

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09D 11/00

B41M 3/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00811467.6

[43] 公开日 2002年9月11日

[11] 公开号 CN 1368996A

[22] 申请日 2000.12.2 [21] 申请号 00811467.6

[30] 优先权

[32] 2000.1.10 [33] EP [31] 00810019.0

[86] 国际申请 PCT/EP00/12134 2000.12.2

[87] 国际公布 WO01/51571 英 2001.7.19

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.7

[71] 申请人 西柏控股有限公司

地址 瑞士普里利

[72] 发明人 P·埃格尔

E·米勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 涂料组合物, 优选是安全应用的印刷油墨, 生产涂料组合物的方法与玻璃陶瓷的应用

[57] 摘要

本发明涉及涂料组合物, 优选是安全应用的印刷油墨, 它含有至少一种有机树脂、至少一种颜料和选择性地至少一种有机溶剂。所述的颜料含有玻璃陶瓷复合微粒, 而玻璃陶瓷复合微粒含有至少一种嵌入玻璃基体中的结晶相。所述玻璃陶瓷微粒的粒度基本上是 0.1 - 50 微米。优选地, 活性离子选自稀土元素, 将活性离子加入复合材料的结晶相, 以便提供具有升频 - 和降频 - 转换型发光特性玻璃陶瓷。玻璃陶瓷发光物质具有极佳的物理和化学稳定性。玻璃基体还有可能使物理上有意义的卤化物基质晶体稳定, 其基质晶体有低的声子能量。这样的材料提供不一般的消光和发射性质。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种涂料组合物，优选是安全应用的印刷油墨，它含有至少一种有机树脂，至少一种颜料和选择性地至少一种有机溶剂，其特征在于所述的颜料含有玻璃陶瓷微粒，而玻璃陶瓷微粒含有至少一种嵌入玻璃基体中的结晶相，所述颜料的粒度基本上是 0.1 - 50 微米。

2. 根据权利要求 1 所述的涂料组合物，其特征在于颜料的粒度是 1-20 微米，更优选是 3-10 微米。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂料组合物，其特征在于玻璃陶瓷微粒的结晶相含有发光物质。

4. 根据权利要求 1-3 中任一权利要求所述的涂料组合物，其特征在于所述玻璃陶瓷微粒结晶相的声子能量不超过 580cm^{-1} ，优选不超过 400cm^{-1} ，更优选不超过 350cm^{-1} 。

5. 根据权利要求 1-4 中任一权利要求所述的涂料组合物，其特征在于玻璃陶瓷微粒对 400-750 纳米的电磁辐射是透明的。

6. 根据权利要求 1-5 中任一权利要求所述的涂料组合物，其特征在于所述玻璃陶瓷微粒结晶相的平均尺寸不超过 50 纳米，优选不超过 40 纳米。

7. 根据权利要求 1-6 中任一权利要求所述的涂料组合物，其特征在于所述玻璃陶瓷微粒的所述结晶相含有至少一种活性离子，提供长波到短波的光转换性质。

8. 根据权利要求 1-7 中任一权利要求所述的涂料组合物，其特征在于所述玻璃陶瓷复合体的所述结晶相含有至少一种活性离子，提供短波到长波的光转换性质。

9. 根据权利要求 7-8 的权利要求所述的涂料组合物，其特征在于所述的活性离子是稀土离子，优选地选自 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 。

10. 根据权利要求 1-9 中任一权利要求所述的涂料组合物，其特征在于玻璃陶瓷微粒是氟氧化物玻璃陶瓷。

11. 根据权利要求 10 所述的涂料组合物，其特征在于玻璃陶瓷微粒的结晶组分含有 LaF_3 。

12. 根据权利要求 10 或 11 中任一权利要求所述的涂料组合物，其特征在于玻璃基体主要由 NAS 玻璃 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 组成。

