



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101855307 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 06

(21) 申请号 200780101579. 9

(22) 申请日 2007. 11. 14

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/023804 2007. 11. 14

(87) PCT申请的公布数据

WO2009/064267 EN 2009. 05. 22

(71) 申请人 惠普发展公司，有限责任合伙企业

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 G · E · 拉德克 A · 戈维亚迪诺夫

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 朱黎明 王颖

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

在窄带紫外辐射下可见的油墨

(57) 摘要

一种油墨，该油墨在大多数照明条件下是基本上不可见的，只有在用对着色剂特定的波长的紫外能量进行激发时才是可见的。该油墨可包含液体载剂和荧光着色剂。该荧光着色剂的平均粒度小于约 200 纳米。这种油墨可配制作为喷墨油墨。

1. 一种稳定的喷墨油墨,其包含:

液体载剂;和

荧光着色剂,该着色剂为平均粒度小于约 200 纳米的基本上不溶于水的颗粒形式,

其中,将该喷墨油墨印刷到介质基材上的时候,该喷墨油墨中的荧光着色剂是基本上不可见的,除非用对该荧光着色剂特定的窄范围紫外能量进行激发,该窄范围不大于约 80 纳米。

2. 如权利要求 1 所述的喷墨油墨,其特征在于,所述荧光着色剂选自 $(\text{SrCaBaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Mn}$, 及其组合。

3. 如权利要求 2 所述的喷墨油墨,其特征在于,所述荧光着色剂包括 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, 该喷墨油墨产生一种图象,该图象是基本上不可见的,除非用 200–280 纳米波长的紫外能量进行激发,该图象才变得可见。

4. 如权利要求 3 所述的喷墨油墨,其特征在于,氧化钇中的铕浓度约为 1–3 摩尔%。

5. 如权利要求 1 所述的喷墨油墨,其特征在于,所述喷墨油墨基本不含其他非荧光着色剂,该喷墨油墨产生一种图象,该图象是基本上不可见的,除非用 200–280 纳米波长的紫外能量进行激发,该图象才变得可见。

6. 如权利要求 1 所述的喷墨油墨,其特征在于,所述荧光着色剂的平均粒度小于约 150 纳米。

7. 如权利要求 1 所述的喷墨油墨,其特征在于,所述荧光着色剂的平均粒度小于约 100 纳米。

8. 一种制造喷墨油墨的方法,其包括:

将粒度小于 200 纳米的荧光着色剂与至少一种液体载剂组分掺混,形成分散体;和

将该分散体与其他液体载剂组分掺混,形成包含液体载剂和该着色剂的稳定油墨,

其中,配制该喷墨油墨从而将其印刷到介质基材上的时候,该喷墨油墨中的荧光着色剂是基本上不可见的,除非用对该荧光着色剂特定的窄范围紫外能量进行激发,该窄范围不大于约 80 纳米。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,将 1–5 重量% 的所述分散体与其他液体载剂组分掺混,形成稳定油墨。

10. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述分散体的 pH 约为 6–7。

11. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述荧光着色剂选自 $(\text{SrCaBaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Mn}$, 及其组合。

12. 如权利要求 11 所述的方法,其特征在于,所述荧光着色剂包括 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,氧化钇中的铕浓度约为 1–3 摩尔%。

14. 一种用于印刷和照射选择性可见图象的系统,其包括:

(a) 介质基材;

(b) 喷墨油墨,其包含:

(i) 液体载剂,和

(ii) 荧光着色剂,该着色剂为平均粒度小于约 200 纳米的基本上不溶于水的颗粒形

式，

其中，将该喷墨油墨印刷到该介质基材上的时候，该喷墨油墨中的荧光着色剂是基本上不可见的，除非用对该荧光着色剂特定的窄范围紫外能量进行激发，该窄范围不大于约 80 纳米；和

(c) 紫外能量源，该能量源设置成只发射该窄范围内的紫外能量。

15. 如权利要求 14 所述的系统，其特征在于，所述荧光着色剂选自 $(\text{SrCaBaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Mn}$ ，及其组合。

