



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102002365 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 200910194814.2

G09F 3/02 (2006.01)

(22) 申请日 2009.08.31

(71) 申请人 孙晓东

地址 214434 江苏省江阴市澄江中路 159 号
江阴高新技术创业园 C 座 302、303 室

(72) 发明人 孙晓东 牟林

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

G09K 11/88 (2006.01)

G09K 11/06 (2006.01)

G08K 13/02 (2006.01)

G09D 11/02 (2006.01)

G09D 11/16 (2006.01)

G09D 7/12 (2006.01)

G09D 5/22 (2006.01)

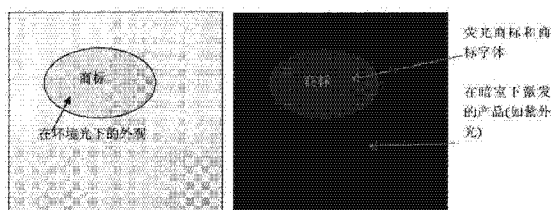
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 3 页

(54) 发明名称

透明纳米荧光材料组合物及其在隐形防伪产
品中的应用

(57) 摘要

本发明涉及透明纳米荧光材料组合物及其在
隐形防伪产品中的应用,提供了一种透明纳米荧
光材料组合物,其对 390-650 纳米之间的波长
的透明性大于 50%,它包含选自下组的纳米荧
光材料:包含稀土元素的无机纳米氧化物荧光
粉、包含不饱和键的有机染料和有机发光小分
子、半导体荧光量子点、以及包含稀土元素的有
机金属络合物分子,其中,所述纳米荧光材料的
平均粒径不大于 400 纳米。



1. 一种透明纳米荧光材料组合物,其对 390-650 纳米之间的波长的透明性大于 50%,它包含选自下组的纳米荧光材料:包含稀土元素的无机纳米氧化物荧光粉、包含不饱和键的有机染料和有机发光小分子、半导体荧光量子点、以及包含稀土元素的有机金属络合物分子,其中,所述纳米荧光材料的平均粒径不大于 400 纳米。

2. 如权利要求 1 所述的透明纳米荧光材料组合物,其特征在于,所述纳米荧光材料的平均粒径为 0.2-200 纳米。

3. 如权利要求 1 所述的透明纳米荧光材料组合物,其特征在于,所述包含稀土元素的无机纳米氧化物荧光粉选自:金属氧化物、金属卤化物、金属硫化物、以及它们的混合物。

4. 如权利要求 1 所述的透明纳米荧光材料组合物,其特征在于,所述包含不饱和键的有机染料和有机发光小分子选自:香豆素染料、萘二甲酰酐亚胺染料、占吨染料、噻吨染料、萘酚内酰胺染料、吡内酯染料、甲川染料、噁嗪染料、以及噻嗪染料。

5. 如权利要求 1 所述的透明纳米荧光材料组合物,其特征在于,所述半导体荧光量子点选自:元素周期表第 II-VI 族元素的复合半导体纳米粒子。

6. 如权利要求 1 所述的透明纳米荧光材料组合物,其特征在于,所述包含稀土元素的有机金属络合物分子选自:含有至少一个稀土元素与选自下组的元素中的一种的元素之间的、化合价为 +2 或 +3 的配位键、离子键或化合价键的配位化合物或络合物:氧、氮、碳-碳双键、以及硫。

7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的透明纳米荧光材料组合物,其特征在于,所述纳米荧光材料的折射率和与其混合形成隐形防伪产品的聚合物树脂的折射率相同或相近。

8. 权利要求 1-7 中任一项的透明纳米荧光材料组合物在隐形防伪产品中的应用。

9. 如权利要求 8 所述的应用,其特征在于,所述隐形防伪产品包括:透明薄膜、透明油墨、非透明墨水和油漆、以及透明商标图案。

10. 一种多级防伪产品,它包括:包含权利要求 1-6 中任一项所述的透明纳米荧光材料组合物的隐形防伪产品与 RFID 防伪标签的结合。

透明纳米荧光材料组合物及其在隐形防伪产品中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及新型的荧光材料在产品防伪中的各种应用。具体地说,涉及新颖的透明纳米荧光材料组合物及其在隐形防伪产品中的应用。所述透明纳米荧光材料组合物可以透明地覆盖于商品表面,用于防伪或美化用途。

背景技术

[0002] 现今,品牌仿冒是一个重大问题,每年约造成数十亿美元的销售损失。品牌名称和标识往往被印在产品表面和包装材料上,像可口可乐、耐克、苹果等,在一定环境光下显示一种特定的形状或颜色。其中所使用传统油墨的都是可以从市场上购买到的,因此品牌名称和标识可以很容易地被仿冒。

[0003] 一种阻止这种仿冒的手段是引进功能材料加入现有的印刷油墨中,其中包括荧光材料。但是,现有的荧光材料不是完全透明的,并且或多或少都带有一些本底颜色(例如白色),这影响了品牌和标识的外观。因而目前荧光粉在防伪中的使用往往局限于相同背底颜色(例如白色纸张)。由于品牌图案多色多变,为了保持品牌或标识的视觉美观性,传统荧光粉在大多数情况下是不能被品牌商接受的。此外,有本底颜色的显形防伪标志也很容易被仿冒。

