Delta b^*<0$ 表示黄值更低。

大量的研究表明, 数字色差与人的视觉色差存在

表 1 所示的关系。

表 1 数字色差与视觉色差对比表

Tab. 1 The comparison between digital achromatic aberration and optic achromatic aberration

ΔE	色差程度	感觉程度
0~0.5	微小色差	极微
0.5~1.5	较小色差	较微
1.5~3.0	小色差	明显
3.0~6.0	大色差	很明显
6.0 以上	极大色差	强烈

本实验以涂布原纸作为标准样品(基准)去衡量各种不同涂料配方防伪包装纸张性能指标以及可逆温致变色防伪性能。

2 结果和讨论

2.1 涂布原纸性能指标的测定

温致变色涂布防伪包装纸的涂布原纸性能指标如表 2 所示。

表 2 防伪包装纸的涂布原纸性能指标

Tab. 2 The property item of coated base paper of the anti-counterfeit package paper

定量 ($g \cdot m^{-2}$)	厚度 (μm)	白度 %ISO	不透明度 %
70	0.094	94.56	0.57
粗糙度 (μm)	二甲苯 吸收性 /s	75° 光泽度 %	透气度 ($\mu m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$)
8.86	26	8.0	1.16

2.2 温致变色涂布纸涂布颜料体系的配制

2.2.1 颜料体系的分散

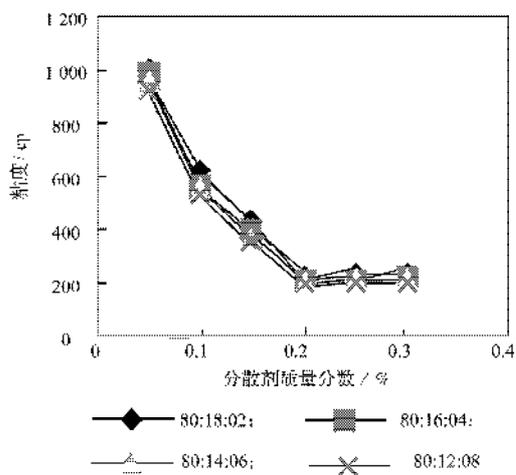
把计算好的水量加入高速分散机的分散罐内, 加入体积分数为 0.1%~0.5% 的分散剂。本实验中, 分散剂为聚丙烯酸钠, 固体物质质量分数为 40%, 再依次加入涂布用颜料碳酸钙和瓷土, 以及热敏大红(60℃)可逆温致变色微胶囊, 开动分散剂搅拌, 转速为 2000 r/min, 分散时间为 40 min, 颜料体系分散以后用 100 目筛网过滤。

2.2.2 温致变色颜料体系中分散剂用量的确定

涂布纸中涂布颜料的目的是改善涂布纸的表观性能和印刷适性。不同颜料具有不同的白度、不透明度、亲水性能和吸墨性能。从涂布纸的可印刷性考虑, 瓷土赋予涂布纸较高的光泽度。碳酸钙的使用可以改善涂布纸的油墨吸收性, 但印刷光泽度会有所降低。为了使涂布防伪纸不仅具有很好的防伪性能, 而且有良好的印刷性能, 本实验对可逆温致变色材料颜料体系进行了系统研究, 颜料体系配比参考轻量涂布纸的涂布颜料配方, 即选择以廉价又优质的瓷土作为颜料主

体, 再配以超细研磨碳酸钙与温致变色材料及助剂, 共同形成温致变色颜料混合体系, 该体系的分散效果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出: 随着体系中分散剂加入量的增加, 各种颜料配比的颜料体系的粘度都下降, 到一定程度后, 随着分散剂的增加, 体系粘度又有稍微增加的趋势, 但增加幅度不大。各种颜料配比体系的最佳分散剂用量为 0.2%。从图中还可得出: 温致变色材料增加时, 颜料体系粘度值变化不大, 说明温致变色材料对颜料体系的粘度影响不大。



图中比例为瓷土 : 碳酸钙 : 可逆温致变色材料

图 1 温致变色颜料体系颜料比例变化对体系分散效果的影响

Fig. 1 The influence of the variety upon the system dispersion result of the pigment scale in the themochromic pigment system