16. 如权利要求 15 所述的系统，其特征在于，所述荧光着色剂包括 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ，所述喷墨油墨产生一种图象，该图象是基本上不可见的，除非用 200-280 纳米波长的紫外能量进行激发，该图象才变得可见，其中对该紫外能量源进行设置，使其只发射在 200-280 纳米范围内的紫外能量。

17. 如权利要求 14 所述的系统，其特征在于，所述喷墨油墨基本不含其他非荧光着色剂，该喷墨油墨产生一种图象，该图象是基本上不可见的，除非用 200-280 纳米范围波长的紫外能量进行激发，该图象才变得可见，其中对该紫外能量源进行设置，使其只发射在 200-280 纳米范围内的紫外能量。

18. 一种印刷和照射选择性可见图象的方法，其包括：

(a) 将油墨印刷到介质基材上，该油墨包含：

(i) 液体载体，和

(ii) 荧光着色剂，该着色剂为平均粒度小于约 200 纳米的基本上不溶于水的颗粒形式，

其中，将该喷墨油墨印刷到该介质基材上的时候，该喷墨油墨中的荧光着色剂是基本上不可见的，除非用对该荧光着色剂特定的窄范围紫外能量进行激发，该窄范围不大于约 80 纳米；和

(b) 使印刷图象曝射于波长只在该窄范围中的紫外能量。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于，所述印刷步骤是喷墨印刷。

20. 一种安全标记，其包括印刷在基材上的图象，其中该图象的单位标记面积中包含 0.1-50 微克 / 平方厘米的荧光着色剂，该荧光着色剂的平均粒度小于约 200 纳米，

其中该安全标记在用约 200-280 纳米波长的紫外能量激发时产生可见图象，在该范围以外是基本上不可见的。

21. 如权利要求 20 所述的安全标记，其特征在于，所述荧光着色剂是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ，所述图象在用约 200-280 纳米波长的紫外能量激发时反射红色色调。

22. 如权利要求 20 所述的安全标记，其特征在于，使用发射 200-280 纳米范围以外的紫外能量的扫描仪或复印机不能检测到所述图象。

在窄带紫外辐射下可见的油墨

[0001] 背景

[0002] 有时候需要能提供更高程度的文档安全性的系统和方法。例如，经常需要将文档标记为原始文档，例如身份证件、护照、支票和货币。或者，需要在文档上标记某些信息，优选这些信息在普通照明条件下是不可见的。出于这些目的，已经开发了专门的水印和印刷技术。而且，已经在这些方法中结合了多种印刷材料。随着在提供更真实和安全的文档方面的发展，伪造技术也持续进步。因此，需要开发能为文档等提供新的附加水平的真实度的更多技术和材料。

[0003] 发明详述

[0004] 以下参考本发明的示例实施方式，包括文中所述和附图中所示，本文使用术语对其进行描述。必须理解，并不意图限制本发明的范围。本领域技术人员了解本发明之后，本文所述的本发明特征的变化和进一步修改以及本文所述的本发明原理的其他应用都将是显而易见的，都包括在本发明范围之内。

[0005] 为了描述本发明并提出权利要求，使用以下术语。

[0006] 单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代物的情况，除非上下文有其他明确指示。因此，例如对“一种着色剂”的引用包括对一种或多种着色剂的引用。

[0007] 术语“流体”不要求组合物中的所有组分都是液体，因为颜料通常分散在带色流体中。因此，流体分散体和流体溶液都包括在含着色剂流体范围内。还要注意，在许多实施方式中，术语“着色剂”包括接受可见光谱以外的光并反射可见光谱以内的光的材料。

[0008] 当用术语“稳定的”表示本申请中的油墨或其他溶液时，是指包含许多颗粒的分散体，其中在正常储存和 / 或使用条件下，颗粒在一段延长的时间内保持分散在溶液中。这些条件取决于溶液或油墨的目的，因此是油墨特定的。碱稳定性时间的非限制性例子包括大于 1 周，大于 1 个月，大于 6 个月，大于 1 年和大于 3 年。

