[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/08 (2006.01)
B41J 2/00 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02825437.6

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306001C

[22] 申请日 2002.12.16 [21] 申请号 02825437.6
[30] 优先权
[32] 2001.12.18 [33] DE [31] 10162329.1
[86] 国际申请 PCT/DE2002/004575 2002.12.16
[87] 国际公布 WO2003/052025 德 2003.6.26
[85] 进入国家阶段日期 2004.6.18
[73] 专利权人 纳米技术有限公司
地址 德国汉堡
[72] 发明人 斯特凡·豪博尔德
费尔南多·伊巴拉
[56] 参考文献
EP 1116755 A 2001.7.18
EP 0147252 A 1985.7.3
GB 2258659 A 2001.7.18
审查员 王良荣

[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 钟 强 谷慧敏

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含有纳米颗粒的防伪打印液体和防伪打印方法

[57] 摘要

本发明涉及打印过程中通过一个或者多个窄喷嘴喷射打印液体的打印方法及适用于这种方法的打印液体。本发明特别涉及在纸张或者物品上的防伪打印。打印方法及打印液体的特征在于，打印液体含有可激发荧光或者磷光的纳米颗粒。这些纳米颗粒为小的结晶微粒，它们或者本身或者掺入添加剂激发荧光或者磷光。各个点(10，12)可以利用含有纳米颗粒的打印液体进行打印。由于它们的粒度非常小，喷嘴直径仅为 1－1000 纳米，最好处于 300 纳米直径的范围内或者更小，所以不存在堵塞非常窄小的喷墨嘴的危险。激发频率范围和荧光发射频率范围为窄带的，从而对安全检查打印需要相应波长特定的激发或检测。由此提高了防伪性。

1. 打印液体，用于通过窄喷嘴向物品上喷射，其特征在于，其含有可激发荧光或者磷光的纳米粒子，其中所述纳米粒子为平均直径小于 300nm 的结晶固体。

2. 按权利要求 1 所述的打印液体，其中，纳米粒子可通过 UV-A，UV-B 或者 UV-C 辐射或者可见光激发荧光或者磷光。

3. 按权利要求 1 所述的打印液体，其中，放射的荧光或者磷光辐射处于不可见的频率范围内。

4. 按权利要求 1 - 3 之一所述的打印液体，其中，纳米粒子含有至少一种带有荧光或者磷光激发频率范围和放射频率范围的添加剂。

5. 按权利要求 4 所述的打印液体，其中，激发频率范围和放射频率范围频率偏移。

6. 按权利要求 5 所述的打印液体，其中，至少一种添加剂属于镧系元素。

7. 打印方法，包括通过一个或者多个窄喷嘴喷射按权利要求 1 - 6 之一所述的打印液体的步骤。

8. 按权利要求 7 所述的打印方法，其中，打印液体的喷射通过多个窄喷嘴进行，其中，与喷射/不喷射打印液体相关地控制单个喷嘴或者喷嘴子集。

9. 按权利要求 7 所述的打印方法，其中，打印液体的喷射通过多个窄喷嘴进行，其中，与打印液体流量的持续时间或者强度相关地控

制单个喷嘴或者喷嘴子集。

10. 按权利要求 7 - 9 之一所述的打印方法，其中，该方法为压电打印法。

11. 物品，采用按权利要求 1 - 6 之一所述的打印液体进行打印，或者依据权利要求 7 - 10 所述的方法之一进行打印。

含有纳米颗粒的防伪打印液体和防伪打印方法

技术领域

本发明涉及打印过程中通过一个或者多个窄喷嘴喷射打印液体的打印方法及适用于这种方法的打印液体。在此方面，窄的意思是指喷嘴开口直径仅几微米。本发明特别涉及防伪打印。

背景技术

在许多领域，常常需要防止印刷品被伪造翻印。事实证明，特别重要的是在制造纸币、股票、支票和其他有价证券或者证明及证件方面。但例如在像 CD，计算机芯片或者药品等产品的验证真伪性的标识方面，使用提高防伪性印刷的需求也在日益增长。

用于防伪的一种公知的方法是采用图解防伪标志，由于其不易察觉或微型结构仅凭肉眼不会发现。采用专利文献 DE 197 54 776 A1 公开的方法，可以印刷最宽 5 微米的特别细线条的非常小的结构。