[0004] 并且,现有的荧光材料在制备方面也存在如下的技术难题:(1) 有机发光材料易老化,发光效率低,在阳光曝晒下寿命降低;(2) 无机纳米发光材料难于制备,难以将粒径控制在纳米级,导致材料发生瑞利散射而不能保证完全透明,或者即使将材料制备到了纳米级,但同时带来合成成本过高,亮度低,激发波长过短等问题,使之应用范围狭窄;以及(3) 发光物质相互干扰而不能产生过渡色。

[0005] 因此,本领域迫切需要开发出一种能解决上述现有技术中存在的技术问题的新型防伪荧光材料。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种无色透明的新型“隐形”防伪纳米荧光材料,其可以被紫外、可见光或红外光所激发,并发出可见到红外波长区间的荧光,从而解决了现有技术存在的问题。

[0007] 一方面,本发明提供了一种透明纳米荧光材料组合物,其对 390-650 纳米之间的波长的透明性大于 50%,它包含选自下组的纳米荧光材料:包含稀土元素的无机纳米氧化物荧光粉、包含不饱和键的有机染料和有机发光小分子、半导体荧光量子点、以及包含稀土元素的有机金属络合物分子,其中,所述纳米荧光材料的平均粒径不大于 400 纳米。

[0008] 在一个优选的实施方式中,所述纳米荧光材料的平均粒径为 0.2-200 纳米。

[0009] 在另一个优选的实施方式中,所述纳米荧光材料的平均粒径为 10-20 纳米。

[0010] 在另一个优选的实施方式中,所述包含稀土元素的无机纳米氧化物荧光粉选自:金属氧化物、金属卤化物、金属硫化物、以及它们的混合物。

[0011] 在另一个优选的实施方式中,所述包含不饱和键的有机染料和有机发光小分子选自:香豆素染料、萘二甲酰酐亚胺染料、占吨染料、噻吨染料、萘酚内酰胺染料、吡内酯染料、甲川染料、噁嗪染料、以及噻嗪染料。

[0012] 在另一个优选的实施方式中,所述半导体荧光量子点选自:元素周期表第 II-VI 族元素的复合半导体纳米粒子。

[0013] 在另一个优选的实施方式中,所述包含稀土元素的有机金属络合物分子选自:含有至少一个稀土元素与选自下组的元素中的一种的元素之间的、化合价为 +2 或 +3 的配位键、离子键或化合价键的配位化合物或络合物:氧、氮、碳-碳双键、以及硫。

[0014] 在另一个优选的实施方式中,所述稀土元素选自:Eu、Tb、Er、Ce、Tm、Ho、Sm 和 Dy。

[0015] 在另一个优选的实施方式中,所述纳米荧光材料的折射率和与其混合形成隐形防伪产品的聚合物树脂的折射率相同或相近。

[0016] 另一方面,本发明涉及上述透明纳米荧光材料组合物在隐形防伪产品中的应用。

[0017] 在一个优选的实施方式中,所述隐形防伪产品包括:透明薄膜、透明油墨、非透明墨水和油漆、以及透明商标图案。

附图说明

[0018] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的应用本发明的透明纳米荧光材料组合物来辨别产品是否假冒的示意图。

[0019] 图 2 示出了根据本发明的一个实施例的本发明的透明纳米荧光材料组合物在透明薄膜防伪产品中的应用。

[0020] 图 3 示出了根据本发明的另一个实施例的本发明的透明纳米荧光材料组合物在透明油墨防伪产品中的应用。

[0021] 图 4 示出了根据本发明的另一个实施例的本发明的透明纳米荧光材料组合物在非透明墨水防伪产品中的应用。

[0022] 图 5 示出了根据本发明的另一个实施例的本发明的透明纳米荧光材料组合物在透明商标图案防伪产品中的应用。

具体实施方式

[0023] 本发明的发明人在经过了广泛而深入的研究之后发现,通过将平均粒径不大于 400 纳米的选自包含稀土元素的无机纳米氧化物荧光粉、包含不饱和键的有机染料和有机发光小分子、半导体荧光量子点、以及包含稀土元素的有机金属络合物分子的纳米荧光材料制成无色透明的纳米荧光材料,可将其用于隐形防伪产品如透明薄膜、透明油墨、非透明墨水和油漆、以及透明商标图案上,并在紫外、可见光或红外光下激发,显示产品真伪。基于上述发现,本发明得以完成。

[0024] 在本发明的第一方面,提供了一种透明纳米荧光材料组合物,它包含选自下组的纳米荧光材料:包含稀土元素的无机纳米氧化物荧光粉、包含不饱和键的有机染料和有机发光小分子、半导体荧光量子点、以及包含稀土元素的有机金属络合物分子。