[0009] 如本文所用，术语“色调”表示可见光谱以内的颜色。“色调”和“颜色”都用来表示不同的颜色。从技术上说，当从一种色调发射或反射的光波长不同于从另一种色调发射或反射的光波长时，这两种不同色调得到区分。

[0010] 如本文所用，术语“荧光着色剂”表示曝射于不可见的能量波长时发射或反射可见波长的着色剂。而且，本文所用的荧光着色剂是基本上不可见的，除非曝射于不可见的活化能量波长。荧光着色剂的非限制性例子包括 $(\text{SrCaBaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Mn}$, 及其组合。着色剂的其他非限制性例子包括硫属化物 (halcogenide)，如 MeS 、 MeSe ；卤化物，如 BaFCl ；氧化物，如 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CaYBO_4 、 ScBO_2 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 BaBO_3 、 CeBO_3 、 BaB_2O_4 ；氟化物，如 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、 $(\text{LaAlCe})\text{F}_3$ ；硼酸盐；铝酸盐，如 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ；硅酸盐，如 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 Y_2SiO_5 、 $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ；磷酸盐，如 YPO_4 、 LaPO_4 、 CePO_4 、 GdPO_4 ；钒酸盐，如 YVO_4 、 GdVO_4 ；钇铝石榴石；镓钆石榴石；卤氧化物，如 YOCl 、 LaOCl 、 LaOBr ；氧硫化物，如 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ ；halc 以及甚至更复杂的材料，如镧稳定化的 $\alpha-\text{SiAlON}$ ，特别是 $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z:\text{Ce}^{3+}$ （对于 $z = 1$ ，在 350 ± 100 纳米激发，在 500 ± 10 纳米发射）；类似材料以及所述材料的其他组合。

[0011] 关于着色剂的术语“掺杂剂”表示与荧光着色剂包含在一起的至少略微改变该着色剂性质的材料。掺杂元素的原子结构应当具有相应于可见光范围的弛豫至基态（主态）的激发态。具有 f 轨道的所有镧系元素和 d 过渡金属如 Cu、Ti 等通常都满足这些条件。掺杂剂的浓度为 0 至约 1 原子%。具有高浓度掺杂剂时，能量耦合使强度降低并使发射带增大。掺杂剂材料通常在冒号之后表示。例如， $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 是铕掺杂的氧化钇。可以使用掺杂剂使荧光粉的激发带迁移和变窄。

[0012] “UV”或“紫外”定义为波长在约 10–400 纳米的辐射。UV 辐射可细分成长波或“黑光”（约 315 纳米至约等于或略大于 380 纳米），中波（约 280–315 纳米），和短波（小于约 280 纳米）。经常可根据本发明实施方式利用 UV 辐射，使其与给定荧光着色剂的窄范围荧光相匹配。因此，在一种实施方式中，通过将窄范围 UV 能量与给定着色剂的窄范围荧光相匹配，可以鉴定原始文档真实性，或者提供一些其他益处。

[0013] 另外，如本文讨论的，使印刷图象或印刷油墨曝射于 UV 辐射表示以大于普通环境光的水平曝射于 UV 辐射。例如，使着色剂或介质靠近发射所述区域 UV 光的能量源包括在使该图象曝射于 UV 辐射的范围之内。例如，即使日光或环境光包括约 200–280 纳米波长的 UV 辐射，也并不认为将图象或介质带到日光或环境光中就是使该图象或介质曝射于这种 UV 辐射。

[0014] 据称该油墨、尤其是荧光着色剂（例如铕掺杂的氧化钇， $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ）吸收 UV 辐射并将该 UV 辐射的波长变换为反射的可见波长。虽然这是用于解释用 UV 能量激发荧光着色剂并使该荧光着色剂发射可见波长的现象的术语，但是应该理解，其他解释或说明是同样可能和 / 或有效的，只要这些其他解释或说明指出该荧光着色剂接受 UV 波长，从而发射或反射可见波长能量即可。例如，可以说该荧光着色剂吸收不可见的辐射并发射可见波长。而且，可以说该荧光着色剂在接受不可见的辐射之后立刻发出可见颜色的荧光。

