一种透明荧光防伪印油的研制

苏绮钿[1]，向华[1,2,3]，蔡绵[1]，黎佩影[1]，简丹凤[1]，林木雄[1]，张炜斌[1,3]
（1.广东轻工职业技术学院，广州 510300；2.华南理工大学，广州 510640；
3.佛山市防伪工程技术研究中心，佛山 528225）

摘要：目的 获得一种透明荧光防伪印油的优选配方和制备步骤，并研究影响其物理指标和防伪指标的因素。**方法** 采用自制稀土基荧光粉，制备了一系列用于塑料薄膜的透明荧光防伪印油样品，通过研究树脂、荧光粉、芥酸酰胺（EA）和 370M 质量分数对印油印记物理指标——干燥性、抗反粘、附着牢度和防伪指标荧光性的影响，筛选出一种优化配方，并与同类某进口产品（市场样）进行比较研究。**结果** 树脂分子有助于提高荧光粉的发光强度；EA 和 370M 有助于改善 3 个物理指标；EA 和 370M 最优质量分数为 1.5%。所得优选印油比市场样干燥快 25%，负重抗反粘性比市场样提高了 48%，附着牢度与市场样接近；印记透明，隐蔽性强，具有完全不同于市场样的防伪特征，表现出对检测波长的选择性，防伪力度优于市场样，耐光性 5 级，远高于市场样 1 级。**结论** 所得优选印油的各项指标综合表现优于同类进口产品，可望用于烟、酒和化妆品等高端产品外层的透明塑料薄膜上进行防伪。

关键词：稀土基荧光粉；防伪；印油；透明；塑料薄膜
中图分类号：TS802.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2017)15-0207-06

Development of Transparent Fluorescent Anti-counterfeiting Stamp-Ink

SU Qi-tian[1], *XIANG Hua*[1,2,3], *CAI Mian*[1], *LI Pei-ying*[1], *JIAN Dan-feng*[1], *LIN Mu-xiong*[1], *ZHANG Wei-bin*[1,3]
(1.Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China;
2.South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
3.Foshan Municipality anti-counterfeiting Engineering Research Center, Nanhai 528225, China)

ABSTRACT: To obtain an optimum formula and steps of a transparent fluorescent anti-counterfeiting stamp-ink and study factors affecting its physical and anti-counterfeiting indicators. A series of anti-counterfeiting stamp-inks for plastic films were prepared with self-made fluorescent powders based on rare earth. The effects of the contents of resin, fluorescent powders (EA) and 370M on the drying, blocking resistance, adhesion and fluorescence properties of imprinted samples were investigated in order to screen out an optimum formula whose properties were compared with those of a imported product (market sample). The resin molecule could increase the intensity of luminescent powders, while EA and 370M could improve the three physical properties. The best mass fraction of EA and 370M was 1.5%. The drying rate of the optimum stamp-ink was 25% faster than that of the counterpart, while its blocking resistance was 48% higher than that of the counterpart. Its adhesion strength was similar to that of the counterpart. The imprinted sample was transparent. It had high invisibility and anti-counterfeiting property very different to that of the counterpart. It showed the selection on the measure wavelength. Its anti-counterfeiting property was also superior to that of the counterpart. Its grade of light resistance was V which was I grade higher than that of the counterpart. The overall performance of the optimum formula is better than the counterpart, which might apply to the transparent plastic films outside packing materials of cigarette,

收稿日期：2016-12-30
基金项目：国家自然科学基金（21601037）；广东省自然科学基金（2014A030313692）；制浆造纸工程国家重点实验室开放基金（201519）；惠州市产学研结合项目（2014B050013020）；广东轻工职业技术学院创新强校项目（2A10505，1A20601，1A20201）
作者简介：苏绮钿（1995—），女，广东轻工职业技术大专生，主攻功能配合物及其在油墨中的应用。
通讯作者：向华（1976—），女，博士，广东轻工职业技术学院副教授，主研究方向为功能配合物及其在包装印刷中的应用。

alcohol and cosmetics to guard against falsification.