2.2.3 温致变色颜料体系的性能

温致变色颜料体系的配比及性能如表 3、4 所示。

表 3 颜料浆料体系的配比

Tab. 3 The mixture ratio in the system of pigment and fibre stuff

成分	高岭土	碳酸钙	温变材料	各种助剂
质量分数 / %	80	12~18	2~8	0.1~2.0

表 4 颜料浆料体系的性能

Tab. 4 The properties in the system of pigment and fibre stuff

分散时间	浆料粘度	固体物质质量分数
40 min	200 cp 左右	50 %

2.3 涂料配方中粘合剂的确定

涂料中所用粘合剂的主要作用是作为颜料的载运体, 将颜料与原纸紧密结合在一起, 从而防止纸张掉毛掉粉现象的发生。它主要包括: 淀粉类、干酪素、豆酪素又称大豆蛋白、聚乙烯醇、胶乳类 (包括羧基丁苯胶乳和苯丙胶乳)、羧甲基纤维素类等。胶乳优点是

有优良的胶乳稳定性, 可以与多种白色颜料、胶粘剂和其它助剂相溶, 容易配制适合于各种涂布形式的涂料; 与传统的胶粘剂相比, 其对混合物的粘度影响很小, 能制备高固含量和低粘度的涂料; 具有比氧化淀粉和干酪素更高或相近的粘着力, 特别是与这些胶粘剂并用时, 其粘着力显得更优越; 采用羧基丁苯胶乳制得的印刷涂布纸具有平滑度、光泽度、粘着力高的特点, 特别是其印刷适印性及印后油墨光泽性均很高。淀粉价格较低, 有利于提高纸的挺度和表面强度; 涂料选用一种胶粘剂, 难以达到所要求的涂料性能。为了发挥粘合剂各自的优点, 使涂布后的防伪涂布纸达到印刷所要求的印刷适性, 实验选用了涂布纸厂铜版纸涂料中的粘合剂。

2.4 涂料配方中助剂的选择

涂料中应用的助剂较多, 主要有保水流变性改性剂 (WRRM)、润滑剂、增白剂、抗水剂、消泡剂、分散剂、染料、有色颜料、防腐杀菌剂等^[12-14]。在实验中发现: 可逆温致变色材料与涂布纸其它白色颜料在分散剂作用下, 共混性良好。为减少涂布障碍, 在颜料分散和涂料配制过程中除了加入分散剂外, 还加入了消泡剂以及润滑剂等助剂。可逆温致变色材料在涂料体系中作为有色颜料助剂部分对涂布纸试样的色差大小起关键作用。

2.5 可逆温致变色涂料配制

可逆温致变色涂料主要是利用温度变化时涂料颜色可以呈显可逆的颜色变化现象。可逆温致变色涂料配方的设计原则是获得适宜的涂料性能和达到所需的防伪包装纸性能。从外观上看, 涂布后纸张要有很明显的色差; 从性能而言, 温致变色纸张在温度作用下要有极大变色色差。温致变色涂料的制备流程如图 2 所示; 温致变色涂布防伪包装纸的涂料配比如表 5 所示。涂料配比是以基本颜料 (绝干温致变色材料颜料体系) 为 100 作基准的。

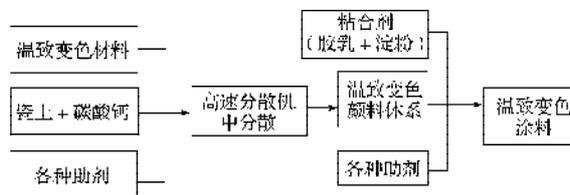


图 2 温致变色涂料的制备流程

Fig. 2 The making process of themochromic coating

表 5 温致变色涂布防伪包装纸的涂料配比

Tab. 5 The coating mixture ratio of the themochromic coated anti-counterfeit package paper

涂料成分	绝干温致变色材料	胶乳类	淀粉类	消泡剂	其它助剂	水
份数	100	15	5	0.2	0.1~2	适量

按表5配方所配制的涂料(固体物质质量分数为40%)在普通光线照射下为红色,具有优良的可逆温致变色效果。温度变化时该涂料会由红色变为白色,而当给予的温度热源消失之后,该涂料又会可逆的变为原来的红色,具有很强的防伪作用。

