



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103635331 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 06

(21) 申请号 201280026513. 9

(22) 申请日 2012. 06. 01

(30) 优先权数据

11382183. 9 2011. 06. 02 EP

61/514, 688 2011. 08. 03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/060329 2012. 06. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/164054 EN 2012. 12. 06

(73) 专利权人 国家造币印钞厂 - 皇家造币厂

地址 西班牙马德里

专利权人 康斯乔最高科学研究公司

(72) 发明人 朱昂·约瑟·罗梅罗法内戈

维森特·加西亚胡埃斯

乔斯·弗朗西斯科·费尔南德斯洛扎诺

哈维尔·加蒙阿兰达

米格尔·安格尔·德里格斯巴韦罗

安德烈斯·鲁伊斯克韦多

伊斯拉埃尔·洛里特维拉尔巴

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 冷永华

(51) Int. Cl.

B42D 15/00(2006. 01)

G07D 7/12(2016. 01)

(56) 对比文件

EP 2319613 A1, 2011. 05. 11,

WO 00/18591 A1, 2000. 04. 06,

EP 2266815 A2, 2010. 12. 29,

WO 2005/095708 A2, 2005. 10. 13,

CN 1221505 A, 1999. 06. 30,

审查员 吴辉

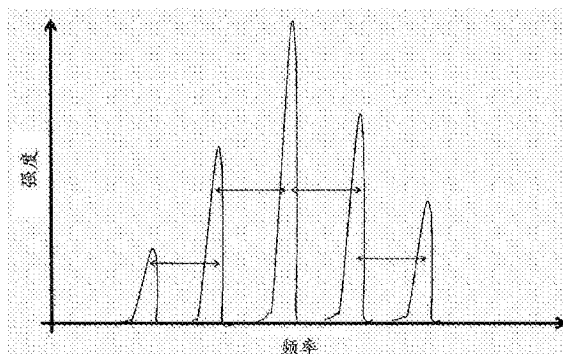
权利要求书3页 说明书23页 附图3页

(54) 发明名称

拉曼标记用于认证安全文件的用途

(57) 摘要

本发明涉及不失效安全标记的用途,所述安全标记包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合,其中所述纳米颗粒呈分散状态或者形成2个至500个纳米颗粒的团聚体。本发明还涉及结合这些标记的安全文件、制品或元件,以及涉及用于检测所述标记的方法和系统。



1. 一种组合用于制备或标记安全文件、安全制品或安全元件的用途,所述组合包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒,其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,其中所述团聚体的尺寸小于 2 微米,其特征在于:

- 所述至少两种类型的纳米颗粒在其化学组成、晶体结构、形状、尺寸和 / 或分散或者团聚状态上彼此不同,以及

- 当所述至少两种类型的纳米颗粒在其分散或者团聚状态上不同时,一种类型的所述纳米颗粒呈分散状态,而另一种形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,或者两者均形成包含不同数目的纳米颗粒的团聚体,其中所述纳米颗粒的数目在 2 个至 500 个纳米颗粒之间。

2. 根据权利要求 1 所述的用途,其中所述纳米颗粒沉积在微粒上或基底上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途,其中所述呈现拉曼效应的材料选自硅、 Co_3O_4 、 Ce_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{X}(\text{WO}_3)_4$ 或 XNbO_3 ,其中 X 选自碱金属、碱土金属、过渡金属或镧系元素。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途,其中所述至少两种类型的纳米颗粒具有相同的化学组成、相同的晶体结构、相同的纳米颗粒形状和相同的纳米颗粒尺寸以及不同的分散或团聚状态。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途,其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的一种呈分散状态,而所述至少两种类型的纳米颗粒中的另一种形成包括 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体。

6. 一种安全元件,包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合,其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,其中所述团聚体的尺寸小于 2 微米,并且其中:

- 所述至少两种类型的纳米颗粒在其化学组成、晶体结构、形状、尺寸和 / 或分散或者团聚状态上彼此不同,以及

- 当所述至少两种类型的纳米颗粒在其分散或者团聚状态上不同时,一种类型的所述纳米颗粒呈分散状态,而另一种形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,或者两者均形成包含不同数目的纳米颗粒的团聚体,其中所述纳米颗粒的数目在 2 个至 500 个纳米颗粒之间。

7. 根据权利要求 6 所述的安全元件,其中所述安全元件包含至少两种组合物的组合,其中所述组合中的每种组合物包含根据权利要求 1 至 5 中任一项所限定的一种类型的纳米颗粒。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的安全元件,其选自安全纸、安全线、安全纤维、安全墨、水印、触觉效应物、纤维素条、占写板、全息图、安全颜料、塑料片以及聚合物基底。

9. 根据权利要求 8 所述的安全元件,其中所述安全元件为形成图像或编码的一部分的安全墨。

10. 一种安全制品,包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合,其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,其中所述团聚体的尺寸小于 2 微米,并且其中:

- 所述至少两种类型的纳米颗粒在其化学组成、晶体结构、形状、尺寸和 / 或分散或者团聚状态上彼此不同,以及

- 当所述至少两种类型的纳米颗粒在其分散或者团聚状态上不同时,一种类型的所述

纳米颗粒呈分散状态,而另一种形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,或者两者均形成包含不同数目的纳米颗粒的团聚体,其中所述纳米颗粒的数目在 2 个至 500 个纳米颗粒之间。

11. 根据权利要求 10 所述的安全制品,其选自身份识别文件、钞票、支票、印章。

12. 根据权利要求 10 所述的安全制品,其为带印记的纸。

13. 根据权利要求 10 所述的安全制品,其选自标签或票。

14. 一种安全文件,包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合,其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,其中所述团聚体的尺寸小于 2 微米,并且其中:

- 所述至少两种类型的纳米颗粒在其化学组成、晶体结构、形状、尺寸和 / 或分散或者团聚状态上彼此不同,以及

- 当所述至少两种类型的纳米颗粒在其分散或者团聚状态上不同时,一种类型的所述纳米颗粒呈分散状态,而另一种形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,或者两者均形成包含不同数目的纳米颗粒的团聚体,其中所述纳米颗粒的数目在 2 个至 500 个纳米颗粒之间。

15. 根据权利要求 14 所述的安全文件,其选自身份识别文件、钞票、支票、印章。

16. 根据权利要求 14 所述的安全文件,其为带印记的纸。

17. 根据权利要求 14 所述的安全文件,其选自标签或票。

18. 一种包含根据权利要求 7 至 8 中任一项所限定的安全元件的安全制品,其选自身份识别文件、钞票、支票、印章。

19. 一种包含根据权利要求 7 至 8 中任一项所限定的安全元件的安全制品,其为带印记的纸。

20. 一种包含根据权利要求 7 至 8 中任一项所限定的安全元件的安全制品,其选自标签或票。

21. 一种包含根据权利要求 7 至 8 中任一项所限定的安全元件的安全文件,其选自身份识别文件、钞票、支票、印章。

22. 一种包含根据权利要求 7 至 8 中任一项所限定的安全元件的安全文件,其为带印记的纸。

23. 一种包含根据权利要求 7 至 8 中任一项所限定的安全元件的安全文件,其选自标签或票。

24. 一种用于将包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合并入安全文件或安全制品中的方法,其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,其中所述团聚体的尺寸小于 2 微米,并且其中:

- 所述至少两种类型的纳米颗粒在其化学组成、晶体结构、形状、尺寸和 / 或分散或者团聚状态上彼此不同,以及

- 当所述至少两种类型的纳米颗粒在其分散或者团聚状态上不同时,一种类型的所述纳米颗粒呈分散状态,而另一种形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,或者两者均形成包含不同数目的纳米颗粒的团聚体,其中所述纳米颗粒的数目在 2 个至 500 个纳米颗粒之间,其中

(i) 在制造用于制作所述安全文件或安全制品的材料期间 ;或者

- (ii) 作为添加到所述安全文件或安全制品的添加剂的一部分 ;或者
 - (iii) 在所述安全文件或安全制品的表面上,
- 进行所述并入,

其中所述至少两种类型的纳米颗粒的组合形成单个组合物的一部分,所述单个组合物根据方法 (i) 至 (iii) 中的任一方法并入所述安全文件或安全制品中,或者

其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒形成独立组合物的一部分,所得到的组合物的组合根据方法 (i) 至 (iii) 中的任一方法并入所述安全文件或安全制品中。

25. 一种用于确定根据权利要求 6 至 9 中任一项所限定的安全元件、根据权利要求 10 至 13 或 18 至 20 中任一项所限定的安全制品或根据权利要求 14 至 17 或 21 至 23 中任一项所限定的安全文件的真实性的方法,包括 :

- 用单色激光辐射照射所述安全文件、安全制品或安全元件 ;以及
- 测量所述安全文件、安全制品或安全元件的拉曼光谱以确定根据权利要求 1 至 5 中任一项所限定的呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合的存在。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,包括 :

- a) 用单色激光辐射照射所述安全文件、安全制品或安全元件 ;
- b) 测量其所述拉曼光谱 ;以及
- c) 将在 b) 中得到的所述拉曼光谱和对应于包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合的安全文件、安全制品或安全元件的参照拉曼光谱进行比较,其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者具有不同的预定的团聚状态。

27. 一种用于确定根据权利要求 6 至 9 中任一项所限定的安全元件、根据权利要求 10 至 13 或 18 至 20 中任一项所限定的安全制品、根据权利要求 14 至 17 或 21 至 23 中任一项所限定的安全文件或根据权利要求 24 中所限定的安全文件或安全制品的真实性的系统,包括 :

- 定位器,在所述定位器处放置所述安全文件、安全制品或安全元件 ;
- 一组透镜,其使得将源自入射激光光束的光聚焦在待照射的所述安全文件、安全制品或安全元件的一部分上 ;
- 多通道拉曼光谱检测器 ;
- 滤波器,所述滤波器用于阻挡到达所述多通道拉曼光谱检测器的激光辐射。

28. 根据权利要求 27 所述的系统,其还包括如下设备,所述设备能够将根据权利要求 25 或 26 所限定的方法得到的拉曼光谱与参照拉曼光谱进行比较,以及验证所述安全文件、安全制品或安全元件是否包含根据权利要求 1 至 5 中所限定的至少两种类型的纳米颗粒的组合。

拉曼标记用于认证安全文件的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及不失效的安全组合物,所述安全组合物可在安全文件或制品中用作认证或防伪特征的载体。

背景技术

[0002] 如本领域中存在的大量专利所证明的,近年来使得难以伪造文件的不同安全元件的用途在扩大。这些元件中的一些元件是由人类可检测的,而并入文件中的其他安全元件需要使用用于对其进行检测的专用工具。这些工具包括光谱法如紫外-可见吸收光谱法、荧光发射光谱法、IR 光谱法或拉曼 (Raman) 光谱法。

[0003] 因此,已将发光颜料或物质并入多种安全文件中以证明其真实性,发光颜料或物质的检测或观察需要使用在特定波长区域中的激发光(例如 UV 光)。然而,使用该类型的发光颜料或物质有一些缺点,所述缺点包括具有用于该应用的适当特性的有限量的光跃迁(吸收和发射)。

[0004] 转而,拉曼光谱也被描述为用于检测文件真实性的适当方法。拉曼效应是基于在光作用到材料上之后所产生的光子的非弹性散射。换句话说,产生光和材料之间的能量转移以使得从材料中出来的光具有不同于入射光频率的频率(或波长或能量)。为了能够观察到该效应,需要使用强单色光,通常是激光辐射。出来光的新频率与形成材料的原子之间的键的振动频率直接相关,因此在晶体或玻璃的情况下,具有典型的网络的光子。因此,拉曼效应如红外光谱是一种振动效应,并且不论是在材料的化学键还是晶体网络的这两种情况下,对材料的典型振动进行测量。这使得拉曼效应是用于确定材料结构和/或组成的强大工具。可以使用拉曼光谱例如用于识别药物或用于研究在古代艺术品中的颜料等,其常用于化学和制药工业中。然而,并非所有的材料均呈现拉曼效应。具体地,晶体结构是立方结构的金属和一些材料不显示信号。然而,其他晶体结构、玻璃以及甚至气体和液体呈现拉曼效应。

