



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115094679 B

(45) 授权公告日 2024.01.19

(21) 申请号 202210817757.4

B42D 25/36 (2014.01)

(22) 申请日 2022.07.12

B42D 25/328 (2014.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G09K 11/65 (2006.01)

申请公布号 CN 115094679 A

B82Y 20/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(43) 申请公布日 2022.09.23

(56) 对比文件

(73) 专利权人 山东泰宝包装制品有限公司

CN 106189521 A, 2016.12.07

地址 256407 山东省淄博市桓台县起凤镇

CN 106566538 A, 2017.04.19

(桓台县少海路北首)

CN 111437817 A, 2020.07.24

(72) 发明人 孙晓峰 田宜谨 崔西进 张磊

CN 114316966 A, 2022.04.12

张国红

KR 20200137396 A, 2020.12.09

(74) 专利代理机构 淄博诺信专利代理事务所

US 2004218238 A1, 2004.11.04

(普通合伙) 37314

JP 2015214604 A, 2015.12.03

专利代理师 李鹏

CN 114150526 A, 2022.03.08

(51) Int. Cl.

CN 109094991 A, 2018.12.28

D21H 27/10 (2006.01)

CN 109181416 A, 2019.01.11

D21H 19/10 (2006.01)

CN 109486483 A, 2019.03.19

D21H 17/37 (2006.01)

CN 108929678 A, 2018.12.04

D21H 17/06 (2006.01)

审查员 南松楠

D21H 17/07 (2006.01)

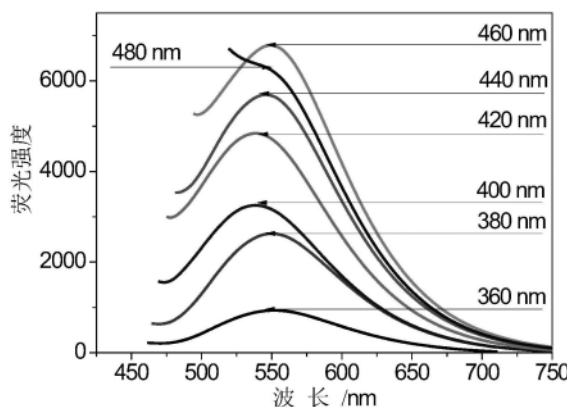
权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

一种氮、氟共掺杂碳点全息防伪纸及其制法

(57) 摘要

本发明具体涉及一种氮、氟共掺杂碳点全息防伪纸及其制法,基基层从内向外依次设有转移胶层、镀铝层、全息信息层、全息压印涂层、碳点荧光涂层、面涂层;制法的步骤:1)碳点荧光涂层的制备;2)碳点荧光涂层的涂布;3)全息压印涂层的涂布;4)压印全息信息层;5)镀铝;6)复合;7)转移;8)面涂。本发明具有如下优点:1)结合氟原子掺杂碳点荧光防伪技术和全息防伪技术,提高了防伪性能;2)碳点荧光波长可调,通过设定特定的波长,通过荧光光谱仪可以检测真伪,进一步提高防伪性能。3)碳点与传统有机染料和无机半导体量子点相比,克服了有机染料发光不稳定,易光漂白的缺点,克服了无机半导体量子点生物相容性低的缺点。



1. 一种氮、氟共掺杂碳点全息防伪纸,包括基纸层,其特征在于基纸层从内向外依次设有转移胶水层、镀铝层、全息信息层、全息压印涂层、碳点荧光涂层、面涂层,

所述碳点荧光涂层的原料及配比如下:

水性丙烯酸树脂	10-15% ;
醇酸-丙烯酸共聚物	10-15%;
去离子水	20-30%;
酒精	30-50%;
乙二醇丁醚	5-10%;
二丙二醇甲醚	5-10%;
氮、氟共掺杂碳点	3-5%;

氮、氟共掺杂碳点的制备方法如下:

1) 将浓度为0.05~0.25 mol/L的1, 8-二氨基萘和体积为0.5~2.0 mL的三乙胺三氢氟酸盐超声分散于磷酸中,充分溶解后,将其转移至聚四氟乙烯高压反应釜;

2) 将反应釜置于烘箱中,在反应温度140~200 °C,反应8~16 小时,待反应完成后,反应釜自然冷却至室温,将反应液置于1000Da透析袋中透析,每天换水,透析一周,透析完毕后,将所得溶液进行冷冻干燥,即得到氮、氟共掺杂碳点。

2. 根据权利要求1所述的一种氮、氟共掺杂碳点全息防伪纸的制备方法,其特征在于步骤如下:

1) 碳点荧光涂层的制备

去离子水、2/3的酒精、乙二醇丁醚按比例要求进行混合,然后按照2:1的比例分成两份,大份溶剂在搅拌状态下缓慢加入水性丙烯酸树脂,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;小份溶剂搅拌状态下缓慢加入醇酸-丙烯酸共聚物,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;搅拌完成后,两份树脂溶液进行混合,并在搅拌状态下加入二丙二醇甲醚,剩余1/3酒精,在搅拌状态下缓慢加入氮、氟共掺杂碳点,搅拌10分钟后,加入上述混合溶液中,继续搅拌大于30min,搅拌完成,制成碳点荧光涂层;

在薄膜上依次完成下述2) -5) 步骤:

2) 碳点荧光涂层的涂布

涂布干量为0.5-0.8g/m²,涂布温度80-130°C,涂布烘干时间5-10s;

3) 全息压印涂层的涂布

涂布干量为0.8-1.5g/m²,烘干时间为5-10s,烘干温度为80-120°C;

4) 压印全息信息层

压印温度为160-180°C,车速为40-60m/min;

5) 镀铝

镀铝层厚度为350-500Å;

