



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103804986 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201310703821. 7

(22) 申请日 2013. 12. 19

(71) 申请人 西安理工大学

地址 710048 陕西省西安市金花南路 5 号

(72) 发明人 曹从军 马若曦 夏卫民

(74) 专利代理机构 西安弘理专利事务所 61214

代理人 李娜

(51) Int. Cl.

C09D 11/037(2014. 01)

C09D 11/102(2014. 01)

C09D 11/14(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

无机光学变色油墨及制作方法

(57) 摘要

无机光学变色油墨,包括颜料、连接料和助剂,颜料为用银掺杂的钛酸钡化合物,在紫外光照射下该颜料能够由白色变为砖红色。其制备方法包括步骤1,将TiO₂、La₂O₃和AgNO₃三种粉末/晶体混合,加入无水乙醇研磨成糊状,加热,取出冷却研磨成均匀细小颗粒,焙烧后自然冷却至室温,进行球磨,烘干后过筛,得到La_{0.9}Ag_{0.1}TiO₃颗粒;步骤2,将乙酸乙酯、乙基纤维素和环氧树脂制成混合液;步骤3,在步骤2制得的混合液中加入胶质钙,聚乙二醇,防干剂和分散剂,混合均匀;步骤4,将步骤3制得的混合均匀的混合液放入避光球磨罐,将La_{0.9}Ag_{0.1}TiO₃颗粒放入球磨罐,球磨后取出。

CN 103804986 A

1. 无机光学变色油墨,其特征在于,包括颜料、连接料和助剂,所述颜料为用银掺杂的钛酸镧化合物,在紫外光照射下该颜料能够由白色变为砖红色。

2. 如权利要求1所述的无机光学变色油墨,其特征在于,所述颜料包括重量比为15% - 25%的银掺杂的钛酸镧氧化物;所述连接料包括重量比为25%-40%的乙酸乙酯,15%-30%的乙基纤维素和10%-20%的环氧树脂;所述助剂包括重量比为10%-15%的胶质钙,1%-3%的聚乙二醇,1%的防干剂和4%-10%的分散剂。

3. 如权利要求1或2所述的无机光学变色油墨,其特征在于,受到紫外光或自然光照射30s,即可发生变色,即由白色变为砖红色,照射1min后,其最大色差为13.96。

4. 如权利要求3所述的无机光学变色油墨,其特征在于,在受到紫外光照射发生变色后,放入100℃的烘箱中静置20min,可由砖红色恢复到光照之前的白色。

5. 如权利要求1-4任一项所述的无机光学变色油墨的制备方法,包括以下步骤:

步骤1,将TiO₂、La₂O₃和AgNO₃三种粉末/晶体混合,加入无水乙醇研磨成糊状,加热,取出冷却研磨成均匀细小颗粒,焙烧后自然冷却至室温,进行球磨,烘干后过筛,得到La_{0.9}Ag_{0.1}TiO₃颗粒;

步骤2,将乙酸乙酯、乙基纤维素和环氧树脂制成混合液;

步骤3,在步骤2制得的混合液中加入胶质钙,聚乙二醇,防干剂和分散剂,混合均匀;

步骤4,将步骤3制得的混合均匀的混合液放入避光球磨罐,将La_{0.9}Ag_{0.1}TiO₃颗粒放入球磨罐,球磨后取出。

6. 如权利要求5所述的无机光学变色油墨的制备方法,其特征在于:步骤1中,是在常温、常压下,按照TiO₂:La₂O₃:AgNO₃=1:4:2的摩尔配比将三种粉末/晶体混合,加入无水乙醇研磨成糊状,置温度为80℃的烘箱中2h,取出室温冷却研磨成均匀细小颗粒,放入马弗炉中焙烧,升温速率5℃/min至900℃,保温焙烧6h;焙烧后自然冷却至室温,用卫星式球磨机在转速1200转/min下进行球磨3h,取出烘干后,用200目的筛网将颜料颗粒研磨筛出,得到La_{0.9}Ag_{0.1}TiO₃颗粒。