在 DE 199 00 856 C2 公开的方法中，还在所要印刷的可见图像中插入仅凭肉眼不能识别的附加二次信息，例如可以改变像点的形状、密度、位置或者规格。

然而这些方法的缺点是，防伪仅在于通过印刷品上特别小的和尽可能在此方面隐匿的结构增加识别和仿造的难度。购置或者制造所需的特别是高分辨率专用印刷机及其控制装置技术复杂以及费用很高。但利用普通的光学放大装置，例如像放大镜很快就能发现这种二次信息，利用相应的高分辨率印刷机即可进行仿造。

此外，现有技术中印刷方法及印刷液体公知，其中，通过使用可

激发荧光的有机颜料提高了防伪性。然而这些方法及印刷液体的缺点在于，有机颜料既具有宽带吸收频谱，也具有宽带发射频谱。不可能清晰地将准确识别所需的可吸收的以及所发射的辐射频率区别开来。因此，这些方法及印刷液体对于防伪来说是不够的。

对于借助窄喷嘴打印来说同样不够的是公知的打印方法及打印液体，其中，打印液体含有仅几微米数量级的可激发荧光的微粒。由于窄喷嘴直径最大约 5 微米，所以极有可能迅速被微粒堵塞。

发明内容

本发明的目的因此在于，提供一种在打印过程中通过一个或者多个窄喷嘴喷射打印液体的打印方法，及适用于这种方法的提高相关印刷品防伪性的打印液体。

为实现此目的，本发明提供一种打印液体，用于通过窄喷嘴向物品上喷射，其特征在于，其含有可激发荧光或者磷光的纳米粒子，其中所述纳米粒子为平均直径小于 300nm 的结晶固体。依据本发明的打印液体含有可激发荧光或者磷光的纳米颗粒，具体说是 1 - 1000 纳米直径量级的颗粒并具有晶体结构。在这种小微粒情况下，不存在堵塞打印过程中所使用的窄喷嘴的危险，特别是如果它们的平均直径小于 300 纳米的话。使用含有这种纳米颗粒的打印液体是一种提高印刷品防伪性的简单方法，特别是因为在这种可激发荧光或者磷光的结晶固体中，对提高防伪性识别来说，可以将可吸收的以及所放射的辐射频率足够清晰地区别开来。最好这些纳米颗粒根据预期用途利用 UV-A，UV-B 或者 UV-C 辐射，或者利用可见光激发。

本发明的目的在于，通过借助于特别是可喷墨打印的含有纳米颗粒的打印液体对物品做出标记来提高产品保护的安全性。

本发明各主题具有优点的进一步构成和提高。其中纳米粒子可通

过 UV-A，UV-B 或者 UV-C 辐射或者可见光激发荧光或者磷光。

其中，放射的荧光或者磷光辐射处于不可见的频率范围内。

其中，纳米粒子含有至少一种带有荧光或者磷光激发频率范围和放射频率范围的添加剂。

其中，激发频率范围和放射频率范围频率偏移。

其中，至少一种添加剂属于镧系元素。

另外，本发明还提供一种打印方法，包括通过一个或者多个窄喷嘴喷射本发明的打印液体的步骤。

本发明的方法中，打印液的喷射通过多个窄喷嘴进行，其中，与喷射/不喷射打印液体相关地控制单个喷嘴或者喷嘴子集。

利用喷墨打印机打印纳米颗粒为产品保护提供了新的可能性。为与潜在的仿造者产生足够的距离，应充分利用这一事实，即利用喷墨打印机打印是一种点打印。肉眼可见的线条由一串点组成，其表示方式不同于其他打印方法。如果在彩色打印程序中使用纳米颗粒墨，那么仿造这种点图案更加困难。可以将一个像点由三个不同的单点组成，其中一个像点为采用纳米颗粒特殊标记的点。

这种方法的检测优选地极其简单并与较少的设备费用相结合。

例如，为这样一种防伪印刷品使用一种含有磷酸镧纳米颗粒的无色墨，添加铈和铽（$LaPO_4$:Ce;Te），两种墨在彩色印刷中各自带有一种其他颜色的墨，正如目前市面上常见的台式打印机的情况，于是可以在印刷品中加入一种防伪标志，它只有在 UV-C（255 nm）灯下可见，