[0015] 术语“光”和“辐射”可以互换使用，表示电磁波形式的能量。

[0016] 如本文所用，通过提供可能“稍大于”或“稍小于”端值的给定值，用术语“约”为数值范围端值提供灵活性。这种术语的灵活程度通过具体的变量表示，在本领域技术人员能力范围之内，可以根据经验以及本文的相关说明确定。

[0017] 如本文所用，为了方便起见，可以将许多项目、结构要素、组成元素、和 / 或材料表示成通用列表。但是，这些列表应当理解为如同该列表中的每个成员都作为单独和唯一的成员进行独立确定。因此，该通用列表中的任何独立成员都不应仅仅根据其出现在该列表中而被看作是相同列表中任何其他成员的实际等同项，除非有相反的指示。

[0018] 在本文中，数据可以以范围格式表达或表述。应该理解，使用这种范围格式只是为了方便和简洁，因此应当灵活解释成不仅包括作为范围界限清楚列举的数值，还包括该范围内涵盖的所有独立数值或子范围，如同各数值和子范围已清楚列举一样。比如，“约 1–5”的数值范围应当解释成不仅包括约 1–5 的清楚列举的数值，还包括所述范围之内的独立数值和子范围。因此，该数值范围中包括独立值如 2、3 和 4 以及子范围如 1–3、2–4 和 3–5 等。这种原则推广至只列举一个数值的范围。而且，进行这种解释时不考虑所述范围或特征的宽度。

[0019] 根据本发明各方面，喷墨油墨或其组分在大多数照明和再制造条件下是基本上不可见的。这种油墨在窄带能量下是可见的。具体地说，这种油墨或其组分在印刷到介质基

材上的时候是基本上不可见的,这意味着,在典型照明情况下,该油墨或其组分是不可见的,或者对于肉眼是接近于不可见的,除非用与给定着色剂的荧光范围相匹配的窄范围波长的UV能量进行激发。如前所述,使印刷图象或印刷油墨曝射于所述特定范围的UV辐射意味着以大于普通环境光的水平曝射于UV辐射。这种曝射的例子包括使着色剂或介质靠近发射包括所述范围UV光的能量源,使该图象曝射于UV辐射,但是,即使日光或环境光包括这种UV辐射,也不认为将该图象或介质带到日光或环境光中是使该图象或介质曝射于约200-280纳米波长的UV辐射。使喷墨油墨曝射于比环境光更强烈的所述范围的足量辐射时,其发射出肉眼可见的红色色调。因此,要验证该标记的存在,或者要观察印刷图象,可以向该印刷油墨引导发射波长约为200-280纳米的UV辐射的UV源,这时可用肉眼观察到可见图象。这种可见状态并非永久性的,只有用所需UV辐射进行激发才能保持观察到该图象。在一种实施方式中,该方法或系统可包括使用或存在只发射该荧光着色剂的荧光范围之内的UV辐射的UV能量源。该油墨可包含一种或多种荧光着色剂。这些着色剂基本不溶于水,但是可以通过仔细选择粒度以及其他油墨组分,形成稳定的溶液和油墨。荧光着色剂的非限制性例子包括 $(\text{SrCaBaMg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Sb}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{FCl}:\text{Mn}$, 及其组合。

[0020] 在一种实施方式中,该荧光着色剂可包括以下物质或基本由以下物质组成: $\text{YVO}_4:\text{Sm}^{3+}$,在约600纳米和约650纳米发射; $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$,在约610纳米发射; $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$,在约545纳米发射; $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$,在约570纳米发射; $\text{YVO}_4:\text{Ho}^{3+}$,在约545纳米和约570纳米发射; $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$,在约550纳米发射;和 $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$,在约475纳米发射。另外,可以对 Y_2O_3 使用掺杂剂。包含不同的掺杂剂可以改变各着色剂的激发和发射峰。掺杂剂的非限制性例子以及相关的激发和发射峰包括(较低的峰表示激发,较高的峰表示发射,报告主峰): Pr ,283纳米,619纳米,630纳米; Sm ,407纳米,608纳米; Eu ,253纳米,611纳米; Tb ,280纳米,304纳米,543.5纳米; Dy ,231纳米,349.5纳米,572.5纳米; Er ,380纳米,563纳米; Ho ,362纳米,448纳米,550纳米;和 Tm ,362纳米,453纳米。测量值代表掺杂剂浓度为0.1摩尔%, Er^{3+} 除外,其代表浓度为1摩尔%。