[0025] 在本发明中,所述包含稀土元素的无机纳米氧化物荧光粉包括金属氧化物、金属卤化物、金属硫化物、或其混合物,如金属卤氧化物、金属硫氧化合物。所述包含稀土元素的

无机纳米氧化物荧光粉通常包括载体和负载在载体上的至少一种激活剂，如稀土类或过渡金属离子（如铈、钇、镨、钆、镱、铕、镓、铟、铊、铋、锑、碲、硒、锡、铅、汞、铜等）。所述载体可以是氧化物，如铝酸盐、硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐、钒酸盐等，也可以是卤化物（如氟化物、氯化物），硫化物，或者混合金属氧化物。此外，还有其它无掺杂元素的荧光粉，如金属钨氧化物、氧化锌等，这些无机荧光粉已被广泛应用在固态照明器具和荧光灯上。这些透明的纳米荧光粉材料可以将较短波长的光（如紫外、可见或红外光）转化为相对更长的红外或可见光。它们也可以制成透明的纳米晶形式，同时将红外光转化至可见光或更高能量的红外光以作为防伪的应用。

[0026] 在本发明中,所述有机染料和有机发光小分子一般都含有不饱和键,共轭键或芳香族官能团,并由此而发光。这也可以被用来将波长较短的光(例如紫外和可见光)转换到更长波长的可见光或红外光。它们可以溶解或分散于透明介质而形成无色透明的发光物质,在此透明介质里溶解或分散的分子颗粒的粒径小于400纳米。所述有机染料和有机发光小分子包括:香豆素染料、萘二甲酰酐亚胺染料、占吨染料、噻吨染料、萘酚内酰胺染料、吡内酯染料、甲川染料、噻嗪染料、以及噻嗪染料。

[0027] 在本发明中,所述半导体荧光量子点包括元素周期表第 II-VI 族或第 III-V 族的复合半导体纳米粒子,如荧光量子点。所述纳米粒子可以是均一的纳米晶体,或者由壳结构组成。例如,它包括一个由一种或多种半导体材料组成的“核心”,并具由第二种半导体材料组成的壳结构。所述核/壳结构可以是半导体材料,包括第 II-VI 族(ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgS、MgSe、MgTe、CaS、CaSe、CaTe、SrS、SrSe、SrTe、BaS、BaSe、BaTe 等)和第 III-V 族(GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb 等)和第 IV 族(Ge、Si 等)材料,或者它们的混合物。一些原子(如锰、铈等)也可以被掺杂到半导体量子点载体上,并作为荧光激活原子。这些量子点粒径一般都小于 20 纳米。

[0028] 在本发明中,所述有机金属络合物分子至少包括一个有机分子,以及一个发光金属原子如稀土元素(如铈,铽,镨,钆,镱,镓,锗,钇,钛)和过渡金属元素,如铬、锰、锌、铋、钕、钒,主族元素如硼、铝、镓等。这些金属元素通过化学键连接到有机基团上,如螯合物或络合物,以防止荧光因环境载体或溶剂作用而发生猝灭。它们可以溶解或分散于透明介质而形成无色透明的发光物质,在此透明介质里溶解或分散的分子颗粒的粒径小于400纳米。所述有机金属络合物分子包括:含有至少一个稀土元素与选自下组的元素中的一种的元素之间的、化合价为+2或+3的配位键、离子键或化合价键的配位化合物或络合物:氧、氮、碳-碳双键、以及硫,其中,所述稀土元素包括Eu、Tb、Er、Ce、Tm、Ho、Sm和Dy。

[0029] 本发明的纳米荧光材料的平均粒径不大于 400 纳米, 较佳的是 0.2-200 纳米, 更好是 10-20 纳米。因为在通常情况下, 纳米粒子或分子的尺寸为 0.2-400 纳米时倾向于发生低散射效应, 它们的应用不会影响产品外观。

[0030] 本发明的荧光纳米微粒成分可以与不同类型的聚合物树脂混合而形成一种透明的荧光油墨或者薄膜。当常规的塑料应用于本发明时,形成的高分子产物也是基本透明的。推荐的聚合物包括热固性和热塑性弹性体,热塑性塑料,人造橡胶和无机物,以及一些高分子共聚物(可以包括两种或更多种容易混合的聚合物,或分散而不溶混的相)。所述热固性和热塑性弹性体的具体例子包括聚酯,凝胶,聚氨酯,聚乙烯醇缩丁醛(PVB),乙基醋酸乙烯共聚物(EVA),天然橡胶,合成橡胶,环氧树脂,酚醛,聚酰胺和硅酮。所述热塑性塑料的