而在 UV-B（366 nm）灯下则不可见。

这意味着这种带有有机颜料的印刷品不能仿冒，因为有机荧光色在两种光源下发光。在这种情况下，同样防止利用无论是有机的还是无机的微粒进行仿冒，因为微粒不能通过喷墨法，或者一般通过窄喷嘴喷射打印墨水的打印法，进行打印。采用其他打印法不能轻易仿冒在喷墨打印机中产生的点图案。采用公知的压电打印法，根据打印头的结构甚至可以产生特殊的打印图案。

总而言之，通过纳米颗粒的规格和物理特性以及通过在喷墨打印机彩色打印法的墨水中使用同一种纳米颗粒，保证打印标识的防伪性。

本发明因此特别适用于将发荧光的或者发磷光的纳米颗粒物质作为载体介质添加到适合于打印的液体中，在其中均匀混合，并因此以依据本发明修改过的方式实施现有技术的打印方法，或者如上所述，在考虑到制造所打印的防伪标识情况下进一步改进打印方法。

在此方面，特别是可以使用其合成在未决专利申请 PCT/DE01/03433 中公开的那种纳米颗粒。

它主要是金属盐纳米颗粒，带有晶格或者基格，其正离子可以从正离子源中获取，其负离子可以从起到负离子源作用的物质类别中获取，其中，基格材料或者晶格材料可以特别是含有以下各族的化合物：磷酸盐，卤化磷酸盐，砷酸盐，硫酸盐，硼酸盐，铝酸盐，倍酸盐，硅酸盐，锗酸盐，氧化物，钒酸盐，铌酸盐，钽酸盐，钨酸盐，钼酸盐，碱卤化盐，其他卤化物，氮化物，硫化物，硒化物，硫化硒化物，以及氧硫化物。然后有针对性地这样选择可能存在的添加剂或者其他物质，使其可以实现各自所要求的吸收特性和发射特性。

原则上，如果将纳米颗粒掺入一种或者多种彩色液体的话，本发

明的方法形式上当然也可以用于取得“简单的”特殊荧光效果。所有这些效果主要应理解为可以根据一种并不复杂的荧光发射加以实现，确切地说，在利用辐射激发后，从通常的和可简单产生的更宽的，即可见光的光谱范围中或者 UV-A 中实现。也就是说在这种情况下，可以很容易而且毫无困难地利用技术上的辅助手段实现发光效应。对此，适用不含相应的防伪添加剂的纳米颗粒，尤其是含有磷或者氟的纳米颗粒。

本发明打印方法的防伪方面主要由此完成，即添加一种或者多种添加剂，即加入纳米颗粒的基格材料内，其中，至少一种添加剂在例如通过用于发射的 UV-C 光激发后可以进行检测。也就是说，这种原理以检测辐射的波长特定的能量吸收和波长特定的发射为基础。

晶格或者在添加剂的情况下基格含有一般形式上所说的 XY 型的化合物，其中，X 为正离子，来自周期系主族 1a，2a，3a，4a，副族 2b，3b，4b，5b，6b，7b 或者镧系（稀土元素族）的一种或者多种元素，Y 或者为多原子的负离子或者为单原子的负离子，前者来自周期系主族 3a，4a，5a，副族 3b，4b，5b，6b，7b 和/或 8b 的一种或者多种元素和/或来自主族 6a 和/或 7a 的元素，后者来自主族 5a，6a 或者 7a。

它们特别是：磷酸盐，卤化磷酸盐，砷酸盐，硫酸盐，硼酸盐，铝酸盐，倍酸盐，硅酸盐，锗酸盐，氧化物，钒酸盐，铌酸盐，钽酸盐，钨酸盐，钼酸盐，碱卤化盐，其他卤化物，氮化物，硫化物，硒化物，硫化硒化物，或者氧硫化物。

作为添加剂可以使用由含有主族 1a，2a 或者 Al，Cr，Tl，Mn，Ag，Cu，As，Nb，Ni，Ti，In，Sb，Ga，Si，Pb，Bi，Zn，Co 元素合量组成的一种或者多种元素和/或镧系元素。