[0005] 因为每种材料的拉曼光谱是唯一的,因此已将不同的化合物并入安全元件中作为标记,以使得能够验证其真实性。因而,专利 US5,324,567 中描述了例如聚二乙炔类作为安全墨中的活性拉曼化合物的用途。在该文献中,这些化合物以具有最大尺寸为 40 微米的颗粒的形式使用。文献 US5,718,754 进而描述了将呈现偶氮、偶氮甲碱或示出拉曼光谱的多环发色基团的化合物吸收在其表面上的颜料。US2002/0025490 中描述了作为拉曼标记的以微粒形式使用的有机来源的其他化合物。

[0006] 然而,这些化合物的作为拉曼标记的用途不涉及特别安全的认证系统,因为其结构的适当公开可以使得能够复制这些化合物,使得系统就易于被伪造,前提是提供适合该化合物合成的装置。此外,例如,当选择单个拉曼材料用于制作不可见图像或条形码时,其中具有高浓度的不在所述文件其它区域的材料(活性拉曼材料)的区域被找到,这使得能够推导图像的存在,允许采用适当的微分析技术来知晓为该目的而使用的材料。

[0007] 另一方面,已知现有中,纳米颗粒形式的材料具有不同于在大材料(以大于 1 微米

尺寸的较大尺寸) 中所示出的那些。因此, 描述了随着纳米颗粒的尺寸而变化的拉曼峰的位置。换句话说, 具有良好限定的颗粒大小的特定材料的纳米颗粒呈现出在良好设定的位置中具有良好限定的峰的拉曼光谱。该材料相同但是具有不同颗粒尺寸的材料呈现出与上述光谱非常类似的光谱但是在频率上有位移, 以使得容易区分这两种材料。

[0008] 文献 W02010/135351 描述了由活性标记以及金属涂层形成的包括核的纳米颗粒。这些纳米颗粒可以作为用于标识或定量物质或物体的光学标签, 其可以被应用为用于防止文件伪造、序列化、可追踪性等的安全措施。用作标记的材料包括共轭的聚芳族化合物、卟啉、酞菁染料、金属氧化物和离子液体。文献 US2007/165209 和 US2006/038979 涉及用于对文件特别是票据提供安全元件的方法, 所述方法包括将标签施加在文件的一部分上, 其中所述标签包含金属纳米颗粒、纳米颗粒表面上的与拉曼相关的活性分子以及围绕所述颗粒的密封剂。所述标签可以被应用为墨。

[0009] 在所有这些情况下, 使用金属元素作为拉曼信号的放大器, 而对其光谱本身上没有任何影响, 因此, 除了使得能够减少活性材料的量, 从而增加复制活性材料的难度的事实以外, 这些情况不涉及对安全系统的改善。

[0010] 因此, 存在开发使得难以伪造安全文件的新组合物和方法的明确需要。

发明内容

[0011] 本发明的发明人已观察到有机或无机材料的纳米颗粒的拉曼光谱根据其团聚状态的变化而改变。当纳米颗粒团聚时, 在拉曼光谱中出现峰的频率不同于当纳米颗粒处于分散状态时的频率。因此, 纳米颗粒的分散状态或团聚状态使得可以限定安全材料的新特性, 其可以被认为是用于认证所述安全材料的新标记。

[0012] 纳米颗粒可以被发现处于分散形式或团聚形成形式。除非以某些特定方式处理纳米颗粒, 否则固体状态的纳米颗粒通常具有高团聚度, 因为团聚自发的重新形成, 所以难以制止这些团聚。

[0013] 为了能够使用纳米颗粒的团聚状态作为安全文件中的拉曼标记, 必须控制这些团聚体的尺寸以使得可以选择与特定且唯一的拉曼光谱相关联的特定团聚状态。

[0014] 因为确定纳米颗粒处于分散形式还是形成受控尺寸的团聚体是非常复杂的, 所以提供了一种难以复制的安全系统。不仅需要知道所使用的纳米颗粒的类型, 而且也需要知道纳米颗粒是否是分散形式或者其特定的团聚状态是什么进而复制该系统。

[0015] 也已观察到成分散状态的两种类型的纳米颗粒或者每种类型的纳米颗粒具有良好限定的团聚状态的两种类型的纳米颗粒的组合产生分别不同于其各自的拉曼光谱。因此, 所述光谱是特定的, 其仅可以对于在分散状态或其各自具有特定的团聚状态的类型的纳米颗粒的特定组合给出, 因为组合的复制更困难, 所以该组合的用途甚至涉及对文件的安全的额外改善。

[0016] 特别已观察到分散的纳米颗粒或包括 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体使得能够限定对两者中的每个进行表征且区分的拉曼光谱。换句话说, 对于分散状态和尺寸在参照范围内的每种团聚体存在唯一的拉曼光谱。特别地, 在拉曼光谱峰出现处的能量上和在其宽度上产生的变化使其易于被区分。

[0017] 因此, 本发明的第一方面构建了一种组合用于制备或标记安全文件、制品或元件

的用途,所述组合包括呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒,其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,其中所述团聚体具有小于 2 微米的尺寸。

[0018] 本发明中所用的至少两种类型的纳米颗粒在其化学组成、晶体结构、形状、尺寸、和 / 或在其分散或者团聚状态上是可区分的,但是所述至少两种类型的纳米颗粒总是调整为使得其呈分散状态或者形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体。

[0019] 在第二方面,本发明涉及包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合的安全制品、文件或元件,其中至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,其中所述团聚体具有小于 2 微米的尺寸。

[0020] 在第三方面,本发明涉及将如先前所限定的至少两种类型的纳米颗粒的组合并入安全文件或制品的方法,其中

[0021] (i) 在用于制作所述制品或文件的材料的制造期间 ;或者

[0022] (ii) 作为添加到所述制品或文件中的添加剂的一部分 ;或者

[0023] (iii) 在所述制品或文件的表面上,

[0024] 进行所述并入,

[0025] 其中所述至少两种类型的纳米颗粒的组合根据方法 i) 至 iii) 中的任一方法形成被并入安全制品或文件中的单个组合物的一部分,或者

[0026] 其中至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒形成独立组合物的一部分,所得到的组合物的组合根据方法 i) 至 iii) 中的任一方法被并入安全制品或文件中。

[0027] 同样的,本发明涉及用于确定如先前所限定的安全文件、制品或元件的真实性的方法,所述方法包括测量所述安全文件、制品或元件的拉曼光谱以确定呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合的存在,其中至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,其中所述团聚体具有小于 2 微米的尺寸。

[0028] 在另一方面,本发明涉及用于确定如先前所限定的安全文件、制品或元件的真实性的系统,所述系统包括 :

[0029] - 定位器,在所述定位器处放置安全文件、制品或元件 ;

[0030] - 一组透镜,所述一组透镜使得将源自入射激光光束的光聚焦到待被照射的文件、制品或元件的一部分上 ;

[0031] - 多通道拉曼光谱检测器 ;

[0032] - 滤波器,该滤波器用于阻挡到达多通道检测器的激光辐射。

附图说明

[0033] 图 1 示出了拉曼光谱的方案。

[0034] 图 2 示出了分离的和分散的 Co_3O_4 纳米颗粒 (AlCo1) 的拉曼光谱、一百个纳米颗粒 (AlCo100) 的团聚体的拉曼光谱以及在其自然状态中的数千个纳米颗粒的团聚体 (Co_3O_4) 的拉曼光谱。

[0035] 图 3 示出了取决于其团聚状态的 Co_3O_4 的主要拉曼峰的位置 (a) 和宽度 (b) 的变

化。

[0036] 图 4 示出了对应于分离的、分散的纳米颗粒和 100 个 Co_3O_4 纳米颗粒的团聚体的按重量计 1 : 1 混合物的拉曼光谱。

具体实施方式

[0037] 其中的纳米颗粒处于分散形式或形成具有受控尺寸的团聚体的至少两种类型的纳米颗粒的组合的用途涉及非常安全的标记系统,因为安全材料的存在仅能通过使用适合于得到拉曼光谱的系统来确认。在其中出现材料的拉曼光谱的区域取决于激发辐射波长,但是其非常低的强度以及邻近激发波长使得区分区域是不可能的,除非使用适当的测量装置。

[0038] 处于分散状态的或对于每种类型具有特定团聚状态的至少两种类型的纳米颗粒的组合提供良好的可区分的拉曼光谱,产生限定的且可重复的混合物。所述纳米颗粒的组合形成可以被编码的安全标记。这涉及安全标记的复杂性的增加,因为安全标记的特征不仅在于其组合,而且也在于形成安全标记的纳米颗粒的分散或团聚状态。

[0039] 本发明中所用的组合物

[0040] 本发明第一方面涉及一种组合用于制备或标记安全文件、制品或元件的用途,所述组合包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒,其中至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,其中所述团聚体具有小于 2 微米的尺寸。

[0041] 在本发明的上下文中,术语“纳米颗粒”涉及其平均尺寸小于 1 微米的结构,即结构的平均尺寸在 1nm 和 999nm 之间。纳米颗粒可以具有球形、层状或纤维状的形貌,纳米颗粒的主要特征是其维度中的至少一个为纳米级,即小于 1 微米,优选小于 100nm,更优选小于 50nm,还更优选小于 25nm。然而,必须考虑到,调整所述纳米颗粒的尺寸,以使得在纳米颗粒形成团聚体的情况下所述团聚体具有小于 2 微米的尺寸。

[0042] 术语“纳米颗粒的类型”涉及特征在于化学组成、晶体结构、形状、尺寸以及其分散或团聚状态的一组纳米颗粒。

[0043] 正如前面所提到的,本发明中所使用的至少两种类型的纳米颗粒在其化学组成、晶体结构、形状、尺寸和 / 或分散或团聚状态上是可区分的,但总是调整为使得纳米颗粒呈分散状态或形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体。

[0044] 优选地,本发明中所使用的至少两种类型的纳米颗粒在其化学组成、晶体结构、尺寸和 / 或分散或团聚状态中是可区分的,但是总是调整为使得纳米颗粒呈分散状态或形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体。

[0045] 术语“分散状态”被用在本发明的上下文中以限定分散的纳米颗粒,即,彼此没有通过物理或化学相互作用直接接触的分离的纳米颗粒。所述分散状态为一种类型的纳米颗粒提供唯一的拉曼光谱,而与分离的纳米颗粒存在的数目无关。

[0046] 术语“团聚状态”或“团聚体”被用在本发明的上下文中以限定总是包括 2 个至 500 个纳米颗粒的特定和受控数的纳米颗粒的缔合,所述纳米颗粒通过物理方法(即在纳米颗粒之间不产生化学反应)结合。由所述缔合得到的团聚体的尺寸小于 2 微米,更优选小于 500nm,还更优选小于 200nm。与分散状态不同,针对每个团聚体尺寸存在唯一且特有的拉曼

光谱,即拉曼光谱取决于每个团聚体中存在的纳米颗粒的数目。

[0047] 因此,当对由其分散或团聚状态而区分的两种类型的纳米颗粒进行限时,须理解,两种类型的纳米颗粒中的一种呈分散状态且另一种形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,或者两者均形成不同尺寸的团聚体,即包含总是含有 2 个至 500 个颗粒的不同数目的纳米颗粒的团聚体。

