



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102667807 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201080046587. X

G06K 7/10(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/251503 2009. 10. 14 US

12/893106 2010. 09. 29 US

US 6344261 B1, 2002. 02. 05, 第 1 栏第 19-23、32-36、57-58、62-63 行, 第 2 栏第 17-19 行, 第 3 栏第 1-9、33-34、40-47 行, 第 5 栏第 41-46 行, 图 3-5.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 13

JP 2004185126 A, 2004. 07. 02, 说明书第 22、23、28 段, 图 1、3、5.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2010/050872 2010. 09. 30

US 6344261 B1, 2002. 02. 05, 第 1 栏第 19-23、32-36、57-58、62-63 行, 第 2 栏第 17-19 行, 第 3 栏第 1-9、33-34、40-47 行, 第 5 栏第 41-46 行, 图 3-5.

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02011/046749 EN 2011. 04. 21

CN 2667578 Y, 2004. 12. 29, 说明书第 2 页第 18 行 - 第 3 页第 5 行, 图 1.

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

US 3612835 A, 1971. 10. 12, 全文.

CN 1601565 A, 2005. 03. 30, 全文.

(72) 发明人 C·劳 J·凯恩 W·R·拉波波特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

审查员 李艳丽

代理人 蒋骏 李家麟

(51) Int. Cl.

G06K 7/08(2006. 01)

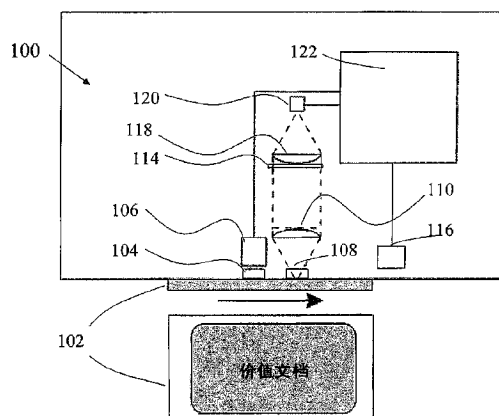
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

用于基于可变发光和磁性属性来辨别价值文档的认证系统

(57) 摘要

一种价值文档认证系统, 包括价值文档衬底, 具有置于该价值文档衬底的至少一部分之上或之中的发光化合物, 其中该发光化合物 (i) 包括主晶格, 其具有带有磁性属性的至少一种金属离子, 并且该主晶格被掺入有至少一种稀土离子, 当用具有足够能量的激发光源激发以激发来自发光化合物的发射时, 该至少一种稀土离子能够发射具有至少一种独特的红外波长的红外辐射; 以及 (ii) 具有金属离子与稀土离子的预定比率, 使得该比率与预选择的判定准则的参数相对应, 上述两个属性在价值文档上的相同位置处被测量并被用来认证该价值文档。



用于基于可变发光和磁性属性来辨别价值文档的认证系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 10 月 14 日提交的、编号为 61/251,503 的美国临时申请的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于检测和认证具有可变发光和磁性属性的价值文档的系统。

背景技术

[0004] 在许多应用中,有必要将原始物品和 / 或文档与复制品或仿造品相区分。例如,随着现代复制技术,印刷材料能容易地被复制,并能与原件实际上不可区分。各种手段和方法已经被用于标记和识别原始物品。例如,一些方法涉及位于文档上或合并到文档中的可视(即,明显的)特征,比如信用卡上的全息图、纸币上的凸起的图像或水印、纸币内的安全箔、安全带、着色线或着色纤维、或者护照上的浮动和 / 或下沉的图像。虽然这些特征容易用眼睛检测并且不需要用于认证的设备,但这些明显的特征容易被冒充的赝造者和 / 或伪造者所识别。同样地,除了明显的特征,隐藏的(即,隐蔽的)特征可以结合到物品中。隐蔽特征包括结合到价值文档的衬底中的不可见的荧光纤维、化学敏感染色剂、荧光色素或染料。隐蔽特征还可以被包括在印刷到物品的衬底上的墨水中,或被包括在被用于制造薄膜的树脂内,该薄膜被用于制造层叠产品。因为隐蔽特征不可被人类眼睛所检测,需要被配置成检测这些隐蔽特征的检测器来认证物品,这增加了物品的安全性并有助于阻碍伪造和弄虚作假。