[0021] 在一种具体的实施方式中,该荧光着色剂可包括 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 或由其组成。该荧光着色剂的存在量可以是在印刷并曝射于适当不可见的能量之后能产生可见图象的任何量。在一种具体的实施方式中,该荧光着色剂可以以约0.1-3重量%的量存在于液体载剂中。该液体载剂可以是水性或非水性的。该荧光着色剂的平均粒度小于约200纳米。

[0022] 根据概述的困难,本文提供各种喷墨油墨、方法、安全标记等及其制造方法的各种细节。因此,一种具体实施方式的讨论涉及其他相关实施方式上下文中的讨论,并为其提供支持。另外,为了便于进行讨论,只使用荧光着色剂 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 进行讨论。不应认为只有所述着色剂才是能起效的着色剂,而是可以将 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 与满足上述要求的任何荧光着色剂互换使用。因此,不应认为关于 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 以及对约200-280纳米波长范围的UV能量的响应的讨论只是针对 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$,而是针对所有具有以下特性的荧光着色剂:粒度小于200纳米,能够形成稳定溶液,能够响应窄范围形式的能量,以及该荧光着色剂的窄范围响应。

[0023] 具体来说,喷墨油墨包含液体载剂,以及平均粒度小于约200纳米的基本不溶性颗粒形式的荧光着色剂。可以对该喷墨油墨进行配制,使其在印刷到介质基材上的时候,该喷墨油墨中的荧光着色剂部分能够产生一种可见图象,该图象是基本上是不可见的,除非

用范围不大于约 80 纳米、对该荧光着色剂特定的 UV 能量进行激发。在另一种实施方式中，该喷墨油墨基本不含其他非荧光着色剂。对于 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的情况，该喷墨油墨的荧光着色剂部分是基本上不可见的，除非用约 200–280 纳米波长的 UV 能量进行激发。

[0024] 在另一种实施方式中，制造喷墨油墨的方法包括掺混粒度小于 200 纳米的荧光着色剂以形成分散体，将约 1–5 重量% 的该分散体与液体载剂掺混以形成稳定油墨。在一种具体的实施方式中，该分散体的 pH 约为 6–7。

[0025] 在另一种实施方式中，印刷和照射选择性可见图象的方法包括将油墨印刷在介质基材上，其中该油墨包含液体载剂和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 。另一步骤包括使印刷图象曝射于约 200–280 纳米波长的 UV 能量。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的平均粒度小于约 200 纳米，该油墨基本不含其他非荧光剂。将油墨印刷到介质基材上的时候，该油墨或荧光着色剂部分是基本上不可见的，除非用相应于荧光着色剂的波长范围的 UV 能量进行激发。在一种实施方式中，虽然不要求，但是 UV 能量只在该着色剂的荧光范围之内使用。通过这种方式可以鉴定文档真伪。

[0026] 在另一种实施方式中，安全标记可包括一种图象，该图象包含 0.1–50 微克 / 平方厘米的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ，其中该 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的平均粒度小于约 200 纳米。在另一种实施方式中，安全标记可包括一种图象，该图象包含 0.1–5 微克 / 平方厘米的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ，其中该 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的平均粒度小于约 200 纳米。这些图象基本不含其他光致发光剂，该安全标记也是基本上不可见的，除非用约 200–280 纳米波长的 UV 能量进行激发。