KEY WORDS: fluorescent powders based on rare earth; anti-counterfeiting; stamp-ink; transparent; plastic film

在普通超市或小店选购烟、酒和化妆品等高端产品时，商家常用圆珠笔在塑料外包装上签名标记所售产品，以规避消费者用其他商家所售产品引起的质量纠纷。这种方式虽然简单，但容易破坏商品外包装影响美观。使用透明印油标记可望解决这个问题。虽然防伪油墨是防伪技术中使用最广泛的一种，但其研究主要集中在胶印油墨和喷墨[1—3]，有关防伪印油的报道相对较少，主要集中在专利[4—10]上，主要应用于票据、证券、证书、书画、支票和文件等纸质材料，尚未有专门针对塑料薄膜作为承印材料的防伪印油产品报道。

市售荧光防伪印油中仅有一款进口产品可于塑膜获得高度透明的印记，在紫外灯下发明亮蓝色荧光。笔者所在研究组致力于塑膜用透明荧光防伪印油的探索研究，为该类产品国产化积累经验。塑膜表面光滑无孔洞，所得防伪印油无法采用传统的渗透干燥，只能通过挥发干燥，迄今尚无相关国标规范指标测试方法。文种探索了挥发干燥型印油干燥性、附着牢度和抗反粘的测试方法，并基于前期研究制备了一系列透明荧光防伪印油样品，筛选优化配方，以获得可替代进口产品的新产品，为开发新型防伪材料添砖加瓦，有助于减少市场上销售假冒伪劣产品和保证广大消费者身体健康，具有重要的学术价值和积极的经济效益。

1 实验

1.1 原料

稀土基荧光粉，参照文献自制[1]；醛酮树脂，芥酸酰胺（EA），370M，惠州市随和科技有限公司；丙二醇甲醚，丙二醇单乙醚，2-甲基-2,4-戊二醇，分析醇，上海阿拉丁生化科技股份有限公司，购买后直接使用。

1.2 仪器与设备

电子天平，YP5002，上海越平科学仪器有限公司；电子天平，BS210S，德国Sartorius集团；暗箱式三用紫外分析仪，WFH-203B，上海精密科学仪器有限公司；便携式紫外检测灯（中波302 nm），ZF-7D，上海光豪分析仪器有限公司；荧光分光光度计，RF-5301PC，岛津企业管理（中国）有限公司；紫外分析仪，CBIO-UV6AI，北京赛百奥科技有限公司；电磁加热搅拌器，VelpA4，意大利VELP公司；拉膜棒，OSP-1.5，日本OSG集团有限公司；合适大小单面电晕处理18 μm厚BOPP薄膜，表面张力为38×10^{-5} N/cm，惠州市随和科技有限公司。

1.3 防伪印油和测试样品的制备

根据表 1 配方按照以下步骤制备印油：先在锥形瓶中称量各溶剂和树脂，再常温搅拌至树脂完全溶解，最后依次称量自制荧光粉、EA、370M，分批少量地加入到混合液中，继续进行搅拌直至完全溶解。测试样品制备：使用 OSP1.5 棒参照 GB/T 17121—1997 于 BOPP 膜电晕面刮制成干燥性、附着牢度和抗反粘检测样膜（湿膜厚度约 1.5 μm）[11]。印章转印制得荧光效果样品。

1.4 性能测试方法

1.4.1 干燥性

参考GB/T 17121—1997，将样品用OSP-1.5棒拉膜后立即计时，静待1 min后将BOPP膜电晕面覆于样膜，放20 g玻璃片，水平匀速拉动覆膜，在紫外中波灯下使覆膜至无绿色所需的最短时间为所测印油的干燥时间，用时间表示印油干燥性。