其中，可以使用具有下列化合物的纳米颗粒打印标识。冒号后面分别是添加的添加物质：LiI:Eu；NaI:Tl；CsI:Tl；CsI:Na；LiF:Mg；LiF:Mg,Ti；LiF:Mg,Na；$KMgF_3$:Mn；Al_2O_3:Eu；BaFCl:Eu；BaFCl:Sm；BaFBr:Eu；$BaFCl_{0.5}Br_{0.5}$:Sm；BaY_2F_8:A（A = Pr, Tm, Er, Ce）；$BaSi_2O_5$:Pb；$BaMg_2Al_{16}O_{27}$:Eu；$BaMgAl_{14}O_{23}$:Eu；$BaMgAl_{10}O_{17}$:Eu；(Ba, Mg)Al_2O_4:Eu；$Ba_2P_2O_7$:Ti；(Ba, Zn, Mg)$_3Si_2O_7$:Pb；Ce(Mg, Ba)$Al_{11}O_{19}$；$Ce_{0.65}Tb_{0.35}MgAl_{11}O_{19}$；$MgAl_{11}O_{19}$:Ce,Tb；$MgF_2$:Mn；MgS:Eu；MgS:Ce；MgS:Sm；MgS(Sm, Ce)；(Mg, Ca)S:Eu；$MgSiO_3$:Mn；3.5MgO.0,5MgF_2.GeO_2:Mn；$MgWO_4$:Sm；$MgWO_4$:Pb；6MgO.As_2O_5:Mn；(Zn, Mg)F_2:Mn；(Zn, Be)SO_4:Mn；Zn_2SiO_4:Mn；Zn_2SiO_4:Mn,As；ZnO:Zn；ZnO:Zn, Si, Ga；Zn3$(PO_4)_2$:Mn；ZnS:A（A = Ag，Al，Cu）；(Zn, Cd)S:A（A = Cu, Al, Ag, Ni）；$CdBO_4$:Mn；CaF_2:Mn；CaF_2:Dy；CaS:A（A=镧系元素，Bi）；(Ca, Sr)S:Bi；$CaWO_4$:Pb；$CaWO_4$:Sm；$CaSo_4$:A（A = Mn，镧系元素）；3$Ca_3(PO_4)_2$.Ca(F, Cl)$_2$:Sb, Mn；$CaSiO_3$:Mn,Pb；$Ca_2Al_2Si_2O_7$:Ce；(CA, Mg)SiO_3:Ce；(Ca, Mg)SiO_3:Ti；2SrO.6(B_2O_3).SrF_2:Eu；3$Sr_3(PO_4)_2$.$CaCl_2$:Eu；$A_3(PO_4)_2$.ACl_2:Eu（A = Sr, Ca, Ba）；(Sr, Mg)$_2P_2O_7$:Eu；(Sr, Mg)$_3(PO_4)_2$:Sn；SrS:Ce；SrS:Sm,Ce；SrS:Sm；SrS:Eu；SrS:Eu,Sm；SrS:Cu,Ag；$Sr_2P_2O_7$:Sn；$Sr_2P_2O_7$:Eu；$Sr_4Al_{14}O_{25}$:Eu；$SrGa_2S_4$:A（A = 镧系元素，Pb)；$SrGa_2S_4$:Pb；$Sr_3Gd_2Si_6O_{18}$:Pb,Mn；YF_3:Yb,Er；YF_3:Ln（Ln=镧系元素）；$YLiF_4$:Ln（Ln=镧系元素）；$Y_3Al_5O_{12}$:Ln（Ln=镧系元素）；$YAl_3(BO_4)_3$:Nd,Yb；(Y,Ga)BO_3:Eu；(Y,Gd)BO_3:Eu；$Y_2Al_3Ga_2O_{12}$:Tb；Y_2SiO_5:Ln（Ln=镧系元素）；Y_2O_3:Ln（Ln=镧系元素）；Y_2O_2S:Ln（Ln=镧系元素）；YVO_4:A（A=镧系元素，In）；Y(P,V)O_4:Eu；$YTaO_4$:Nb；$YAlO_3$:A（A=Pr，Tm，Er，Ce）；YOCl:Yb,Er；$LnPO_4$:Ce,Tb（Ln=镧系元素或镧系元素的混合物）；$LuVO_4$:Eu；$GdVO_4$:Eu；Gd_2O_2S:Tb；$GdMgB_5O_{10}$:Ce,Tb；LaOBrTb；La_2O_2S:Tb；LaF_3:Nd,Ce；$BaYb_2F_8$:Eu；$NaYF_4$:Yb,Er；$NaGdF_4$:Yb,Er；$NaLaF_4$:Yb,Er；LaF_3:Yb,Er,Tm；$BaYF_5$:Yb,Er；Ga_2O_3:Dy；GaN:A（A = Pr, Eu, Er, Tm）；$Bi_4Ge_3O_{12}$；$LiNbO_3$:Nd,Yb；$LiNbO_3$:Er；$LiCaAlF_6$:Ce；$LiSrAlF_6$:Ce；$LiLuF_4$:A（A = Pr, Tm, Er, Ce）；$GD_3Ga_5O_{12}$:Tb；