具体例子包括聚缩醛,聚丙烯酸,ABS树脂,聚碳酸酯,聚苯乙烯,聚乙烯,苯乙烯丙烯腈,聚丙烯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丁二醇酯,尼龙(6、6/6、6/10、6/12、11、12),聚酰胺酰亚胺,多芳基化合物,热塑性烯烃(即聚丙烯/冲击改性剂,如乙烯、丙烯和橡胶),聚芳砜,聚醚砜,聚苯硫醚,聚氯乙烯,氯化聚氯乙烯,聚砜,聚醚酰亚胺,聚四氟乙烯乙烯,氟化乙丙烯,全氟烷基共聚物,聚三氟氯乙烯,乙烯-四氟乙烯共聚物,聚偏氟乙烯,聚氟乙烯,聚醚酮,聚醚醚酮和聚醚醚酮。具体的例子包括共聚物ABS/尼龙,聚碳酸酯/ABS,丙烯腈丁二烯苯乙烯/聚氯乙烯,聚苯醚/聚苯乙烯,聚苯醚/尼龙,聚砜/丙烯腈,丁二烯,苯乙烯,聚碳酸酯/热塑性聚氨酯,聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯,热塑性弹性体,尼龙/弹性体,聚酯/橡胶,聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙烯对苯二甲酸乙二醇酯,缩醛/橡胶,苯乙烯马来酸酐/ABS,聚醚醚酮/聚醚砜,聚乙烯/尼龙和聚乙烯/缩醛,有机磷以及有机硅聚合物。透明发光塑料也可以合并或层压在一起,形成多色透明发光塑料基质而加以应用。

[0031] 在本发明的第二方面,涉及所述透明纳米荧光材料组合物在隐形防伪产品中的应用。

[0032] 本发明的隐形发光防伪技术的应用本底或对象不仅适用于印刷图案,任何标签、塑料或金属浮雕的产品或包装表面也可以应用。本发明的隐形纳米荧光材料或分子可以通过多种方法应用于各种产品,如轧辊,刷,喷涂,印刷(喷墨、凹印、柔印、胶印、丝印),槽模,热熔,冲压,浸渍,染色,纱纺等,用于印刷的油墨或涂料溶剂可选择有机溶剂(如酮,酒精,甲苯等),紫外光聚合物单体,或更环保的水性溶剂。

[0033] 本发明的透明纳米荧光材料组合物可以被制成透明材料而应用于隐形防伪。它们可以被紫外,可见光或红外光所激发,并发出可见到红外波长区间的荧光。例如,它们可以吸收紫外光从而发射低能量的可见光或红外光,或者可以吸收可见光或红外光,并发出更高波长的红外光。除了肉眼对它们的发光颜色和强度的直接鉴别外,光学扫描器也可以针对它们加以检测。例如,一种典型的检测模式是通过紫外、可见或红外光激发它们,然后通过光学过滤器或光栅测量其荧光发射强度及特征光谱。除了上述的下转换荧光材料,激发波长长于发射波长的上转换荧光材料在纳米颗粒粒度下也可用于上述隐形防伪的目的。

[0034] 为了做到真正意义上的隐形荧光印刷或无色透明表面覆盖,本发明使用的这些材料在应用本底上的平均粒径不得大于可见光波长,即400纳米。一些荧光分子和量子点能溶解于油墨并显示自然透明,而无机和有机荧光颜料需要被制备成尺寸小于400纳米的纳米微粒。更具体地说,这些材料的平均粒径往往在0.2-200纳米之间。

[0035] 此外,所述荧光材料的光学折射率接近油墨连接体或用于印刷或涂料的树脂聚合物也可以产生隐形荧光印刷或无色透明表面覆盖用于产品防伪。完全透明的荧光成分既可单独打印使用,也可以直接混合或者溶解于油墨,然后一起打印。透明的成分也可以在任何可见图案或背底打印而不影响现有外观,而在激发光源下表现出隐秘的荧光图像。激发光源(例如紫外光)以及荧光检测装置可以适用于使用透明防伪材料的品牌名称或标识打印,通过荧光图案或特征光谱辨别产品是否假冒。

[0036] 为了进一步提高安全级别或更加难以伪造,上述的多个透明荧光成分可以在一定比例下混合,产生具有独特的荧光“指纹”,例如,不同荧光组分的混合物光谱具有不同的发射强度,色度,或发射峰的相对强度。这种多组分发光材料通过光谱仪或其他荧光扫描器

在测出其特有的荧光“指纹”，从而通过荧光指纹将真实产品和仿冒产品区别开来。由于这样的混合可以千变万化，这使得针对某种品牌或产品类别可以使用特殊专有的防伪荧光混合物。此外，透明荧光加密可以适用于其他防伪标志表面而不会隐藏它们，从而加强现有的品牌的防伪安全水平。这样多层次的透明荧光功能可以覆盖某一产品或包装，以加强防伪手段。复合防伪功能也可以通过将多种透明荧光材料以不同比例用于同一产品或包装来达到。例如，可以把上述的荧光及发光材料以包括印刷和薄膜等形式结合到 RFID 或其他防伪标签上而形成多级防伪。印制 RFID 的液体里可以直接参与上述的荧光及发光材料而同时印制可发光的 RFID 标签。最后，由于材料的光学透明性，多色的隐形荧光图案可以通过多种单色材料的单层或者多层组合来实现。