6) 复合

承载上述层结构的薄膜与基纸复合,上胶干量2.0-3.0g/m²,胶水烘干温度100-120°C,烘干时间为8-12s;

7) 转移

薄膜与基纸分离,薄膜上面的层结构转移到基纸上面;

8) 面涂

在碳点荧光涂层表面涂布面涂层,涂布干量 $1.0-1.5\text{g}/\text{m}^2$,涂层烘干温度为 $90-120^\circ\text{C}$,烘干时间为 $5-10\text{s}$ 。

一种氮、氟共掺杂碳点全息防伪纸及其制法

技术领域

[0001] 本发明属于防伪包装材料领域,具体涉及一种氮、氟共掺杂碳点全息防伪纸及其制法。

背景技术

[0002] 随着国民经济的日益发展,市场上商品品种巨增,包装的防伪作用越来越重要,为了有效防止假冒伪劣产品的泛滥,加大对假冒伪劣产品的打击力度,需要提高防伪技术和手段,才能达到高质量、高性能的防伪目的。

[0003] 全息防伪又称激光全息防伪,其技术含量高,制备工艺复杂,具备特殊的光学效果,是目前较为常用的防伪技术手段之一。

[0004] 荧光防伪又称紫外线光防伪,也是目前较为常用的防伪技术手段之一,其使用荧光油墨结合到包装材料上,在紫外线光照射下才能显示。传统荧光油墨成分多为有机染料或无机半导体量子点,有机染料具有发光不稳定,易光漂白的缺点,无机半导体量子点具有生物相容性低的缺陷。上述缺陷极大限制了荧光防伪技术在防伪包装材料上的应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种氮、氟共掺杂碳点全息防伪纸及其制法,其将碳点荧光防伪技术和全息防伪技术运用到全息防伪纸中,提高防伪性能。

[0006] 本发明是通过如下技术方案来实现的:

[0007] 即一种氮、氟共掺杂碳点全息防伪纸,包括基膜层,其特征在于基纸层从内向外依次设有转移胶水层、镀铝层、全息信息层、全息压印涂层、碳点荧光涂层、面涂层,所述碳点荧光涂层的原料及配比如下:

[0008] 水性丙烯酸树脂 10-15% ;

[0009] 醇酸-丙烯酸共聚物 10-15%;

[0010] 去离子水 20-30%;

[0011] 酒精 30-50%;

[0012] 二乙二醇丁醚 5-10%;

[0013] 二丙二醇甲醚 5-10%;

[0014] 氮、氟共掺杂碳点 3-5%。

[0015] 进一步的,本发明的氮、氟共掺杂碳点的制备方法如下:

[0016] 1)将浓度为0.05~0.25 mol/L的1,8-二氨基萘和体积为0.5~2.0 mL的三乙胺三氢氟酸盐超声分散于磷酸中,充分溶解后,将其转移至聚四氟乙烯高压反应釜;

[0017] 2)将反应釜置于烘箱中,在反应温度140~200 °C,反应8~16 小时,待反应完成后,反应釜自然冷却至室温,将反应液置于1000Da透析袋中透析,每天换水,透析一周,透析完毕后,将所得溶液进行冷冻干燥,即得到氮、氟共掺杂碳点。

[0018] 碳点一般指尺寸小于10 nm,具有准球形结构,能稳定发光的一种纳米碳。未经掺

杂的碳点表面常含有羟基、羧基等亲水性基团,在空气中易吸水受潮,并且与疏水性的防伪涂层相容性较差。

[0019] 本发明为调节碳点的亲疏水性和发光性质,采取杂原子掺杂的策略,氟原子具有较强的疏水性和强吸电子性质,因此氟原子掺杂可增加碳点的疏水性,在空气中不易受潮,与疏水性防伪涂层的相容性好,并且可提高碳点的光学稳定性和化学稳定性。

[0020] 三乙胺三氢氟酸安全、便宜易得,是一种理想的氟原子掺杂前驱体。

[0021] 本发明氮、氟共掺杂碳点的制备方法,原料便宜易得,制备条件简单,可实现工业化生产。

[0022] 本发明氮、氟共掺杂碳点的发光波长具有可调特性,其通过调整前驱体的比例,反应温度和反应时间来控制。

[0023] 进一步的,本发明的氮、氟共掺杂碳点全息防伪纸的制备方法,其特征在步骤如下:

[0024] 1)碳点荧光涂层的制备

[0025] 去离子水、2/3的酒精、二乙二醇丁醚按比例要求进行混合,然后按照2:1的比例分成两份,大份溶剂在搅拌状态下缓慢加入水性丙烯酸树脂,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;小份溶剂搅拌状态下缓慢加入醇酸-丙烯酸共聚物,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;搅拌完成后,两份树脂溶液进行混合,并在搅拌状态下加入二丙二醇甲醚,剩余1/3酒精,在搅拌状态下缓慢加入氮、氟共掺杂碳点,搅拌10分钟后,加入上述混合溶液中,继续搅拌大于30min,搅拌完成,制成碳点荧光涂层;

[0026] 在薄膜上依次完成下述2)-5)步骤:

[0027] 2)碳点荧光涂层的涂布

[0028] 涂布干量为 $0.5-0.8\text{g}/\text{m}^2$,涂布温度 $80-130^\circ\text{C}$,涂布烘干时间5-10s;

[0029] 3)全息压印涂层的涂布

[0030] 涂布干量为 $0.8-1.5\text{g}/\text{m}^2$,烘干时间为5-10s,烘干温度为 $80-120^\circ\text{C}$;

[0031] 4)压印全息信息层

[0032] 压印温度为 $160-180^\circ\text{C}$,车速为40-60m/min;

[0033] 5)镀铝

[0034] 镀铝层厚度为 $350-500\text{\AA}$;