将所制备的可逆温致变色涂料用钢丝刮棒涂于定

量为70 g/m²的双胶纸上(双胶纸固定在不锈钢光泽涂布板上),干燥后成可逆温致变色涂布防伪包装纸。

2.6 质量指标及其防伪性能

不同配方可逆温致变色涂布防伪包装纸各印刷指标以及老化指标如表6所示。

表6 不同配方可逆温致变色涂布防伪包装纸性能指标

Tab. 6 The property item of the different formulation in the eversible themochromic coated anti-counterfeit package paper

颜料体系 配 比	性能指标							
	涂布量 /(g·m ⁻²)	不透明度 /%	粗糙度 /μm	二甲苯吸收性 /s	75°光泽度 /%	透气度 /(μm·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	拉毛速度 /(cm·s ⁻¹)	印刷光泽度 /%
80:18:2	8.20	89.55	3.91	67	28.2	0.05	168	45.8
80:16:4	8.27	86.16	3.75	69	27.9	0.06	158	42.1
80:14:6	8.32	84.65	3.41	74	27.1	0.05	142	39.5
80:12:8	8.50	82.34	3.21	77	26.3	0.06	140	36.6
80:20:0	8.21	92.21	3.95	80	26.6	0.06	160	44.4

颜料体系 配 比	性能指标								防伪包装纸 变色可逆性
	防伪包装纸老化前				防伪包装纸老化后				
	L*	a*	b*	ΔE*	L*	a*	b*	ΔE*	
80:18:2	87.230	8.140	1.590	8.91	87.280	8.090	1.660	8.83	很好
80:16:4	86.050	9.950	0.980	11.10	86.130	9.900	1.030	11.01	很好
80:14:6	84.660	11.430	0.940	13.42	84.700	11.380	1.020	12.93	很好
80:12:8	82.590	14.710	0.670	16.87	82.650	14.680	0.750	16.81	很好
80:20:0	90.386	-0.088	2.872	—	90.386	-0.088	2.872	—	—

注: 颜料体系配比代表瓷土: 碳酸钙: 可逆温致变色材料。

从表6可以看出: 涂料中温变材料所占比例增加, 可逆温致变色涂布纸的透气度和光泽度指标基本没有变化, 粗糙度、拉毛速度以及不透明度有所下降; 二甲苯吸收性有所升高, 色差增加显著。涂布防伪纸的各项指标达到了实验室手涂铜版纸的质量指标, 该涂布纸的可逆温致变色效果明显, 具有很强的防伪效果。涂布纸老化实验表明: 温变防伪纸在老化前后的色度差几乎没有变化, 说明温致变色涂布防伪纸耐老化性能稳定。

3 结论

将本研究成果应用于实践, 可生产防伪包装纸以及防伪包装商标等, 既具有较好的经济效益和社会价值, 又可以增加包装纸的趣味性和产品的防伪性能。

1) 随着温致变色颜料体系中分散剂加入量的增加, 各种颜料配比的颜料体系粘度都下降, 到一定程度后, 随着分散剂的增加, 体系粘度又有稍微增加的趋势, 但增加幅度不大。各种颜料配比体系的最佳分散剂用量为0.2%, 温致变色材料的增加对颜料体系的

粘度影响不大。

2) 可逆温致变色涂布防伪纸具有较好的温致变色可逆性, 说明温致变色材料在涂料制备以及涂布过程中, 其基本结构没有发生变化, 从而保证了防伪纸的防伪效果。

3) 温致变色涂布防伪纸的可逆变色色差随着涂料中温致变色材料加入量的增加而增加, 即可逆变化色差是人眼视觉变化非常明显的色差, 最佳温致变色材料在涂料颜料体系中的加入量为2%~4%。另外, 也可以根据生产厂家的特殊需要以及防伪检测而定。

4) 涂布防伪纸的各项指标达到了实验室手涂铜版纸的质量指标, 该涂布纸的可逆温致变色效果明显, 具有较强的防伪效果。涂布纸老化实验表明: 温变防伪纸在老化前后的色度差几乎没有变化, 说明温致变色涂布防伪纸耐老化性能稳定。

5) 由于温致变色涂布防伪纸是在基材纸上涂布温致变色防伪涂料而成, 所以此技术可与水印技术、安全线防伪技术以及磁性防伪技术等纸张内部防伪技术相结合, 从而开发由纸张内部到纸张涂层综合防伪的防伪包装纸。

(下转第16页)