13. 一种安全文件，其特征在于它含有至少一层采用权利要求 1-12 中任一权利要求所述的涂料组合物，优选印刷油墨产生的层。

14. 至少一种具有发光性质的玻璃陶瓷微粒物质作为颜料的应用。

5 15. 一种制备含有玻璃陶瓷微粒作为颜料的涂料组合物，优选印刷油墨的方法，该方法包括下述步骤：

- 通过将所述玻璃陶瓷复合材料研磨到所要求的粒度，提供玻璃陶瓷颜料，

- 把所述玻璃陶瓷颜料加到涂料组合物或印刷油墨配方中，其配方含有至少一种有机树脂、至少一种颜料和选择性地至少一种有机溶
10 剂。

说明书

涂料组合物，优选是安全应用的印刷油墨，
生产涂料组合物的方法与玻璃陶瓷的应用

5 本发明涉及涂料组合物，优选是安全应用的印刷油墨，还涉及生产涂料组合物的方法与根据独立权利要求前序部分所述的玻璃陶瓷的应用。

具有发光性能的颜料(荧光物质)是熟知的，并且广泛地用作安全应用方面的标记物质。发光物质可以吸收一定类型的作用其上的能量，
10 接着以电磁辐射方式发射出这种吸收的能量。降频-转换型发光物质吸收较高频率(较短波长)的电磁辐射，并且再发射较低频率(较长波长)的电磁辐射。升频-转换型发光物质吸收较低频率的电磁辐射，并且再发射较高频率的电磁辐射。发光物质用于编码和标记大量生产的货物、高价值的贴有商标的物品和安全文件。在某些情况下，升频-转换型发
15 光物质以隐藏“标记物”加到透明的或无色的涂料组合物或印刷油墨中，而涂料组合物或印刷油墨以条形码、公司标记、标签等形式贴到贴有商标的物品上。这样使得人们以后在打击伪造者和防产品盗版时可以识别出真品。

发光物质发射光是由原子或分子的激发态产生的。这样的激发态
20 辐射衰变有取决于材料的特征衰变时间，衰变时间可以是 10^{-9} 秒至数小时。发射的短寿命光通常称之荧光，而发射的长寿命光通常称之磷光。这两类发射光的材料都适合于制造机器可读码。机器-可读性对于大量处理物品，例如自动化生产、分类、质量控制、包装或鉴定操作都是必不可少的。机器-确认也应用于生产或供应线之外贗品或假货的
25 检测。

通常的升频-转换型发光物质是无机性质的，基本上由稀土离子以活化剂和敏化剂存在于其中的晶格组成。升频-转换型发光物质的激发与发射特性是所使用的稀土离子固有的特性。它们相应的光吸收和发射过程是由于稀土离子未完全充满的 4f 壳层的电子的跃迁所致。这个电子壳层对该原子的化学环境有强烈屏蔽，以致晶格的变化，热振动等只是对该电子壳层有很小的影响。因此，稀土离子的光吸收带和
30 发射光谱很窄，这些在很大的程度上与晶格的性质不相关。陡的不连

续带和与晶格相互作用小通常导致高的发光颜色饱和性以及高的发光量子产额。

5 稀土离子发光活化剂具有较长寿命的激发态和特定的电子结构。这样使得有可能将两个或多个光子的能量连续地传输到单个发光中心，并在这里积累。因此，使电子向更高的能级跃迁，该能级比对应于入射的光子能量的能级高。这个电子由高能级返回到基态时，发射光子，其能量约为累积激发光子能量之和。这样，例如可将红外辐射转换成可见光。碱金属和碱土金属卤化物，以及钇、镧和钕的卤化物、卤氧化物和硫氧化物在原则上可用作基体材料，而例如 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Tm^{3+} 10 用作活化剂。加之，钇(3+)和/或其他离子可以敏化剂存在于晶格中，以增加量子产额。

降频-转换型发光物质是无机或有机(分子)性质的物质。用短波长的光辐照有利于将电子激发到更高的激发态。这种更高的激发态的衰变通常跃迁到下面较低的激发态的级联，并且最后跃迁到基态，因此 15 产生的衰变发射光的波长比激发辐射的波长更长。典型的降频-转换型发光物质可将紫外光转换成可见光。紫外光或可见光转换成红外光，或较短的红外光波长转换成较长的红外光波长也是可能的。通常升频-转换型发光物质也可以以降频-转换型方式使用。

20 但是，许多升频-和降频-转换型发光物质在遇到氧气、水分，特别是遇到有机溶剂和/或含有氧化剂或还原剂的介质时是不稳定的。因此，发光材料，特别是适合以颜料掺混进聚合物组合物(例如涂料组合物或印刷油墨)的升频-转换型发光物质的选择局限于仅几类基质晶体。

25 GB2 258 659 和 GB2 258 660 描述了基于硫化氧钇($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$)为主要成分的升频-转换型发光物质，其中掺杂了铕和钇。还公开了这样的材料作为颜料用于安全应用的印刷油墨中。