[0048] 在一个优选实施方案中,至少两种类型的纳米颗粒中的一种形成包含纳米颗粒的团聚体,所述纳米颗粒小于 400 个,更优选小于 300 个,更优选小于 200 个,更优选小于 150 个,更优选小于 100 个,更优选小于 50 个,还更优选小于 25 个。

[0049] 本发明中的术语“组合”涉及如先前所描述的至少两种类型的纳米颗粒的物理混合物。

[0050] 所述至少两种类型的纳米颗粒的组合可以形成单个组合物(称为安全组合物)的一部分或者每种类型的纳米颗粒可以被并入独立的组合物中从而得到至少两种组合物的组合(称为安全组合物)。

[0051] 因此,术语“安全组合物”须被理解为包括先前所限定的至少两种类型的纳米颗粒的组合的组合物或者两种组合物的组合,每种组合物包括先前所限定的一种类型的纳米颗粒。

[0052] 至少两种类型的纳米颗粒的组合可以尤其产生下述安全组合物:

[0053] - 包括两种类型的纳米颗粒的组合物,其中所述纳米颗粒呈分散状态或相同的团聚状态,所述纳米颗粒具有相同的纳米颗粒尺寸和相同的纳米颗粒形式,但是具有不同的化学组成;

[0054] - 包括两种类型的纳米颗粒的组合物,其中所述纳米颗粒具有相同的化学组成、相同的晶体结构、相同的纳米颗粒尺寸以及相同的纳米颗粒形式,但是所述纳米颗粒具有不同的分散状态或团聚状态;

[0055] - 包括两种类型的纳米颗粒的组合物,其中所述纳米颗粒具有相同的化学组成、相同的纳米颗粒尺寸、相同的纳米颗粒形式并且呈分散状态或相同的团聚状态,但是所述纳米颗粒具有不同的晶体结构;

[0056] - 两种组合物的组合,每种组合物包括一种类型的纳米颗粒,其中所述纳米颗粒呈分散状态或相同的团聚状态,所述纳米颗粒具有相同的纳米颗粒尺寸和相同的纳米颗粒形式,但是所述纳米颗粒具有不同的化学组成;

[0057] - 两种组合物的组合,每种组合物包括一种类型的纳米颗粒,其中所述纳米颗粒具有相同的化学组成、相同的晶体结构、相同的纳米颗粒尺寸以及相同的纳米颗粒形式,但是所述纳米颗粒具有不同的分散状态或团聚状态;

[0058] - 两种组合物的组合,每种组合物包括一种类型的纳米颗粒,其中所述纳米颗粒具有相同的化学组成、相同的纳米颗粒尺寸、相同的纳米颗粒形式以及呈分散状态或相同的团聚状态,但是所述纳米颗粒具有不同的晶体结构,

[0059] 条件在于:在所有这些组合物或组合物的组合中,至少两种类型的纳米颗粒呈分散状态或形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体。

[0060] 术语“呈现拉曼效应的材料”进而涉及能够提供所述材料的拉曼光谱特征的有机或无机来源的任何类型的材料。换句话说,所述材料必须为使得在光作用到材料上之后到

达的光子的非弹性散射,以使得从所述材料中出来的光具有与入射光频率不同的频率。

[0061] 由本发明中所用的纳米颗粒形成的材料的特征在于,呈现良好限定的拉曼光谱,所述呈现良好限定的拉曼光谱由组成、晶体结构、形状和尺寸以及由其分散状态或团聚状态两者来确定。

[0062] 在一个特定实施方案中,由本发明组合物的纳米颗粒形成的材料选自硅、金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐、铝酸盐、热稳定的聚合物、热塑性聚合物和聚合物树脂。优选地,所述材料选自硅和金属氧化物,更优选 Co_3O_4 、 Ce_2O_3 、 TiO_2 、 $\text{X}(\text{WO}_3)_4$ 或 XNbO_3 , 其中 X 可以是碱金属、碱土金属、过渡金属或镧系元素。

[0063] 本发明组合物中所用的纳米颗粒可以由本领域技术人员已知的该类型过程中不同的常规方法来合成,所述方法包括陶瓷方法、机械化学方法、化学或电化学方法、或者气相物理或化学沉积技术。在其本身合成方法期间可以选择本发明的颗粒的尺寸,例如通过化学方法在制造方法中使用适当的表面活性剂或通过执行受控研磨处理的方式以减小大材料的颗粒尺寸。

[0064] 根据本发明的一个实施方案,至少两种类型的纳米颗粒的比例按重量计在 1 : 1 和 20 : 1 之间,优选在 1 : 1 和 10 : 1 之间,更优选在 1 : 1 和 5 : 1 之间,甚至更优选按重量计在 1 : 1 和 3 : 1 之间。

[0065] 在一个优选实施方案中,无论本发明的纳米颗粒是呈分散形式还是形成 2 个至 500 个纳米颗粒的特定和受控数目的团聚体,本发明的纳米颗粒均沉积在基底上或较大尺寸(即在大于纳米级的范围)的载体颗粒上。其上沉积有纳米颗粒的支承颗粒或基底必须是化学惰性的,不能与所提到的纳米颗粒发生反应。所述颗粒或基底还必须由不与纳米颗粒呈现相同的频率的拉曼信号的材料所形成。

[0066] 例如,在文献 W02010/010220 中描述的技术可以用于纳米颗粒的制备。所述技术使得能够获取分散的纳米颗粒以及具有受控尺寸的团聚体,以使得唯一且特征性的拉曼光谱可以与分散的状态和每个团聚的状态相关联。

[0067] 优选地,以相对于载体颗粒的小于重量 5% 的,优选小于 3 重量%的,更优选在 0.03 至 2 重量%之间的比例来添加纳米颗粒以用于将其分散。

[0068] 在一个特定实施方案中,纳米颗粒沉积在支承颗粒上,这些颗粒优选在微米量级的范围内。所述颗粒可以由有机或无机来源的材料形成,前提是所述材料不呈现与纳米颗粒相同频率的拉曼信号。所述颗粒可以由无机来源的材料形成,诸如金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐、硼酸盐或铝酸盐,所述颗粒可以由有机来源的材料形成,诸如热稳定的聚合物、热塑性聚合物或聚合物树脂,或者所述颗粒可以由金属来源的材料形成。所述颗粒优选是氧化物材料、半导体或绝缘体的微米颗粒。

[0069] 在另一个特定实施方案中,纳米颗粒沉积在惰性基底上。所用的基底选自陶瓷型的材料、玻璃型的材料、聚合物型的材料、金属型的材料、或者化合物或混合材料。更优选地,基底选自氧化铝、单晶硅、陶瓷釉、金属合金如可伐合金(kovar)或其任意组合。

[0070] 在另一个特定实施方案中,所用的基底具有纤维形式。优选地,所述基底是天然纤维如棉纤维。

[0071] 纳米颗粒一旦沉积到任一所述基底上,就会在所述基底上形成厚度优选小于 100nm,更优选小于 50nm 的涂层。

[0072] 在本发明的一个优选实施方案中,至少两种类型的纳米颗粒具有相同的化学组成、相同的晶体结构、相同的纳米颗粒尺寸和相同的纳米颗粒形状,但具有不同的团聚状态。

[0073] 在又一个更优选的实施方案中,至少两种类型的纳米颗粒具有相同的化学组成、相同的晶体结构、相同的纳米颗粒尺寸和相同的纳米颗粒形状,但是所述至少两种类型的纳米颗粒中的一种处于分散状态,而所述至少两种类型的纳米颗粒中的另一种形成包括 2 个至 500 个纳米颗粒,更优选 10 个至 100 个纳米颗粒的团聚体。

[0074] 以两种不同团聚状态,或者以一种呈分散状态而是一种呈特定的团聚状态的、相同材料、相同晶体结构、相同纳米颗粒形状和相同纳米颗粒尺寸的纳米颗粒的用途涉及了系统安全性的显著增加。因为拉曼光谱是唯一的并且仅仅对于具有不同团聚 / 分散状态的至少两种类型的纳米颗粒的特定组合可给出,因而所述组合可以被认为是良好的安全标记。

[0075] 用于标记安全文件的可能的的方法是特定图像(如在美钞中的图纹或在其上包含特定编码的条形码)的印刷。这些印刷实质上的改进是使用不可见墨如安全墨,例如通过拉曼效应的方式作用。然而,当选择具有拉曼效应的单个拉曼材料用于制造不可见图像或条形码之一时,其中具有高浓度的不在所述文件其它区域的材料(活性拉曼材料)的区域被找到,这使得能够推导图像的存在,允许采用适当的微分析技术来知晓为该目的而使用的材料。

[0076] 可以使用本文献中描述的安全组合物以用于生成使得能够形成不可见图像或条形码的安全墨。

[0077] 因此,使用包含具有相同化学组成但是不同晶体结构、不同纳米颗粒尺寸、不同纳米颗粒形状或不同团聚 / 分散状态的纳米颗粒的两种墨的组合使得能够具有两种不同视觉色调,每种视觉色调与使得能够生成不可见条形码或二进制图像的这些墨之一相关联。此外,在该情况下不可观察到安全文件中的组合物变化,从而使得推断图像或条形码的存在或者一旦已知图像或条形码的存在而推断由此形成其的材料特性,即使不是不可能也要更困难得多。

[0078] 安全文件、制品和元件

[0079] 在另一方面中,本发明涉及包含先前所限定的至少两种类型的纳米颗粒的组合物安全元件。

[0080] 根据本发明,术语安全元件涉及结合在安全文件或制品中用于认证其目的的元件。安全元件可以整合到安全制品或文件的本体中(如例如,纸、安全线、安全纤维、水印、触觉效应物、纤维素条、占写板或其他常用的元件的本体)或者整合在到其表面上(如例如,在不同票据和信用卡中的全息图、安全墨、塑料片或其他常用的元件)。

[0081] 然而,因为拉曼光谱基本上对表面区域敏感,所以在文件或制品的表面上并入安全元件是优选的。

[0082] 安全元件可以被随意分布或附加在文件或制品的特定的位置,将安全特征赋予包含所述安全元件的文件或制品,这些特征可以是非常多元化的,前提是其目的是使安全文件或制品难以伪造或者帮助安全文件或制品的认证。

[0083] 根据一个特定实施方案,安全元件选自例如安全纸、安全线、安全纤维、安全墨、水

印、触觉效应物、纤维素条、占写板、全息图、安全颜料或基底、塑料片以及聚合物基底。

[0084] 这些安全元件可以按照本领域技术人员已知的常用方法由包含先前所限定的至少两种类型的纳米颗粒的组的安全组合物来制备。

[0085] 在本发明的一个特定实施方案中，纳米颗粒以纤维形式沉积在载体上。因此，可以在天然纤维，优选棉纤维上沉积所述纳米颗粒，以使得能够提供被合并到安全元件中作为形成安全纸的纤维本身的一部分的安全纤维。

[0086] 在另一个特定实施方案中，纳米颗粒沉积在进而被合并到墨的配方中的载体颗粒上，从而产生安全墨。

[0087] 在一个特定实施方案中，安全元件由包含如先前所限定的至少两种类型的纳米颗粒的组的安全组合物形成。在另一个特定实施方案中，安全元件由至少两种安全组合物的组合形成，其中所述安全组合物中的每种组合物包含先前所限定的一种类型的纳米颗粒。

[0088] 在另一个特定实施方案中，安全元件由两种安全墨的组合形成，其中所述安全墨中的每种包含先前所限定的一种类型的纳米颗粒。在该实施方案中，安全墨两者中包含的纳米颗粒的类型具有相同的化学组成，但是具有不同的晶体结构、不同的纳米颗粒尺寸、不同的纳米颗粒形状和 / 或不同的分散或团聚状态。