[0027] $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 为油墨提供高选择性的可见标记性能，这意味着包含铕掺杂的氧化钇的油墨只在选择的情况下可见，即，曝射于约 200–280 纳米的辐射时。要形成图象，可以在多种载剂中包含 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ，或者以多种方式使用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 。在一种具体的实施方式中，含有 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的油墨和 / 或液体调色剂能够吸收窄带的不可见辐射，将该波长变换成反射的可见波长，将该油墨和 / 或液体调色剂施用于一些种类的介质，如涂覆的介质片、幻灯片等。一种向介质施用含着色剂流体的方法是喷墨印刷。在许多照明条件下，由于相对发射强度的原因， $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 是基本上不可见的。用约 254 纳米波长的辐射激发时 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的发射强度大致比用约 365 纳米波长的辐射激发时 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的发射强度大 100 倍。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的这种独特性质使得该油墨在约 200–280 纳米窄范围以外的照明条件下是基本上不可见的。普通照明（如办公室照明）条件不能提供 200–280 纳米范围、足以使 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 将波长变换成肉眼明显可察觉的反射的可见波长的 UV 辐射强度。因此可使用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 生产除非在接受窄带 UV 辐射时否则基本不可见的油墨。

[0028] 要改善油墨的性质、油墨性能特征以及印刷图象的性质，荧光着色剂如 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的平均粒度应小于约 200 纳米。在一种更详细的实施方式中，该平均粒度小于约 150 纳米。在另一种更详细的实施方式中，该平均粒度小于约 100 纳米。根据油墨中其他的组分，这种粒度能形成稳定油墨。氧化钇中铕的浓度通常按摩尔百分数测量。因此，本申请 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的氧化钇中铕浓度约为 1–3 摩尔%。在进一步的实施方式中，氧化钇中的铕浓度约为 2 摩尔%。

[0029] 在一些情况下，使用较小粒度的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 是有益的。例如，在一些情况下，油墨的潜在用途、油墨添加剂等使得较小粒度的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 能良好工作。因此，一方面，该 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的平均粒度小于约 150 纳米。在更具体的一方面中，该 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的平均粒度小于约 100 纳米。

[0030] 可利用本文所述的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 形成用特定的非可见辐射活化的图象。因此，印刷选择性可见图象的方法包括将本发明的油墨印刷在介质基材上。该油墨包含水性液体载剂和铕

掺杂的氧化钇。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的含量约为 0.1-3 重量%，其平均粒度小于约 200 纳米。该油墨基本不含其他非荧光着色剂。因此，该印刷油墨是基本上不可见的，除非用约 200-280 纳米波长的 UV 能量进行激发。该方法可进一步包括使印刷图象曝射于约 200-280 纳米波长的 UV 能量。在一种实施方式中，印刷方法包括将油墨喷射在介质基材上。

[0031] 在一种实施方式中，该油墨包含 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 作为唯一的着色剂。在这种情况下，不包含在油墨制剂中的本文所述的非 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 着色剂包括任何标准或非标准类型的着色剂，这些着色剂包括染料和颜料。而且，这些着色剂可以用可见或不可见的辐射如 UV 或 IR 活化，可包括如荧光着色剂、磷光着色剂之类的着色剂。在另一种实施方式中，该油墨可包含非 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 着色剂，包括任何上述种类的着色剂。

[0032] 考虑到一些实施方式中存在的液体载剂，一方面，该载剂可以是水性或非水性的。在一种实施方式中，该载剂可包含至少一种助溶剂。液体载剂中这种助溶剂的含量约为 1-50 重量%。在一种更具体的实施方式中，助溶剂的含量约为 1-50 重量%，更通常约为 1-20 重量%。

[0033] 可以单独使用或者组合使用的助溶剂的种类包括脂族醇，芳族醇，二醇，二醇醚，聚二醇醚，己内酰胺，甲酰胺，乙酰胺，和长链醇。这些化合物的例子包括脂族伯醇，脂族仲醇，1,2-醇，1,3-醇，1,5-醇，乙二醇烷基醚，丙二醇烷基醚，聚乙二醇烷基醚的高级同系物，N-烷基己内酰胺，未取代的己内酰胺，取代和未取代的甲酰胺，取代和未取代的乙酰胺等。可使用的助溶剂的具体例子包括三羟甲基丙烷，2-吡咯烷酮，和 1,5-戊二醇。在一种具体的实施方式中，该助溶剂包含 2-吡咯烷酮或基本由其组成。