30 由于满足必要的稳定性标准的通用的升频-和降频-转换型发光物质的组成、合成与吸收/发射性能已越来越为伪造者所知，所以始终需要新的升频-和降频-转换型发光物质，这些物质具有不一般的组成和性能，例如特别的发光衰减特性，和/或特别的发光效率和/或，在这种情况下，多重发射可能性之间的特定分支比，所有这些都为安全目的都是可利用的。

本发明的一个目的是克服现有技术的缺陷。

特别地，本发明的目的是提供新的发光颜料，特别是具有非一般的激发/发射特性的发光颜料。本发明另一个目的是提供升频-和降频-转换型颜料，它们能耐受环境的影响，特别是耐有机树脂和/或溶剂。

5 这些目的可通过独立权利要求书的特征加以解决。特别地，这些目的可通过涂料组合物，优选地安全应用的印刷油墨加以解决，该组合物含有至少一种有机树脂，至少一种颜料和选择性地至少一种溶剂，其特征在于所述的颜料含有玻璃陶瓷微粒，而玻璃陶瓷微粒含有至少一种嵌入玻璃基体的结晶相，所述颜料的粒度是 0.1-50 微米。优选地，
10 玻璃陶瓷微粒的粒度是 1-20 微米，更优选地粒度是 3-10 微米。

玻璃陶瓷是复合材料固体，它们可通过玻璃的控制脱玻作用生成。(参见 Römpp Chemie Lexikon (伦普化学大全)，由 J. Felbe, M. Regitz, 编辑，第 9 版，1990 年，第 156 页)。可采用加热(回火)合适的前体玻璃，以便让部分玻璃组合物发生部分结晶作用，从而生成这些玻璃陶
15 瓷。因此，玻璃陶瓷含有一定量的结晶相，该相嵌入周围的玻璃相中。

在本发明的优选实施方案中，玻璃陶瓷的结晶相含有发光材料。这对于在一般环境中不稳定的发光材料是特别有意义的，也是有价值的，以这种方式可以防止这些材料受到氧、水分等有害的影响。玻璃基体防止结晶相在有害环境中溶解，因此使得有可能加入涂料组合物
20 等中。因此，新类型发光材料可通过这种方法应用于印刷。

许多在光物理学上有意义的发光基体材料例如在一定程度上是水溶性的，像镧系元素氟化物、氯化物或溴化物。溶解度是由于与单价负阴离子结合的静电晶格力相当弱。同样的材料表明，由于同样的原因和/或由于存在重离子，它们的晶格仅仅为低频振动模式(声子模
25 式)。无高频振动模式造成大大提高激发态的寿命和发光量子的产额。其原因是，如果对位于下一个较低电子能级的能量间隙比最高晶格振动模式的能量(声子能量)大得多时，则用电子激发的活化剂离子的振动去激发概率是低的。在这样的情况下，转移到晶格的能量转移变得可忽略不计。具有低声子能量的基体材料因此应该是高度期望的，特别
30 是在为达到高量子产额而需要长寿命激发态的升频-转换型荧光物质领域中。卤化镧与相关材料的水溶解度和水灵敏性直到现在还阻碍相应技术的应用。

优选地，玻璃陶瓷的结晶组分的声子能量不超过 580cm^{-1} ，优选地不超过 400cm^{-1} ，甚至更优选地不超过 350cm^{-1} 。这些值意味着相当低的声子能量，作为发光基体材料，这些值是特别适合的，因为它们可从会在高声子能量固体，例如氧化物等中淬灭的激发能级发射。

5 如所提到的声子是材料中晶格的振动。用普朗克关系式 $E=h\nu$ ，将相应的声子能量与该化合物最高测量的 MIR 吸收带的频率 ν 联系起来。如果激发的稀土离子在两个有关的能级之间有跃迁的可能性，其能量相应于仅仅为主晶格声子能量的几倍，该能量会优选地和快速地消散到晶格中，而没有发射电磁辐射(无辐射跃迁)。在具有低得多的声子
10 能量的主晶格中，同样的跃迁会优选地辐射。在中间的情况下，两种过程，辐射以及无辐射失活作用会彼此竞争。