[0035] 6)复合

[0036] 承载上述层结构的薄膜与基纸复合,上胶干量 $2.0-3.0\text{g}/\text{m}^2$,胶水烘干温度 $100-120^\circ\text{C}$,烘干时间为8-12s;

[0037] 7)转移

[0038] 薄膜与基纸分离,薄膜上面的层结构转移到基纸上面;

[0039] 8)面涂

[0040] 在碳点荧光涂层表面涂布面涂层,涂布干量 $1.0-1.5\text{g}/\text{m}^2$,涂层烘干温度为 $90-120^\circ\text{C}$,烘干时间为5-10s。

[0041] 本发明具有如下优点:

[0042] 1)在防伪纸上结合氟原子掺杂碳点荧光防伪技术和全息防伪技术,丰富了防伪手段,提高了防伪性能;

[0043] 2) 碳点荧光波长可调,通过设定特定的波长,通过荧光光谱仪可以检测真伪,进一步提高防伪性能;

[0044] 3) 碳点与传统有机染料和无机半导体量子点相比,克服了有机染料发光不稳定,易光漂白的缺点,克服了无机半导体量子点生物相容性低的缺点。

附图说明

[0045] 图1为对比例1得到的氮掺杂碳点在365 nm激发波长下的荧光发射谱图,浓度为0.5 mg/mL的乙醇溶液。

[0046] 图2为实施例1得到的氮、氟共掺杂碳点在365 nm激发波长下的荧光发射谱图,浓度为0.5 mg/mL的乙醇溶液。

[0047] 图3为实施例2得到的氮、氟共掺杂碳点在365 nm激发波长下的荧光发射谱图,浓度为0.5 mg/mL的乙醇溶液。

[0048] 图4为实施例3得到的氮、氟共掺杂碳点在365 nm激发波长下的荧光发射谱图,浓度为0.5 mg/mL的乙醇溶液。

[0049] 图5为实施例4得到的氮、氟共掺杂碳点在365 nm激发波长下的荧光发射谱图,浓度为0.5 mg/mL的乙醇溶液。

[0050] 图6为实施例2得到的氮、氟共掺杂碳点的样品照片,日光(a)和激发波长为365nm的紫外灯(b)下。

[0051] 图7为实施例2得到的氮、氟共掺杂碳点在不同激发波长下的荧光发射谱图。

[0052] 图8为实施例2得到的氮、氟共掺杂碳点的紫外吸收光谱。

具体实施方式

对比例1

[0053] 本对比例防伪纸的基纸选用单面铜版纸,其制作步骤如下:

[0054] 1) 碳点荧光涂层的制备

[0055] 去离子水、2/3的酒精、二乙二醇丁醚按比例要求进行混合,然后按照2:1的比例分成两份,大份溶剂在搅拌状态下缓慢加入水性丙烯酸树脂,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;小份溶剂搅拌状态下缓慢加入醇酸-丙烯酸共聚物,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;搅拌完成后,两份树脂溶液进行混合,并在搅拌状态下加入二丙二醇甲醚,剩余1/3酒精,在搅拌状态下缓慢加入氮掺杂碳点,搅拌10分钟后,加入上述混合溶液中,继续搅拌大于30min,搅拌完成,制成碳点荧光涂层;

[0056] 在薄膜上依次完成下述2)-5)步骤:

[0057] 2) 碳点荧光涂层的涂布

[0058] 涂布干量为 $0.7\text{g}/\text{m}^2$,涂布烘箱温度分别为 80°C 、 110°C 、 130°C 、 120°C 、 90°C ,涂布烘干时间5-10s;

[0059] 3) 全息压印涂层的涂布

[0060] 涂布干量为 $1.2\text{g}/\text{m}^2$,烘干时间为5-10s,涂布烘箱温度为 80°C 、 100°C 、 120°C 、 110°C 、 90°C ;

- [0061] 4) 压印全息信息层
- [0062] 压印温度为175℃,车速为50m/min;
- [0063] 5) 镀铝
- [0064] 镀铝层厚度为350-500Å;
- [0065] 6) 复合
- [0066] 承载上述层结构的薄膜与基纸复合,采用汕头市龙湖昌丰化工有限公司复合胶水,胶水型号CF-8853,上胶干量2.0g/m²,胶水烘干温度100℃、105℃、120℃、100℃、100℃,烘干时间为8-12s;
- [0067] 7) 转移
- [0068] 薄膜与基纸分离,薄膜上面的层结构转移到基纸上面;
- [0069] 8) 面涂
- [0070] 各个层结构转移到纸上后,基纸表面最外层为碳点荧光涂层,碳点的存在,涂层表面不平整,为了后工序的印刷加工需要,在荧光涂层表面涂布面涂层,面涂层采用汕头市龙湖昌丰化工有限公司面涂层,涂层型号W-003A,涂布干量1.0g/m²,涂层烘干温度为90℃、100℃、120℃、100℃、90℃,烘干时间为5-10s。
- [0071] 所述碳点荧光涂层的原料及配比如下:
- | | |
|------------------|-------|
| [0072] 水性丙烯酸树脂 | 15% ; |
| [0073] 醇酸-丙烯酸共聚物 | 12%; |
| [0074] 去离子水 | 25%; |
| [0075] 酒精 | 35%; |
| [0076] 二乙二醇丁醚 | 5%; |
| [0077] 二丙二醇甲醚 | 5%; |
| [0078] 氮掺杂碳点 | 3%。 |
- [0079] 上述氮掺杂碳点的制备方法如下:
- [0080] 将0.15 mol/L 1, 8-二氨基萘,超声分散于10 mL磷酸中,充分溶解后,将其转移至聚四氟乙烯高压反应釜。将反应釜置于烘箱中,在180 °C下,反应12小时。待反应完成后,反应釜自然冷却至室温。将反应液置于1000Da透析袋中透析,每天换水,透析一周,透析完毕后,将所得溶液进行冷冻干燥,即得到氮离子共掺杂的碳点。(发射波长依次为399nm、420nm、447nm、486nm)
- [0081] 本对比例的氮掺杂碳点制备时,不放入三乙胺三氢氟酸盐,如图1所示,氮掺杂碳点在365 nm激发波长下的荧光发射谱图,浓度为0.5 mg/mL的乙醇溶液。