1.4.2 附着牢度

参照GB/T 13217.7—2008[12]，将样品用OSP-1.5棒拉膜后立即计时。每隔一定时间用胶带均匀平整地与印油层接触后立即撕下，紫外中波灯下观察样膜黑色面积。采用分值1—5分别表示被胶带粘除的样膜面积除以总样膜面积的值X。$80\%<X\leqslant100\%$，$60\%<X\leqslant80\%$，$40\%<X\leqslant60\%$，$20\%<X\leqslant40\%$，$0\leqslant X\leqslant20\%$依次为1—5分。当印油膜层牢固粘附于BOPP膜表面，样膜无黑色部分出现，即$X=0$，则用5M表示最强附着牢度。达到相同分值，时间越短，附着牢度越好。

1.4.3 抗反粘

参考GB/T 13217.8—2009[13]，将印油样品用OSP-1.5棒拉膜后立即计时。干燥一定时间后将BOPP膜电晕面覆于样膜，放置2 kg玻璃块后即取，记录覆膜无绿色所需时间（初始抗反粘t_1，单位s）。另制新样静置t_1后于覆膜放置2 kg玻璃块，静置2 h后观察覆膜绿色面积。采用1—5分值表示覆膜绿色面积除以总样膜面积的值Y。$80\%<Y\leqslant100\%$，$60\%<Y\leqslant80\%$，$40\%<Y\leqslant60\%$，$20\%<Y\leqslant40\%$，$0\leqslant Y\leqslant20\%$依次为1—5分。当覆膜无绿色，即$Y=0$，则用5M表示最佳抗反粘效果。负重抗反粘达到5M所用总时长为t_2（单位s），时间越短，抗反粘性越好。

1.4.4 耐光性测试

耐光性测试参考GB/T 17121—1997附录B1——

表 1　系列 1-4 印油配方与物理指标测试结果

Tab.1　The formulas and the test results of the physical properties of the Serial 1-4

样品名称	质量分数/%							干燥性/s	附着牢度(5M) /h	抗反粘	
	溶剂 1	溶剂 2	溶剂 3	树脂	荧光粉	EA	370M			t_1/s	t_2(5M)/s
1-1	27.0	40.0	20.5	12.0	0.5	—	—	230	>48	130	330
1-2	25.0	38.0	18.5	18.0	0.5	—	—	210	>48	140	340
1-3	23.0	36.0	16.5	24.0	0.5	—	—	160	>48	130	340
2-1	23.0	36.0	16.5	24.0	0.5	—	—	—	—	—	—
2-2	22.5	36.0	16.5	24.0	1.0	—	—	—	—	—	—
2-3	22.0	36.0	16.5	24.0	1.5	—	—	—	—	—	—
2-4	21.5	36.0	16.5	24.0	2.0	—	—	—	—	—	—
2-5	21.0	36.0	16.5	24.0	2.5	—	—	—	—	—	—
3-1	23.0	36.0	16.0	24.0	0.5	0.5	—	100	见图 2	100	200
3-2	23.0	35.5	16.0	24.0	0.5	1.0	—	80	见图 2	110	190
3-3	23.0	35.0	16.0	24.0	0.5	1.5	—	70	见图 2	90	190
3-4	23.0	34.5	16.0	24.0	0.5	2.0	—	60	见图 2	90	200
4-1	22.5	35.5	16.5	24.0	1.0	—	0.5	185	见图 2	234	340
4-2	22.5	35.0	16.5	24.0	1.0	—	1.0	165	见图 2	175	260
4-3	22.5	34.5	16.5	24.0	1.0	—	1.5	140	见图 2	160	180
4-4	22.5	34.0	16.5	24.0	1.0	—	2.0	135	见图 2	59	300

