

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 9 月 20 日 (20.09.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/166465 A1

(51) 国际专利分类号:
B41M 5/00 (2006.01) *C09D 11/32* (2014.01)
C09D 11/30 (2014.01) *C09D 11/38* (2014.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/078942

(22) 国际申请日: 2018 年 3 月 14 日 (14.03.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710153541.1 2017年3月15日 (15.03.2017) CN
201710155140.X 2017年3月15日 (15.03.2017) CN

(71) 申请人: 大连理工大学(DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。

(72) 发明人: 武素丽(WU, Suli); 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。常杰(CHANG, Jie); 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。刘宝琦(LIU, Baoqi); 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。张淑芬(ZHANG, Shufen); 中国辽宁省大连市高新园区凌工路2号, Liaoning 116024 (CN)。

(74) 代理人: 大连东方专利代理有限责任公司(DALIAN EAST PATENT AGENT LTD.); 中国辽宁省大连市西岗区黄河路263号608室, Liaoning 116011 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LARGE-AREA STRUCTURAL CHROMOGENIC PATTERN BY MEANS OF INK-JET PRINTING AND ANTI-COUNTERFEITING METHOD BASED ON STRUCTURAL COLOR CHANGE

(54) 发明名称: 一种喷墨打印制备大面积结构生色图案的方法及基于结构色变化的防伪方法

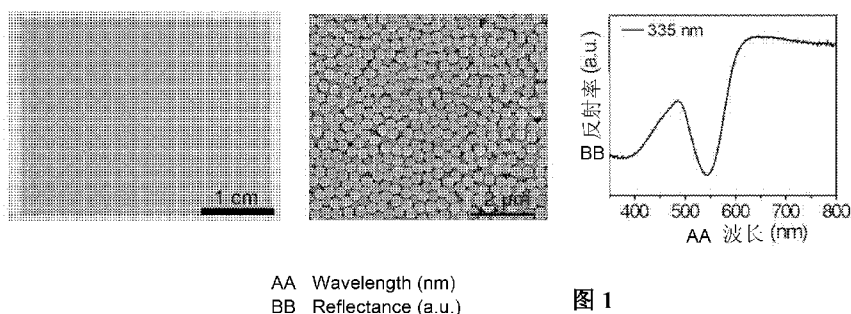


图 1

(57) Abstract: A method for preparing a large-area structural chromogenic pattern by means of ink-jet printing, a structural chromogenic pattern obtained by means of the method, and an anti-counterfeiting method based on a structural color change. A dispersion liquid containing mono-disperse colloidal micro-spheres with high index of refraction is printed onto a piece of paper by means of an ink-jet printer, and nano-microspheres are arranged and assembled on the paper to obtain a micro-structure having the features of being ordered from a short distance and disordered from a long distance. A pretty structural color can be observed by means of the interaction of the structure with light, thereby displaying a pattern, changing the angle of observation, changing the brightness of the structural color, and hiding and displaying the pattern. The method is simple and convenient, is widely applicable, and can achieve the preparation and anti-counterfeiting of a large-area structural color without the need for external stimulation.

(57) 摘要: 一种喷墨打印制备大面积结构生色图案的方法、由该方法得到的结构生色图案及基于结构色变化的防伪方法。利用喷墨打印机将含有高折射率单分散胶体微球的分散液打印在纸张上, 纳米微球在纸张上排列组装得到短程有序、长程无序的微观结构, 该结构与光相互作用, 可以观察到亮丽的结构色, 实现图案的显示, 改变观察角度, 结构色亮度变化, 实现图案的隐藏与显示。该方法简单方便, 扩展性强, 不需外界刺激, 实现大面积结构色的制备及防伪。

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种喷墨打印制备大面积结构生色图案的方法及基于结构色变化的防伪方法

