

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780017008.7

[51] Int. Cl.

C09D 17/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 5 月 27 日

[11] 公开号 CN 101443424A

[22] 申请日 2007.2.14

[21] 申请号 200780017008.7

[30] 优先权

[32] 2006.5.10 [33] US [31] 11/382,529

[86] 国际申请 PCT/US2007/003750 2007.2.14

[87] 国际公布 WO2007/130190 英 2007.11.15

[85] 进入国家阶段日期 2008.11.10

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 小吉米·R·巴兰

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郇春艳 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

含荧光无机纳米粒子的组合物和涂层

[57] 摘要

本发明描述了包括荧光无机纳米粒子的组合物及涂层，所述荧光无机纳米粒子受光化辐射激发时能发出荧光。所述组合物和涂层可用于标记的目的，特别是用于提供这样一种标记：人的肉眼不可见该标记，但在暴露于合适波长的光化辐射时可作为荧光信号被检测出来。

1. 一种分散体组合物，包括
溶液，该溶液包括（a）非水溶剂和（b）聚合材料、所述聚合材料的前体、或它们的组合；和
分散在所述溶液中的表面改性的荧光无机纳米粒子，其中所述荧光无机纳米粒子的存在量按所述分散体组合物的重量计不超过 5 重量%，并且其中所述荧光无机纳米粒子当受第一波长的光化辐射激发时发出具有第二波长的光化辐射的荧光信号，所述光化辐射的第一波长比所述光化辐射的第二波长短。
2. 根据权利要求 1 所述的分散体组合物，其中所述荧光无机纳米粒子的平均直径小于 50 纳米。
3. 根据权利要求 1 所述的分散体组合物，其中所述荧光无机纳米粒子包括半导体材料或掺杂稀土的金属氧化物。
4. 根据权利要求 1 所述的分散体组合物，其中所述荧光无机纳米粒子包括金属硫化物、金属硒化物、或金属碲化物。
5. 根据权利要求 1 所述的分散体组合物，其中所述聚合材料包括聚硅氧烷、含氟弹性体、聚酰胺、聚酰亚胺、己内酯、己内酰胺、聚氨酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、或聚甲基丙烯酰胺。
6. 根据权利要求 1 所述的分散体组合物，其中所述聚合材料的前体在聚合时形成丙烯酸类压敏粘合剂。
7. 根据权利要求 1 所述的分散体组合物，其中所述荧光无机纳米粒子包括第一类荧光无机纳米粒子和第二类荧光无机纳米粒子，其中

所述第一类和所述第二类具有不同的平均尺寸、不同的组成、或它们的组合。

8. 根据权利要求 1 所述的分散体组合物，还包括非荧光无机纳米粒子。

9. 根据权利要求 8 所述的分散体组合物，其中所述非荧光无机纳米粒子包括二氧化硅。

10. 一种标记方法，所述方法包括：

形成分散体组合物，其包括

溶液，该溶液包括（a）非水溶剂和（b）聚合材料、所述聚合材料的前体、或它们的组合；和

分散在所述溶液中的表面改性的荧光无机纳米粒子，其中所述荧光无机纳米粒子的存在量按所述分散体组合物的重量计不超过 5 重量%，并且其中所述荧光无机纳米粒子当受第一波长的光化辐射激发时发出具有第二波长的光化辐射的荧光信号，所述光化辐射的第一波长比所述光化辐射的第二波长短；以及

将所述分散体组合物施加到表面上以形成人的肉眼不可见的涂层；

使所述涂层暴露于第一波长的光化辐射，其中所述荧光无机纳米粒子在第一波长被激发并发出第二波长的荧光信号，所述第二波长大于所述第一波长；

测量所述第二波长的荧光信号。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中施加所述分散体组合物包括喷洒所述分散体。

12. 根据权利要求 10 所述的方法，其中所述涂层是不连续的。

13. 根据权利要求 10 所述的方法，其中在使所述涂层暴露于光化辐射后，所述涂层对人的肉眼是不可见的。

14. 根据权利要求 10 所述的方法，其中测量所述第二波长在电磁频谱的可见区进行。

15. 根据权利要求 10 所述的方法，其中所述荧光无机纳米粒子包括半导体材料或掺杂稀土的金属氧化物。

16. 根据权利要求 10 所述的方法，其中所述荧光无机纳米粒子包括金属硫化物、金属硒化物、或金属碲化物。

17. 一种制品，包括：

装备以传送含液体喷雾的容器；

所述容器内的分散体组合物，所述分散体组合物包括

溶液，该溶液包括（a）非水溶剂和（b）聚合材料、所述聚合材料的前体、或它们的组合；和

分散在所述溶液中的表面改性的荧光无机纳米粒子，其中所述荧光无机纳米粒子的存在量按所述组合物的重量计不超过 5 重量%，并且其中所述荧光无机纳米粒子的平均粒度不大于 50 纳米，并且当暴露于第一波长时经历第二波长的荧光辐射，所述第一波长比所述第二波长短。