$GD_3Ga_5O_{12}$:Eu；$Li_2B_4O_7$:Mn,SiO_x:Er,Al（0<x<2）。

在具有优点的方式中，因为公知非常适合于荧光，故可以使用带有下列化合物之一的纳米颗粒：

YVO_4:Eu；YVO_4:Sm；YVO_4:Dy；$LaPO_4$:Eu；$LaPO_4$:Ce；$LaPO_4$:Ce,Tb；ZnS:Tb；ZnS:TbF_3；ZnS:Eu；ZnS:EuF_3；Y_2O_3:Eu；Y_2O_2S:Eu；Y_2SiO_5:Eu；SiO_2:Dy；SiO_2:Al；Y_2O_3:Tb；CdS:Mn；ZnS:Tb；ZnS:Ag；ZnS:Cu；Ca3$(PO_4)_2$:Eu^{2+}；Ca3$(PO_4)_2$:Eu^{2+},Mn^{2+}；Sr_2SiO_4:Eu^{2+}；或者 $BaAl_2O_4$:Eu^{2+}。

或者下列其他纳米颗粒：MgF_2:Mn；ZnS:Mn；ZnS:Ag；ZnS:Cu；$CaSiO_3$:A；CaS:A；CaO:A；ZnS:A；Y_2O_3:A 或 MgF_2:A（A＝镧系元素）。

在另一具有优点的方式中，作为添加剂可以含有以预先规定相对浓度的两种元素，其中，一种添加元素具有特别是 UV-光的光吸收谱的局部最大值，另一种添加元素具有荧光发射光谱，该光谱至少具有一个局部最大值，该局部最大值与第一添加元素吸收最大值的距离$\Delta\lambda/\lambda$至少为 4%。上述含有铈和铽添加剂的磷酸镧为对此使用的例子，其中，一种添加剂起到能量吸收剂，特别是 UV-光吸收剂的作用，另一种添加剂起到荧光发射剂的作用。

在这样一种添加剂中可以增加真伪性检验的难度并由此提高防伪性，该添加剂只在利用完全确定的窄带辐射激发的情况下才发射。此外，这种发射也只能利用技术上的辅助手段，例如 UV 发射或者 IR 发射才能识别。

不言而喻，依据本发明的打印方法由此也可以实现，即将纳米颗粒掺入一个或者多个或者所有所使用的打印墨水中。也就说，在三色打印的情况下，例如红色墨成分可以具有相应的发荧光纳米颗粒混合物。总体积中发荧光纳米颗粒的比例越高，荧光就越强，因此确定发

射光也就越容易。

或者不像通常在基于像素的彩色打印中那样一个像点由各自不同颜色的三个单点产生，而是由多个，例如四个或者五个或者更高数量产生。

在另一具有优点的方式中，为产生高防伪性打印标记制造专用的打印头，具有像素设置的保密设置图案。在此方面，该设置图案例如具有 40 x 40 点的范围。例如也可以按照预先规定的代码——保密规则——重复或者有目的地修改，以便进一步提高防伪性。

在打印液体通过多个窄喷嘴喷射的打印方法依据本发明的另一进一步构成中，可以与打印液体的流量持续时间或者强度相关地对单个喷嘴或者喷嘴子集进行控制。例如，可以通过提高压电打印头单个控制喷嘴的控制电压来增加墨水的流量。由此可以更粗地显示保密设置图案中相应的像素点，其提供了防伪标识打印变化的可能性，并由此提高了防伪性。