[0037] 此外，更复杂的透明荧光防伪功能可以被用于商业产品，以进一步提高防伪安全级别。不同的复合防伪功能可以应用到单独的产品，使得每种单独的产品有独特的复合隐形荧光代码或标志。这使得仿冒几乎是不可能的。例如，不同的隐蔽的荧光“条码”可以用无色透明的荧光油墨打印到不同的单位产品，这可以被特定的具有某些激发光源的光学扫描器阅读或鉴别出来。此外，透明的荧光成分不同的特征发光光谱也可用于编码和跟踪不同的产品。例如，每个单位产品可以有独特的一个隐形荧光“代码”，它只能通过一个特殊的荧光扫描仪在光学激发（如紫外线）下检测阅读出来。例如，通过电脑代码产生和控制，一个独特的隐形荧光条形码可以打印或印刷到每个产品或包装上并存入数据库；它可以通过光学扫描器检测阅读，并通过特征荧光光谱编码的 ID 记录数据库来验证正品。光谱扫描仪在激发光下识别的不同颜色代码还可以用于产品跟踪和鉴别的目的。

[0038] 透明荧光层有许多种应用方法。市场上的商品上一般有以下 3 层：包装层（外层）、容器层（中间层）和产品层（内层）。标签或印刷通常用在这些层面，并载有产名称、标识、以及其它产品信息。例如，对于液体类产品，如一瓶酒，外层包括盖子、瓶身或包装盒上的塑料包装纸；中间层包括瓶子盖子和其它任何配件；内层是酒。上述例子还可以扩展到其它使用瓶子的液体或胶类型的产品，包括水和饮料，化妆品及美容产品（如护肤液）；卫生用品（如洗发水，牙膏），罐头食品，等。对于固体类型的产品，例如一包烟，外层为包装盒或塑料套；中间层为放香烟（主要是 20 个单位）的包装容器（硬或软）；内层为香烟。对于医疗药品，外层为塑料包装纸或包装盒，中间层包括瓶或药包；内层是药。这样的例子也可扩大到其它种类的固体产品，包括食品、汽车零部件、衣服和鞋子、消费类电子产品等。

[0039] 上述产品标签或打印大多适用于外层和中间层，虽然在某些情况下，也可直接用在内层本身上（如雪茄）。本发明的透明荧光材料可以适用于任何一种有 3 层包装的产品，无论是直接的，还是覆盖到标签上。

[0040] 例如，在本发明的一个优选实施方式中，可以把由上述透明荧光材料制成的油墨通过各种印刷方式应用在透明的塑料包装薄膜（例如，BOPP、PVC、PE）表面上，产生至少一个在自然光下基本上透明隐形的图标。这个图标在长波长紫外光（ $> 320\text{nm}$ ）照射下，可以发出至少一种可见荧光颜色。而包含此图标的塑料膜在自然光下保持基本上透明。

[0041] 例如，在本发明的另一个优选实施方式中，可以把由至少两种上述透明荧光材料制成的油墨通过各种印刷方式应用在透明的塑料包装薄膜（例如，BOPP、PVC、PE）表面上，产生至少一个在自然光下基本上透明隐形的图标。这个图标在至少两个不同波长的长波长紫外光（ $> 320\text{nm}$ ）照射下，可以分别发出两种不同的可见荧光颜色。而包含此图标的塑料

膜在自然光下保持基本上透明。

[0042] 上述塑料包装薄膜可以包括多个上述的透明发光图标,例如可以形成一个图标阵列。在包装应用中,可以把图标面放在塑料膜包装内侧以防止磨损。

[0043] 例如,在本发明的另一个优选实施方式中,可以把由上述透明荧光材料制成的油墨通过各种印刷方式应用在其它防伪图标表面,而形成同时包含至少两种不同防伪功能的图标。上述含有荧光材料的透明发光图标不会妨碍观测下面的防伪图标,从而提高原有图标的防伪级别。

[0044] 以下参看附图。

[0045] 图 1 是根据本发明的一个实施方式的应用本发明的透明纳米荧光材料组合物来辨别产品是否假冒的示意图。如图 1 所示,左图示出了商标在环境光下的外观,而右图示出了商标在激发光(如紫外光在暗室中)照射下,品牌名称和标识在暗室里的荧光材料发出特征光,可以用肉眼或扫描仪检测到,从而辨别产品是否假冒。

[0046] 图 2 示出了根据本发明的一个实施例的本发明的透明纳米荧光材料组合物在透明薄膜防伪产品中的应用。如图 2 所示,本发明的透明纳米荧光材料组合物制成的透明薄膜覆盖于香烟壳上,左图示出了在自然光下所述薄膜是无色透明的;中图示出了在 365 纳米激发下,所述薄膜显示红色荧光,并显示防伪字样;右图示出了在 400 纳米激发下,所述薄膜显示蓝色荧光,并显示防伪字样,从而可以很好地用于防伪。