18. 根据权利要求 17 所述的制品，其中所述容器为气溶胶罐，且所述分散体组合物还包括推进剂。

19. 根据权利要求 17 所述的制品，其中所述容器包括喷嘴。

20. 根据权利要求 17 所述的制品，其中所述容器包括喷嘴和泵。

含荧光无机纳米粒子的组合物和涂层

政府权利

本发明是在政府的支持下完成的。政府拥有本发明的某些权利。

技术领域

本发明描述了含荧光无机纳米粒子的组合物和涂层。

背景技术

已经开发出了各种荧光染料或颜料配方，用于在制品上印刷标记，例如印刷安全标记，以使该安全标记对人的肉眼是不可见的，但在用合适波长的光化辐射激发时则发出荧光信号。荧光染料或颜料在电磁频谱的紫外线区激发时，荧光信号往往是在电磁频谱的可见区。随着时间的推移，或者当暴露于某些环境条件下时，荧光信号的强度往往迅速减弱。

发明内容

本发明描述了能够例如用于标记表面的组合物和涂层。更具体地讲，所述组合物和涂层含有能够产生荧光性质的无机纳米粒子。

一方面，提供了一种分散体组合物，所述分散体组合物包括溶液和分散在溶液中的表面改性的荧光无机纳米粒子，其中荧光无机纳米粒子的存在量按分散体组合物的重量计不超过 5 重量%。该溶液包括 (a) 非水溶剂和 (b) 聚合材料、聚合材料的前体或它们的组合。荧光无机纳米粒子当受第一波长光的激发时发出第二波长光的荧光信号，所述光的第一波长比所述光的第二波长短。

在第二方面中提供一种标记表面的方法。该方法包括制备分散体

组合物和将该分散体组合物施加到表面上，从而形成人的肉眼不可见的涂层。该分散体组合物包括溶液和分散在溶液中的表面改性的荧光无机纳米粒子，其中荧光无机纳米粒子的存在量按分散体组合物的重量计不超过 5 重量%。该溶液包括 (a) 非水溶剂和 (b) 聚合材料、聚合材料的前体或它们的组合。荧光无机纳米粒子当受第一波长的光化辐射激发时发出第二波长光化辐射的荧光信号，所述光化辐射的第一波长比所述光化辐射的第二波长短。该方法还包括使涂层暴露于第一波长的光化辐射并测量第二波长光化辐射的荧光强度。

在第三方面中提供一种制品，该制品包括：(1) 装备以传送含液体喷雾的容器和 (2) 容器内的分散体组合物。分散体组合物包括溶液和分散在溶液中的表面改性的荧光无机纳米粒子，其中荧光无机纳米粒子的存在量按分散体组合物的重量计不超过 5 重量%。该溶液包括 (a) 非水溶剂和 (b) 聚合材料、聚合材料的前体、或它们的组合。荧光无机纳米粒子当受第一波长光的激发时发出第二波长光的荧光信号，所述光的第一波长比所述光的第二波长短。

本发明的上述发明内容并非意欲描述本发明的每个公开的实施例或每种实施方式。后续的附图、具体实施方式和实例更具体地列举了这些实施例。

具体实施方式

本发明描述包括荧光无机纳米粒子的组合物和涂层，所述荧光无机纳米粒子当受光化辐射激发时能发出荧光。该组合物和涂层可用于标记目的，尤其是用于提供这样的一种标记，该标记对人的肉眼来说是不可见的，但当暴露于合适波长的光化辐射时能作为荧光信号被检出。

一方面，提供一种分散体组合物，所述分散体组合物包括溶液和分散在溶液中的表面改性的荧光无机纳米粒子，其中荧光无机纳米粒

子的存在量按分散体组合物的重量计不超过 5 重量%。该溶液包括 (a) 非水溶剂和 (b) 聚合材料、聚合材料的前体, 或它们的组合。荧光无机纳米粒子当受第一波长光的激发时发出第二波长光的荧光信号, 所述光的第一波长比所述光的第二波长短。

本文中所用的术语“分散体”是指这样的组合物, 该组合物包括悬浮或分布在溶液当中的无机纳米粒子, 使得在不进行基本搅拌的情况下无机纳米粒子在可用的时间段(例如 15 分钟、30 分钟、1 小时、2 小时、6 小时、12 小时、18 小时、24 小时、或更长)上不发生分离或沉降, 或者可以用最少的能量输入使无机纳米粒子再次分散。本文中所用的术语“分离”或“沉降”是指由于重力的原因在溶液内形成无机纳米粒子的浓度梯度。

术语“聚合材料”是指均聚物、共聚物、三元共聚物等的材料。同样, 术语“使聚合”或“聚合”是指产生均聚物、共聚物等的过程。

术语“聚合材料的前体”是指用于形成均聚物、共聚物、三元共聚物等的化合物。聚合材料的前体具有能经历聚合反应的官能团。例如, 聚合材料的前体可以包括能经历自由基聚合反应的官能团(例如该官能团可以为烯属不饱和基团)或能经历缩合反应的官能团。

术语“纳米粒子”是指平均粒径范围在 0.1 至 1000 纳米的粒子, 例如 0.1 至 100 纳米或 1 至 100 纳米范围。术语“直径”不仅指基本上是球形的粒子的直径, 而且还指非球形粒子的最长尺寸。用于测量平均粒径的合适技术包括例如扫描隧道显微镜、光散射、和透射电子显微镜技术。

本文中使用的术语“光化辐射”是指电磁频谱中任意波长范围的辐射。光化辐射通常在紫外线波长范围上、可见光波长范围上、红外线波长范围上、或它们的组合。可以使用本领域中已知的任何适当的