注：溶剂 1, 2, 3 分别为为丙二醇甲醚、丙二醇单乙醚、2–甲基–2,4–戊二醇；EA 为芥酸酰胺；370M 为附着牢度增强剂；树脂为酮醛树脂

方法2[9]。样品制备，使用凹印油墨打样机在BOPP膜电晕面上制备厚度均匀的薄膜（网点90%），室温干燥24 h后切取40 mm×25 mm塑料薄膜样品。耐光测试，采用RF-5301PC荧光分光光度计测试干燥后样品室温照射前荧光强度，记录最强峰值为数值1。样品在紫外灯（365 nm, 8 W）照射后（距离10 cm，时长5 h），暗室放置3 min，室温采用RF-5301PC荧光分光光度计测试其照射后荧光强度，记录最强峰值为数值2，根据式(1)计算相对荧光强度。按照上述方法平行测试3次，取算术平均值。评级方法，相对荧光强度大于90为5级，75~90为4级，60~75为3级，45~60为2级，小于45为1级。

$$\text{相对荧光强度}=\frac{\text{数值2}}{\text{数值1}}\times 100\% \quad (1)$$

1.4.5　荧光效果测试

采用CBIO-UV6AI紫外分析仪拍摄紫外照片，将样品置于黑色试验台面拍摄日光照片。

2　结果与讨论

2.1　树脂质量分数的影响

图1a表明印记荧光发射光谱为稀土铽离子的特征发射光谱[1]。以545 nm的发射光强度为代表研究印记荧光强度，当荧光粉质量分数均为0.5%时，荧光

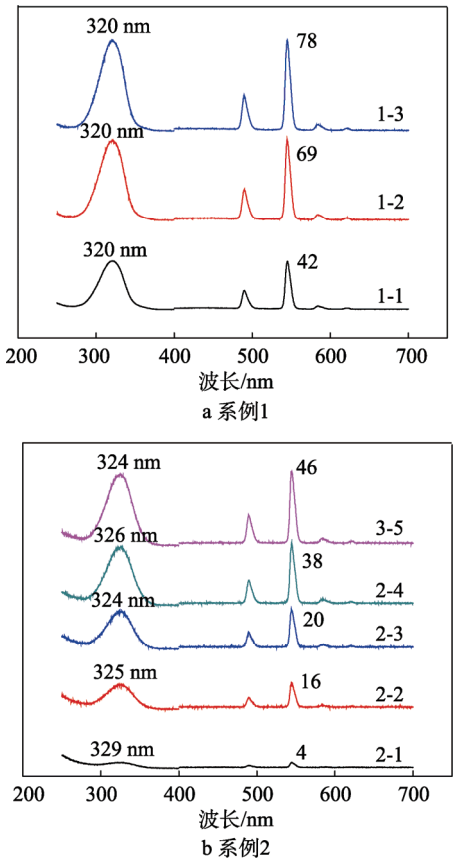


图 1　荧光光谱

Fig.1 The fluorescence spectra

强度随树脂质量分数增加而得到非线性提高。当树脂质量分数从 12%提高到 18%，荧光强度提高了 64%；当树脂质量分数从 18%提高到 24%，荧光强度提高了 13%。推测树脂分子可通过固定荧光分子减少分子振动引起的荧光淬灭，从而增强印记荧光强度[14]。

2.2　荧光粉质量分数的影响

为获得最强荧光，系列2选择树脂质量分数为24.0%。如图1b所示，随着荧光粉质量分数的增加，系列2印油印记的荧光发射强度非线性提高。虽然在荧光粉质量分数不低于2.5%时，未出现浓度淬灭现象，但提高幅度从荧光粉质量分数为2.0%时开始降低。

2.3　EA 质量分数的影响

EA一般用于提高油墨等产品的抗反粘性能。由表1和图2可得，EA最佳质量分数为1.5%。随EA质量分数增加，干燥性和附着牢度得到了显著改善，EA质量分数达到1%时，干燥3 min即可使附着牢度提高到5分。EA质量分数增加可提高抗反粘性，但不能过高，过量的EA分子可能会束缚溶剂分子的挥发，导致抗反粘性降低。

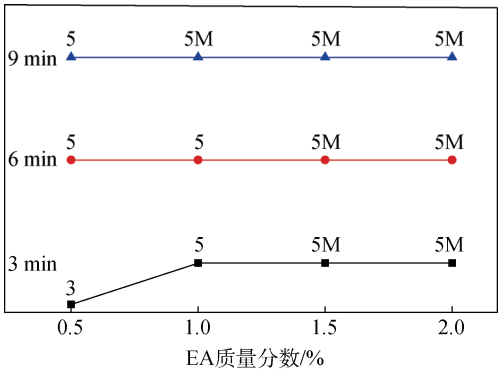


图 2　EA 的质量分数对系列 3 附着牢度的影响
Fig.2 Effects of the content of EA on the adhesion of the Serial 3