在 Pr^{3+} 离子中， Pr^{3+} 的 ${}^1\text{G}_4$ 能级高于 ${}^3\text{F}_4$ 能级仅 3000cm^{-1} 。在氧化物基体中，例如镨玻璃，仅需要少数 Si-O 振动声子 (1100cm^{-1}) 跨接这种间隙。因此， ${}^1\text{G}_4$ 能级的任何激发电子会通过激发晶格声子快速返回
15 到 ${}^3\text{F}_4$ 能级，并且没有产生任何具有相应波长的电磁辐射。在掺杂 Pr^{3+} 的 LaF_3 基体中，声子能量是 350cm^{-1} ，辐射地出现了 Pr^{3+} 离子从 ${}^1\text{G}_4$ 能级跃迁到 ${}^3\text{F}_4$ 能级。另外地， ${}^1\text{G}_4$ 态寿命大大增加。

由于声子能量受键强度和生成晶格的离子质量制约，具有弱键合的重元素会提供最低声子能量的材料。重金属氟化物玻璃，例如像
20 $\text{ZBLAN}(53\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF})$ ，具有硅酸盐最大声子能量的一半，因此，多达两倍的声子使 Pr^{3+} 的 ${}^1\text{G}_4$ 能级淬灭。ZBLAN 玻璃，一种熟知的用于激光和光纤的主晶格，也可以用作本发明玻璃陶瓷复合材料的玻璃组分。

优选地，玻璃陶瓷在 400-750 纳米范围内，即电磁谱的可见光区，
25 对电磁辐射是基本透明的。玻璃陶瓷的透明度是由嵌入晶体的平均尺寸和/或晶体与玻璃基体之间的折射系数差决定的。

在一个优选实施方案中，晶体的平均尺寸不超过 50 纳米，优选地不超过 40 纳米。过度的晶体尺寸可造成玻璃陶瓷不透明。

优选地，在玻璃基体中一个嵌入晶体与另一个嵌入晶体的平均距
30 离应该是与晶体的尺寸有相同的数量级，例如不超过 50 纳米，优选地不超过 40 纳米。除透明度之外，另一个重要方面是玻璃基体保护晶体。由于这些基质晶体易受环境的影响，稳定性比较差，还由于无论在物

理上还是化学上都不耐有机树脂、溶剂、水分等，所以这些基质晶体可以有效地受到具有这样化学和物理抗性的玻璃基体的保护。如果嵌入基体的尺寸是根据本发明优选实施方案的尺寸，令人惊奇地是可将玻璃陶瓷研磨达到颜料的粒度，同时对玻璃陶瓷的发光性能没有不利的影响。光活性晶体因此仍然由周围玻璃基体的保护。

在一个优选实施方案中，在玻璃基体中至少一种晶体含有活性离子。

在本发明下文中，玻璃基体中，在至少一种晶体中存在的活性离子是具有适当电子结构的稀土离子，特别适合的是选自 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的稀土离子。

在本发明的优选实施方案中，玻璃陶瓷是氟氧化物玻璃陶瓷。氟氧化物具有氟化物基体的低声子能量，以及氧化物玻璃的耐用性和机械性能。氧化物玻璃将决定这种复合材料的机械与物理性质，而活性离子的光学性能将受嵌入氟化物结晶相所制约。

本发明氟氧化物的优选玻璃基体主要由 NAS 玻璃 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 组成。作为基体玻璃的 NAS 在熔化和成形，良好的透明度以及极佳的耐用性方面表现出有利的性质。 SiO_2 含量优选地是玻璃摩尔量的 30-90 摩尔%，优选地是 50-80 摩尔%。玻璃中 SiO_2 含量越高，它们变得越粘稠，它们可能越容易生成大块。但是，氟化物保留量低于其 SiO_2 含量接近下限的玻璃中的量。 SiO_2 可用例如 Ge_2O_3 代替， Al_2O_3 可用 Ge_2O_3 代替。碱金属含量 (Na_2O) 可以完全或部分地用其他碱金属、碱金属混合物或碱土金属 (例如 BaO) 代替。为了改变和适应玻璃基体的折射指数、膨胀、耐用性、密度和颜色，可以往 NAS 玻璃加许多其他的组分。

优选地，氟氧化物中的晶体相含有 LaF_3 。被 LaF_3 饱和的富含 Al_2O_3 的 NAS 玻璃可以经热处理 (回火) 生产出 LaF_3 -玻璃陶瓷。 LaF_3 的溶解度由玻璃中的 Al_2O_3 决定。 LaF_3 含量远低于溶解度限可得到稳定的玻璃，这些玻璃在热处理时不生成玻璃陶瓷。因此玻璃中的 LaF_3 含量必须是 LaF_3 溶解度限的 $\pm 15\%$ 以内，优选地是 10%。在用碱土金属组合物代替碱金属的情况下， LaF_3 溶解度升高。因此， LaF_3 量应该增加。 LaF_3 -玻璃陶瓷显示出耐化学性，这在许多方面都优于以前使用的玻璃陶瓷，例如 ZBLAN 玻璃陶瓷。