[0005] 已努力去组合可认证特征、掩码隐蔽特征,或以其它方式渲染更难以检测的安全特征。例如,编号为 4,446,204 的美国专利 (Kaulé) 公开了一种安全纸,用以着色剂形式的可认证特征来标记该安全纸,该着色剂具有红外传输属性和磁性属性,其中红外传输和磁性测试能彼此不受影响,但是能够在安全纸上的相同位置处被执行。然后使用已知的检测设备将检测器匹配到可认证特征的所 处不同的光谱区域用于验证。编号为 5,569,317 的美国专利 (Sarada) 公开了使用一种墨水,该墨水不但具有荧光发射,而且还具有隐蔽的磷光发射。编号为 4,500,116 的美国专利 (Ferro) 描述了通过用磷光合成物浸渍或涂覆证书来标记证书,该证书例如是护照或身份证,该磷光合成物包括至少两种活化剂,该磷光活化剂展示了关于波长和使用期两者的不同的发射特性。例如,当照亮物品时,余辉颜色从绿色变为蓝色。在编号为 2007/0295116 的美国专利申请公开中,描述了用于认证物品的过程,其使用磷光体来产生两种不同波长的发射,每个都具有不同的衰减时间。在编号为 4,387,112 的美国专利中公开了具有不同的激发波长和发射波长的用于认证目的的混合磷光体的其它例子。

[0006] 虽然产生多个发光发射的色素阻挠了无经验的赝造者和 / 或伪造者,那些老道的和具有资源的人可能能够复制这种隐蔽特征。这对于结合了众所周知的发光化合物的物品是尤其真实的,这些发光合成物的属性,例如激发波长和发射波长,是已发布的。甚至专有

的发光合成物也遭到伪造者的检测和反向工程。因此,仍然存在对认证物品的方法和认证系统的需要,该方法和系统在物品中和 / 或物品上结合了隐蔽特征,这些隐蔽特征难以复制且具有足够复杂的检测系统以防止对物品的伪造和赝造。

发明内容

[0007] 本发明涉及一种用于辨别价值文档的认证系统,包括:a. 价值文档衬底;b. 发光化合物,置于价值文档衬底的至少一部分之上或之中,其中发光化合物(i)包括主晶格,其具有带有磁性属性的至少一种金属离子,并且该主晶格被掺入有至少一种稀土离子,当用激发光源激发时,该至少一种稀土离子能够发射红外辐射;以及(ii)具有金属离子与稀土离子的预定比率,以便该比率与预选择的判定准则的参数相对应;c. 至少一个光学传感器,被布置成用光谱分辨率来检测由激发光源所激发的从发光化合物发射的红外辐射并产生亮度数据;d. 至少一个磁性传感器,被布置成检测发光化合物的磁性属性并产生磁性数据;和e. 处理单元,在预定义的程序下进行操作,其中处理单元将该价值文档的该亮度数据和该磁性数据相关联,将该亮度数据与预先存储的参考亮度数据进行比较,以及将该磁性数据与预先存储的参考磁性数据进行比较,使用预选择的判定准则从这些比较中获得真实性指示符,并且传送该真实性指示符,从而表明对该价值文档的认证或缺乏认证。

[0008] 本发明涉及一种保护价值文档的方法,涉及以下步骤:预先确定金属离子与稀土离子的比率,使得该比率与预选择的认证准则的参数相对应;提供发光化合物,其包括主晶格,该主晶格具有带有磁性属性的至少一种金属离子和至少一种稀土离子并具有该比率,当用激发光源激发时,该至少一种稀土离子能够发射红外辐射;以及将发光化合物添加到该价值文档。该方法进一步涉及以下步骤:检测磁性数据和亮度数据,将该亮度数据和该磁性数据相关联,将该亮度数据与预先存储的参考亮度数据进行比较,以及将该磁性数据与预先存储的参考磁性数据进行比较,以及基于预选择的认证准则来认证该价值文档。