技术领域

本发明属于大面积结构色图案制备及防伪领域，特别涉及一种利用喷墨打印技术在纸上得到大面积结构生色图案的方法及基于结构色变化的防伪方法。

背景技术

通过光的色散、折射、衍射、干涉而产生的颜色效应称为结构色。结构色具有光亮度、高饱和度、永不褪色等特点与优势，所以，近些年如何制备大面积的结构色光子晶体图案受到人们极大的关注。目前，得到结构色图案的方法包括自组装法、垂直沉积法、旋转涂层法和喷墨打印技术。自组装方法需要使用图案化的模板基底，在空间限域作用下组装胶体粒子到模板上，难以大规模制备，限制了图案化光子晶体的实际应用。垂直沉积方法是基于乳胶粒蒸发过程中的回流力及毛细力实现乳胶粒组装，是迄今为止胶体晶体制备的最为常用的方法。但仍不能满足对大面积样品的制备需求，为此旋转涂层方法被用于胶体晶体的大面积制备。但该方法需要将单分散胶乳样品分散在高黏度分散液中，其再分散过程的工艺非常繁琐，且有时很难找到合适的分散体系。而喷墨打印技术更容易实现大面积复杂图案的直接书写和复合功能材料的图案化，且制备简便，成本低廉，无需使用预先图案化的模板。另外，喷墨打印技术打印的结构色图案可以使墨水均匀沉积在基质表面，从而使得到的大面积结构色图案颜色均一。

对于喷墨打印技术制备大面积结构色光子晶体图案，人们一般使用两类设备，一类是普通的喷墨打印机，另外一类就是材料喷墨沉积仪。前者价格低廉，打印的基质一般选择PET，墨水的材料包括聚合物微球(*Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(31): 5499-5502.)、 TiO_2 (*ACS nano*, 2016, 10(3): 3078-3086.)等。材料喷墨沉积仪相对于普通喷墨打印机价格昂贵，使其应用受到限制。宋延林等利用材料喷印沉积仪将聚合物微球打印在疏水的PDMS基质上(*Advanced Optical Materials*, 2014, 2(1): 34-38.)。利用液滴在基底表面上三相线的滑移抑制“咖啡环”效应，制备具有较大高径比且纳米粒子紧密堆积的组装结构，进而得到角度无关的结构色图案。

以上两种方法虽然能够得到结构色图案，但两种方法所需基质材料大都为塑料基质，而且需要经过预先处理，且第二种设备价格昂贵，限制了其使用。因此仍然有必要开发一种利用普通喷墨打印机在纸上打印得到大面积结构色图案的方法。本发明利用高折射率微球的特点，短程有序、长程无序组装即可得到亮丽的结构色，可通过普

通商用打印机，在多种纸张上打印结构色图案。

结构色图案可应用于防伪领域，目前，利用结构色实现防伪的方法主要包括两类：一类是刻蚀技术制备响应性聚合物膜，通过外界刺激实现防伪；另一类是通过喷墨沉积仪将单分散纳米粒子沉积在预处理过的玻璃、聚二甲基硅氧烷等基质材料上。前者制备工艺复杂，且制备的防伪图案内部为流动相，限制了其使用（*Advanced Functional Materials*, 2014, 24(41): 6430-6438.），后者使用的打印设备价格昂贵，且基质材料需要经过预处理，另外要通过改变背景或者光源强度才能够实现防伪（*Chemistry-Asian Journal*, 2016, 11(19): 2680-2685.）。

本发明利用高折射微球，通过喷墨打印技术打印结构色的图案，利用不同粒径的微球具有相同的本体色的特点，用含有不同粒径的微球墨水打印图案的不同颜色部位，当观察角度与入射光角度相接近时，结构色艳丽，可以观察到亮丽的结构色图案，而当观察角度与入射光角度偏离时，结构色的亮度降低，此时体现材料的本体色，此时图案被隐藏，进而实现仅仅通过观察角度的变化结构色图案的隐藏与显示。由于图案隐藏与显示过程中无须外界刺激、结构色本身没有相态的变化，所以该防伪图案具有制备简单、实用耐久性强的特点。

发明内容

本发明的目的是提供一种简单普适的制备大面积结构色图案的方法及防伪方法，利用普通喷墨打印机在无需预处理的纸上得到大面积不同颜色的结构色图案，当观察角度变化时，通过本体色和结构色之间的变化实现防伪。该方法不仅成本低廉，同时使用的基质材料不需要经过预处理，打印出来的图案以固态形式存在，便于使用。另外，实现防伪的过程不需要对图案施加外力，不会发生形变，因为微观结构不会发生改变。故此方法实用性强。