能量源来提供光化辐射。

当适当受激时发出荧光的荧光无机纳米粒子包括在分散体组合物当中。这些材料通常是半导体材料或掺杂稀土的金属氧化物，它们在受第一波长光化辐射的激发时能够发出第二波长光化辐射的荧光，所述光化辐射的第一波长比第二波长短。在一些实施例中，荧光无机纳米粒子在暴露于电磁频谱紫外线区波长的光时能发出电磁频谱可见区的荧光。在其它实施例中，荧光无机纳米粒子在电磁频谱的紫外线或可见区受激发时能够发出红外线区的荧光。还在其它的实施例中，荧光无机纳米粒子在受紫外线区中更短波长的光激发时能够发出紫外线区的荧光，在受可见区中更短波长的光激发时能够发出可见区的荧光，或者在受红外线区中更短波长的光激发时能够发出红外线区的荧光。荧光无机纳米粒子往往能够发出如下波长范围的荧光，例如波长最多 2400 纳米、最多 2000 纳米、最多 1600 纳米、最多 1200 纳米、最多 1000 纳米、最多 900 纳米、最多 800 纳米、最多 400 纳米、或最多 250 纳米。例如，荧光无机纳米粒子往往能够发出 1 至 2400 纳米范围、1 至 2000 纳米范围、1 至 400 纳米范围、400 至 2400 纳米范围、400 至 1600 纳米范围、400 至 1200 纳米范围、400 至 1000 纳米范围、400 至 800 纳米范围、250 至 2000 纳米范围、或 800 至 2400 纳米范围的荧光。

荧光波长往往依赖于荧光无机纳米粒子的直径。在许多实施例中，荧光无机纳米粒子的平均直径不大于 100 纳米、不大于 50 纳米、不大于 40 纳米、不大于 30 纳米、不大于 20 纳米、或不大于 10 纳米。荧光无机纳米粒子的平均直径通常是至少 1 纳米、至少 2 纳米、至少 3 纳米、或至少 4 纳米。在一些实施例中，荧光无机纳米粒子的平均直径范围是 1 至 100 纳米、1 至 50 纳米、1 至 20 纳米、1 至 10 纳米、或 2 至 10 纳米。

能够发出荧光信号的一些合适的荧光无机纳米粒子为半导体材料。这些荧光无机纳米粒子常被称为量子点，而且往往是结晶的（例

如，纳米晶体）。一些合适的量子点包括 II-VI 族的半导体材料，例如金属硒化物、金属碲化物、或金属硫化物。示例的金属硒化物量子点包括硒化镉、硒化铅、和硒化锌。示例的金属硫化物量子点包括硫化镉、硫化铅、和硫化锌。示例的金属碲化物量子点包括碲化镉、碲化铅、和碲化锌。其它合适的量子点包括 III-V 族半导体材料，例如砷化镓和磷化镓。还有其它合适的量子点包括 IV 族半导体材料，例如硅。示例的半导体材料可商购自纽约州特洛伊市的 Evident 科技公司（Evident Technologies, Troy, NY）。

一些量子点具有芯和至少部分围绕芯的外壳。芯往往包括第一半导体材料，而外壳往往包括不同于第一半导体材料的第二半导体材料。例如，第一 II-VI 族半导体材料可存在于芯中，而第二 II-VI 族半导体材料可存在于外壳中。在一些这样的量子点中，芯为金属硒化物或金属碲化物（例如，硒化镉或碲化镉），外壳为金属硫化物（例如，硫化锌或硫化镉）。这些材料往往可以具有改善的稳定性，可商购自纽约州特洛伊市的 Evident 科技公司（Evident Technologies, Troy, NY）。改善的稳定性是指对诸如紫外线辐射的各种环境条件的改善的稳定性。也就是说，在反复暴露于紫外线辐射的情况下，随着时间的推移，荧光信号的强度减弱较少。

量子点的直径可以影响荧光的波长。量子点的直径往往与荧光波长成反比。例如，平均粒径约 2 至 3 纳米的硒化镉量子点往往发出可见光谱的蓝光或绿光区的荧光，而平均粒径约 8 至 10 纳米的硒化镉量子点往往发出可见光谱的红光区的荧光。

能够发出荧光信号的其它合适的荧光无机纳米粒子为掺杂稀土的金属氧化物。合适的金属氧化物包括但不限于氧化锆、氧化钇、氧化锌、和氧化铜。其它合适的金属氧化物为稀土氧化物，例如氧化镧、氧化钕、和氧化镨。用于掺杂目的合适稀土包括例如镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟、以及它们的组合。对掺杂稀

土的金属氧化物的制备进行描述，例如在美国专利第 5,637,258 号中。

掺杂的金属氧化物的尺寸、选为掺杂物的具体稀土以及掺杂物的数量可影响荧光波长。稀土的存在量按金属氧化物和稀土掺杂物的总摩尔数计往往是约 1 至 30 摩尔%或约 1 至 20 摩尔%。

能够发出荧光信号的荧光无机纳米粒子的存在量按分散体组合物的重量计不超过 5 重量%。如果荧光无机纳米粒子的存在量较多，则荧光信号可能会由于自猝灭原因而低得令人无法接受。也就是说，发出的辐射可以被其它荧光无机纳米粒子吸收，导致荧光信号强度的净减少。在一些实施例中，荧光无机纳米粒子的存在量不超过 4 重量%、不超过 3 重量%、不超过 2 重量%、或不超过 1 重量%。荧光无机纳米粒子通常的存在量为至少 0.05 重量%。如果荧光无机纳米粒子的存在含量较低，则荧光信号可能会由于低浓度的原因而低得令人无法接受。荧光无机纳米粒子的存在量往往是至少 0.1 重量%、至少 0.2 重量%、至少 0.3 重量%、至少 0.4 重量%、或至少 0.5 重量%。在许多应用中，荧光无机纳米粒子的存在量范围按分散体组合物的重量计是 0.05 至 5 重量%、0.1 至 4 重量%、0.1 至 3 重量%、0.1 至 2 重量%、或 0.1 至 1 重量%。