实施例1

- [0082] 本实施例的防伪纸的制作方法同对比例1;
- [0083] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同对比例1;
- [0084] 本实施例碳点荧光涂层中采用氮、氟共掺杂碳点,其在对比例1的基础上,加入三乙胺三氢氟酸盐,体积为0.5 mL,其它条件不变。(发射波长依次为423nm、450nm、494nm、604nm、669nm)
- [0085] 如图2所示,本实施例得到的氮、氟共掺杂碳点在365 nm激发波长下的荧光发射谱

图,浓度为0.5 mg/mL的乙醇溶液。

实施例2

[0086] 本实施例防伪纸的基纸选用单面铜版纸,其制作步骤如下:

[0087] 1) 碳点荧光涂层的制备

[0088] 去离子水、2/3的酒精、二乙二醇丁醚按比例要求进行混合,然后按照2:1的比例分成两份,大份溶剂在搅拌状态下缓慢加入水性丙烯酸树脂,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;小份溶剂搅拌状态下缓慢加入醇酸-丙烯酸共聚物,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;搅拌完成后,两份树脂溶液进行混合,并在搅拌状态下加入二丙二醇甲醚,剩余1/3酒精,在搅拌状态下缓慢加入氮、氟共掺杂碳点,搅拌10分钟后,加入上述混合溶液中,继续搅拌大于30min,搅拌完成,制成碳点荧光涂层;

[0089] 在薄膜上依次完成下述2)-5)步骤:

[0090] 2) 碳点荧光涂层的涂布

[0091] 涂布干量为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$,涂布烘箱温度分别为 80°C 、 100°C 、 120°C 、 110°C 、 90°C ,涂布烘干时间5-10s;

[0092] 3) 全息压印涂层的涂布

[0093] 涂布干量为 $1.5\text{g}/\text{m}^2$,烘干时间为5-10s,涂布烘箱温度为 80°C 、 100°C 、 120°C 、 110°C 、 90°C ;

[0094] 4) 压印全息信息层

[0095] 压印温度为 180°C ,车速为55m/min;

[0096] 5) 镀铝

[0097] 镀铝层厚度为350-500Å;

[0098] 6) 复合

[0099] 承载上述层结构的薄膜与基纸复合,采用汕头市龙湖昌丰化工有限公司复合胶水,胶水型号CF-8853,上胶干量 $3.0\text{g}/\text{m}^2$,胶水烘干温度 100°C 、 110°C 、 120°C 、 110°C 、 100°C ,烘干时间为8-12s;

[0100] 7) 转移

[0101] 薄膜与基纸分离,薄膜上面的层结构转移到基纸上面;

[0102] 8) 面涂

[0103] 各个层结构转移到纸上后,基纸表面最外层为碳点荧光涂层,碳点的存在,涂层表面不平整,为了后工序的印刷加工需要,在荧光涂层表面涂布面涂层,面涂层采用汕头市龙湖昌丰化工有限公司面涂层,涂层型号W-003A,涂布干量 $1.5\text{g}/\text{m}^2$,涂层烘干温度为 90°C 、 110°C 、 120°C 、 110°C 、 100°C ,烘干时间为5-10s。

[0104] 所述碳点荧光涂层的原料及配比如下:

[0105] 水性丙烯酸树脂 10% ;

[0106] 醇酸-丙烯酸共聚物 15%;

[0107] 去离子水 20%;

[0108] 酒精 40%;

[0109] 二乙二醇丁醚 7%;

- [0110] 二丙二醇甲醚 5%;
- [0111] 氮、氟共掺杂碳点 3%。
- [0112] 上述氮、氟共掺杂碳点的制备方法如下:
- [0113] 将0.15 mol/L 1, 8-二氨基萘和体积1.0 mL的三乙胺三氢氟酸盐,超声分散于10 mL磷酸中,充分溶解后,将其转移至聚四氟乙烯高压反应釜。将反应釜置于烘箱中,在180 °C下,反应12小时。待反应完成后,反应釜自然冷却至室温。将反应液置于1000 Da透析袋中透析,每天换水,透析一周,透析完毕后,将所得溶液进行冷冻干燥,即得到氮、氟共掺杂的碳点。(发射波长依次为390nm、418nm、446nm、495nm)
- [0114] 图3为本实施例得到的氮、氟掺杂碳点在365 nm激发波长下的荧光发射谱图,浓度为0.5 mg/mL的乙醇溶液。
- [0115] 图6为本实施例得到的氮、氟共掺杂碳点的样品照片,日光(a)和激发波长为365nm的紫外灯(b)下。
- [0116] 图7为本实施例得到的氮、氟共掺杂碳点在不同激发波长下的荧光发射谱图。
- [0117] 图8为本实施例得到的氮、氟共掺杂碳点的紫外吸收光谱。