为解决上述技术问题，本发明采用的一个技术方案是：将含有高折射率单分散微球的墨水装于墨盒内，通过计算机软件设计图案，利用喷墨打印机使墨水在纸上均匀沉积，得到大面积的结构色图案。通过改变观察角度实现结构色图案的隐藏与显示。其实现过程包含以下工艺步骤：

① 制备单分散胶体微球，将由单分散胶体微球、高沸点助剂、乙醇、甘油、表面活性剂、消泡剂、胶黏剂、pH 调节剂和去离子水混合，超声分散得到的墨水装于喷墨打印机的墨盒中；

② 通过计算机软件设计图案；

③将②所设计的图案用①所配制的墨水通过喷墨打印技术打印在纸上，得到大面积结构色图案。

所述高沸点助剂为沸点大于 180℃的有机溶剂。

进一步地，在上述技术方案中，步骤①中所述高折射率单分散亚微米胶体微球为折射率大于 2 的纳米微球，硫化镉（CdS），氧化亚铜（Cu₂O），二氧化钛（TiO₂），硫化锌（ZnS）或氧化锌（ZnO）中的一种。

进一步地，在上述技术方案中，步骤①中所述单分散胶体微球粒径范围为 90~400 nm。

进一步地，在上述技术方案中，将不同粒径的纳米微球分别配置成墨水，图案的不同部位用不同的墨水进行打印。

进一步地，在上述技术方案中，当观察角度与入射光角度接近时，可以观察到亮丽的结构色图案，当观察角度与入射光角度偏离时，结构色图案消失。

进一步地，在上述技术方案中，步骤①中所述单分散胶体微球、高沸点助剂、乙醇、甘油、表面活性剂、消泡剂、胶黏剂、pH 调节剂和去离子水混合，超声分散得到的墨水中单分散胶体微球的含量为 5~20 wt%、高沸点助剂的含量为 5~15 wt%、乙醇的含量为 8~20 wt%、甘油的含量为 1~5 wt%、表面活性剂的含量为 2~5 wt%、消泡剂的含量为 0.1~0.2 wt%，胶黏剂的含量为 1~4 wt%，pH 调节剂的含量为 2~4 wt%，余量为去离子水。

进一步地，在上述技术方案中，步骤①中所述高沸点助剂为乙二醇、二乙二醇或甲酰胺。

进一步地，在上述技术方案中，步骤①中所述表面活性剂为 OP-10 或聚乙烯吡咯烷酮。

进一步地，在上述技术方案中，步骤①中所述消泡剂为磷酸三丁酯。

进一步地，在上述技术方案中，步骤①中所述胶黏剂为聚乙烯醇、聚氨酯树脂和丙烯酸树酯中的一种。

进一步地，在上述技术方案中，步骤①中所述的 pH 调节剂为三乙醇胺、二乙醇胺和乙醇胺中的一种。

进一步地，在上述技术方案中，步骤①中所述的纸为铜版纸、RC 相纸和高光相纸中的一种。

进一步地，在上述技术方案中，步骤③中所述打印机为喷墨打印机。

进一步地，在上述技术方案中，所述图案为计算机软件设计的普通图案和快速响应矩阵码。

发明有益效果

本发明利用普通喷墨打印机，使得含有不同粒径、单分散微球的墨水在纸上均匀沉积，使纳米粒子排列组装得到短程有序、长程无序的微观结构，这样的微观结构通过与光的相互作用，得到亮丽的结构色，改变观察角度，结构色的亮度发生变化，进而实现图案的隐藏与显示，在防伪和信息加密方面具有较大的实用性。该方法不仅成本低廉，同时使用的基质材料不需要经过预处理，方法实用性强。