[0089] 优选地，安全元件由两种安全墨的组合形成，其中所述安全墨包含具有相同的化学组成、相同的晶体结构、相同的形状和尺寸的纳米颗粒，但是在至少两种墨的一种墨中的纳米颗粒呈分散状态，在至少两种墨的另一种墨中的纳米颗粒形成 2 个至 500 个纳米颗粒的受控尺寸的团聚体。

[0090] 如果绝对不可见的纳米颗粒沉积在透明微粒或甚至沉积在形成用作安全元件本身的墨的一部分的颗粒上，在文件任意部分中的图像可以与其一起被印刷，且不能通过简单的观察或通过那些除了在本发明中所限定的方法以外的常规方法被检测。此外，因为用于限定二进制图像和条形码中的两种颜色的墨具有相同的化学组成，所以通过使用任何其他表征技术不能区分这些图像的存在。因此，例如，可以在票据的图形上制得特定的图像，仅通过使用适当的拉曼装置对这个图像进行检测。

[0091] 在使用墨的特定的情况下，安全元件不仅由在呈现特定拉曼光谱方面具有良好限定特性的材料形成，而且也由特定编码（二维图像、变位词或二进制码如条形码）形成。因为后者位于安全文件的良好限定的区域中，所以这种方法简化了安全元件的检测。

[0092] 另外，这些安全元件可以用于标签制品或安全文件。

[0093] 在另一方面，本发明还涉及包含先前所限定的至少两种类型的纳米颗粒的组的安全制品或文件。同样的，本发明涉及包含如先前所描述的安全元件的安全制品或文件。

[0094] 根据本发明，术语安全制品或文件涉及那些具有确保其来源并因此确保其真实性的特定特征的制品或文件。这些安全制品或文件包括所有那些由公共管理部门和其公共机构所用的制品或文件以及那些在公民组和公司之间极大流通时用于私营部门的制品或文件，并且包含身份证明文件、认证文件或防伪装置或设备。优选地，安全文件或制品选自身份证明文件（如身份证、护照、和通行证等）以及价值文件（如票据、支票、印章、和证书等）。

[0095] 优选地，安全文件或制品选自安全纸、身份证明文件、钞票、支票、印章和带印记的

纸、标签和票。更优选地，安全文件或制品是安全纸。

[0096] 本发明的至少两种类型的纳米颗粒的组合可以

[0097] (i) 在用于制造所述制品或文件的材料的制造期间 ;或者

[0098] (ii) 作为添加到所述制品或文件中的添加剂的一部分 ;或者

[0099] (iii) 在所述制品或文件的表面上，

[0100] 被并入到安全制品或文件中。

[0101] 在一个特定实施方案中，本发明中所用的至少两种类型的纳米颗粒的组合可以形成单个安全组合物的一部分，所述单个安全组合物根据先前描述的方法 i) 至 iii) 中的任一方法被并入安全制品或文件中。

[0102] 在另一个特定实施方案中，至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒形成独立的安全组合物的一部分，所形成的安全组合物的组合根据先前描述的方法 i) 至 iii) 中的任一方法被并入安全制品或文件中。

[0103] 本发明的组合可作为形成纸本身的本体部分的干负载添加到安全文件的纸的本体。然而，因为测量技术基本上对表面区域敏感，所以优选其作为全息图或作为内接安全线并入在文件的表面上，或者形成胶或漆的一部分。例如，组合也可以并入聚合物膜诸如聚乙烯醇膜中，其可以涂覆安全制品或文件。同样地，组合可以并入用于印刷安全文件的墨中，以使得能够形成图像、图形、图例、条形码或用于触觉标记的元件的不易察觉的部分。

[0104] 因为由于其大的尺寸使得微粒或基底与沉积在其表面上的纳米颗粒一起留存在纸的本体中，所以在微粒或合适尺寸的基底上的纳米颗粒的沉积还允许解决纳米颗粒穿过部分纸的孔的问题。

[0105] 因此，在本发明中限定的纳米颗粒的尺寸确保其合并并且留在纸中。因此，安全文件或制品被提供有对应于所选纳米颗粒的组合的编码。

[0106] 在本发明的一个特定实施方案中，纳米颗粒沉积在纤维形式的基底上。因此，可以将所述纳米颗粒沉积在天然纤维，优选沉积在棉纤维上，以使得安全纤维被直接并入安全材料中作为形成所提供的纸的纤维本身的一部分。

[0107] 在另一个特定实施方案中，纳米颗粒沉积在微粒上，其中后者进而以颜料的形式被合并到纸体中或者并入墨本身的配方中，因此形成如先前所提到的用于安全元件的安全墨。

[0108] 本发明的纳米颗粒的组合具有当其被集成到安全文件或制品中时不能通过简单观察可检测而描述和表征的颗粒尺寸。在一个特定实施方案中，并入安全文件或制品中的安全组合物的百分比为安全文件或制品的总重量的小于 5 重量%，优选小于 1 重量%，并且大于 0.005 重量%。该低浓度使得通过使用技术如化学分析、X 射线衍射、或光谱技术等成分识别变得困难。然而，组合物的识别不代表其中的安全标记，因为通过在良好限定的团聚状态或分散状态中的具有特定化学组成、晶体结构、形状和尺寸的纳米颗粒的组合来实现特定响应。

[0109] 不同安全标记的数目随着所用的、通过特征在于其化学组成以及通过其晶体结构、纳米颗粒的形状和尺寸，以及通过其分散或团聚状态的不同活性拉曼材料的数目而增加；因此，可以产生的不同安全标记的数几乎是无限的。这使得能够产生编码的安全标记，以使得特定的安全标记对应于已在特定时间、或用于特定价值或特定目的、或通过特定机

制生成的文件,因此使得安全文件可追踪并且进一步增加其安全性。

[0110] 包含至少两种类型的纳米颗粒的安全组合物总是活性的,不显示对应于通过电磁波或其他外部电的、磁的、光或热领域的应用来表征的拉曼光谱的频带的安全组合物是不可能的。因此,通过不具有对应于安全组合物的特性来对安全文件进行伪造是不可能的。同样地,在未破坏其材料形成不溶部分的安全文件的情况下,不能修改包含在安全组合物中的材料对拉曼的响应,因此安全组合物的特征在于永久性的并且不失效的。

[0111] 本发明中所用的纳米颗粒由非常稳定的、通常对氧化或水合过程不敏感的材料形成。然而,纳米颗粒或团聚体有时可以涂覆有惰性材料如氧化铝、玻璃、硅酸盐或其他氧化材料的层,以用于保护其不受环境影响。以相同的方式,纳米颗粒也可以涂覆有聚合物或其他有机材料以改进其对纸纤维的粘附或者在其形成墨的一部分的情况下用于改进透射性。

[0112] 本发明中所述的至少两种类型的纳米颗粒的组合使得能够有效地对安全制品或文件进行标记,使得能够基于预定的在分散状态或具有特定团聚状态的材料的纳米颗粒的组合来呈现安全编码系统,能够根据材料的组成、晶体结构、形状、尺寸以及其分散或团聚状态来显示拉曼效应,其产生几乎无限数的可能唯一的安全标记。所述的安全组合物是永久性的、不失效的并且具有需要为这种目的而设计的检测系统的用途的编码响应。

[0113] 认证方法

[0114] 在另一方面,本发明涉及用于确定安全文件或制品的真实性的方法,所述方法包括测量所述安全文件或制品的拉曼光谱以确定安全标记的存在,即确定呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合的存在,其中至少两种类型的纳米颗粒中的每种呈分散状态或形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体。

[0115] 至少两种类型的纳米颗粒在其化学组成、晶体结构、形状、尺寸和 / 或分散或团聚状态中是可区分的,但是纳米颗粒总是调整为以使得至少两种类型的纳米颗粒呈分散状态或形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体。

[0116] 在一个特定实施方案中,本发明涉及用于确定包括呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合的安全文件或制品的真实性的方法,其中至少两种类型的纳米颗粒中的每种呈分散状态或形成 2 个至 500 个纳米颗粒的团聚体,所述方法包括:

[0117] (a) 用单色激光辐射照射安全文件或制品;以及

[0118] (b) 测量其拉曼光谱。

[0119] 到达安全文件或制品的单色激光辐射由后者分散,特别是由包含在包含呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合的所述文件或制品中的安全标记或组合物来分散,其中所述至少两种类型的纳米颗粒中的每种具有预定的团聚状态并且带有不同于入射光频率的频率。因此,所得到的拉曼光谱通过由相对于激光的信号移动对应于材料的频带的震动模式的频率的峰而形成,所述材料形成呈分散状态或其特定团聚状态的纳米颗粒。

[0120] 在最简单的可能情况下,当材料中仅存在一个振动模式时,在特定波长处得到激光峰,得到了相对于所述波长移位对应于如图 1 所示的材料的振动频率的整数倍的量的拉曼峰。

[0121] 在该图中,源自激光束的强度峰位于图像的中心。在激光峰的两侧观察到两组峰。这些峰从激光峰处移动材料的振动模式的频率的一倍或两倍。在较低频率(或能

量)下的激光右侧的峰被称为斯托克斯(Stokes)峰,而在激光左侧的峰为反斯托克斯(anti-Stokes)峰。斯托克斯峰对应于其中光子被发射到主体的情况,即具有主体的激光束的碰撞在材料中产生振动,因此分散的激光具有较高的能量,这与产生的振动的能量是一致的。反斯托克斯峰进而由于激光与材料的相互作用,其中分散的辐射显示出的能量高于入射光束的能量,与材料的振动之一相对应。反斯托克斯峰是可能性小于斯托克斯峰的方式,因此,反斯托克斯峰显示较小的强度。

[0122] 因此,一旦得到包括呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合的安全文件或制品,其中至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型的纳米颗粒呈分散状态或者对于其每种类型的纳米颗粒具有受控的和预定的团聚状态,那么将单色激光束作用到安全文件或制品上或者安全文件或制品的所述组合所在的特定区域上,并且测量其拉曼光谱。所述拉曼光谱对于包含在所述安全文件或制品中的至少两种类型的纳米颗粒的组合,特别是对于每种类型的纳米颗粒的分散状态或特定的团聚状态是唯一且特定的,因此被认为是用于安全文件或制品的认证的参照拉曼光谱。

[0123] 因此,在一个特定实施方案中,用于确定先前所限定的安全文件或制品的真实性的方法,包括:

[0124] a) 用单色激光辐射照射安全文件或制品;

[0125] b) 在将所述的单色激光作用到安全文件或制品之上后测量拉曼光谱;

[0126] c) 将在步骤 b) 中得到的拉曼光谱和对应于安全文件或制品的参照拉曼光谱进行比较,其中所述安全文件或制品包含含有呈现拉曼效应的材料的至少两种类型的纳米颗粒的组合的组合物,其中至少两种类型的纳米颗粒中的每种类型呈分散状态或者具有预定的团聚状态。

[0127] 验证在步骤 b) 中得到的拉曼光谱是否与安全标记的参照拉曼光谱一致,或者是否在预设定的限度内之后,确认安全文件或制品的真实性。因此,在一个特定实施方案中,本发明的认证方法包括验证在步骤 b) 中得到的拉曼光谱是否与安全标记的参照拉曼光谱一致或者是否在预设定的限度内的额外的步骤。

[0128] 根据另一个特定实施方案,在将单色激光作用到安全文件或制品上之后所得到的拉曼光谱表示编码。

[0129] 检测器

[0130] 为了得到拉曼光谱,可以使用包括例如在 532nm 的波长处发射的单色辐射光源如折叠的 Nd:YAG 激光器的检测系统。因为拉曼线的强度非常小,比任意材料的荧光发射强度小几个数量级并且比入射激光的强度小更多,需要使用使得能够阻挡激光辐射的滤波器。另外,检测系统包括用于收集在不同频率或波长处的拉曼信号的强度的单色器以及适当的光学系统。