多种类型的荧光无机纳米粒子可以包括在分散体组合物当中。多种类型是指荧光无机纳米粒子的不同组成、荧光无机纳米粒子的不同尺寸或它们的组合。可以选择多种类型的荧光无机纳米粒子，例如以发出不同波长的荧光。例如，多种类型可以发出可见光谱不同区的荧光信号。

用表面改性剂对荧光无机纳米粒子进行表面改性，用以提高它们在分散体组合物的溶液部分中的分散性。也就是说，表面改性剂往往增加荧光无机纳米粒子与非水溶剂、聚合材料、聚合材料的前体或它们的组合的相容性。表面改性涉及到使荧光无机纳米粒子与表面改性

剂或表面改性剂组合进行反应，所述表面改性剂或表面改性剂组合附着于荧光无机纳米粒子的表面上，并且修饰荧光无机纳米粒子的表面特性。

表面改性剂往往以化学式 A-B 表示，其中 A 基团能够附着于荧光无机纳米粒子的表面上，而 B 基团为相容基团。基团 A 可通过吸附、形成离子键、形成共价键或它们的组合附着到表面上。基团 B 可以是活性或非活性的，并且通常往往对荧光无机纳米粒子赋予同溶剂相容（即，可混溶）的特性。例如，如果溶剂是非极性的，则基团 B 通常也选择为非极性的。合适的 B 基团包括芳族、脂族或既是芳族又是脂族的直链或支链烃。如果溶剂是相对极性的，例如为乙醇，则基团 B 通常也选择为相对极性的。合适的 B 基团包括含氧且是芳族、脂族、或既是芳族又是脂族的直链或支链烃。表面改性剂包括但不限于羧酸或其盐、磺酸或其盐、磷酸或其盐、膦酸或其盐、硅烷、胺、和醇。

示例的表面改性剂包括但不限于：羧酸，例如辛酸、十二烷酸、硬脂酸、和油酸；膦酸，例如辛基膦酸、月桂基膦酸、癸基膦酸、十二烷基膦酸、和十八烷基膦酸；烷基胺，例如辛基胺、癸基胺、十二烷基胺、和十八烷基胺；和醇，例如十八烷醇、十二烷醇、月桂醇、糠醇、环己醇、酚、和苄醇。

示例的硅烷包括但不限于：烷基三烷氧基硅烷，例如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、异丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、异辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷和己基三甲氧基硅烷；甲基丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷，例如 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基甲基

三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷和 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷；甲基丙烯酰氧基烷基烷基二烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基烷基二烷氧基硅烷，例如 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷和 3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷；甲基丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷，例如 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷；巯烷基三烷氧基硅烷，例如 3-巯丙基三甲氧基硅烷；芳基三烷氧基硅烷，例如苯乙基乙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和对甲苯基三乙氧基硅烷；乙烯基硅烷，例如乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷和乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷；3-环氧丙氧基丙基三烷氧基硅烷，例如环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷；以及它们的组合。

可以采用各种方法对荧光无机纳米粒子进行表面改性。在一些实施例中，可以采用类似于美国专利 5,648,407 (Goetz 等人)、4,522,958 (Das 等人)或 2,801,185 (Iler 等人)中所描述的工序来添加表面改性剂。例如，可以将表面改性剂和荧光无机纳米粒子在高温（例如，至少 50℃、至少 60℃或至少 80℃）下加热一个较长的时间段（例如，至少 5 小时、至少 10 小时、至少 15 或至少 20 小时）。

根据需要，例如可以通过蒸馏、旋转蒸发或干燥移除任何表面改性处理的副产物或任何表面改性处理中所使用的溶剂。在一些实施例中，在表面改性之后使表面改性的荧光无机纳米粒子干燥成粉末。在其它实施例中，用于表面改性的溶剂与聚合材料和/或聚合材料的前体相容（即，可混溶）。在这些实施例中，至少一部分用于表面改性反应的溶剂可以包括在表面改性的荧光无机纳米粒子被分散的溶液当中。

表面改性剂至少部分地通过减少分散体组合物内的聚集的荧光无机纳米粒子的数目而起作用。形成聚集的荧光无机纳米粒子可能改变分散体组合物的荧光特性。本文中使用的术语“聚集的”或“聚集”是指彼此紧密相关的簇或块或荧光无机纳米粒子。聚集粒子的分离通常需要高剪切。相比之下，“凝聚”或“凝聚的”是指往往可归因于电荷中和形成的纳米粒子的组合或簇。应用适度的剪切或选择更相容的溶剂，凝聚通常是可逆的。

表面改性剂的添加量足以使荧光无机纳米粒子的聚集最小化，从而形成这样的分散体组合物，其在不进行分散体的基本搅拌的情况下在可用的时间段上保持分散的状态，或者可以用最少的能量输入很容易地使之再次分散。不打算受理论的束缚，但据信表面改性剂在空间上阻碍荧光无机纳米粒子的聚集。优选的是，表面处理不干扰无机纳米粒子的荧光。