附图说明

图 1 中 a, b, c 分别为实施例 1 中喷墨打印大面积的红色结构色图案的数码照片图、扫描电镜图以及反射光谱图；

图 2 中 a, b, c 分别为实施例 2 中喷墨打印大面积的绿色结构色图案的数码照片图、扫描电镜图以及反射光谱图。

图 3a 为实施例 3 中图案的隐藏数码照片图，整个图案全部为黄色；

图 3b 为实施例 3 中图案的显示数码照片图，左上角的蝴蝶为红色，右下角的蝴蝶为绿色，其余部分均为黄色；

图 4a-b 为实施例 4 中快速响应矩阵码的隐藏时的数码照片图，整个图案全部为黄色；

图 4c-d 为实施例 4 中快速响应矩阵码的显示时的数码照片图，c 图可以观察到红色的二维码，其余部分是黄色；d 图观察到的是绿色的二维码，其余部分是黄色。

具体实施方式

下面结合附图对本发明中的较佳实施例进行阐述，使本发明能够更好地被本领域技术人员理解，从而对本发明的保护范围做出清晰明确的界定。

实施例 1

喷墨打印 CdS 墨水得到大面积的红色结构色图案。

首先制备单分散 CdS 胶体微球，具体制备方法如下：

称取 5 g 聚乙烯吡咯烷酮粉末（PVP），加入 150 mL 二乙二醇，再加入等物质的量的硝酸镉和硫脲粉末，硝酸镉和硫脲的物质的量为 20 mmol，搅拌至所有粉末完全溶解。将溶液加热至 160 °C，保温反应 5h 后自然冷却至室温，将产物离心后乙醇和水洗 3 次干燥。得到单分散的、平均粒径为 335 nm 的 CdS 纳米粒子。

称取一定量上述单分散 CdS 微球粉末，充分研磨，其中，加入单分散胶体微球的含量为 12 wt%、乙二醇的含量为 5 wt%、乙醇的含量为 10 wt%、甘油的含量为 5 wt%、PVP 的含量为 2.7 wt%、磷酸三丁酯的含量为 0.1 wt%，聚乙烯醇的含量为 1 wt%，三乙醇胺的含量为 3 wt%，余量为去离子水。超声 30min，配制成分散均匀的墨水。

将配置好的墨水装于墨盒内，利用喷墨打印机打印已经设计好的图案，使墨水中的 CdS 纳米粒子在高光相纸上均匀沉积，得到短程有序、长程无序的微观结构，如图 1 所示，最终得到大面积的红色结构色图案。

实施例 2

喷墨打印 CdS 墨水得到大面积的绿色结构色图案。

首先制备单分散 CdS 胶体微球，具体制备方法如下：

称取 5 g 聚乙烯吡咯烷酮粉末（PVP），加入 150 mL 二乙二醇，再加入等物质的量的硝酸镉和硫脲粉末，硝酸镉和硫脲的物质的量为 15 mmol，搅拌至所有粉末完全溶解。将溶液加热至 162 °C，保温反应 6 h 后自然冷却至室温，将产物离心后乙醇和水洗 3 次干燥。得到单分散的、平均粒径为 270 nm 的 CdS 纳米粒子。

称取一定量单分散 CdS 微球粉末，充分研磨，其中，加入单分散胶体微球的含量为 15 wt%、乙二醇的含量为 5 wt%、乙醇的含量为 10 wt%、甘油的含量为 5 wt%、PVP 的含量为 3 wt%、磷酸三丁酯的含量为 0.1 wt%，聚乙烯醇的含量为 1.5 wt%，三乙醇胺的含量为 3 wt%，余量为去离子水。超声 30 min，配制成分散均匀的墨水。

将配置好的墨水装于墨盒内，利用喷墨打印机打印已经设计好的图案，使墨水中的 CdS 纳米粒子在高光相纸上均匀沉积，如图 2 所示，最终得到大面积的绿色结构色图案。

实施例 3

大面积结构色图案的制备及基于结构色亮度变化的图案的隐藏与显示。

首先制备不同粒径、单分散的 CdS 胶体微球，具体制备方法如下：

称取 5 g 聚乙烯吡咯烷酮粉末（PVP），加入 150 mL 二乙二醇溶液内，再加入摩尔比为 1 的硝酸镉和硫脲粉末，搅拌至所有粉末完全溶解。将溶液加热至 150~160 °C，保温反应 5h 后自然冷却至室温，将产物离心后用乙醇和水洗 3 次，干燥研磨。得到粒径为 270 nm 的 CdS 粉末。

称取 4.5 g 聚乙烯吡咯烷酮粉末（PVP），加入 150 mL 二乙二醇溶液内，再加入摩尔比为 1 的硝酸镉和硫脲粉末，搅拌至所有粉末完全溶解。将溶液加热至 150~160