2.4　370M 质量分数影响

370M一般用于提高油墨等产品在BOPP膜上的附着牢度。由表1和图3可得，370M最佳质量分数为

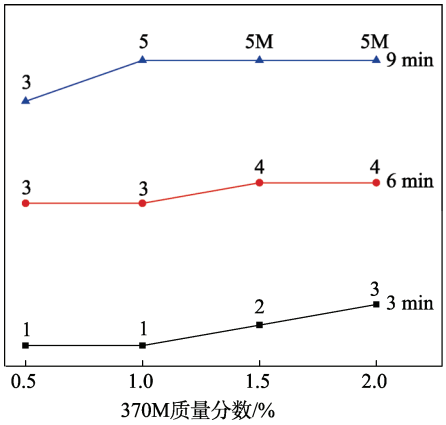


图 3　370M 的质量分数对系列 4 附着牢度的影响
Fig.3 Effects of the content of 370M on that of the Serial 4

1.5%。随370M质量分数增加，系列4印油印记样品的干燥时间逐渐减少，干燥性得到明显改善。附着牢度逐渐增强可能是由于370M也含有溶剂，溶剂分子残留过多导致附着牢度增强效果不如EA；过多的溶剂也导致了系列4的抗反粘性能明显不如系列3的抗反粘性能。