[0131] 在一个特定实施方案中,用于检测拉曼光谱的检测系统是紧凑型,确保所有元件很好地对准。为此,可以使用显微镜。因而,激发激光穿过显微镜镜头作用,使用相同的物镜来收集分散的信号。通过使用具有小倍率(5x 或 10x)的小显微镜镜头,可以测量大约 1mm 直径区域的拉曼光谱。这种用于获取拉曼光谱的方式适用于其中纳米颗粒位于安全文件或制品的特定区域中的情况。在所述纳米颗粒不位于特定区域的情况下,移位系统可以被包括在所述安全文件或制品上以使得随机排列在其上的纳米颗粒可以被定位。

[0132] 在一个优选实施方案中,用于检测拉曼光谱的检测系统包括多通道检测器。这种类型的检测器使得能够得到拉曼光谱仅一次,因而防止随时间进行频率或波长扫描的需要,其有利于拉曼光谱的观察,在非常短的时间内定位所需要的拉曼峰。因此,使用这种类型检测器使得能够高速认证安全文件。

[0133] 因此,在一个特定实施方案中,用于确定先前所限定的安全文件、制品或元件的真实性的系统,包括:

[0134] - 定位器,在所述定位器处放置安全文件、制品或元件;

[0135] - 一组透镜,使得能够将入射激光聚焦在待被辐射的文件、制品或元件的一部分上;

[0136] - 多通道拉曼光谱检测器;

[0137] - 滤波器,用于阻挡到达多通道检测器的直接来自激光发射源的激光辐射。

[0138] 在一个优选的实施方案中,多通道检测器是通常被称为 CCD 的检测器。

[0139] 在另一个特定实施方案中,该系统还包括使得能够将得到的拉曼光谱与参照拉曼光谱进行比较并因而验证被分析的文件、制品或元件是否包括安全标记的装置。

[0140] 使用本专利中所述的安全标记用于制造二进制图像或条形码的情况下,检测系统包括光学聚焦系统、适当的成像系统以及仅使得对应于每种墨的拉曼峰的波长能够穿过的两个滤波器。在该情况下,由于图像在安全文件的良好限定的区域中,因此仅在这个区域中进行测量。

[0141] 实施例

[0142] 实施例 1. 分散的莫来石纳米颗粒和团聚的钼酸铋的组合作为施用在安全纸的表面的安全标记以印刷法定货币纸币的用途。

[0143] - 纳米颗粒悬浮体的特征:

[0144] 具有直径为 50nm 和长度为 300nm 的针形状的莫来石纳米颗粒。纳米颗粒是分散的。纳米颗粒的特征在于在 970cm^{-1} 处的拉曼峰。

[0145] 在 200nm 的团聚状态的、具有直径为 20nm 的球形形态的钼酸铋纳米颗粒,其特征在于在 712cm^{-1} 和 846cm^{-1} 处的两个拉曼峰。

[0146] 颗粒的水性悬浮体具有 15 重量%的固体含量,其中 5 重量%是莫来石纳米颗粒以及 10 重量%是钼酸铋纳米颗粒。

[0147] 材料:使用下述材料:由 Panday-Graph 制造的凹版印刷机;由 Ziraba 制造的凹版滚筒;在 Fábrica Nacional de Moneda y Timbre (FNMT) 的圆形造纸机中制造的基于天然细胞的纤维纸;由 Sicpa 制造的长效清漆和交联剂;以及在水溶液中的莫来石纳米颗粒和钼酸铋的分散体。

[0148] 所使用的装置和材料的特征:

[0149] - 在纸的每一侧上的印刷机的条件:

[0150] 烘道温度: 145°C

[0151] 机器速度: 90m/ 分钟

[0152] 抽吸速度 (Suction speed): 2500rpm

[0153] 放浆速度 (Blowing speed): 2400rpm

[0154] 干燥后纸的残余水分: 6.1% - 6.8%

- [0155] - 凹版滚筒的条件 :
- [0156] 蚀刻类型 :化学
- [0157] 线数 (Lineature) :60 线 /cm
- [0158] 室深 :54 微米
- [0159] 平面 (Table) :910mm
- [0160] 直径 :200mm
- [0161] - 清漆和交联剂的条件 :
- [0162] 清漆的商业名 :底漆 803696W
- [0163] 交联剂的商业名 :第一添加剂 370010
- [0164] 添加交联剂后清漆的粘度 :20s CP4
- [0165] 施用的清漆的粘度 :18s CP4
- [0166] - 纸的特征 :
- [0167] 纤维组成 :100%纤维素
- [0168] 克重 :90g/m²
- [0169] 上漆工艺后的克重 :96g/m²
- [0170] 厚度 :115 微米
- [0171] 在正面 (felt side) 上的本特森 (Bendtsen) 平滑度 :< 700ml/ 分钟
- [0172] 在织物侧 (fabric side) 上的本特森平滑度 :< 800ml/ 分钟
- [0173] 本特森孔隙度 :< 20ml/ 分钟
- [0174] 皱折后的本特森孔隙率 :< 140ml/ 分钟
- [0175] Cobb 值 :40g/cm²-70g/cm²
- [0176] 灰分 :< 3%
- [0177] 不透明度 :84%
- [0178] 实施方案方法 :启动印刷机以达到设定的机器条件后,就放入凹版滚筒,将纸的卷轴放置在退绕轴上并使纸幅 (web of paper) 分布在机器线路中,在清漆的实际 20kg 桶中在温和搅拌条件下将清漆与交联剂以后者为按前者重量计 1.5%的比例混合。将如上参考的颗粒的组合的 100ml 水性分散体添加到该混合物中。确保组分完美分散后,就将桶的内容物泵送到印刷机器的墨水池中。纸定位在印刷滚筒上,开始将清漆施用在纸幅一侧上的整个宽度上,控制纸的最终水分、清漆的粘度和整个印刷过程中的机器条件。纸被缠绕在机器出口处后,就将卷轴从卷绕机上取下并且以适当的退绕方向放置在退绕机上以在对侧上印刷清漆。工艺结束后将卷轴在室温 (23℃和 50% RH) 下静置最少 24 小时的显影时间 (development time)。
- [0179] 实施例 2. 氧化铈纳米颗粒和二氧化钛纳米颗粒的混合物作为安全标记施用在安全纸主体中用来印刷护照的用途。
- [0180] 纳米颗粒悬浮体的特征为:
- [0181] 具有 70nm 直径的球形形态的氧化铈纳米颗粒 CeO₂。氧化铈纳米颗粒是分散的。纳米颗粒的特征在于 465cm⁻¹处的拉曼峰。
- [0182] 以锐钛矿的结晶形式的、具有球形形态和 12.5nm 的平均纳米颗粒尺寸的二氧化钛纳米颗粒 TiO₂。二氧化钛纳米颗粒形成大约 200nm 直径的团聚体。二氧化钛纳米颗粒的

特征在于在 145cm^{-1} 处的主要拉曼峰。

[0183] 颗粒的水性悬浮体具有 10 重量%的固体含量,其中 5 重量%是氧化铈纳米颗粒以及 5 重量%是二氧化钛纳米团聚体。

[0184] 材料:使用圆形造纸机以及在前述生产工艺中经适当漂白和精炼的纤维素纤维的水性分散体。

[0185] 实施方案方法:纤维素纤维的水性分散体与不同的化学产品,如防沫剂、电荷保持剂、固色剂、矿物填料(例如,二氧化钛或硅酸铝)、颜料染料、离子和 pH 调节剂以及防干燥树脂(例如,羧甲基纤维素)一起形成了基础纸浆,用于制造稠度或浓度按重量计相对于在 pH7 至 8 所使用的水的量约 3%的纸。

[0186] 功能化为阳离子性的、并且具有与纤维素纤维的羧基氧原子形成共价键的能力的纳米颗粒的组合也在 1000kg 稀释容器的水性分散体中。

[0187] 对朝向机器头桶的参照纳米颗粒的水性分散体进行计量,首先在阴离子纤维与所述分散的氧化铈纳米颗粒或二氧化钛纳米颗粒的团聚体之间引起静电吸引,稍后形成了所指定的共价键。

[0188] 随后将基于聚酰胺-表氯醇的耐湿性树脂添加到纸浆中,所述耐湿性树脂也是强阳离子性的并且可形成与所指定共价键类似的共价键,并且这种键与通过该选择留下的一样多的纤维素纤维形成,并且其与其本身也形成这种键,从而形成了赋予纸以特定耐湿性水平所必需的聚合物晶格。

[0189] 该纤维素纤维和化学添加剂的全部质量随后从机器头油墨到达圆形,在此处在压制、干燥、胶合以及随后的干燥和压光工艺之后纸层形成最终纸张。

[0190] 通过这些方式制造的纸随后用于印刷护照。

[0191] 实施例 3. 氧化铈纳米颗粒和二氧化钛纳米颗粒的混合物作为安全标记施用在用于安全标签的安全纸中具有彩虹色网的丝网印刷墨中的用途。

[0192] - 纳米颗粒混合物的特征为:

[0193] 具有 70nm 直径的球形形态的氧化铈纳米颗粒 CeO_2 。氧化铈纳米颗粒是分散的。纳米颗粒的特征在于在 465cm^{-1} 处的拉曼峰。

[0194] 以锐钛矿的结晶形式、具有球形形态和 12.5nm 的平均纳米颗粒尺寸的二氧化钛纳米颗粒 TiO_2 。二氧化钛纳米颗粒被分散在直径为 $6\mu\text{m}$ 和厚度为 $1\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 微薄片上。二氧化钛纳米颗粒的特征在于在 143cm^{-1} 处的主要拉曼峰。

[0195] 纳米颗粒的混合物包括在氧化铝微粒上的 20 重量%的氧化铈和 80 重量%的二氧化钛纳米颗粒。二氧化钛纳米颗粒和氧化铝纳米颗粒的重量比例是 1 : 9。在混合物中干燥纳米分散体工艺足以满足得到特征。

[0196] 材料:使用由 Stork 制造的丝网印刷机,由 Stork 制造的丝网,在 FNMT 的圆形造纸机中制造的天丝纤维纸,由 Sicpa 制造的彩虹色墨、防沫剂和交联剂,以及氧化铈纳米颗粒和二氧化钛纳米颗粒。

[0197] 所用装置和材料的特征:

[0198] - 在纸的每一侧上的印刷机的条件:

[0199] 烘道温度 : 145°C

[0200] 机器速度 : 70m/分钟

- [0201] 抽吸速度 :2500rpm
- [0202] 放浆速度 :2400rpm
- [0203] 干燥后纸的残余水分 :6.5%
- [0204] - 丝网的条件 :
- [0205] 参照 :RSI900
- [0206] 显影 (Development) :252/8"
- [0207] 网眼 :105
- [0208] 开放区 :15%
- [0209] 厚度 :105 微米
- [0210] 宽度 :910mm
- [0211] - 彩虹色墨和添加剂的条件 :
- [0212] 墨的商业名 :丝网印刷墨 5WR1241
- [0213] 防沫剂的商业名 :添加剂 880775
- [0214] 交联剂的商业名 :添加剂 370010
- [0215] 添加交联剂后墨的粘度 :20s CP4
- [0216] 印刷墨的粘度 :18s CP4
- [0217] - 纸的主要条件 :
- [0218] 纤维组成 :100%棉纤维素
- [0219] 克重 :90g/m²
- [0220] 上漆工艺后的克重 :96g/m²
- [0221] 厚度 :115 微米
- [0222] 在正面上的本特森平滑度 :< 700ml/ 分钟
- [0223] 在织物侧上的本特森平滑度 :< 800ml/ 分钟
- [0224] 本特森孔隙度 :< 20ml/ 分钟
- [0225] 皱折后的本特森孔隙度 :< 140ml/ 分钟
- [0226] Cobb 值 :40g/cm²-70g/cm²
- [0227] 灰分 :< 3%
- [0228] 不透明度 :84%
- [0229] 实施方案方法 :启动印刷机以达到确定的机器条件后,就放入丝网,将纸的卷轴放置在退绕轴上并且使纸幅分布在机器线路中,在油墨的实际 20kg 桶中在温和搅拌条件下将油墨与交联剂以后者为按前者重量计 1.5%的比例混合。将参照的纳米颗粒和防沫剂的 100ml 混合物添加到该混合物中,根据需要应发生发泡。确保成分完美分散后,就将桶的内容物泵送到印刷机器的墨水池中。纸定位在印刷丝网上,开始使油墨的印刷根据建立在其一面上的平面设计通过丝网的孔,控制纸的最终水分,油墨的粘度和整个印刷过程中的机器条件。
- [0230] 实施例 4. 氧化铈纳米颗粒和铈酸钾钠纳米颗粒混合物作为安全标记施用在安全纸表面上用来印刷护照的用途。
- [0231] 纳米颗粒悬浮体的特征 :
- [0232] 具有 70nm 直径的球形形态的氧化铈纳米颗粒 CeO₂。氧化铈纳米颗粒是分散的。纳