根据在所要保护的产品上打印防伪标识的实用性所采取的策略，也可以选择一种方法，将上述防伪措施的各点相互组合，以便将它们在单个标识中存在的效果中被有选择地充分利用。

附图说明

现借助附图对本发明的实施例作详细说明。其中：

图 1 示出按依据本发明方法的构成打印的像点串的两个实施例；

图 2 示出按依据本发明方法的另一构成打印的像素设置保密设置图案的实施例。

具体实施方式

附图中相同的参考符号表示相同的或者功能相同的部分。

图 1 示出仅作示意性理解的实施例，左面和右面分别表明部分打印的倾斜向上的线条和垂直分布的线条。涂黑的点 10 或 12——左边的三个之一，右边的四个之一——分别由那种需要时增加保密荧光纳米颗粒的贮墨容器产生。这些纳米颗粒为小的结晶微粒，它们或者本身或者掺入添加剂激发荧光或者磷光。各个点 10，12 可以利用专用容器中含有纳米颗粒的打印液体进行打印。由于它们的粒度非常小，仅为 1～1000 纳米，最好处于 300 纳米范围内，所以不存在堵塞非常窄小的喷墨嘴的危险。

图 2 示出例如像压电打印法打印头这样的专用打印头的像素设置的保密设置图案的实施例。在此方面，该实施例中设置图案包括 40 x 40 点。例如也可以按照预先规定的代码——保密规则——重复或者有目的地修改，以便进一步提高防伪性。

设置图案的每个单个点相当于一个 3 重或 4 重像点，如图 1 所示的那样。如果需要重复许多次，该图案可以在一个打印头内反复存在。

现介绍增加标记伪造难度的实施例：

适用于含有纳米颗粒打印液体的打印头，例如用于压电打印法或者根据热基气泡喷射原理的喷墨法，该打印头携带保密的，难于伪造的和难于识别的像素设置图案，或者这样选择添加某种打印油墨，使相应的纳米颗粒只能在极为困难的条件下合成制造。

现介绍易于识别，即标记真实性检验的实施例：

即使外行，例如女出纳员也很容易识别纸币情况下纳米颗粒的发射。因此，可以为更加可靠防伪地构成纸币和其他可打印的有价证券物品做出贡献，其中，根据添加物利用相对简单的装置便可验证真伪。

虽然上面借助一优选实施例对本发明进行了说明，但本发明并不

局限于此，而是可以按照各种各样的方式进行修改。

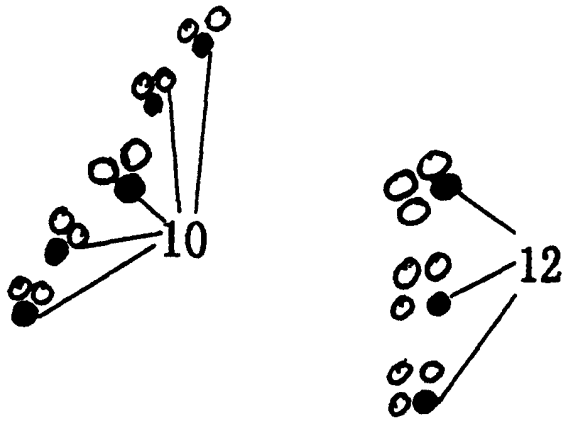

图1

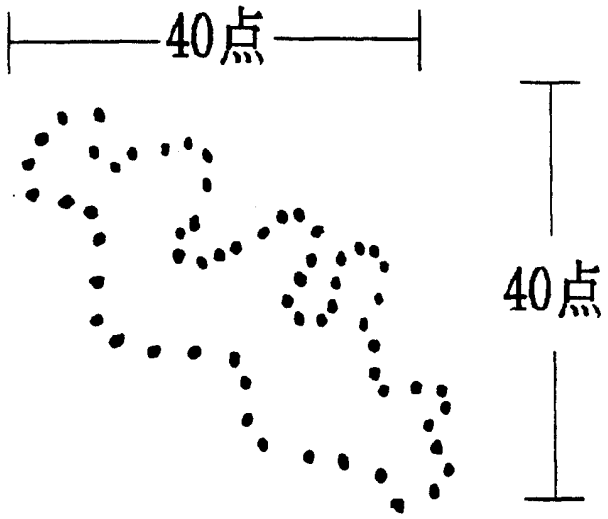

图2