[0034] 液体载剂可包括一种或多种表面活性剂。具体来说，液体载剂可包括一种或多种非离子性、阳离子性、和 / 或阴离子性表面活性剂，如果存在表面活性剂，则其含量约为 0.01-5.0 重量%。可使用的一种或多种表面活性剂是油墨制剂领域技术人员已知的，可包括烷基聚环氧乙烷、烷基苯基聚环氧乙烷、聚环氧乙烷嵌段共聚物、炔属聚环氧乙烷、聚环氧乙烷(二)酯、聚环氧乙烷胺、质子化的聚环氧乙烷胺、质子化的聚环氧乙烷酰胺、聚二甲基硅氧烷共聚醇、取代的胺氧化物等。可使用的表面活性剂的非限制性例子包括伯、仲和叔胺盐化合物，如月桂胺、椰油胺、硬脂胺、松香胺的盐酸盐、乙酸盐；季铵盐类化合物，如月桂基三甲基氯化铵、鲸蜡基三甲基氯化铵、苄基三丁基氯化铵、氯化苄烷铵等；吡啶鎓盐类化合物，如鲸蜡基氯化吡啶鎓、鲸蜡基溴化吡啶鎓等；非离子性表面活性剂，如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基酯、乙炔醇、乙炔二醇；和其他表面活性剂，如 2-十七碳烯基-羟乙基咪唑啉、二羟乙基硬脂胺、硬脂基二甲基甜菜碱、月桂基二羟乙基甜菜碱；及其组合。还可使用含氟表面活性剂，如本领域已知的那些。

[0035] 还可存在本领域已知的其他油墨组分，如杀生物剂、粘度调节剂、用于调节 pH 的材料、掩蔽剂、防腐剂、胶乳、聚合物等。考虑到该液体载剂制剂中可以包含的其他添加剂，应该理解所列举的组分是示例性的，并不限制可使用的载剂组分的范围。例如，在本发明的一些实施方式中，液体载剂优选包含水溶性有机溶剂或其他助溶剂和其他添加剂作为该液体介质的一部分。各实施方式制剂的余量是纯化水，或本领域已知的其他载剂组分。

[0036] 与本发明制剂一致，可使用各种其他添加剂来针对具体应用优化油墨组合物的性质。这些添加剂的例子是加入以抑制有害微生物生长的那些添加剂。这些添加剂可以是常用于油墨制剂的杀生物剂、杀真菌剂、和其他微生物剂。

[0037] 可包含掩蔽剂如 EDTA(乙二胺四乙酸)来消除重金属杂质的有害影响,可使用缓冲溶液控制该油墨的 pH。这些组分的用量各自为例如 0.001-2.0 重量%。还可存在粘度调节剂和缓冲剂,以及本领域技术人员已知的其他添加剂,从而按需要改善该油墨的性质。这些添加剂的用量为 0.01-20 重量%。

[0038] 另外,液体载体可包含保湿剂。可使用保湿剂加强溶液持久性和可溶性特征,通过保持液体载体中的水分来保持这些特征。保湿剂的例子包括但并不限于含氮化合物,如脲、硫脲、乙烯脲、烷基脲、烷基硫脲、二烷基脲、二烷基硫脲;糖,如 1- 脱氧 -D- 半乳糖醇、甘露醇、和纤维醇,及其组合。

[0039] 液体载体还可包含溶液特性改进剂,如粘度调节剂、pH 调节剂、防腐剂、各种抗氧化剂、和蒸发促进剂。可使用的 pH 调节剂包括碱试剂,如氢氧化钠、氢氧化锂、碳酸钠、碳酸铵氨乙酸钠、乙酸铵、吗啉、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙基单乙醇胺、正丁基二乙醇胺、二 - 正丁基乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、和三异丙醇胺等,及其组合。另外, pH 调节剂还包括酸性试剂,其可选自酸性破裂剂 (acidic crashing agent) 列表。