[0047] 图 3 示出了根据本发明的另一个实施例的本发明的透明纳米荧光材料组合物在透明油墨防伪产品中的应用。如图 3 所示,本发明的透明纳米荧光材料组合物制成的透明油墨分别印刷于香烟壳和仪表盘上,左上图示出了在自然光照射下,所述油墨层是无色透明的;右上图示出了在紫外光照射下,所述油墨层显示出彩色荧光渐变;左下图示出了在自然光照射下,所述油墨层是无色透明的;右下图示出了在紫外光照射下,所述油墨层显示出十一种荧光色组合(渐变色),从而可以很好地用于防伪。

[0048] 图 4 示出了根据本发明的另一个实施例的本发明的透明纳米荧光材料组合物在非透明墨水防伪产品中的应用。如图 4 所示,本发明的透明纳米荧光材料组合物制成的非透明墨水印刷于香烟壳的金色包装线上,左图示出了在自然光照射下所述包装线仍为金色;右图示出了在紫外光照射下,所述包装线显示红色荧光,从而可以很好地用于防伪。

[0049] 图 5 示出了根据本发明的另一个实施例的本发明的透明纳米荧光材料组合物在透明商标图案防伪产品中的应用。如图 5 所示,本发明的透明纳米荧光材料组合物制成的透明商标图案印刷于产品外壳上,左图示出了在自然光照射下所述商标图案是无色透明的;右图示出了在紫外光照射下,所述商标图案显示绿色荧光和红色荧光,从而可以很好地用于防伪。

[0050] 本发明的主要优点在于:

[0051] 本发明的透明纳米荧光材料组合物可以溶解在包括油墨、薄膜、纤维在内的各种应用载体而仍然保持无色透明;同时,在特征光激发下,它们可以发出各种色泽的可见光,而且性能非常稳定,已经通过了长时间(> 2000 小时)的高温(85℃)、高湿(85RH)环境测试,可以在室外正常使用,并具有长期的使用寿命;提高了品牌产品的外观、独特新颖性和品牌价值。

[0052] 实施例

[0053] 下面结合具体的实施例进一步阐述本发明。但是,应该明白,这些实施例仅用于说明本发明而不构成对本发明范围的限制。下列实施例中未注明具体条件的试验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。除非另有说明,所有的百分比和份数按重量计。

[0054] 实施例 1:透明纳米荧光材料的制备

[0055] 实施例 1(a):透明无机纳米氧化物荧光粉的制备

[0056] 通过溶剂水热法来合成 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} 以及 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} 的纳米微晶。通过高温溶剂法合成 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的纳米微晶。透射电镜显示这些纳米微晶的平均微晶颗粒度约为 15-100 纳米。将如此细微的颗粒溶解到溶剂中形成完全无色隐形的功能型发光液体,在紫外灯的激发下发射醒目的特征光。

[0057] 所得的纳米发光材料可以应用到防伪领域,既可以在无色透明的介质上制作五彩缤纷的图案,又可以在不同的紫外线波长激发下,同一材料发出不同的光,由此极大地提高了防伪的级别,发明了申请人独有的“BrandAuthen”隐形防伪技术。

[0058] 实施例 1(b):透明包含不饱和键的有机染料和有机发光小分子的制备

[0059] 利用有机溶剂合成法合成包含不饱和键的有机染料和有机发光小分子,如 2-丁基-6-(丁基氨基)-1H-苯并噻唑-1,3(2H)-二酮、2-丁基-6-(丁基氨基)-1H-苯并噻唑-3(2H)-二酮、以及 1,7-(二乙基氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮。通过改变分子的溶剂亲和性,将有机分子有效地溶解在溶剂中,形成完全无色隐形的功能型发光液体,在紫外灯的激发下发射醒目的特征光。

[0060] 实施例 1(c):透明包含稀土元素的有机金属络合物分子的制备

[0061] 利用有机溶剂合成配体,金属配位法合成包含稀土元素的有机金属络合物分子,如 2,4-乙酰丙酮铈。通过改变配体的溶剂亲和性,将有机金属络合物分子有效地溶解在溶剂中,形成完全无色隐形的功能型发光液体,在紫外灯的激发下发射醒目的特征光。

[0062] 实施例 1(d):透明半导体荧光量子点的制备

[0063] 利用高沸点溶剂热合成法合成 ZnS , $\text{ZnSe}:\text{Cu}$ 的纳米量子点材料。透射电镜显示量子点的平均尺寸约为 5-10 纳米。将如此细微的颗粒溶解到溶剂中形成完全无色隐形的功能型发光液体,在紫外灯的激发下发射醒目的特征光。

[0064] 实施例 2:透明纳米荧光材料在透明薄膜防伪产品中的应用

[0065] 将实施例 1 中制得的透明纳米荧光材料通过柔印法制成透明的荧光薄膜,将其作为特殊的“发光”包装覆盖于香烟壳上。所述薄膜在自然光下是无色透明的,因此它不会影响产品外观,并且会在激发下发光,以达到提高品牌形象和防伪的目的。因为纳米荧光材料是透明的,因此,将多层次的或混合的纳米荧光材料同时用到一个产品上。如图 2 所示,多层纳米荧光材料会因不同波长的激发显现出多种独特的发光颜色。