实施例3

- [0118] 本实施例防伪纸的基纸选用单面铜版纸,其制作步骤如下:
- [0119] 1)碳点荧光涂层的制备
- [0120] 去离子水、2/3的酒精、二乙二醇丁醚按比例要求进行混合,然后按照2:1的比例分成两份,大份溶剂在搅拌状态下缓慢加入水性丙烯酸树脂,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;小份溶剂搅拌状态下缓慢加入醇酸-丙烯酸共聚物,然后继续搅拌,搅拌时间大于30min;搅拌完成后,两份树脂溶液进行混合,并在搅拌状态下加入二丙二醇甲醚,剩余1/3酒精,在搅拌状态下缓慢加入氮、氟共掺杂碳点,搅拌10分钟后,加入上述混合溶液中,继续搅拌大于30min,搅拌完成,制成碳点荧光涂层;
- [0121] 在薄膜上依次完成下述2)-5)步骤:
- [0122] 2)碳点荧光涂层的涂布
- [0123] 涂布干量为0.8g/m²,涂布烘箱温度分别为80°C、110°C、130°C、120°C、90°C,涂布烘干时间5-10s;
- [0124] 3)全息压印涂层的涂布
- [0125] 涂布干量为0.8g/m²,烘干时间为5-10s,涂布烘箱温度为80°C、90°C、120°C、100°C、90°C;
- [0126] 4)压印全息信息层
- [0127] 压印温度为165°C,车速为45m/min;
- [0128] 5)镀铝
- [0129] 镀铝层厚度为350-500Å;
- [0130] 6)复合
- [0131] 承载上述层结构的薄膜与基纸复合,采用汕头市龙湖昌丰化工有限公司复合胶水,胶水型号CF-8853,上胶干量2.5g/m²,胶水烘干温度100°C、110°C、120°C、105°C、100°C,烘干时间为8-12s;

[0132] 7) 转移

[0133] 薄膜与基纸分离,薄膜上面的层结构转移到基纸上面;

[0134] 8) 面涂

[0135] 各个层结构转移到纸上后,基纸表面最外层为碳点荧光涂层,碳点的存在,涂层表面不平整,为了后工序的印刷加工需要,在荧光涂层表面涂布面涂层,面涂层采用汕头市龙湖昌丰化工有限公司面涂层,涂层型号W-003A,涂布干量 $1.2\text{g}/\text{m}^2$,涂层烘干温度为 90°C 、 100°C 、 120°C 、 110°C 、 90°C ,烘干时间为5-10s。

[0136] 所述碳点荧光涂层的原料及配比如下:

[0137] 水性丙烯酸树脂 12% ;

[0138] 醇酸-丙烯酸共聚物 10%;

[0139] 去离子水 30%;

[0140] 酒精 30%;

[0141] 乙二醇丁醚 5%;

[0142] 二丙二醇甲醚 10%;

[0143] 氮、氟共掺杂碳点 3%。

[0144] 上述氮、氟共掺杂碳点的制备方法如下:

[0145] 将 $0.15\text{ mol}/\text{L}$ 1, 8-二氨基萘和体积 1.5 mL 的三乙胺三氢氟酸盐,超声分散于 10 mL 磷酸中,充分溶解后,将其转移至聚四氟乙烯高压反应釜。将反应釜置于烘箱中,在 180°C 下,反应12小时。待反应完成后,反应釜自然冷却至室温。将反应液置于 1000 Da 透析袋中透析,每天换水,透析一周,透析完毕后,将所得溶液进行冷冻干燥,即得到氮、氟共掺杂的碳点。(发射波长依次为 389nm 、 419nm 、 497nm 、 601nm 、 691nm)

[0146] 图4为实施例3得到的氮、氟掺杂碳点在 365 nm 激发波长下的荧光发射谱图,浓度为 $0.5\text{ mg}/\text{mL}$ 的乙醇溶液。

实施例4

[0147] 本实施例防伪纸的基纸选用单面铜版纸,其制作步骤如下:

[0148] 1) 碳点荧光涂层的制备

[0149] 去离子水、 $2/3$ 的酒精、乙二醇丁醚按比例要求进行混合,然后按照 $2:1$ 的比例分成两份,大份溶剂在搅拌状态下缓慢加入水性丙烯酸树脂,然后继续搅拌,搅拌时间大于 30min ;小份溶剂搅拌状态下缓慢加入醇酸-丙烯酸共聚物,然后继续搅拌,搅拌时间大于 30min ;搅拌完成后,两份树脂溶液进行混合,并在搅拌状态下加入二丙二醇甲醚,剩余 $1/3$ 酒精,在搅拌状态下缓慢加入氮、氟共掺杂碳点,搅拌10分钟后,加入上述混合溶液中,继续搅拌大于 30min ,搅拌完成,制成碳点荧光涂层;

[0150] 2) 碳点荧光涂层的涂布

[0151] 涂布干量为 $0.7\text{g}/\text{m}^2$,涂布烘箱温度分别为 80°C 、 110°C 、 130°C 、 120°C 、 90°C ,涂布烘干时间5-10S;

[0152] 3) 全息压印涂层的涂布

[0153] 涂布干量为 $1.1\text{g}/\text{m}^2$,烘干时间为5-10s,涂布烘箱温度为 80°C 、 100°C 、 120°C 、 100°C 、 90°C ;

[0154] 4) 压印全息信息层

[0155] 压印温度为170℃,车速为50m/min;

[0156] 5) 镀铝

[0157] 镀铝层厚度为350-500Å;

[0158] 6) 复合

[0159] 承载上述层结构的薄膜与基纸复合,采用汕头市龙湖昌丰化工有限公司复合胶水,胶水型号CF-8853,上胶干量 $2.5\text{g}/\text{m}^2$,胶水烘干温度100℃、110℃、120℃、105℃、100℃,烘干时间为8-12s;

[0160] 7) 转移

[0161] 薄膜与基纸分离,薄膜上面的层结构转移到基纸上面;