7. 如权利要求5所述的无机光学变色油墨的制备方法,其特征在于:步骤2,是在常温、常压下,将质量比为25%-40%的乙酸乙酯,15%-30%的乙基纤维素,10%-20%的环氧树脂制成混合液。

8. 如权利要求5所述的无机光学变色油墨的制备方法,其特征在于:步骤3,是用分散机将步骤2制成的混合液分散均匀,并在分散过程中加入重量比为10%-15%的胶质钙,1%-3%的聚乙二醇,1%的防干剂,4%-10%的分散剂。

9. 如权利要求5所述的无机光学变色油墨的制备方法,其特征在于:步骤4,是将步骤3中分散均匀的混合液取出放入避光球磨罐,将质量比为15%-25%的银掺杂的钛酸镧氧化物放入球磨罐,球磨3h后取出。

10. 如权利要求5-9任一项所述的无机光学变色油墨的制备方法,其特征在于:

步骤1中,焙烧颜料时升温速率为5℃/min;

步骤3中,混合液在分散机中的分散时间为60-90min;

步骤4中,球磨机转速为950-1200转/min。

无机光学变色油墨及制作方法

技术领域

[0001] 本发明属于印刷原料技术领域,涉及一种无机光学变色油墨,这种变色油墨的制备方法。

背景技术

[0002] 快速发展的科学技术和印刷包装周边产品从多种途经以不同的形式为人们生活提供了各种便捷。但是与此同时,高科技含量的产品大众化也催生了各种高仿真赝品的不断涌现,各种次品赝品严重地损害了消费者的权益和商家的经济利益。因此,从保护消费者身体健康和生命安全的角度出发,人们对各类商品的防伪的要求和需求度都越来越高。

[0003] 近年来,新型高效的防伪技术和防伪油墨不断涌现,普通的印刷油墨和印刷方式已经不能满足现代商品的全方位特殊防伪需求,单独使用一种高效防伪油墨或者联合使用多种防伪油墨的印刷技术,在防伪印刷中得到了广泛的应用。防伪油墨是现代防伪领域中极其重要的一部分,随着社会的进步和科技的发展,各种各样的防伪油墨被应用到印刷中。然而,防伪技术所特有的独占性要求防伪油墨保持不断高速的更新和发展,各种不同的防伪油墨也应运而生。

[0004] 在现有技术中也有一些光致变色防伪油墨,但是目前主要以有机变色颜料为主,其缺点是颜料合成产出率低,变色色域较窄,不易检验等,应用范围较窄。

发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种无机光学变色油墨,解决现有技术存在的颜料合成产出率低,变色色域较窄,不易检验的问题。

[0006] 本发明的技术方案是,无机光学变色油墨,包括颜料、连接料和助剂,颜料为用银掺杂的钛酸镧化合物,在紫外光照射下该颜料能够由白色变为砖红色。

[0007] 本发明的特点还在于:

[0008] 颜料包括重量比为 15% - 25% 的银掺杂的钛酸镧氧化物;连接料包括重量比为 25%-40% 的乙酸乙酯,15%-30% 的乙基纤维素和 10%-20% 的环氧树脂;助剂包括重量比为 10%-15% 的胶质钙,1%-3% 的聚乙二醇,1% 的防干剂和 4%-10% 的分散剂。

[0009] 上述无机光学变色油墨受到紫外光或自然光照射 30s,即可发生变色,即由白色变为砖红色,照射 1min 后,其最大色差为 13.96。

[0010] 上述无机光学变色油墨在受到紫外光照射发生变色后,放入 100℃ 的烘箱中静置 20min,可由砖红色恢复到光照之前的白色。

[0011] 本发明的第二个技术方案是,上述变色油墨的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 步骤 1,将 TiO_2 、 La_2O_3 和 AgNO_3 三种粉末/晶体混合,加入无水乙醇研磨成糊状,加热,取出冷却研磨成均匀细小颗粒,焙烧后自然冷却至室温,进行球磨,烘干后过筛,得到 $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{TiO}_3$ 颗粒;