℃，保温反应 5h 后自然冷却至室温，将产物离心后用乙醇和水洗 3 次，干燥研磨。得到粒径为 290 nm 的 CdS 粉末。

称取 5 g 聚乙烯吡咯烷酮粉末（PVP），加入 150 mL 二乙二醇溶液内，再加入摩尔比为 1 的硝酸镉和硫脲粉末，搅拌至所有粉末完全溶解。将溶液加热至 150~160 ℃，保温反应 5h 后自然冷却至室温，将产物离心后用乙醇和水洗 3 次，干燥研磨。得到粒径为 335 nm 的 CdS 粉末。

分别称取一定量上述三种粒径的单分散 CdS 微球粉末，充分研磨，分别配置墨水，打印图案的不同部位。其中，墨水配制：加入单分散胶体微球的含量为 15 wt%、乙二醇的含量为 5 wt%、乙醇的含量为 10 wt%、甘油的含量为 5 wt%、PVP 的含量为 3 wt%、磷酸三丁酯的含量为 0.1 wt%，聚乙烯醇的含量为 1.5 wt%，三乙醇胺的含量为 3 wt%，余量为去离子水。超声 30 min，配制成分散均匀的墨水，分别装入三个墨盒内。通过计算机软件设计出带有两只蝴蝶的图案，将计算机与打印机相连。

利用喷墨打印机将墨水打印在高光相纸上，实验条件为室温，最终得到大面积、不同颜色的结构色图案，如图 3 所示，（其中，背景色利用粒径为 290 nm 的 CdS 纳米粒子配制的墨水打印，可以得到橙黄色的结构色）观察角度越接近于垂直入射时，发现两只蝴蝶的结构色与背景的结构色对比度越明显，可以观察到具有三种亮丽结构色的图案；观察角度偏离垂直入射角度时（ $> 30^\circ$ ），蝴蝶与背景的结构色被其本体色掩盖，而三者的本体色相近，均为黄色，此时蝴蝶与背景的颜色对比度较低，蝴蝶被隐藏于背景图案内。

实施例 4

基于结构色亮度变化的快速响应矩阵码的防伪应用。

使用实施例 3 中的墨水，通过计算机软件设计生成一个带有背景的快速响应矩阵码，利用喷墨打印机将其在高光相纸上打印，可以得到大面积的、具有两种结构色的图案。如图 4 所示，观察角度越接近于垂直入射时，发现矩阵码与背景的颜色对比度越明显，可以观察到两种亮丽结构色的同时也可以扫描此矩阵码并且得到链接。得到可隐藏可显示的快速响应矩阵码，并且当可以观察到亮丽结构色时，该矩阵码可以扫描并且得到链接；观察角度偏离垂直入射角度时（ $> 30^\circ$ ），矩阵码与背景的结构色被两者的本体色掩盖，而两者的本体色相近，均为黄色，此时矩阵码隐藏于背景图案内观察不到，且由于两者的对比度低，矩阵码无法扫描。

实施例 5

喷墨打印 ZnS 墨水得到大面积的红色结构色图案。

首先制备单分散 ZnS 胶体微球，具体制备方法如下：

取一定量的聚乙烯吡咯烷酮置于 250 mL 三口烧瓶中，向其中加入 75 mL 的去离子水，缓慢搅拌升温。当温度达到 80℃后，向体系内加入 0.01 mol 的硫代乙酰胺，搅拌 10 min 使其混合均匀，再向其中加入 100 μ L 的浓硝酸，反应 10 min 后，再将 0.02 mol 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配置成 5 mL 的水溶液，加入三口烧瓶中，立即增加转速，使得两者混合均匀，几分钟后将转速降低至 500 rpm，75℃下回流反应 3 h。将得到的产物用去离子水洗涤 3-4 遍，得到单分散的、平均粒径为 230 nm 的 ZnS 纳米粒子。离心、真空干燥后待用。

称取一定量单分散 ZnS 微球粉末，充分研磨，其中，加入单分散胶体微球的含量为 10 wt%、甲酰胺的含量为 10 wt%、乙醇的含量为 10 wt%、甘油的含量为 2 wt%、PVP 的含量为 2 wt%、磷酸三丁酯的含量为 0.1 wt%，聚乙烯醇的含量为 1 wt%，三乙醇胺的含量为 2 wt%，余量为去离子水。超声 30 min，配制成分散均匀的墨水。