表面改性的荧光无机纳米粒子分散在溶液中，所述溶液包括（a）非水溶剂和（b）聚合材料、聚合材料的前体或它们的组合。包括在分散体组合物中的任何聚合材料通常可溶于非水溶剂并形成人眼观察时无色透明的涂层。同样，包括在分散体组合物中的任何聚合材料的前体可溶于非水溶剂并形成用人的肉眼观察时无色透明的聚合物涂层。聚合材料通常提高由分散体组合物制备的涂层的耐久性。

分散体组合物往往包括按分散体组合物的重量计数量最多 50 重量%的聚合材料、聚合材料的前体、或它们的组合。例如，分散体组合物可以包括最多 40 重量%、最多 30 重量%、最多 20 重量%、最多 15 重量%、最多 10 重量%或最多 5 重量%的聚合材料、聚合材料的前体、或它们的组合。分散体通常包括至少 1 重量%、至少 2 重量%或至少 5 重量%的聚合材料、聚合材料的前体、或它们的组合。

示例的聚合材料包括但不限于聚硅氧烷、含氟弹性体、聚酰胺、聚酰亚胺、己内酯、己内酰胺、聚氨酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、和聚甲基丙烯酰胺。

聚合材料的合适前体（即，前体材料）包括用于制备上面所列聚合材料的任何前体材料。示例的前体材料包括能聚合成聚丙烯酸酯的丙烯酸酯、能聚合形成聚甲基丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯、能聚合形成聚丙烯酰胺的丙烯酰胺、能聚合形成聚甲基丙烯酰胺的甲基丙烯酰胺、能聚合形成聚酯的环氧树脂和二羧酸、能聚合形成聚醚的二环氧化物、能聚合形成聚氨酯的异氰酸酯和多元醇、或能聚合形成聚酯的多元醇和二羧酸。

在一些实施例中，分散体组合物包括在聚合时能形成丙烯酸类压敏粘合剂的前体材料。前体材料包括一种或多种（甲基）丙烯酸烷基酯单体。本文中所用的术语“（甲基）丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯两者。合适的（甲基）丙烯酸烷基酯包括具有 1 至 20 个碳原子的烷基基团，例如丙烯酸异辛基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸异壬基酯、丙烯酸异癸基酯、丙烯酸癸基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸己基酯、丙烯酸丁基酯、丙烯酸十八烷基酯、以及它们的组合。其它共聚单体可以以按单体重量计最多约 20 重量%的量包括在分散体组合物当中。合适的共聚单体包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙烯酸环己基酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸正辛基酯、丙烯酰胺、丙烯酸叔丁基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、诸如 N，N-二甲基丙烯酰胺的 N，N-二烷基丙烯酰胺、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、丙烯腈、丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸 2-苯氧基乙基酯、丙烯酸苄基酯、或它们的组合。由此得到的丙烯酸类压敏粘合剂往往是自粘性的，通常不添加另外的增粘剂。

分散体组合物还可以包括任选的表面活性剂（即，拉平剂）。合适的表面活性剂包括但不限于有机硅和含氟化合物材料。有机硅可购自伊利诺斯州古尔尼市的兰贝技术公司（Lambent Technologies, Gurnee, IL）和密歇根州米德兰市的陶氏化学公司（Dow Chemicals, Midland, MI）。含氟化合物材料可购自特拉华州威明顿市的杜邦公司（DuPont, Wilmington, DE）和明尼苏达州圣保罗市的 3M 公司（Saint Paul, MN）。

当分散体组合物中包括聚合材料的前体时，往往添加聚合引发剂。当前体材料具有烯属不饱和基团时通常添加自由基引发剂。自由基引发剂当暴露于热能（即，热引发剂）或光化辐射（即，光引发剂）时能够形成引发的自由基。所使用的引发剂是有效用于聚合的量。按分散体组合物中的单体重量计，该量的范围通常是 0.1 至 5 重量%、0.1 至 4 重量%、0.1 至 3 重量%、0.1 至 2 重量%、或 0.1 至 1 重量%。

合适的热引发剂包括但不限于：过氧化物，例如过氧化苯甲酰、过氧化二苯甲酰、过氧化环己烷和过氧化甲基乙基酮；氢过氧化物，例如丁基过氧化氢和异丙基苯过氧化氢；以及偶氮化合物，例如 2, 2-偶氮二异丁腈（AIBN）。示例的热引发剂可按商品名 VAZO（例如，VAZO 64、52、65 和 68）商购自特拉华州威明顿市的杜邦公司（DuPont, Wilmington, DE）、按商品名 LUCIDOL 购自宾夕法尼亚州费城的 Elf Atochem 北美公司（Elf Atochem North America, Philadelphia, PA）和按商品名 CELOGEN 购自康涅狄格州米都伯雷市的尤尼罗伊尔化学公司（Uniroyal Chemical Co., Middlebury, CT）。合适的光引发剂包括但不限于诸如安息香甲醚和安息香异丙醚的安息香醚、诸如茴香偶姻甲醚的取代安息香醚、诸如 2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮的取代苯乙酮、和诸如 2-甲基-2-羟基苯丙酮的取代 α -酮。

分散体组合物还包括非水溶剂。本文中所用的术语“非水”表示没有向组合物中有意加入水。然而，少量的水可能会作为其它组分中

的杂质而存在，或者可能作为表面改性处理或聚合过程的反应副产物而存在。按溶剂的总重量计，分散体组合物通常包括不到 5 重量%、不到 4 重量%、不到 3 重量%、不到 2 重量%、不到 1 重量%、或不到 0.5 重量%的水。