[0162] 8) 面涂

[0163] 各个层结构转移到纸上后,基纸表面最外层为碳点荧光涂层,碳点的存在,涂层表面不平整,为了后工序的印刷加工需要,在荧光涂层表面涂布面涂层,面涂层采用汕头市龙湖昌丰化工有限公司面涂层,涂层型号W-003A,涂布干量 $1.2\text{g}/\text{m}^2$,涂层烘干温度为90℃、100℃、120℃、110℃、90℃,烘干时间为5-10s。

[0164] 所述碳点荧光涂层的原料及配比如下:

[0165] 水性丙烯酸树脂 15% ;

[0166] 醇酸-丙烯酸共聚物 10%;

[0167] 去离子水 30%;

[0168] 酒精 30%;

[0169] 乙二醇丁醚 5%;

[0170] 二丙二醇甲醚 5%;

[0171] 氮、氟共掺杂碳点 5%。

[0172] 上述氮、氟共掺杂碳点的制备方法如下:

[0173] 将0.15 mol/L 1, 8-二氨基萘和体积2.0 mL的三乙胺三氢氟酸盐,超声分散于10 mL磷酸中,充分溶解后,将其转移至聚四氟乙烯高压反应釜。将反应釜置于烘箱中,在180 °C下,反应12小时。待反应完成后,反应釜自然冷却至室温。将反应液置于1000 Da透析袋中透析,每天换水,透析一周,透析完毕后,将所得溶液进行冷冻干燥,即得到氮、氟共掺杂的碳点。(发射波长依次为390nm、420nm、449nm、496nm、605nm、671nm)

实施例5

[0174] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2;

[0175] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2;

[0176] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,只是在实施例2的基础上,将反应温度调整为160 °C,其它条件不变。

实施例6

[0177] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2;

[0178] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2;

[0179] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,只是在实施例2的基础上,将反应温度调整为140 °C,其它条件不变。

实施例7

[0180] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2;

[0181] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2;

[0182] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,在实施例2的基础上,将反应温度调整为200 °C,其它条件不变。

实施例8

[0183] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2;

[0184] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2;

[0185] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,在实施例2的基础上,将反应时间调整为8小时,其它条件不变。

实施例9

[0186] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2;

[0187] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2;

[0188] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,在实施例2的基础上,将反应时间调整为10小时,其它条件不变。

实施例10

[0189] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2;

[0190] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2;

[0191] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,在实施例2的基础上,将反应时间调整为14小时,其它条件不变。

实施例11

[0192] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2;

[0193] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2;

[0194] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,在实施例2的基础上,将反应时间调整为16小时,其它条件不变。

实施例12

[0195] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2;

[0196] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2;

[0197] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,在实施例2的基础上,将1, 8-二氨基萘的浓度减少至0.05 mol/L,其它条件不变。

实施例13

[0198] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2；

[0199] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2；

[0200] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,在实施例2的基础上,将1, 8-二氨基萘的浓度减少至0.10 mol/L,其它条件不变。

实施例14

[0201] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2；

[0202] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2；

[0203] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,在实施例2的基础上,将1, 8-二氨基萘的浓度增加至0.20 mol/L,其它条件不变。