将配置好的墨水装于墨盒内，利用喷墨打印机打印已经设计好的图案，使墨水中的 ZnS 纳米粒子在 RC 相纸上均匀沉积，最终得到大面积的红色结构色图案。

权 利 要 求 书

1. 一种喷墨打印制备大面积结构生色图案的方法，其特征在于，该方法包括如下工艺步骤：

① 制备单分散胶体微球，将高折射率单分散胶体微球、高沸点助剂、乙醇、甘油、表面活性剂、消泡剂、胶黏剂、pH 调节剂和去离子水混合，超声分散混合均匀，得到的稳定混合液作为墨水装于喷墨打印机的墨盒中；

② 通过计算机软件设计图案；

③ 将②所设计的图案用①所配制的墨水通过喷墨打印技术打印在纸上，得到大面积结构色图案；

所述高折射率单分散胶体微球为折射率大于 2 的单分散胶体微球；

所述高沸点助剂为沸点大于 180℃ 的有机溶剂。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述高折射率单分散胶体微球选自硫化镉，氧化亚铜，二氧化钛，硫化锌或氧化锌中的一种，所述的单分散胶体微球的粒径为 90 nm~400 nm。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述高折射率单分散胶体微球、高沸点助剂、乙醇、甘油、表面活性剂、消泡剂、胶黏剂、pH 调节剂和去离子水混合，超声分散得到的墨水中单分散胶体微球的含量为 5~20 wt%、高沸点助剂的含量为 5~15 wt%、乙醇的含量为 8~20 wt%、甘油的含量为 1~5 wt%、表面活性剂的含量为 2~5 wt%、消泡剂的含量为 0.1~0.2 wt%，胶黏剂的含量为 1~4 wt%，pH 调节剂的含量为 2~4 wt%，余量为去离子水。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述高沸点助剂选自乙二醇、二乙二醇或甲酰胺。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述表面活性剂选自 OP-10 或聚乙烯吡咯烷酮。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述消泡剂选自磷酸三丁酯。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述胶黏剂选自聚乙烯醇、聚氨酯树脂和丙烯酸树酯中的一种。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的 pH 调节剂选自三乙醇胺、二乙醇胺或乙醇胺中的一种。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的纸选自铜版纸、RC 相纸和高光相纸中的一种。

10. 由权利要求 1 所述方法通过喷墨打印技术在纸上得到大面积的结构生色图案。

11. 将权利要求 1 所述方法得到的大面积结构生色图案用于防伪的方法，其特征在于配置不同种类和/或不同粒径的胶体微球分散液作为不同颜色的墨水，图案的不同颜色部分采用不同的墨水打印。