与由水基分散体组合物制备的涂层相比，由非水分散体制备的涂层往往更迅速地干燥，且具有较少的缺陷（例如，更高的光泽度和更平滑）。此外，与水基分散体组合物相比，由非水分散体制备的涂层往往更耐水洗或皂水清洗。有利的是，可以在不移除涂层或不移除涂层中的荧光无机纳米粒子的情况下用水或皂水清洗涂层。

选择的非水溶剂通常与加入到荧光无机纳米粒子表面上的表面改性剂相容（即，可混溶）。合适的非水溶剂包括但不限于芳香烃（例如甲苯、苯或二甲苯）、诸如烷烃（例如环己烷、庚烷、己烷或辛烷）的脂族烃、醇（例如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇）、酮（例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮或环己酮）、醛、胺、酰胺、酯（例如乙酸戊酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或乙酸甲氧基丙酯）、二醇（例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、三乙二醇、二乙二醇、己二醇（hexylene glycol）或诸如可商购自密歇根州米德兰市的陶氏化学公司（Dow Chemical, Midland, MI）的商品名为 DOWANOL 的那些的乙二醇醚）、醚（例如，乙醚）、二甲基亚砷、四甲基砷、卤碳化合物（例如二氯甲烷、氯仿或氢氟醚）、或它们的组合。

按分散体组合物的重量计，分散体组合物往往包括至少 45 重量%、至少 50 重量%、至少 60 重量%、至少 70 重量%、或至少 80 重量%的非水溶剂。

分散体组合物中可以加入缺少荧光特性（即，非荧光无机纳米粒子）的其它无机纳米粒子。示例的非荧光无机纳米粒子包括但不限于二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化锆、氧化钒、二氧化铈、氧化铁、

氧化铟、氧化锡、氧化铝/二氧化硅、以及它们的组合。可以添加这些任选的非荧光无机纳米粒子，用以对涂层或组合物赋予其它特性或改善其它特性。例如，可添加这些非荧光无机纳米粒子以增加涂层的硬度、提高组合物或涂层的折射率或者改变涂层的光滑度和/或光泽度。

在一些实施例中，非荧光无机纳米粒子为二氧化硅纳米粒子。不带表面改性剂的二氧化硅纳米粒子例如可按商品名 NALCO（例如，NALCO 1040、1050、1060、2326、2327 或 2329）商购自伊利诺斯州内珀韦尔的纳尔科化学公司（Nalco Chemical Co., Naperville, IL）。在其它实施例中，非荧光无机纳米粒子为美国专利 6,376,590 B2（Kolb 等人）中描述的氧化锆。还在其它的实施例中，非荧光无机纳米粒子为美国专利 6,329,058 B1（Arney 等人）中描述的二氧化钛。

按分散体组合物的重量计，示例的分散体组合物包括其量最多 5 重量%的荧光无机纳米粒子、其量最多 50 重量%的聚合材料和/或聚合材料的前体以及其量至少 45 重量%的非水溶剂。更具体而言，分散体组合物往往包括 0.1 至 5 重量%的荧光无机纳米粒子、1 至 50 重量%的聚合材料和/或聚合材料的前体以及至少 45 重量%的非水溶剂。例如，分散体组合物可以包括 0.1 至 2 重量%的荧光无机纳米粒子、1 至 20 重量%的聚合材料和/或聚合材料的前体、以及至少 78 重量%的非水溶剂。

分散体组合物中可以添加推进剂。合适的推进剂包括但不限于：氯氟烃（CFCs），例如三氯氟甲烷（也称推进剂 11）、二氯二氟甲烷（也称推进剂 12）或 1, 2-二氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷（也称推进剂 114）；氢氯氟烃；氢氟烃（HFC），例如 1, 1, 1, 2-四氟乙烷（也称推进剂 134a）或 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-七氟丙烷（也称推进剂 227）；二氧化碳；诸如丙烷或丁烷的烷烃；或它们的组合。按推进剂和分散体组合物的总重量计，推进剂量的范围往往是 50 至 99 重量%或 50 至 90 重量%。

在第二方面中，提供一种标记表面的方法。该方法包括制备分散体组合物和将分散体组合物施加到表面上，从而形成人的肉眼不可见的涂层。该分散体组合物包括溶液和分散在溶液中的表面改性的荧光无机纳米粒子，其中荧光无机纳米粒子的存在量按分散体组合物的重量计不超过 5 重量%。该溶液包括 (a) 非水溶剂和 (b) 聚合材料、聚合材料的前体或它们的组合。荧光无机纳米粒子当受第一波长的光化辐射激发时发出第二波长光化辐射的荧光信号，所述光化辐射的第一波长比光化辐射的第二波长短。该方法还包括使涂层暴露于第一波长的光化辐射并测量第二波长光化辐射的荧光强度。

可以采用本领域中已知的任何方法将与上文所述同样的分散体组合物施加到表面上。施加到表面上的涂层可以是连续或不连续的。合适的施加方法包括但不限于喷涂、浸涂、喷墨印刷、丝网印刷、凹版印刷涂布、刮涂、模具涂布、和淋幕式涂布。施加分散体涂层的示例表面包括但不限于皮肤、毛皮、纸张、玻璃、陶瓷材料、木材、聚合物薄膜、金属、织物、橡胶、塑料、纸板等。诸如木材或金属的表面可以被染色、涂漆、上光等。