米颗粒的特征在于在 465cm^{-1} 处的拉曼峰。

[0233] 具有薄片型形态以及 80nm 的平均尺寸的铌酸钾钠纳米颗粒 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 。铌酸钾钠纳米颗粒形成平均直径为约 300nm 的不规则的团聚体。铌酸钾钠纳米颗粒的特征在于在 620cm^{-1} 处的主要拉曼峰。

[0234] 纳米颗粒的水性悬浮体具有 25 重量%的固体含量,其中 5 重量%是氧化铈纳米颗粒以及 20 重量%是铌酸钾钠纳米颗粒。

[0235] 材料:使用圆形造纸机,以及在前述生产过程中经适当漂白和精炼的纤维素纤维的水性分散体。

[0236] 实施方案方法:纤维素纤维的水性分散体与不同的化学产品,如防沫剂、电荷保持剂、固色剂、矿物填料(例如,二氧化钛或硅酸铝)、颜料染料、离子和 pH 调节剂以及防干燥树脂(例如,羧甲基纤维素)一起形成了基础纸浆,用于制造稠度或浓度按重量计相对于在 pH7 与 8 之间所使用的水的量的约 3%的纸。

[0237] 随后将基于聚酰胺-表氯醇的耐湿性树脂添加到纸浆中,所述耐湿性树脂也是强阳离子性的并且可形成与所指示共价键类似的共价键,并且这种键与通过该选择留下的一样多的纤维素纤维形成,并且其与其本身也形成这种键,从而形成了赋予纸以特定耐湿性水平的聚合物晶格。该纤维素纤维和化学添加剂的全部质量随后从机器头油墨到达圆形,在此处在压制和干燥工艺之后形成了纸层。

[0238] 在干燥之后,将纸移动到胶合区域,在此处将纸浸入到包含基于聚乙烯醇(参照由 Air Products&Chemical 制造的 Airvol103)之胶合剂的稀释液的托盘中,在其中已添加了对于每 100 升胶合剂的参照的纳米颗粒的 100ml 水性分散体,所述颗粒被适当地功能化为具有与胶合剂的羟基氧原子形成共价键的能力。随后干燥纸并进行压光直到获得绝对含水量为 5%的纸。通过这些方式制造的纸随后用于印刷护照。

[0239] 实施例 5. 分散的氧化铈和二氧化钛纳米颗粒作为安全标记施用在纸涂层中用来印刷自粘性安全标签的用途。

[0240] - 纳米颗粒混合物的特征:

[0241] 具有 20nm 直径的球形形态的氧化铈纳米颗粒 CeO_2 。氧化铈纳米颗粒是分散的,固定在具有 $1\mu\text{m}$ - $2\mu\text{m}$ 直径和 200nm-400nm 的厚度的分层型高岭土微粒上。氧化铈纳米颗粒的特征在于在 464cm^{-1} 处的拉曼峰。

[0242] 以锐钛矿的结晶形式、具有球形形态和 12.5nm 的平均纳米颗粒粒径的二氧化钛纳米颗粒 TiO_2 。二氧化钛纳米颗粒是分散的,固定在具有 $1\mu\text{m}$ 至 $2\mu\text{m}$ 的直径和 200nm 至 400nm 的厚度的分层型高岭土微粒上。二氧化钛纳米颗粒在 1143cm^{-1} 处呈现主要拉曼峰。

[0243] 纳米颗粒的混合物包括 3 重量%的氧化铈和 3 重量%的二氧化钛纳米颗粒以及 94 重量%的高岭土微粒。在混合物中干燥纳米分散体过程足以得到混合物的特征。混合物被并入水介质中以得到分散在具有 40 重量%的固体含量的微粒中的纳米颗粒的悬浮体。

[0244] 材料:使用刮涂机,向刮涂机供应以先前根据下面特别指定的配方制备的涂覆片,以将涂层纸在胶印技术中用于自粘性安全标签。

[0245] 所使用装置和材料的特征:

[0246] - 矿物填料:80%的碳酸钙(参照由 Specialty Minerals 制造的 Albacar H0 Slurry)和 20%的高岭土(参照由 Imerys 制造的 Supragloss95)以得到 50 份的片。

- [0247] - 合成粘合剂 :10 份丁苯胶乳 (参照由 BASF 制造的 Styronal D-517)。
- [0248] - 合成助粘合剂 (co-binder) :2 份 (参照由 BASF 制造的 Acronal700L)。
- [0249] - 增稠剂 :1 份羧甲基纤维素。
- [0250] - 不溶解剂 (Insolubilizing agent) :1 份 (参照由 BASF 制造的 Basocoll OV)。
- [0251] - 添加剂 :1 份氢氧化钠。
- [0252] - 分散的氧化铈和二氧化钛纳米颗粒的水性分散体 :1 份。
- [0253] - 水 :至多 100 份的其余部分。
- [0254] - 待涂覆的自粘纸 :
- [0255] 总克重 :200g/m²
- [0256] 硅化载体的克重 :82g/m²
- [0257] 胶黏剂的克重 :20g/m²
- [0258] 进料侧的纤维素组成 :来自机械浆的 100%纤维素
- [0259] - 涂覆机器的条件 :
- [0260] 烘道温度 :145℃
- [0261] 机器速度 :150m/ 分钟
- [0262] 干燥后纸的残余水分 :6.5%
- [0263] - 涂层纸的特征 :
- [0264] 总克重 :220g/m²
- [0265] 涂覆层的克重 :20g/m²
- [0266] 涂覆侧上的别克 (Bekk) 平滑度 :200 秒
- [0267] 灰分 :20%
- [0268] 不透明度 :84%
- [0269] 实施方案方法 :启动涂覆机以达到确定的机器条件后,就将纸的卷轴放置在退绕轴上并且使纸幅分布在机器线路中,将涂覆片计量到刮刀涂层机的托盘中并且根据已建立的机器条件开始涂覆过程直到完成卷轴。
- [0270] 在涂覆过程之后,对纸的卷轴进行压光直到达到所建立的平滑度并且将其切割成对于页或卷轴印刷安全标签的后续过程所必需的版式。
- [0271] 实施例 6. 氧化钴纳米颗粒作为安全标记施用在安全纤维主体中以用来包括在安全纸主体中的用途。
- [0272] 氧化钴纳米颗粒的特征为 :
- [0273] 具有 25nm 直径的球形形态的氧化钴纳米颗粒 Co₃O₄。该纳米颗粒团聚在 400nm 直径的团聚体中。氧化钴的纳米颗粒团聚体的特征在于在 662cm⁻¹处的拉曼峰。
- [0274] 氧化钴纳米颗粒是分散的,固定在实施例 3 中描述的氧化铝薄片微粒上。氧化钴纳米颗粒和氧化铝微薄片的比例是 1 : 99。分散的氧化钴纳米颗粒呈现在 695cm⁻¹处的拉曼峰。
- [0275] 纳米颗粒的混合物包括 10 重量%的团聚的氧化钴纳米颗粒以及 90 重量%的分散的氧化钴纳米颗粒。该混合物被并入水介质中以得到以团聚状态的氧化钴纳米颗粒和具有 40 重量%的总固体含量的在氧化铝微粒上的分散的纳米颗粒的悬浮体。
- [0276] 这个实施例使用由具有圆形横截面的、计量聚合物材料切片的计量斗、计量氧化

钴纳米颗粒的活塞流量计、具有马多克 (Maddock) 型混合器和纺丝头的单螺杆挤出机、空气冷却系统、纤维回火或拉紧系统以及切割机构成的塑料材料挤出机。所使用的主要处理参数和这个机器的配置参数如下。

[0277] 挤出机的螺杆的配置：

[0278] 螺杆直径：5cm

[0279] 在供给区的螺杆长度：50cm

[0280] 在压缩区的螺杆长度：30cm

[0281] 在计量区的螺杆长度：20cm

[0282] 刀片的角度：17.65°

[0283] 螺距：5cm

[0284] 滚筒和螺杆之间的间距：0.5cm

[0285] 计量通道的深度：0.25cm

[0286] 供给通道的深度：0.75cm

[0287] 滚筒的外部直径：7.01cm

[0288] 滚筒的内部直径：5.01cm

[0289] 混合器的长度：10cm

[0290] 纺丝头的孔数：50

[0291] 孔的直径：0.15mm

[0292] 挤出机的处理参数：

[0293] 沿着滚筒的温度的范围：120℃ -185℃

[0294] 在纺丝头出口处的纤维的流速：101/ 小时

[0295] 输出速度：3.14m/s (7.5kg 纤维 / 小时)

[0296] 聚合物材料的特征：

[0297] 组成：由 LyonDellBasell 制造的聚丙烯（参照：HM560R）

[0298] 芯片密度：0.91g/cm³

[0299] 熔化温度：145℃

[0300] 流动性指数：25g/10 分钟 (230℃ /2.16kg)

[0301] 安全纤维的特征：

[0302] 厚度：0.02mm

[0303] 长度：3mm

[0304] 实施方法：

[0305] 在指定的配置和处理参数下启动挤出机，涂覆以达到设定的机器条件后，就用聚丙烯切片供给加热的斗。通过使用位于挤出机的供给区域和压缩区域之间的垂直活塞流量计引入带有氧化钴纳米颗粒的标记。当材料在斗中的大气压力下沿着螺杆开始一直增大到穿过喷嘴的出口时，材料被逐渐混合并压缩。在到达混合器之前，部件穿过网眼或过滤器。在经过混合器之后，材料经受最大压力并且穿过设置有其中产生纤维的纺丝头的孔。

[0306] 得到纤维之后，就必须通过空气流动装置冷却并且随后通过供给拉紧单元的驱动辊收集。在这个单元中，沿通过在干燥室的端部以及在 4 倍于纺丝头的出口的速度下旋转的辊的运动产生的能够使其加长的长丝的轴的方向上，纤维将其晶体结构对齐。

[0307] 然后,另一个辊将纤维驱动到切割机,其中一组静止的刀片将纤维切割成特定长度。

[0308] 实施例 7. 铁纳米颗粒的混合物作为安全标记施用在聚合物基底的丝网印刷墨中以用来识别卡的用途。

[0309] 氧化铁纳米颗粒的特征为:

[0310] 具有 20nm 直径的球形形态的磁铁矿结构的氧化铁纳米颗粒 Fe_3O_4 , 团聚在具有 200nm 至 400nm 直径的团聚体中。纳米颗粒的磁铁矿氧化铁的纳米颗粒的团聚体的特征在于在 300cm^{-1} 、 532cm^{-1} 以及 662cm^{-1} 的主要拉曼峰。