[0013] 步骤 2,将乙酸乙酯、乙基纤维素和环氧树脂制成混合液;

[0014] 步骤 3, 在步骤 2 制得的混合液中加入胶质钙, 聚乙二醇, 防干剂和分散剂, 混合均匀;

[0015] 步骤 4, 将步骤 3 制得的混合均匀的混合液放入避光球磨罐, 将 $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{TiO}_3$ 颗粒放入球磨罐, 球磨后取出。

[0016] 步骤 1 中, 是在常温、常压下, 按照 $\text{TiO}_2:\text{La}_2\text{O}_3:\text{AgNO}_3=1:4:2$ 的摩尔配比将三种粉末 / 晶体混合, 加入无水乙醇研磨成糊状, 置温度为 80°C 的烘箱中 2h, 取出室温冷却研磨成均匀细小颗粒, 放入马弗炉中焙烧, 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 900°C , 保温焙烧 6h; 焙烧后自然冷却至室温, 用卫星式球磨机在转速 1200 转 /min 下进行球磨 3h, 取出烘干后, 用 200 目的筛网将颜料颗粒研磨筛出, 得到 $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{TiO}_3$ 颗粒。

[0017] 步骤 2, 是在常温、常压下, 将质量比为 25%-40% 的乙酸乙酯, 15%-30% 的乙基纤维素, 10%-20% 的环氧树脂制成混合液。

[0018] 步骤 3, 是用分散机将步骤 2 制成的混合液分散均匀, 并在分散过程中加入重量比为 10%-15% 的胶质钙, 1%-3% 的聚乙二醇, 1% 的防干剂, 4%-10% 的分散剂。

[0019] 步骤 4, 是将步骤 3 中分散均匀的混合液取出放入避光球磨罐, 将质量比为 15%-25% 的银掺杂的钛酸镧氧化物放入球磨罐, 球磨 3h 后取出。

[0020] 步骤 1 中, 焙烧颜料时升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0021] 步骤 3 中, 混合液在分散机中的分散时间为 60-90min。

[0022] 步骤 4 中, 球磨机转速为 950-1200 转 /min。

[0023] 本发明具有如下有益效果:

[0024] 1、本发明针对目前光学防伪油墨种类单一、不易检验、成本较高等缺陷, 提出用于胶印的光学变色油墨, 该变色油墨可用于包装印刷防伪用光敏油墨, 具有实施简单、成本低、隐藏性好、检验方便等优势, 可以取代传统的光敏防伪油墨。

[0025] 2、本发明变色油墨可以直接用于包装盒, 有价证券, 日用品, 服装及光盘制品等商品的标识和包装的防伪点印刷, 可增加以上产品的防伪点, 提高包装盒等产品的商业附加值, 为企业新的利润增长。

[0026] 3、本发明变色油墨也可以作为光污染指示剂, 用于一些特殊产品在制造, 储存及运输过程中避免光照的光污染指示标签。

[0027] 4、本发明制备方法利用 ABO_3 钙钛矿结构复合氧化物的光致变色性质, 合成无机光学变色油墨, 制备方法简单, 易于实现, 成本低。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例, 对本发明的具体实施方式做进一步描述。

[0029] 实施例 1, 无机光学变色油墨, 包括颜料、连接料和助剂。

[0030] 颜料的成分为银掺杂的钛酸镧复合氧化物 $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{TiO}_3$, 其重量比为 20%。连接料包括重量比为 35% 的乙酸乙酯, 15% 的乙基纤维素和 10% 的环氧树脂。助剂包括重量比为 12.51% 的胶质钙, 1% 的聚乙二醇, 1% 的防干剂和 1% 的膨润土。防干剂是按照 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚: 六号油 = 5:95 的摩尔配比混合均匀制成的。

[0031] 该无机光学变色油墨的制备方法如下:

[0032] 步骤 1, 在常温、常压下, 按照 $\text{TiO}_2:\text{La}_2\text{O}_3:\text{AgNO}_3=1:4:2$ 的摩尔配比将三种粉末 /