LaF_3 晶体相允许任何稀土分布。因此，可以提供各种具有非常不

一般电子结构的升频-和降频-转换型发光物质，它们对产品安全中非通常使用的激发辐射作出响应。因此，根据本发明先进的产品安全系统，这些玻璃陶瓷与至少两次光子激发结合可以显著地扩宽升频-转换剂的应用。

5 在本发明的优选实施方案中，用人的眼睛观看，氟氧化物玻璃陶瓷是透明无色的。

通过控制正确的微结构，氟氧化物玻璃陶瓷的透明度可以达到相当于最好光学玻璃的透明度。一般地， LaF_3 -玻璃陶瓷微结构是热处理温度的函数。在 750°C 热处理 4 小时时，大量较小(约 7 纳米)的 LaF_3 晶体是可见的。在较高的温度下，微晶生长较大。在 800°C ，平均晶体尺寸为 20 纳米，在 825°C ，观察到平均微晶尺寸超过 30 纳米。由于适当的微晶尺寸是透明度的一个主要影响因数，在 750°C 与 4 小时条件下生成的玻璃陶瓷导致其中大部分透明。甚至随着提高与热处理(直到 775°C)相关的结晶尺寸，透明度仍然比未处理材料的高。透明度是以消光函数测量的，消光是散射和吸收作用总损失之和。在 850°C 以上，氟氧化物玻璃陶瓷变得不透明。

可以将回火的玻璃陶瓷研磨到颜料大小。大多数印刷应用的最佳粒度是约 3-10 微米。在把如此透明的氟氧化物玻璃陶瓷微粒加入透明涂料或油墨媒介物中后，可以在基体上涂不可见的产品编码。可设计氟氧化物玻璃陶瓷颜料，使其具有对通常使用波长的激发辐射不响应的发射性质，这对可能的伪造者非常难以测定和识别标记，或非常难以追溯制造这种颜料。

本发明的涂料组合物，优选地印刷油墨还含有粘合剂。本发明中使用的粘合剂可以选自在该技术领域已知的任何聚合物。在涂料组合物，优选地印刷油墨中有用的聚合物包括醇酸树脂、聚氨酯、丙烯酸树脂、聚乙烯醇、环氧树脂、聚碳酸酯、聚酯等。聚合物可以是热塑性的，氧化交联的或辐射固化的，例如用紫外光辐射固化。在后者的情况下，树脂含有适当的交联官能团。这样的官能团可以是羟基、异氰酸酯基、胺基、环氧基、非饱和 C-C 键等。这些基团可以采用这样的方式掩蔽或阻断，以致它们在希望的固化条件，一般在高温下未被阻断，交联反应还可利用。

上述聚合物可以是自交联的，或涂料组合物可以包括分开的能与

聚合物官能团反应的交联剂。

5 本发明的涂料组合物，优选地印刷油墨可以是带溶剂或带水的。尽管本发明的印刷油墨或涂料组合物可以基本固体粉末或分散液形式使用，但液态是优选的。有机溶剂可以是极性或非极性类溶剂，这取决于使用的粘合剂聚合物。

还可以有其他颜料和/或填充剂。根据 DIN 55943:1993-11 和 DIN EN 971-1:1996-09 定义术语“填充剂”。填充剂是颗粒状或粉状物质，它在涂料组合物，优选地印刷油墨的其他组分中是不溶的，它提供或影响整个组合物的某些物理性质。

10 根据 DIN 55943:1993-11 和 DIN EN 971-1:1996-09 给出的定义，理解术语“颜料”。颜料是粉状或片状尺寸的着色材料，它们与染料相反，不溶于周围的介质。也可以使用官能性颜料，例如磁性的，抑制腐蚀的和/或导电的颜料。

15 涂料组合物，优选地印刷油墨可以含有其他添加剂，例如流变控制剂、蜡、钝性树脂，即无助于成膜过程的树脂、表面活性剂、可溶染料、增效剂、光引发剂等。

20 可以采用任何已知的沉积法，例如喷洒、涂刷、浸渍方法，将涂料组合物，优选地印刷油墨涂到下面的基体上。优选地，采用印刷技术，例如苯胺印刷、影印版印刷、丝网印刷、凹板印刷、铅字印刷以及胶印涂以涂料组合物，优选地印刷油墨。