[0311] 具有 15nm 直径的球形形态的氧化铁纳米颗粒, 赤铁矿 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 团聚在具有 300nm 直径的团聚体中。纳米颗粒的磁赤铁矿氧化铁团聚体的特征在于在 225cm^{-1} 、 293cm^{-1} 、 412cm^{-1} 以及 613cm^{-1} 的主要拉曼峰。

[0312] 纳米颗粒的水分散体包括 10 重量%的团聚的磁铁矿氧化铁纳米颗粒和 10 重量%的团聚的磁赤铁矿氧化铁纳米颗粒。

[0313] 这个实施例使用由 Stork 和 Thieme 共同制造的具有紫外线干燥的丝网印刷机、由 Stork 制造的 Rotaplate 丝网、基于聚酯的聚合物基底、由 Sicpa 制造的丝网印刷墨以及在液体溶液中氧化铁纳米颗粒的分散体。

[0314] 所示装置和材料的主要特征如下:

[0315] 在纸的每一侧上的印刷机的条件:

[0316] 机器速度:4000 片 / 小时

[0317] 干燥条件:60%

[0318] 丝网 Rotaplate125W 的条件:

[0319] 网眼:125hpi

[0320] 厚度:120 微米

[0321] 开放区:43%

[0322] 直径:140 微米

[0323] 彩虹色墨和添加剂的条件:

[0324] 墨的商业名:丝网印刷墨 3Z1Q09

[0325] 印刷墨的粘度:120s CP4

[0326] 聚合物基底的主要条件:

[0327] 组成:由 PPG 公司制造的聚酯(参照:Teslin SP1000)

[0328] 厚度:200 微米

[0329] 实施方法:

[0330] 启动印刷机以达到设定的机器条件后,就放入丝网,将聚酯基底定位,将预先添加到氧化铁纳米颗粒的 100ml 水性分散体的丝网印刷墨的混合物泵送到印刷机器的墨水池中。随后启动使墨的印刷根据设定在其一面上的平面设计通过丝网的孔,控制墨的粘度和整个印刷过程中的机器条件。

[0331] 实施例 8. 分散的氧化铈和二氧化钛纳米颗粒作为安全标记施用在纸的涂覆层上用来印刷邮政邮件邮票的用途。

[0332] 在实施例 5 中所述的那些纳米颗粒的特征。

[0333] 材料:使用薄膜压涂机 (filmpress coating machine),向其供应以先前根据以下配方制备的涂覆片,使得所得到的涂层的类型和特征特别适用于将涂层纸在凹版印刷技术中用于邮件邮票。

[0334] 所使用的装置和材料的特征:

[0335] - 矿物填料 :50 份高岭土 (参照由 Imerys 制造的 Supragloss95)

[0336] - 合成粘合剂 :12 份丁苯胶乳 (参照由 EOC Polymers 制造的 L-8000)

[0337] - 合成助粘合剂 :2 份 (参照由 BASF 制造的 Acronal700L)

[0338] - 增稠剂 :1 份羧甲基纤维素

[0339] - 不溶解剂 :1 份 (参照由 BASF 制造的 Basocoll 0V)

[0340] - 添加剂 :1 份氢氧化钠

[0341] - 有机氧化材料颗粒 (组合 1-4) 的水性分散体 :1 份

[0342] - 水 :补足至 100 份的其余部分

[0343] - 待涂覆的纸载体

[0344] 总克重 :90g/m²

[0345] 厚度 :120 微米

[0346] 纤维组成 :来自机械浆的 100%纤维素

[0347] - 涂覆机器的条件 :

[0348] 烘道温度 :150℃

[0349] 机器速度 :170m/ 分钟

[0350] 干燥后纸的残余水分 :5.5%

[0351] - 涂层纸的特征 :

[0352] 总克重 :110g/m²

[0353] 涂覆层的克重 :20g/m²

[0354] 涂覆侧上的 Bekk 平滑度 :1800 秒

[0355] 灰分 :15%

[0356] 不透明度 :80%

[0357] 实施方案方法:启动涂覆机以达到建立的机器条件后,就将纸的卷轴放置在退绕轴上并且使纸幅分布在机器线路中,将涂覆片计量到托盘中以使得滚筒与纸相接触并且根据已建立的机器条件开始涂覆过程直到完成卷轴。在涂覆过程之后,对纸的卷轴进行压光直到达到建立的平滑度并且将其切割成对于页或卷轴印刷邮政邮件邮票的后续过程所必需的版式。

[0358] 实施例 9. 分散的氧化铈纳米颗粒、二氧化钛纳米颗粒以及钼酸铈纳米颗粒的混合物作为安全标记施用在纸的涂胶层中用来印刷涂胶印花税票或安全标签的用途。

[0359] 纳米颗粒混合物的特征:

[0360] 具有 20nm 直径的球形形态的氧化铈纳米颗粒 CeO₂。氧化铈纳米颗粒是分散的,固定在具有 1 μm 至 2 μm 直径以及 200nm 至 400nm 厚度的分层型高岭土微粒上。氧化铈纳米颗粒的特征在于在 464cm⁻¹处的拉曼峰。

[0361] 以锐钛矿的结晶形式、具有球形形态以及 12.5nm 的平均纳米颗粒尺寸的二氧化钛纳米颗粒 TiO₂。二氧化钛纳米颗粒是分散的,固定在具有 1 μm 至 2 μm 直径以及 200nm

至 400nm 厚度的分层型高岭土微粒上。二氧化钛纳米颗粒在 143cm^{-1} 处呈现主要拉曼峰。

[0362] 具有球形形态以及直径为 20nm 的, 在 200nm 的团聚状态中的钼酸铋纳米颗粒, 其特征在在于在 712cm^{-1} 和 846cm^{-1} 的两个拉曼峰表征。

[0363] 纳米颗粒的混合物包括 5 重量%的二氧化铈、5 重量%的钼酸铋纳米颗粒和 2 重量%的二氧化钛纳米颗粒以及 88 重量%的高岭土微粒。混合物中干燥纳米分散体过程足以满足获取混合物的特征。混合物被并入水介质中以获取分散在具有 35 重量%的固体含量的微粒中的纳米颗粒的悬浮体。

[0364] 材料: 薄膜压涂机, 向其供应以先前调整处理之可重新润湿的胶的片, 所述胶特别适用于将涂胶纸用于胶版印刷技术用于涂胶印花税票或安全标签。使用的基于聚乙酸乙烯酯之可重新润湿的胶的片, 参照由 Henkel Adhesives&Technologies 制造的 A-4524。

[0365] 所使用装置和材料的特征:

[0366] - 对于涂胶片的每个 1000kg 容器, 添加纳米颗粒的参照混合物和 1400 克绿色食品染料的 1 升水性分散体, 所述绿色食品染料参照由 Clariant 制造的 Verde Carta DAM Líquido, 其之前通过将 1 份染料与 3 份水混合制备。

[0367] - 待涂胶的纸载体的特征

[0368] 总克重 : $95\text{g}/\text{m}^2$

[0369] 厚度 : 98 微米

[0370] 纤维组成 : 来自机械浆的 100% 纤维素

[0371] - 涂覆机器的条件 :

[0372] 烘道温度 : 130°C

[0373] 机器速度 : $140\text{m}/\text{分钟}$

[0374] 干燥后纸的残余水分 : 5.5%

[0375] - 涂胶纸的特征 :

[0376] 总克重 : $105\text{g}/\text{m}^2$

[0377] 涂覆层的克重 : $10\text{g}/\text{m}^2$

[0378] 可重新润湿的胶的粘附力 : $25\text{gF}/\text{mm}$

[0379] 灰分 : 10%

[0380] 不透明度 : 80%

[0381] 实施方案方法: 启动用于施用可重新润湿的胶的涂覆机以达到建立的机器条件后, 就将纸的卷轴放置在退绕轴上并且使纸幅分布在机器线路中, 将涂胶片计量到托盘中用于使滚筒与纸相接触并且根据已建立的机器条件开始涂胶过程直到完成卷轴。在涂胶过程之后, 将纸的卷轴切割成对于页或卷轴印刷涂胶印花税票或安全标签的后续处理所必需的版式。

[0382] 实施例 10. 莫来石纳米颗粒、氧化铈纳米颗粒、二氧化钛纳米颗粒以及钼酸铋纳米颗粒的混合物作为安全标记施用在纤维素条表面以便插入到安全纸主体中以用来印刷法定货币纸币的用途。

[0383] 纳米颗粒混合物的特征 :

[0384] 具有 50nm 的直径和 300nm 的长度的针状形状的莫来石纳米颗粒。该颗粒是分散的。该纳米颗粒的特征在在于在 970cm^{-1} 的拉曼峰。

[0385] 具有 20nm 直径的球形形态的氧化铈纳米颗粒 CeO_2 。氧化铈纳米颗粒是分散的,固定在具有 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $2\text{ }\mu\text{m}$ 直径以及 200nm 至 400nm 厚度的分层型高岭土微粒上。氧化铈纳米颗粒的特征在于在 464cm^{-1} 处的拉曼峰。

[0386] 以锐钛矿的结晶形式,具有球形形态和 12.5nm 的平均纳米颗粒尺寸的二氧化钛纳米颗粒 TiO_2 。二氧化钛纳米颗粒是分散的,固定在具有 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $2\text{ }\mu\text{m}$ 直径以及 200nm 至 400nm 厚度的分层型高岭土微粒上。二氧化钛纳米颗粒在 143cm^{-1} 处呈现主要拉曼峰。

[0387] 具有球形形态以及直径为 20nm 的,在 200nm 的团聚状态中的钼酸铈纳米颗粒,其特征在于在 712cm^{-1} 和 846cm^{-1} 的两个拉曼峰表征。

[0388] 纳米颗粒的混合物包括 3 重量%的莫来石纳米颗粒、4 重量%的二氧化铈、4 重量%的钼酸铈纳米颗粒和 2 重量%的二氧化钛纳米颗粒以及 87 重量%的高岭土微粒。混合物中干燥纳米分散体过程足以满足获取混合物的特征。混合物被并入水介质中以获取分散在具有 25 重量%的固体含量的微粒中的纳米颗粒的悬浮体。

[0389] 该实施例使用由 Giave 制造的凹版印刷机,由 Artcyl 制造的并且由 Ziraba 蚀刻的凹版滚筒,由 Miquel 和 Costas 制造的天丝纤维纸,由 Sicpa 制造的凹版墨以及在水溶液中的参照纳米颗粒的混合物。

[0390] 所示的装置和材料的主要特征如下:

[0391] 纸的每一侧上的印刷机的条件:

[0392] 烘道温度: 45°C

[0393] 机器速度: 80m/ 分钟

[0394] 卷筒张力: 150N

[0395] Heliofun(反静电系统): 60%

[0396] 凹版滚筒的条件:

[0397] 蚀刻类型: 化学

[0398] 线数: 90 线/cm

[0399] 室深: 34 微米

[0400] 平面 (Table): 510mm

[0401] 直径: $24'' = 194.02\text{mm}$

[0402] 墨的条件:

[0403] 墨的商业名: 67E9011

[0404] 墨的粘度: 32s CP4

[0405] 施用的清漆的粘度: 32s CP4

[0406] 纸的主要特征:

[0407] 纤维组成: 100% 纤维

[0408] 克重: 18g/m^2

[0409] 厚度: 30 微米

[0410] 本特森孔隙度: 144ml/ 分钟

[0411] 不透明度: 25%

[0412] 实施方法:

[0413] 启动印刷机以达到机器条件后,就将凹版滚筒放置在退绕螺杆上,将纸卷分布在

机器线路中,墨与参照颗粒的 100ml 水性分散体混合。确保组分完美分散后,就将桶的内容物泵送到印刷机器的墨水池中。纸定位在印刷滚筒上,开始将墨印刷在纸的一侧上,控制纸的最终水分、墨的粘度和整个印刷过程中的机器条件。过程结束后将卷轴在室温 (23℃和 50% RH) 下静置 24 小时的最少显影时间。