实施例15

[0204] 本实施例的防伪纸的制作方法同实施例2；

[0205] 本实施例碳点荧光涂层的原料及配比同实施例2；

[0206] 本实施例氮、氟共掺杂碳点制备同实施例2,在实施例2的基础上,将1, 8-二氨基萘的浓度增加至0.25 mol/L,其它条件不变。

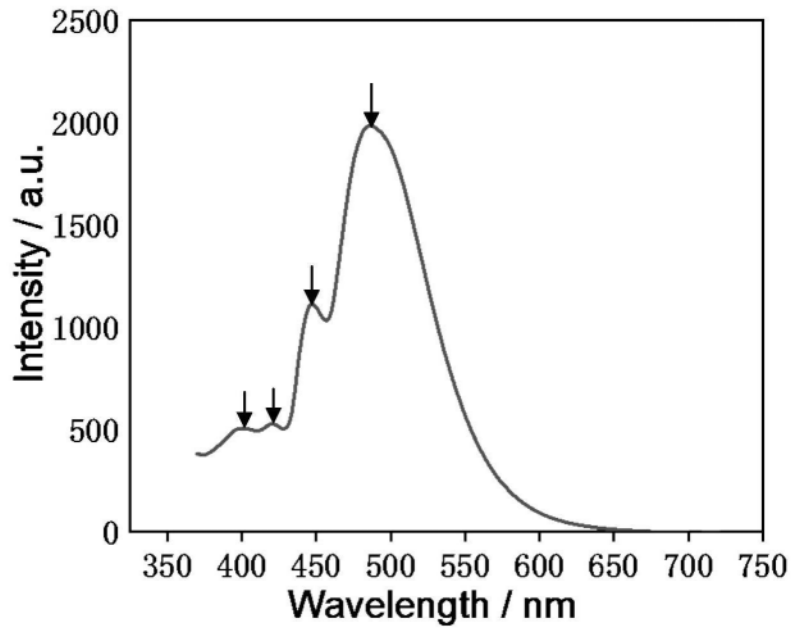


图1

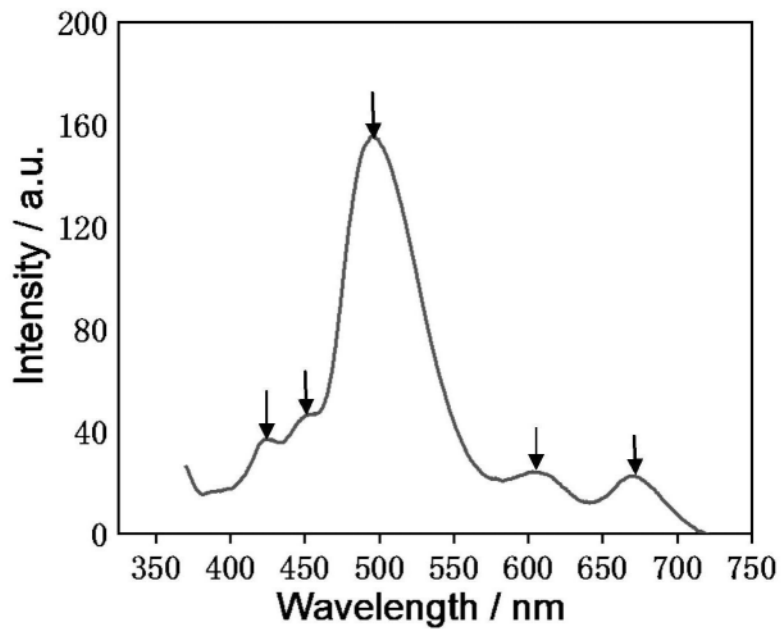


图2

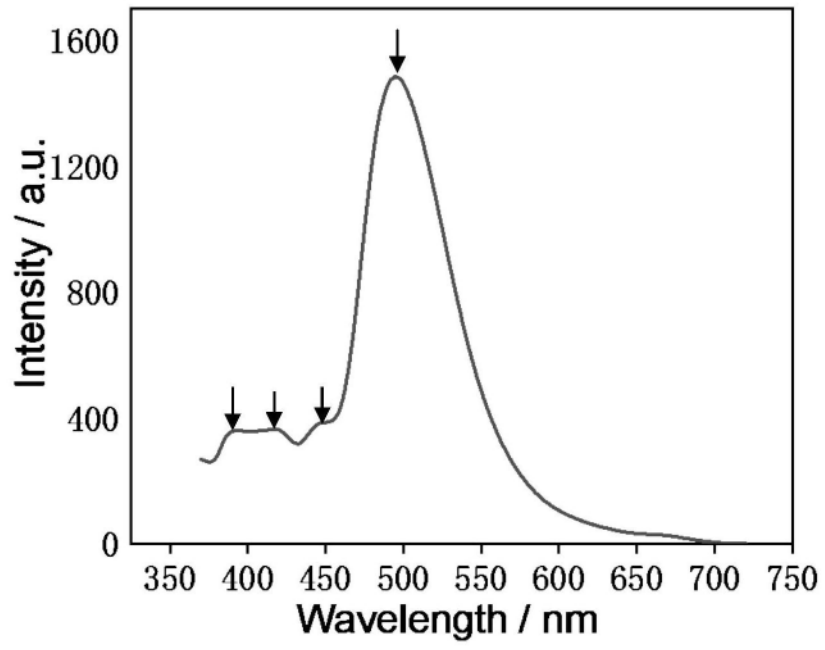