[0066] 实施例 3:透明纳米荧光材料在透明油墨防伪产品中的应用

[0067] 将实施例 1 中制得的透明纳米荧光材料以约千分之五的浓度溶入市售的透明油墨中制成透明油墨,通过数字喷墨打印机分别印刷于香烟壳和仪表盘上以制作出各种彩色的隐形防伪图案(如图 3 所示),从而提高防伪级别。

[0068] 实施例 4:透明纳米荧光材料在非透明墨水防伪产品中的应用

[0069] 将实施例 1 中制得的透明纳米荧光材料直接溶于金色油墨中,通过胶印法印刷在

香烟壳的金色包装线上,它在环境光线下仍然显示自然金色,而在紫外光激发下发出非黄色光(如图4所示)。

[0070] 实施例5:透明纳米荧光材料在透明商标图案防伪产品中的应用

[0071] 将实施例1中制得的透明纳米荧光材料打印成透明商标图案制成发光品牌。在激发下,该发光品牌在相同或不同颜色的背景颜色下发出不同的光(如图5所示),这有助于加强品牌形象,同时可以达到防伪的目的。

[0072] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

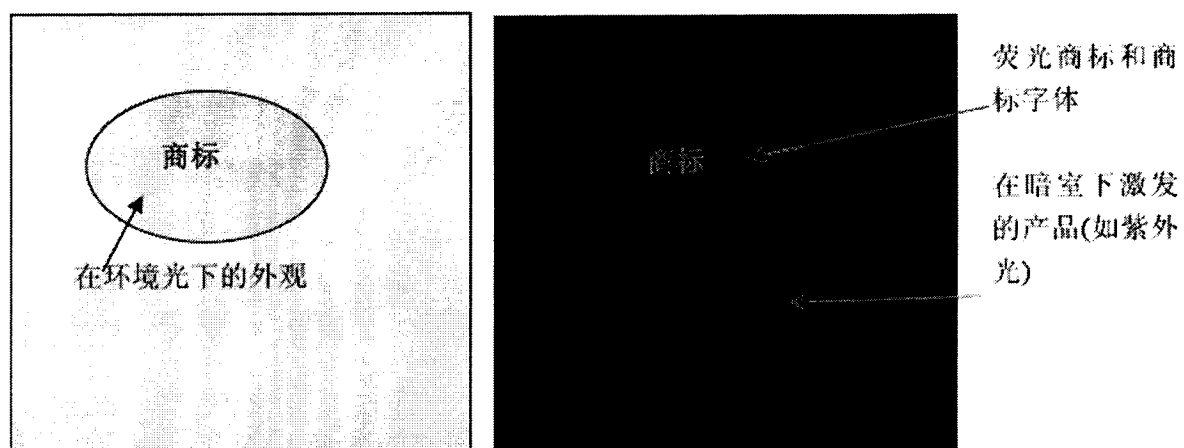


图 1

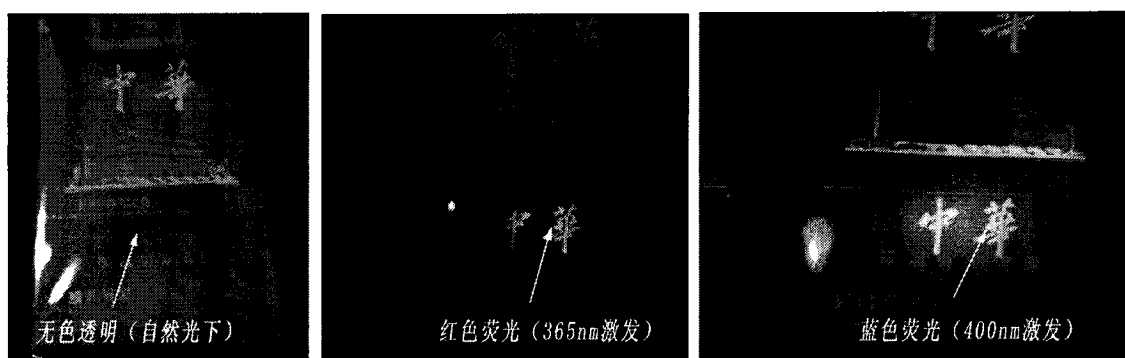


图 2

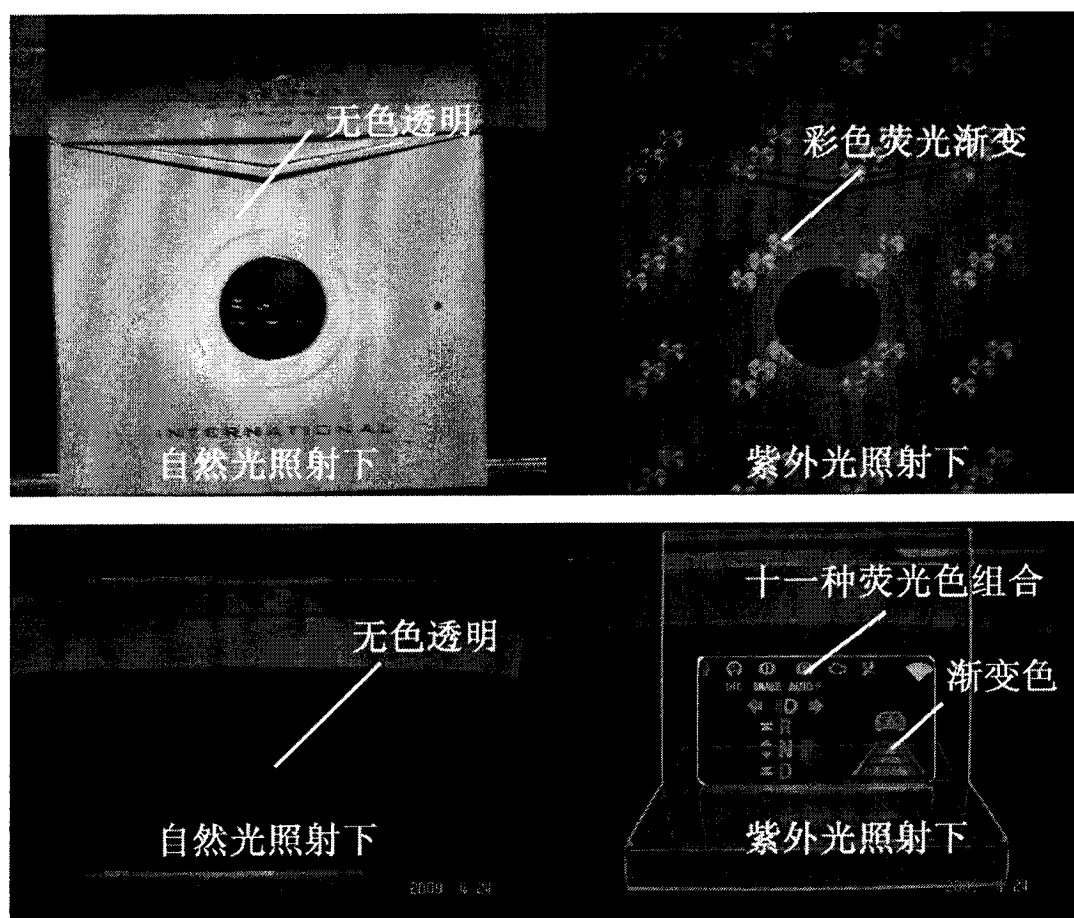