在一些实施例中，分散体组合物包括聚合材料的前体。虽然可以在将分散体组合物施加到表面上之前或之后使这些前体材料聚合，但经常在涂布步骤之后进行聚合反应。可以采用任何适当的聚合方法。例如，可以在光引发剂的存在下利用光化辐射或者在热引发剂的存在下利用热能使烯属不饱和的前体材料聚合。

在许多实施例中，分散体组合物包括不可聚合的聚合材料。也就是说，聚合材料是已经聚合了的，施加到表面上后不经历进一步的聚合或固化。包括已聚合的聚合材料的分散体组合物非常适合某些施加方法，因为通常与这些材料相关的是较高的粘度。也就是说，如果分散体包括聚合材料前体而不是聚合材料，则可能需要增粘剂以增加分散体组合物的粘度。

在一些应用中，可以通过蒸发除去涂层中的至少一些非水溶剂。在其它应用中，在烘箱内加热涂层以促进溶剂的移除。例如，可以将涂层加热到最高 80℃、最高 100℃、最高 120℃或最高 150℃的温度。

至少在用合适波长的光化辐射进行激发之前，涂层通常对人的肉眼是不可见的。在用合适波长的光化辐射激发时，涂层中的至少一些荧光无机纳米粒子发出比激发所需的光化辐射波长更长的荧光。在一些实施例中，荧光信号处于电磁频谱的可见区，可以被肉眼所察觉。在其它实施例中，荧光信号在可见区以外，例如在电磁频谱的紫外线或红外线区，可以使用诸如紫外或红外检测器的适于该波长的检测器检测到。

当标记的外观有损于制品时，有利的是可以采用可见区以外的激发和荧光来标记制品。也就是说，至少在某些实施例中，在用合适的光化辐射源进行激发之前和期间，标记可以对人的肉眼是不可见的。

往往可以通过改变分散体组合物内的荧光无机纳米粒子的浓度来改变荧光信号的强度。往往可以通过改变包括在分散体组合物中的荧光无机纳米粒子的尺寸或组成来改变荧光信号的波长。

在一些应用中，涂层是不连续的，采用诸如喷墨印刷或丝网印刷法的印刷方法进行施加。不连续的涂层例如可以提供用于识别或验证目的的信息。信息的形式可以为日期、条形码、标记或其它可识别的图案。

可以将多种分散体组合物施加到表面上。例如，可以将第一分散体组合物施加到表面的第一区上，所述第一分散体组合物包括能发出一种波长范围之荧光的荧光无机纳米粒子，可以将第二分散体组合物施加到表面的第二区上，所述第二分散体组合物包括能发出不同波长

范围荧光的荧光无机纳米粒子。可以例如采用诸如喷墨印刷或丝网印刷的印刷方法施加多种分散体。在可供选择的实例中，可以将多种分散体施加到表面的同一区域上。

在其它应用中，以喷雾的形式施加涂层。当待标记的物体很大时、当不容易改变待标记物体的位置时或者当需要可移动的施加方法时，喷雾施加方法是尤为可取的。可以使用在本领域中已知用于提供喷雾的任何适当的装置。例如，可以将喷嘴布置到分散体组合物当中，可以通过喷嘴泵送分散体。作为另外的选择，可以将包括推进剂的分散体组合物放置到气溶胶容器中。用于施加喷雾的合适分散体组合物往往包括聚合材料而不是聚合材料的前体。

与源自包括荧光染料或颜料之涂层的荧光信号相比，包括荧光无机纳米粒子的涂层通常会提供持续时间更长的荧光信号。荧光信号往往具有更高的强度，这是因为与荧光染料或颜料相比，荧光无机纳米粒子的量子产率更高的原因。另外，与源自包括荧光染料或颜料之涂层的荧光信号相比，源自包括荧光无机纳米粒子之涂层的荧光信号往往具有更窄的波长范围。可以使用窄波长专用的检测器来检测荧光信号。

在第三方面中提供一种制品，该制品包括（1）装备以传送含液体喷雾的容器和（2）容器内的分散体组合物。分散体组合物包括溶液和分散在溶液中的表面改性的荧光无机纳米粒子，其中荧光无机纳米粒子的存在量按分散体组合物的重量计不超过 5 重量%。该溶液包括（a）非水溶剂和（b）聚合材料、聚合材料的前体或它们的组合。荧光无机纳米粒子当受第一波长光的激发时发出第二波长光的荧光信号，所述光的第一波长比所述光的第二波长短。

在一些实施例中，容器为气溶胶罐，而分散体组合物包括推进剂。按分散体组合物和推进剂的合并重量计，上文所述的推进剂的存在量

往往是 50 至 99 重量%或 50 至 90 重量%。

在其它实施例中，容器具有喷嘴。可以使喷嘴与泵连接，从而拉动分散体组合物通过喷嘴。例如，喷嘴可以与手动泵、机械泵或注射器泵连接。作为另外的选择，可以对容器进行加压，迫使液体通过喷嘴。

提供以下的实例对本发明做进一步的说明，旨在以任何方式限制本发明。

实例

除非另有说明，所有试剂和溶剂均得自威斯康星州密尔沃基市的阿尔德里奇化学公司（Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin）。

甲苯得自纽约州吉布斯敦市的 EMD 化学公司（EMD Chemical, Gibbstown, New York）。

平均 Mw 约 120,000 克/摩尔的聚（甲基丙烯酸甲酯）（PMMA）得自威斯康星州密尔沃基市的阿尔德里奇化学公司（Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin）。