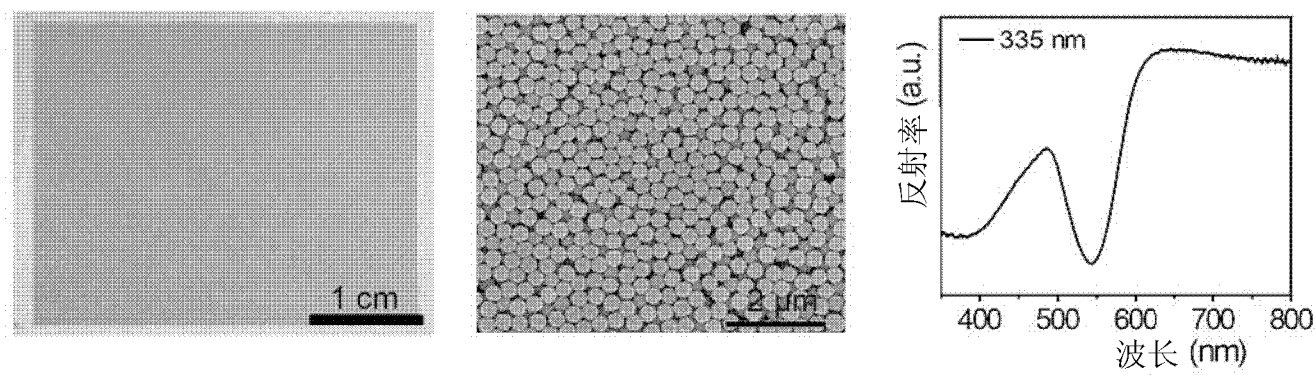


图 1

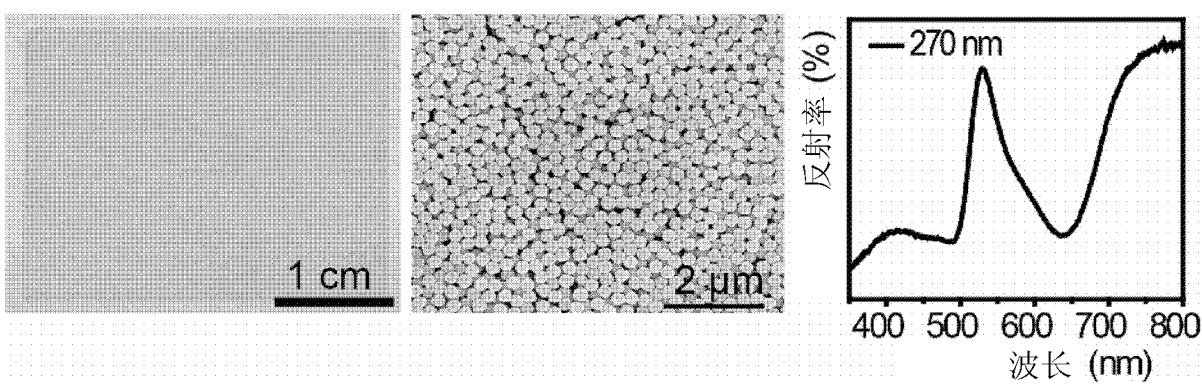


图 2

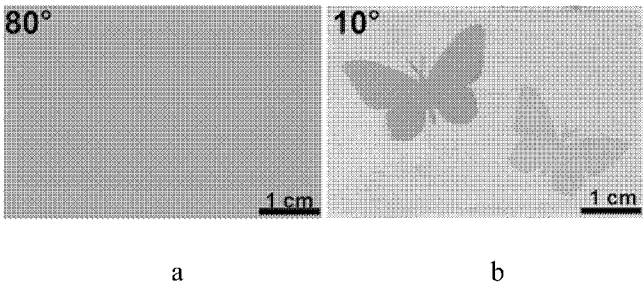


图 3

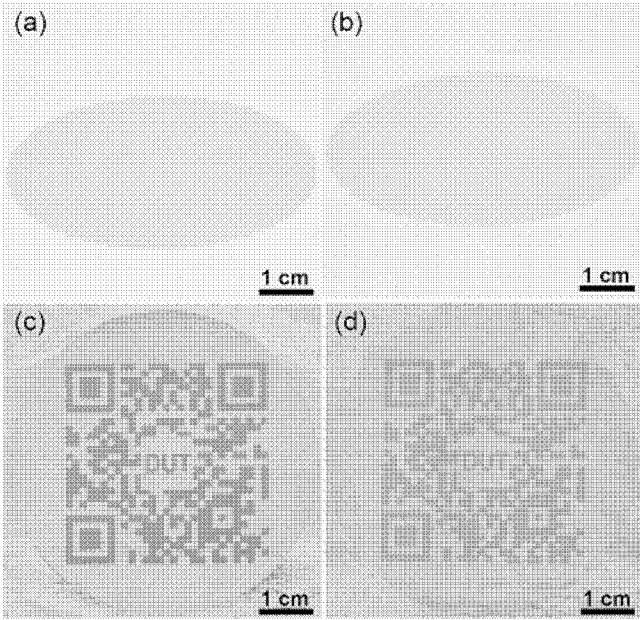


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/078942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M 5/00 (2006.01) i; C09D 11/30 (2014.01) i; C09D 11/32 (2014.01) i; C09D 11/38 (2014.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M; C09D 11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CNABS, VEN, CNKI, CNTXT: 高沸, 沸点, 微珠, 微球, 胶体, 折射率, 墨, micro+, ball+, refractive, boil+, ink, jet+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106891634 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 27 June 2017 (27.06.2017), claims 1-10	1-11
X	CN 105017863 A (SUZHOU NANO FOREVER MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.), 04 November 2015 (04.11.2015), description, paragraphs [0003]-[0035] and [0049]-[0058], and figures 1-3	1-11
A	CN 104044380 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 17 September 2014 (17.09.2014), entire document	1-11
A	CN 103788770 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY), 14 May 2014 (14.05.2014), entire document	1-11
A	EP 2204349 A1 (KOREA INST SCI & TECH), 07 July 2010 (07.07.2010), entire document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 May 2018	Date of mailing of the international search report 09 June 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer YU, Juanjuan Telephone No. 62085091