[0040] 另外,本发明制剂中还包含固体 (溶解在液体载体中或者分散在其中),可包括粘结剂、其他胶乳微粒、增塑剂等。

[0041] 介质基材可以是任何基质材料,它们是空白的或涂覆的,设置成能接受根据本发明实施方式的油墨。介质基材的非限制性例子是纸张。这种纸张或其他介质基材可以是涂覆的基材,如聚合物涂覆的基材、可溶胀的介质、或微孔介质。在纸张的例子中,在一些实施方式中,该纸张是照相纸,可具有表面加工效果,如光泽、消光或半光泽。

[0042] 在一种实施方式中,该安全标记位于介质基材上。一方面,当用约 200-280 纳米 (如约 254 纳米) 波长的 UV 能量激发该图象时,该图象反射红色色调。在一种实施方式中,这种反射的色调是非常窄的发射峰。

[0043] 许多伪造和复制技术涉及使用消费者所有的扫描和 / 或复印设备。可以使用本发明的油墨形成安全标记,该图象无法用消费者市场的扫描仪或复印机检测到。这种图象特别有用,因为它们能显著降低伪造水平。而且,这种图象难以检测,因为不仅要求将该图象曝射于 UV 光,而且还要求将该图象曝射于窄而特定的 UV 光范围,因此会被拟伪造者忽略。许多扫描仪和复印机通常导致在低于约 400 纳米波长激发的化合物产生可见发射。对于在该阈值以下激发的着色剂,在正常情况下复印或扫描时不会出现可见的迹象。这是对 $Y_2O_3:Eu$ 的情况,该物质在远低于 400 纳米阈值的波长激发。

[0044] 在一些情况中,UV 光源能提供有效量的 UV 辐射,如在约 200-280 纳米范围,作为宽范围辐射的一部分。但是使用这种技术并不仅仅获得安全性。可以使用这种印刷技术及其所得图象来形成任何印刷材料的独特版本。一方面,可使用该图象作为游戏或游戏的一部分,如游戏片 (例如保密解码方面)。而且,这种图象可用于装饰,如海报和艺术品。

[0045] 根据本发明的油墨和安全标记是基本上不可见的,除非用对应于该着色剂的激发波长的 UV 能量进行激发。在一种非限制性的实施例中,该波长是约 200-280 纳米。在一种具体的实施方式中,该 UV 能量的波长约为 240-265 纳米。在 200-280 纳米范围激发能产生窄发射峰,从而获得附加的安全水平,尤其是与光谱阅读器联合来鉴定该安全标记时。

实施例

[0046] 以下实施例说明目前已知的本发明实施方式。因此，应当认为这些实施例并非对本发明的限制，而是仅仅作为如何根据现有实验数据制造本发明已知最佳组合物的方法的说明。因此，本文揭示了代表性的组合物及其制造方法。

[0047] 实施例 1- 制备 Y₂O₃:Eu 分散体

[0048] 将 4 克 Y₂O₃:Eu 在介质磨中在 100 毫升 pH 为 6.7 的水中研磨 2 小时。研磨结束时，该 Y₂O₃:Eu 的平均粒度小于 200 纳米。可通过激光衍射粒度分析确定该粒度。

[0049] 实施例 2- 制备喷墨油墨

[0050] 将 2 重量% 的实施例 1 的分散体掺混到含有 8 重量% 的 2-吡咯烷酮和 0.05 重量% 的表面活性剂的水性混合物中，形成稳定（即保存期与工业标准一致）的喷墨油墨。

[0051] 实施例 3- 喷墨油墨的荧光

[0052] 将实施例 2 的喷墨油墨印刷到介质基材上。在环境照明下，该喷墨油墨是基本上不可见的。用 200-280 纳米范围的 UV 能量辐射时，该喷墨油墨发光，是人眼可见的。

[0053] 虽然已经参考某些优选的实施方式描述了本发明，但是本领域技术人员将认识到，可以在不背离本发明原理的情况下进行各种修改、变化、省略和替换。因此，本发明只受所附权利要求范围的限制。