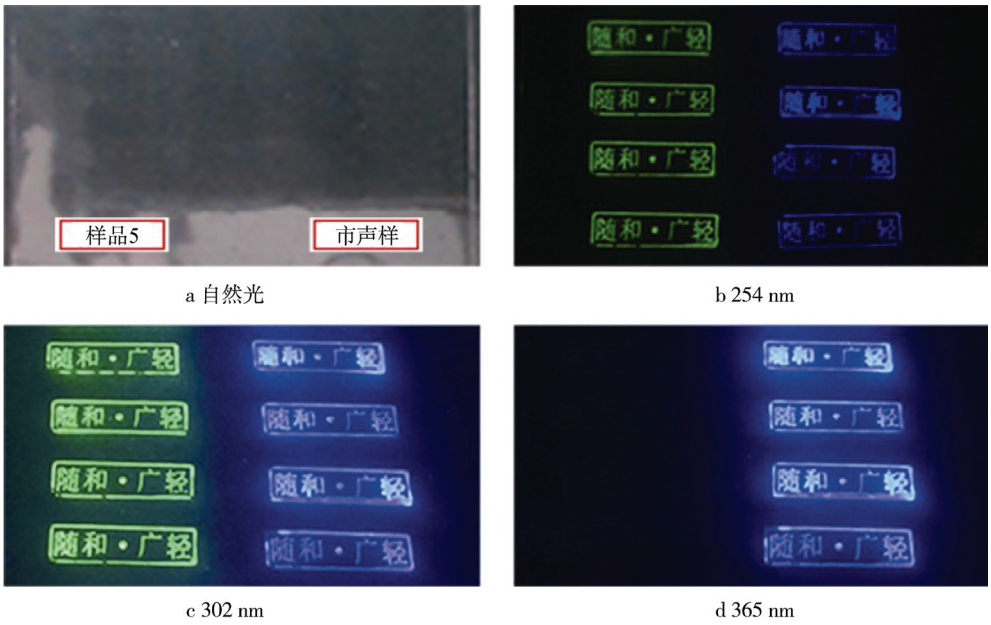
2.5　优选配方

综上所述得相对优化配方：溶剂 1 质量分数为 22.0%、溶剂 2 质量分数为 34.0%、溶剂 3 质量分数为 14.0%、树脂质量分数为 24.0%、荧光粉质量分数为 3.0%、EA 质量分数为 1.5%、370M 质量分数为 1.5%，并制得印油样品 5。由表 3 可知，市场样的干燥性为 120 s。160 s 初步达到不反粘，但在 2 kg 的外力下 2 h 仍然不反粘需要 290 s。附着牢度在 3 min 即可达到满分。样品 5 比市场样干燥快 25%，抗反粘性显著强于市场样，负重抗反粘 t_2 比市场样提高了 48%。附着牢度略差于市场样（下划线数据），但使用电吹风热风干燥印记 2~3 s 后，附着牢度接近市场样（带*数据）。样品 5 3 次相对荧光强度的算数平均值为 92.5%，根据国标评定耐光性为 5 级，而市场样 3 次相对荧光强度的算数平均值为 25.6%，根据国标评定耐光性为 1 级[11]。

表 3　样品 5 与市场样的各物理指标和耐光性测试结果
Tab.3 The test results of the physical properties and light resistance of the Sample 5 and the counterpart

样品	干燥性/s	抗反粘		附着牢度			耐光性
		t_1/s	t_2(5M)/s	3 min	6 min	9 min	
样品 5	90	90	150	3/5M*	5/5M*	5/5M*	5 级
市场	120	160	290	5M	5M	5M	1 级

如图 4 所示，两者印章印记自然光下无色透明，市场样在 365 nm 和 302 nm 灯下均呈现明亮蓝色荧光，其荧光仅在 254 nm 灯下稍弱，对检测波长无明显选择性，根据 GB/T 18754—2002[15]，防伪力度为 D 级。样品 5 具有完全不同于市场样的防伪效果，在 365, 302, 254 nm 紫外灯下分别表现为无荧光、明亮绿色荧光和暗绿色荧光，表现出对检测波长的选择性，防伪力度为 C 级，比市场样具有更高的防伪力度。



a 自然光　　b 254 nm

c 302 nm　　d 365 nm

图 4　不同波长下样品 5 与市场样印章印记

Fig.4 The seal samples of the Sample 5 and the counterpart under various wave lengths

3　结语

文中采用自制稀土基荧光粉，探索了挥发性防伪印油干燥性、附着牢度和抗反粘的测试方法，开展了树脂、荧光粉、EA和370M质量分数对印油物理指标和防伪指标影响的研究，获得一个优化印油配方。研究发现，所选醛酮树脂分子有助于提高荧光粉的发光强度，特别是当树脂质量分数从12%提高到18%时，荧光强度提高了64%。EA和370M均可改善干燥性、附着牢度和抗反粘性，最优质量分数为1.5%。以市场样作为参照，优选配方产品具有接近市场样的高透明度、荧光强度和附着牢度，比市场样干燥快25%，负重抗反粘性比市场样提高了48%，防伪力度为C，比市场样的防位力度高，耐光性为5级，远高于市场样的1级。

参考文献：

[1] 向华, 龚逸仙, 李军, 等. 用于塑料薄膜的荧光凹印油墨的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(23): 24—29.
XIANG Hua, GONG Yi-xian, LI Jun, et al. Preparation and Properties of Fluorescence Gravure Ink for Plastic Films[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(23): 24—29.

[2] KARANIKAS E K, NIKOLAIDIS N F, TSATSARONI E G. Novel Digital Ink-Jet Inks with “Antifraud Arkersa” Used as Additives[J]. Prog Org Coat, 2012, 75: 1—7.

[3] TALEBNIA F, NOUROHAMMADIAN F, BASTANI S. Development of Novel Fluorescent of Fess Ink Based on Couarin Dyes: Synthesis and Properties[J]. Prog Org Coat, 2014, 77: 1351—1359.