图3

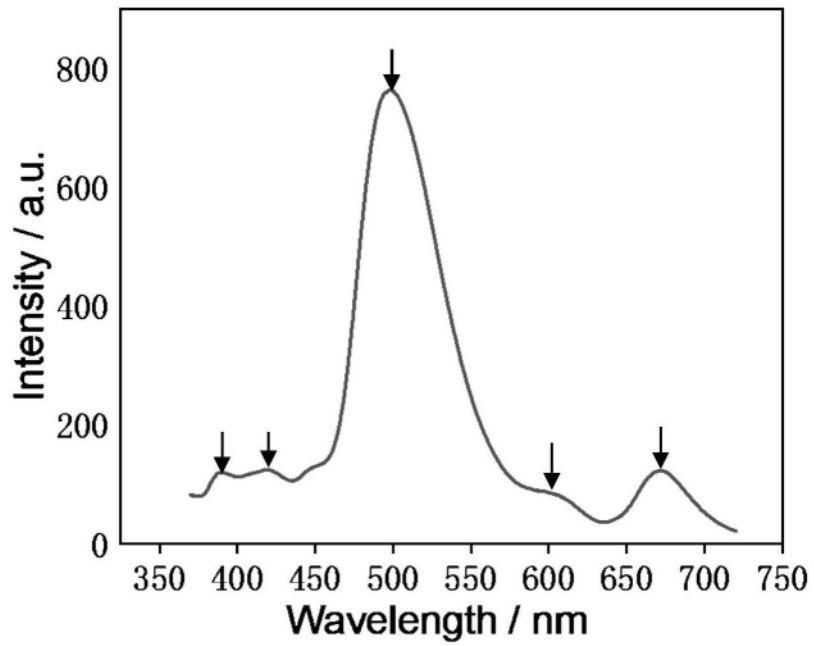


图4

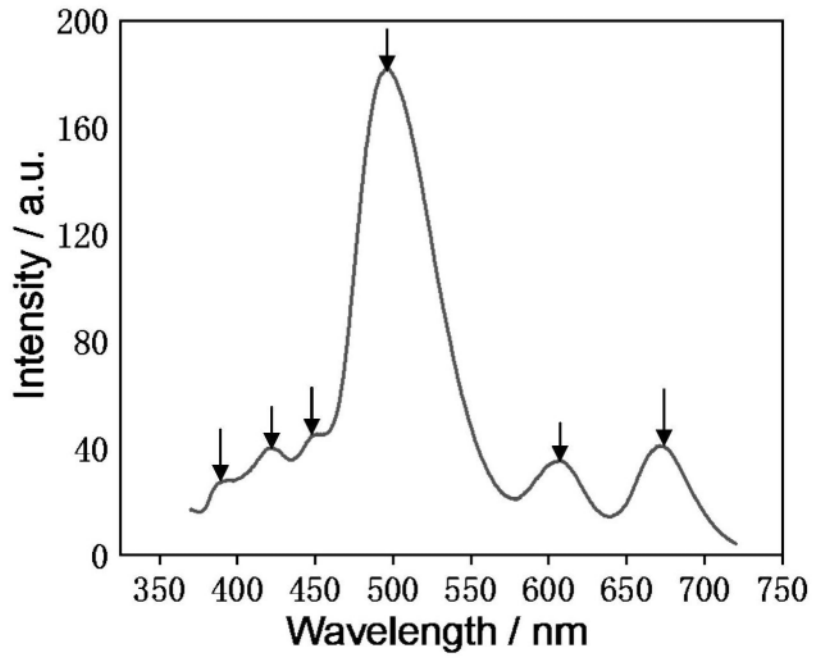


图5

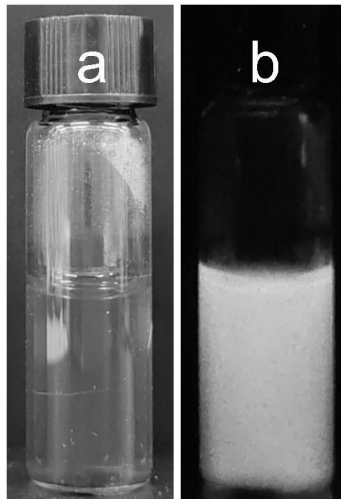


图6

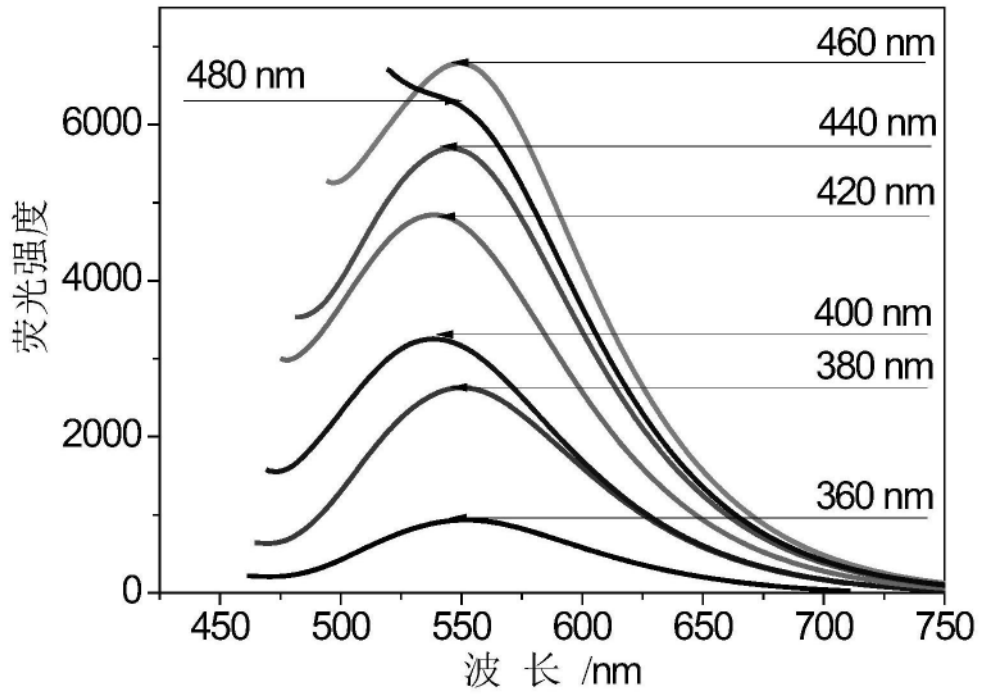


图7

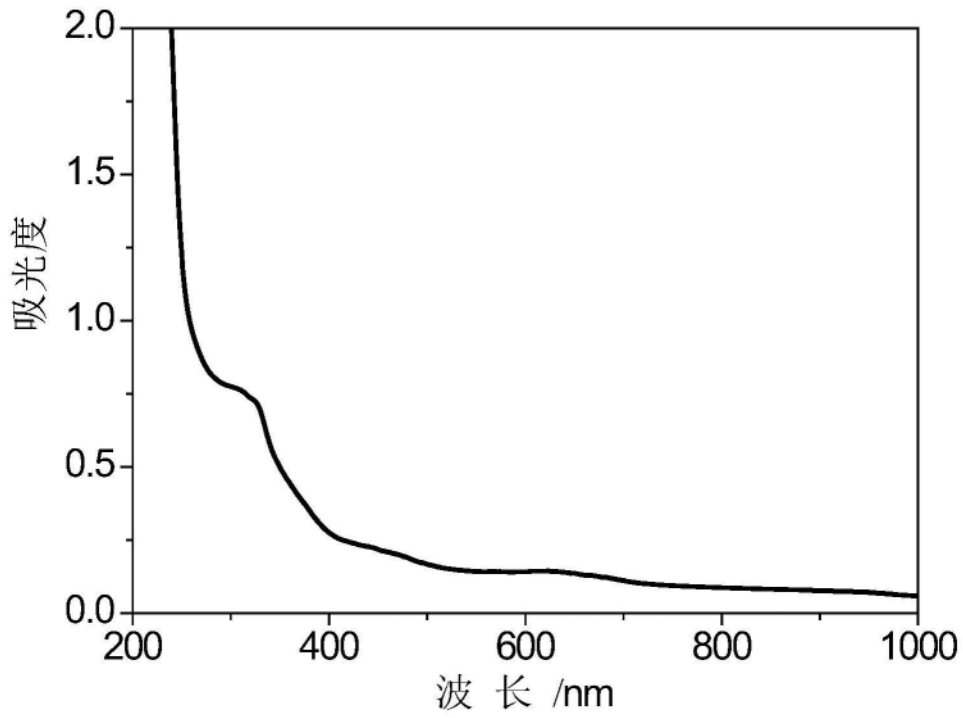


图8