[0414] 实施例 11. 对于呈不同团聚状态的基于 Co_3O_4 材料在拉曼光谱中频率位移的测量。

[0415] 分散的 Co_3O_4 纳米颗粒或具有不同团聚状态的 Co_3O_4 纳米颗粒被沉积在 Al_2O_3 颗粒上。特别地,使用在申请 W02010/010220 中所描述的方法得到分散在所述颗粒上的纳米颗粒 (被称为 AlCo1) 和 100 个 Co_3O_4 纳米颗粒的团聚体 (AlCo100)。作为额外的团聚状态,使用呈原始状态的 Co_3O_4 颗粒,即,形成与对应于由数千个颗粒形成的团聚体的直径为几微米的团聚体。

[0416] 图 2 示出了对于沉积在 Al_2O_3 颗粒上的具有不同团聚状态的 Co_3O_4 纳米颗粒所得到的不同的光谱。如图所示,减小团聚体尺寸,拉曼峰的位置朝向较高的频率移位,与此同时峰变窄。

[0417] 通过研究作为团聚体尺寸的函数的 Co_3O_4 的主要拉曼峰位置的变化,观察到当团聚体的尺寸较大时,所述峰的拉曼位移较小 (见图 3)。另一方面,宽度随着团聚体的尺寸的增大而增大。

[0418] 如果该分散材料的纳米颗粒与 100 个纳米颗粒的团聚体相等地混合,可以发现不同于上述的每个光谱的光谱 (见图 4)。

[0419] 因此可以限定基于具有不同团聚状态的至少两种类型的纳米颗粒的受控混合物的安全组合物,其根据团聚体的尺寸产生特定拉曼光谱。

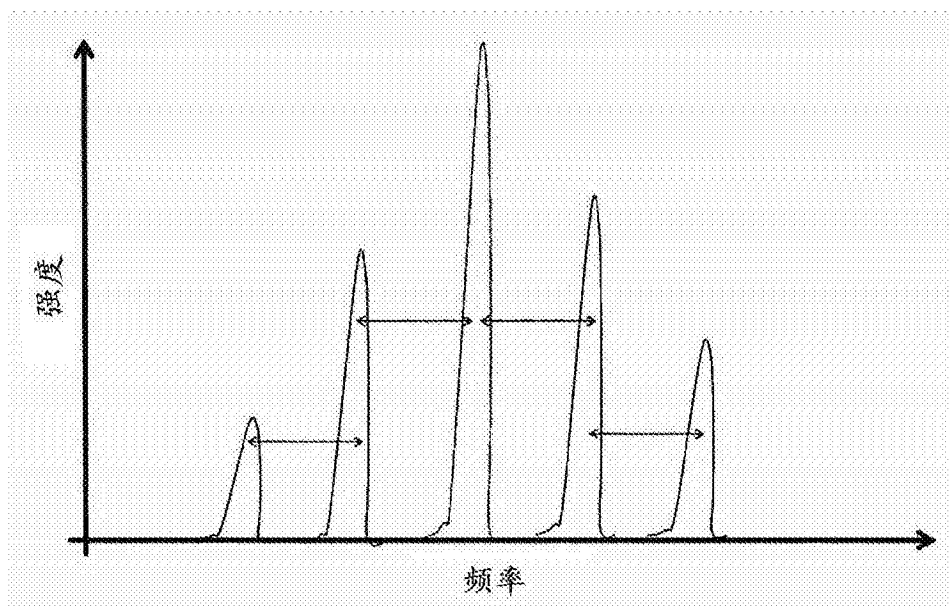


图 1

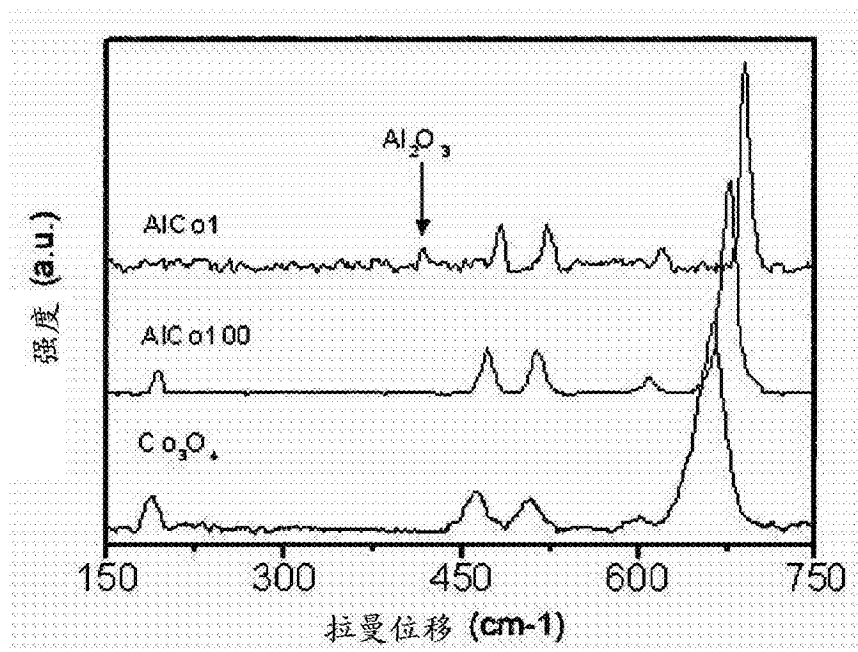


图 2

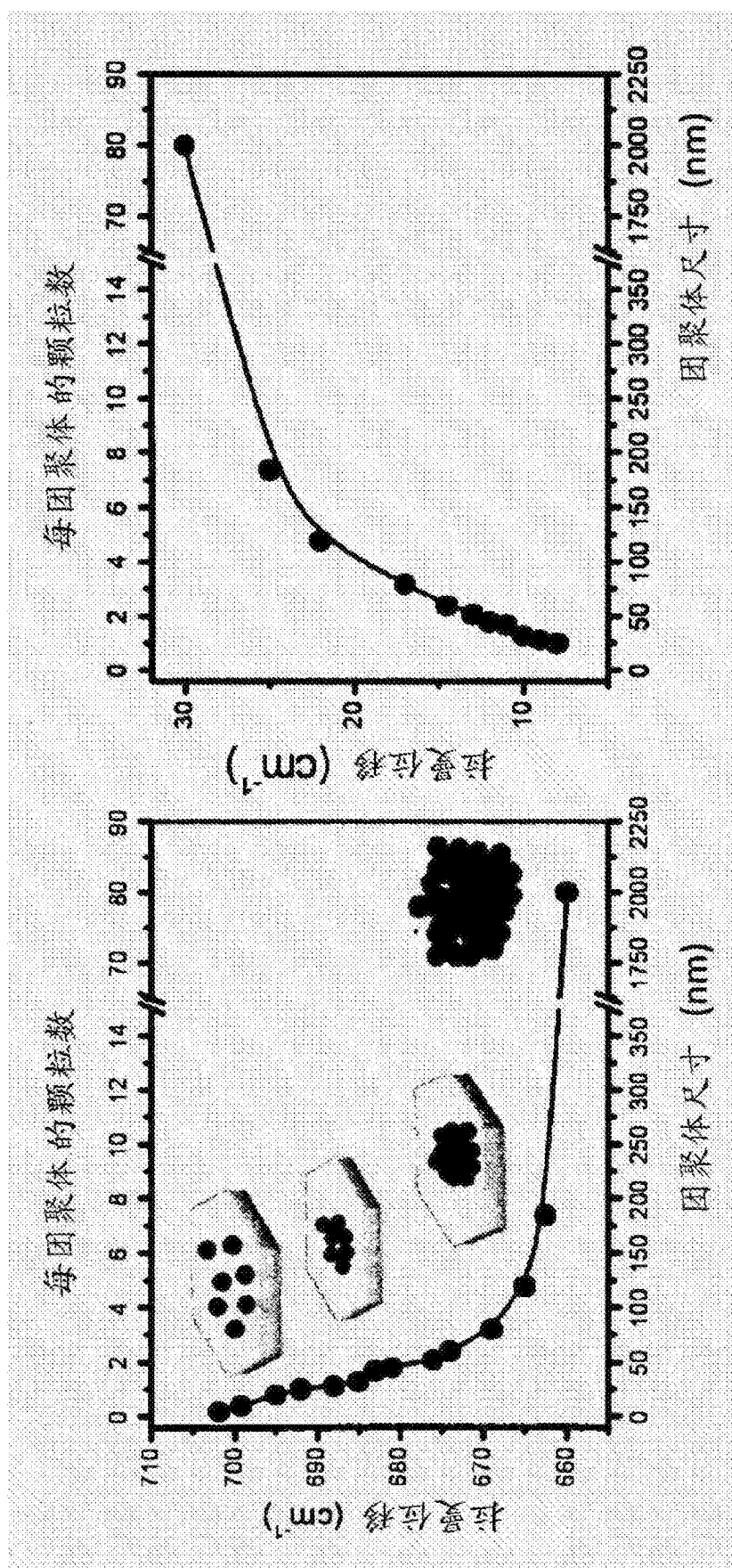


图 3

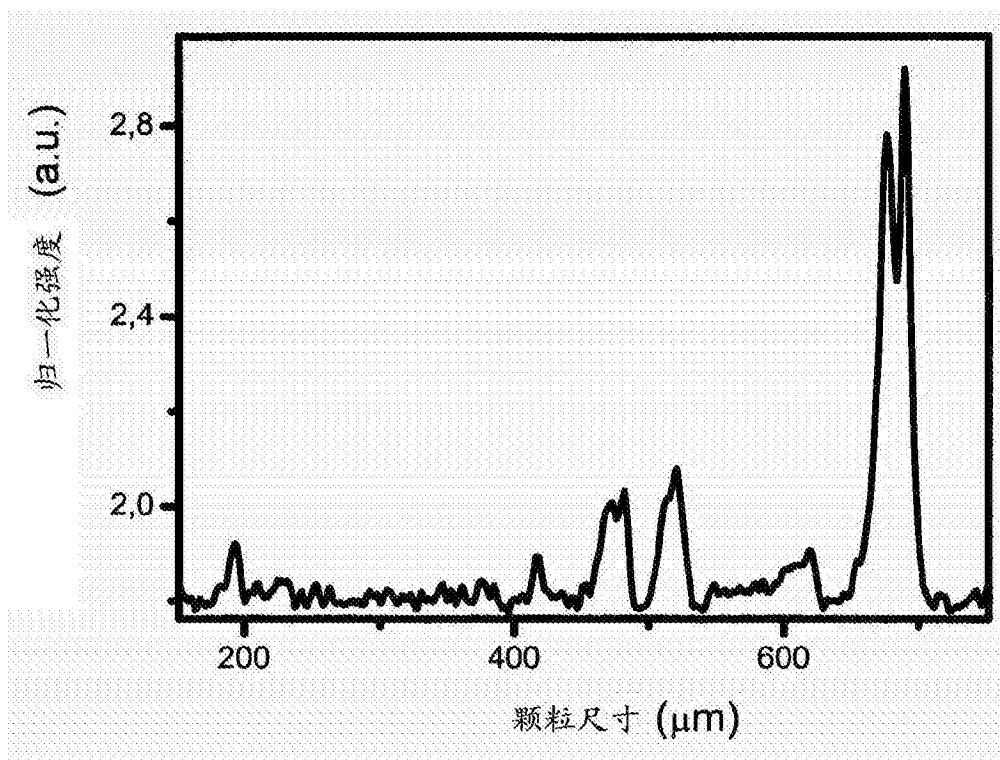


图 4