晶体混合,加入无水乙醇研磨成糊状,置温度为 80℃的烘箱中 2h,取出室温冷却研磨成均匀细小颗粒,放入马弗炉中焙烧,升温速率 5℃ /min 至 900℃,保温焙烧 6h。将烧制完成的颜料样品取出,自然冷却至室温,用卫星式球磨机在转速 1200 转 /min 下进行球磨 3h,取出烘干后,用 200 目的筛网将颜料颗粒研磨筛出,得到变色颜料颗粒。焙烧颜料时升温速率为 5℃ /min。

[0033] 步骤 2,在常温、常压下,将质量比为 35% 的乙酸乙酯,15% 的乙基纤维素,10% 的环氧树脂制成混合液。

[0034] 步骤 3,用分散机将步骤 2 中所制成的混合液分散均匀,并在分散过程中加入重量比为 15% 的胶质钙,1% 的聚乙二醇,1% 的防干剂和 1% 的分散剂。混合液在分散机中的分散时间控制在 90min。

[0035] 分散剂为常用分散剂 DC,有效成分为聚丙烯酸钠。

[0036] 步骤 4,将步骤 3 中分散均匀的混合液取出放入避光球磨罐,将质量比为 20% 的银 La_{0.9}Ag_{0.1}TiO₃ 放入球磨罐,球磨 3h 后取出。球磨机转速控制在 1200 转 /min。

[0037] 实施例 2,无机光学变色油墨,包括颜料、连接料和助剂。

[0038] 颜料的成分为银掺杂的钛酸镧复合氧化物 La_{0.9}Ag_{0.1}TiO₃,其重量比为 25%。

[0039] 连接料包括重量比为 40% 的乙酸乙酯,25% 的乙基纤维素和 15% 的环氧树脂;

[0040] 助剂包括:重量比为 15% 的胶质钙,3% 的聚乙二醇,1% 的防干剂和 3% 的膨润土。防干剂是按照 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚:六号油=5:95 的摩尔配比混合均匀制成的。

[0041] 该无机光学变色油墨的制作方法:

[0042] 步骤 1,在常温、常压下,按照 TiO₂:La₂O₃:AgNO₃=1:4:2 的摩尔配比将三种粉末 / 晶体混合,加入无水乙醇研磨成糊状,置温度为 80℃的烘箱中 2h,取出室温冷却研磨成均匀细小颗粒,放入马弗炉中焙烧,升温速率 5℃ /min 至 900℃,保温焙烧 6h。将烧制完成的颜料样品取出,自然冷却至室温,用卫星式球磨机在转速 1200 转 /min 下进行球磨 3h,取出烘干后,用 200 目的筛网将颜料颗粒研磨筛出,得到变色颜料颗粒。焙烧颜料时升温速率为 5℃ /min。

[0043] 步骤 2,在常温、常压下,将质量比为 40% 的乙酸乙酯,25% 的乙基纤维素,15% 的环氧树脂制成混合液。

[0044] 步骤 3,用分散机将 S2 中所制成的混合液分散均匀,并在分散过程中加入重量比为 15% 的胶质钙,1% 的聚乙二醇,1% 的防干剂,1% 的分散剂。混合液在分散机中的分散时间应控制在 90min。

[0045] 分散剂为常用分散剂 DC,有效成分为聚丙烯酸钠。

[0046] 步骤 4,将 S3 步骤中分散均匀的混合液取出放入避光球磨罐,将质量比为 25% 的银 La_{0.9}Ag_{0.1}TiO₃ 放入球磨罐,球磨 3h 后取出。

[0047] 球磨机转速控制在 1200 转 /min。

[0048] 本发明制备的无机光学变色油墨,在受到紫外光或自然光照射 30s,即可发生变色,即由白色变为砖红色,照射 1min 后,其最大色差为 13.96。在受到紫外光照射发生变色后,放入 100℃的烘箱中静置 20min,可由砖红色恢复到光照之前的白色。