[4] 姚瑞刚, 代永瑞, 林泉洪, 等. 长短波防伪印油和防伪油墨: 中国, 1297970A[P]. 2001-06-06.
YAO Rui-gang, DAI Yong-rui, LIN Quan-hong, et al. Anti-counterfeiting Stamp Ink and Anti-counterfeiting Printing Ink by UV Long Wave and Short Wave: China, 1297970A[P]. 2001-06-06

[5] 杨嘉, 傅有, 赵哲龙, 等. 水性防伪印油: 中国, 101921507A[P]. 2010-12-22.
YANG Jia, FU You, ZHAO Zhe-long, et al. Water-Based Anti-counterfeiting Stamp Ink: China, 101921507 A[P]. 2010-12-22.

[6] 农杰. 防伪印油的制备方法: 中国, 106009912A[P]. 2016-10-12.
NONG Jie. Preparation of Anti-counterfeiting Stamp Ink: China, 106009912A[P]. 2016-10-12.

[7] 农杰. 具有防伪功能的印油制备方法: 中国, 106009913A[P]. 2016-10-12.
NONG Jie. Preparation of Stamp Ink with Anti-counterfeiting Property: China, 106009913A[P]. 2016-10-12.

[8] 赵利水. DNA 光敏油墨: 中国, 101768387A[P]. 2010-07-07.
ZHAO Li-shui. DNA Photosensitive Ink: China, 101768387A[P]. 2010-07-07.

[9] 孙宝林, 施菊林. 一种防伪印油及其制备方法: 中国, 103408996A[P]. 2013-12-11.
SUN Bao-lin, SHI Ju-lin. A Kind of Anti-cou nterfeiting Stamp Ink and Its Preparation: China, 103408996A

[P]. 2013-12-11.

[10] 刘金生, 裴绍立, 郑平, 等. 一种隐形发色印刷油墨和显色印章印油的制备方法及防伪方法: 中国, 201410151865[P]. 2014-07-02.
LIU Jin-sheng, PEI Shao-li, ZHENG Ping, et al. Preparation and Anti-counterfeiting Method of an Invisible Printing Ink and the Stamp Ink for Chromogenic Seal: China, 201410151865[P]. 2014-07-02.

[11] GB/T 17121—1997, 防伪印油 第 1 部分 紫外激发荧光防伪渗透印油技术条件[S].
GB/T 17121—1997, Anti-fake Printing Ink-Part 1: Technical Requirements for UV-induced Fluorescence Anti-counterfeiting Osmotic Oil[S].

[12] GB/T 13217.7—2008, 液体油墨附着牢度检验方法[S].
GB/T 13217.7—2008, Test Method for Adhesion of Liquid Ink[S].

[13] GB/T 13217.8—2009, 液体油墨抗粘连检验方法[S].
GB/T 13217.8—2009, Liquid Ink-Determination of Adhesion Resistance[S].

[14] XU Jun, JIA Lei, JIN Neng-zhi, et al. Fixed-component Lanthanide-hybrid-fabricated Full-color Photoluminescent Films as Vapoluminescent Sensors[J]. Chem Eur J, 2013, 19: 4556—4562.

[15] GB/T 18754—2002, 凹版印刷紫外激发荧光防伪油墨[S].
GB/T 18754—2002, UV-excitation Fluorecent Anti-counterfeiting Intaglio Printing Ink[S].

《绿色印刷》特色栏目征稿函

绿色是世界各国普遍认同的，不仅体现可持续发展理念、以人为本、先进科技水平，也是实现节能减排与低碳经济的重要手段。绿色印刷的产业链主要包括绿色印刷材料、印刷图文设计、绿色制版工艺、绿色印刷工艺、绿色印后加工工艺、环保型印刷设备、印刷品废弃物回收与再生等。通过绿色印刷的实施，可使包括材料、加工、应用和消费在内的整个供应链系统步入良性循环状态。大力发展绿色印刷、绿色包装，是发展循环经济的本质要求，是建立资源节约型社会、促进人与自然和谐发展的有力举措。

鉴于此，本刊拟围绕“绿色印刷”这一主线，作系列的专项报道。编辑部特邀请绿色印刷领域的专家为本栏目撰写稿件，以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主，也可为综述性研究，请通过网站投稿，编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话：023−68792294　　网址：www.packjour.com

《包装工程》编辑部