量子点得自纽约州特洛伊市的 Evident 科技公司（Evident Technologies, Troy, NY），其是在甲苯中的，根据具体的样品，存在或者不存在聚甲基丙烯酸甲酯，并且按所提供的形式使用。

除另有说明外，给出的所有百分比和量均是按重量计的。

使用手持 UV 光（ENF-260C 型，得自 Spectroline[®], Westbury, New York）为激发源。

使用购自纽约州扬柯斯市的精密阀公司（Precision Valve Corporation, Yonkers, New York）的 Preval[®] 喷雾器装置进行喷雾测试。

制备实例 1：制备异辛基三甲氧基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子

采用以下的工序如美国专利 6, 586, 483 中所描述的那样制备异辛基三甲氧基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子。在 1 加仑的玻璃广口瓶中掺混异辛基三甲氧基硅烷（BS1316，密歇根州艾德里安市的瓦克有机硅公司（Wacker Silicones Corp., Adrian, Michigan）；61.4 克）、1-甲氧基-2-丙醇（1940 克）和 NALCO 2326 胶态二氧化硅（1000 克）。摇动混合物以确保混合，然后放到 80℃ 的烘箱中过夜。然后在 150℃ 的烘箱中干燥混合物，产生白色粒状固体。

实例 1

通过在室温下混合组分 1 小时来制备 PMMA（10%）在甲苯中的溶液。使一部分该溶液（9 克）与一部分（1 克）的 CdSe/ZnS 芯-外壳 EVIDOTS 在包括聚甲基丙烯酸甲酯的甲苯溶液（部分编号 ED-C11-R40-0540，得自纽约州特洛伊市的 Evident 科技公司（Evident Technologies））中合并。然后将该样品喷涂到载玻片上并干燥。当在黑暗中使得到的涂层暴露于 UV 光（365nm）时，该涂层是可见的。

实例 2

通过在室温下混合组分 1 小时来制备 PMMA（10%）在甲苯中的溶液。使一部分该溶液（9 克）与一部分（1 克）的 CdSe/ZnS 芯-外壳 EVIDOTS 在甲苯（部分编号 ED-C11-TOL-0620，得自纽约州特洛伊市的 Evident 科技公司（Evident Technologies））中合并。然后将该样品喷涂到载玻片上并干燥。当在黑暗中使得到的涂层暴露于 UV 光（365nm）时，该涂层是可见的。

实例 3

通过在室温下混合组分 1 小时来制备 PMMA (10%) 在甲苯中的溶液。使一部分该溶液 (9 克) 与一部分 (1 克) 的 CdSe/ZnS 芯-外壳 EVIDOTS 在甲苯 (部分编号 ED-C11-TOL-0490, 得自纽约州特洛伊市的 Evident 科技公司 (Evident Technologies)) 中合并。然后将该样品喷涂到载玻片上并干燥。当在黑暗中使得到的涂层暴露于 UV 光 (365nm) 时, 该涂层是可见的。

实例 4

通过在室温下混合组分 1 小时来制备 PMMA (10%) 在甲苯中的溶液。使一部分该溶液 (9 克) 与一部分 (1 克) 的 CdSe/ZnS 芯-外壳 EVIDOTS 在包括聚甲基丙烯酸甲酯的甲苯溶液 (部分编号 ED-C11-R40-0540, 得自纽约州特洛伊市的 Evident 科技公司 (Evident Technologies)) 中合并。将该分散体喷涂到诸如 304 不锈钢试样块、Fruehauf 涂漆铝、Alodyne 铝、E&D 铝、丙烯酸和聚碳酸酯的其它表面上。在白光下检测不到涂层, 但黑暗中的 365nm 的 UV 光下涂层是可见的。

实例 5

通过在室温下混合组分 1 小时来制备 PMMA (10%) 在甲苯中的溶液。使一部分该溶液 (17 g) 与一部分 (2 克) 的 CdSe/ZnS 芯-外壳 EVIDOTS 在甲苯溶液中合并, 所述甲苯溶液包括聚甲基丙烯酸甲酯 (部分编号 ED-C11-R40-0540, 得自纽约州特洛伊市的 Evident 科技公司 (Evident Technologies)) 和异辛基三甲氧基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子 (在甲苯中 5%) 的分散体 (1 克)。二氧化硅粒子平均直径为 5 纳米。将该混合物与磁力搅拌棒一起搅拌过夜。然后将该样品喷涂到载玻片上并干燥。所得到的涂层没有任何表面缺陷且在白光下检测不到, 但在黑暗中暴露于 UV 光 (365nm) 时是可见的。

实例 6

通过在室温下混合组分 1 小时来制备 PMMA (10%) 在甲苯中的溶液。使一部分该溶液 (17 g) 与一部分 (2 克) 的 CdSe/ZnS 芯-外壳 EVIDOTS 在甲苯溶液中合并,所述甲苯溶液包括聚甲基丙烯酸甲酯(部分编号 ED-C11-TOL-0620) 和 (1 克) 异辛基三甲氧基硅烷改性的二氧化硅纳米粒子 (在甲苯中 5%)。二氧化硅粒子平均直径为 5 纳米。将该混合物与磁力搅拌棒一起搅拌过夜。然后将该样品喷涂到载玻片上并干燥。所得到的涂层没有任何表面缺陷且在白光下检测不到,但在黑暗中暴露于 UV 光 (365nm) 时是可见的。