图 3

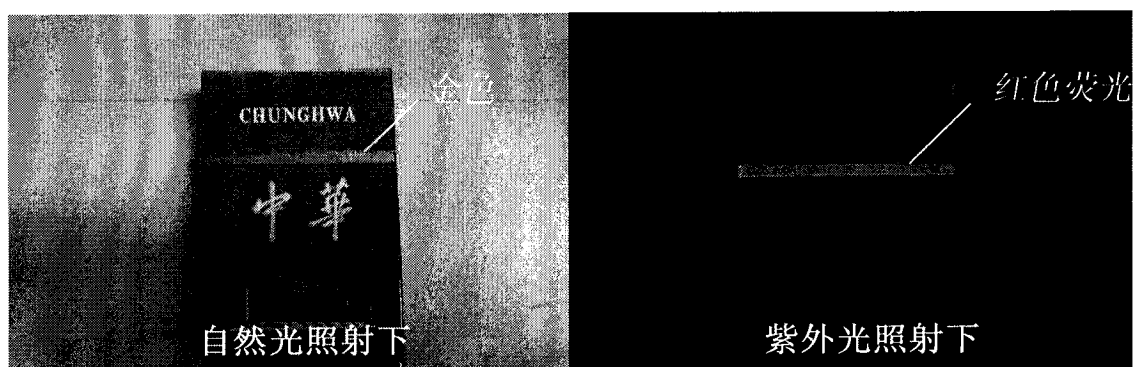


图 4



图 5

专利名称(译)	透明纳米荧光材料组合物及其在隐形防伪产品中的应用		
公开(公告)号	CN102002365A	公开(公告)日	2011-04-06
申请号	CN200910194814.2	申请日	2009-08-31
[标]申请(专利权)人(译)	孙晓东		
申请(专利权)人(译)	孙晓东		
当前申请(专利权)人(译)	孙晓东		
[标]发明人	孙晓东 牟林		
发明人	孙晓东 牟林		
IPC分类号	C09K11/88 C09K11/06 C08K13/02 C09D11/02 C09D11/16 C09D7/12 C09D5/22 G09F3/02 C09D11/50		
代理人(译)	项丹		
其他公开文献	CN102002365B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及透明纳米荧光材料组合物及其在隐形防伪产品中的应用，提供了一种透明纳米荧光材料组合物，其对390-650纳米之间的波长的透明性大于50%，它包含选自下组的纳米荧光材料：包含稀土元素的无机纳米氧化物荧光粉、包含不饱和键的有机染料和有机发光小分子、半导体荧光量子点、以及包含稀土元素的有机金属络合物分子，其中，所述纳米荧光材料的平均粒径不大于400纳米。