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/078942

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106891634 A	27 June 2017	None	
CN 105017863 A	04 November 2015	CN 105017863 B	11 August 2017
CN 104044380 A	17 September 2014	CN 104044380 B	09 March 2016
CN 103788770 A	14 May 2014	CN 103788770 B	02 September 2015
EP 2204349 A1	07 July 2010	EP 2204349 B1	16 July 2014
		JP 2010162685 A	29 July 2010
		KR 20110028152 A	17 March 2011
		US 2010167078 A1	01 July 2010
		JP 5400602 B2	29 January 2014
		KR 101265093 B1	16 May 2013
		KR 20100076824 A	06 July 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/078942

A. 主题的分类 B41M 5/00(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; C09D 11/32(2014.01)i; C09D 11/38(2014.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																				
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B41M; C09D 11/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, VEN, CNKI, CNTXT:高沸, 沸点, 微珠, 微球, 胶体, 折射率, 墨, micro+, ball+, refractive, boil+, ink, jet+																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106891634 A (大连理工大学) 2017年 6月 27日 (2017 - 06 - 27) 权利要求1-10</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105017863 A (苏州中科纳福材料科技有限公司) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 说明书第[0003]-[0035], [0049]-[0058]段, 图1-3</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104044380 A (中国科学院化学研究所) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103788770 A (浙江理工大学) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2204349 A1 (KOREA INST SCI & TECH) 2010年 7月 7日 (2010 - 07 - 07) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 106891634 A (大连理工大学) 2017年 6月 27日 (2017 - 06 - 27) 权利要求1-10	1-11	X	CN 105017863 A (苏州中科纳福材料科技有限公司) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 说明书第[0003]-[0035], [0049]-[0058]段, 图1-3	1-11	A	CN 104044380 A (中国科学院化学研究所) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 全文	1-11	A	CN 103788770 A (浙江理工大学) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 全文	1-11	A	EP 2204349 A1 (KOREA INST SCI & TECH) 2010年 7月 7日 (2010 - 07 - 07) 全文	1-11
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 106891634 A (大连理工大学) 2017年 6月 27日 (2017 - 06 - 27) 权利要求1-10	1-11																		
X	CN 105017863 A (苏州中科纳福材料科技有限公司) 2015年 11月 4日 (2015 - 11 - 04) 说明书第[0003]-[0035], [0049]-[0058]段, 图1-3	1-11																		
A	CN 104044380 A (中国科学院化学研究所) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 全文	1-11																		
A	CN 103788770 A (浙江理工大学) 2014年 5月 14日 (2014 - 05 - 14) 全文	1-11																		
A	EP 2204349 A1 (KOREA INST SCI & TECH) 2010年 7月 7日 (2010 - 07 - 07) 全文	1-11																		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																				
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																				
国际检索实际完成的日期 2018年 5月 8日		国际检索报告邮寄日期 2018年 6月 19日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 余娟娟 电话号码 62085091																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/078942

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	106891634	A	2017年 6月 27日	无	
CN	105017863	A	2015年 11月 4日	CN	105017863 B 2017年 8月 11日
CN	104044380	A	2014年 9月 17日	CN	104044380 B 2016年 3月 9日
CN	103788770	A	2014年 5月 14日	CN	103788770 B 2015年 9月 2日
EP	2204349	A1	2010年 7月 7日	EP	2204349 B1 2014年 7月 16日
				JP	2010162685 A 2010年 7月 29日
				KR	20110028152 A 2011年 3月 17日
				US	2010167078 A1 2010年 7月 1日
				JP	5400602 B2 2014年 1月 29日
				KR	101265093 B1 2013年 5月 16日
				KR	20100076824 A 2010年 7月 6日