附图说明

[0009] 当对本发明的优选实施例的下列详细说明和附图作出参考时,将更加充分地理解本发明,以及进一步的优点将变得明白,其中:

[0010] 图1说明了认证系统的示意图,其中价值文档在激发光源下面被移动,并且由光学传感器在一个或多个波长下测量从价值文档衬底之中或之上的发光合成物发射的红外辐射,以及该价值文档在磁性传感器下面移动,并且测量该发光合成物的磁性属性。

具体实施方式

[0011] 除了使其被公众可识别的明显特征外,可将诸如价值文档之类的物品设计成具有在价值文档衬底之上或结合到价值文档衬底中的一个或多个隐蔽的可认证特征。隐蔽特征包括,但是不限于,缩微印刷、多重墨水、紫外线(UV)吸收可见放射性材料、上变频器、复杂印刷轮廓、清晰墨水、红外吸收材料、磁性墨水、磷光体或清漆。随着时间流逝,由于伪造者已变得更加老练并且可以更多的利用可检测价值文档中这些特征的结合的科学设备,隐蔽特征的使用已经变得不安全。

[0012] 改善物品安全性的一种可能的方法是使用可认证特征,例如发光合成物,其难于

制造和 / 或难于在文档内识别。另一种可能的方法是增加检测器的智能,使得不是依靠简单检测可认证特征的单独出现而具有通过 / 失败参数,而是检测器可以被配置为,例如,在发射光谱的预选择区域中进行检测,或者依赖于可认证特征的数量,或者依赖于可认证特征之间的交互。另外还有,通过与智能检测器相结合来使用难于制造和 / 或展示了很难模仿的光谱和时间特性的材料,物品的安全性可以提升。

[0013] 本发明涉及一种认证系统,包括置于价值文档衬底的至少一部分之上或之中的发光化合物,其中该发光化合物包括主晶格,该主晶格具有带有磁性属性的至少一种金属离子并被掺入有至少一种稀土离子,当用具有足够能量来从化合物激发发射的激发光源而激发时,该至少一种稀土离子能够发射具有至少一种独特的红外波长的红外辐射。发光化合物还具有金属离子与稀土离子的预定比率,使得该比率与用于对价值文档进行认证或拒绝的至少一种检测参数相对应。通过控制单个化合物内的这种比率,发光化合物的磁性或发光响应可以定制成提供用于认证的唯一检测参数。

[0014] 本发明的主材料包括石榴石、钙钛矿、钛铁矿、磁铁铅矿、铁素体、尖晶石及其衍生物。这样的主材料可以是铁磁的、亚铁磁的或顺磁的。例如,众所周知,钇铁石榴石(YIG)是高磁性材料。优选地,主材料具有由以下通式所描述的石榴石结构:

[0015] $A_3B_{5-x}C_xO_{12}$

[0016] 其中，A 代表来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少一种离子：钇、铈、镨、钆、钷、铉、铊、铋、镱、铒、铕、铄、铟、钙、镁和钠及其组合；B 代表来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少一种离子：铁、镍、钴、铬、锰、钒及其组合；C 代表来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少一种反磁性离子：铝、铍、镓、铪、锆、钛、锗、钽、锌、铅、镁、硅及其组合；以及 x 满足条件 $0 \leq x < 5$ 。组分 A 可以包括来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少两种、三种、四种或更多种离子：钇、铈、镨、钆、钷、铉、铊、铋、镱、铒、铕、铄、铟、钙、镁和钠。组分 B 可以包括来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少两种或更多种离子：铁、镍、钴、铬、锰和钒。组分 C 可以包括来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少两种离子：铝、铍、镓、铪、锆、钛、锗、钽、锌、铅、镁和硅。在优选实施例中，组分 A 选自钇、镨、钆及其混合物，组分 B 是铁，以及组分 C 选自铝、镓、铪及其混合物。本发明的主晶格的铁或铬也可以被用作吸收性元素。

[0017] 按照合成物 $A_3B_{5-x}C_xO_{12}$, 组分 A 可以被选择成通过吸收、能量传递、和 / 或 IR 发射来促成发光效果, 以及可以通过包括诸如具有不成对电子的镧系离子之类的顺磁离子来促成磁性效果。组分 B 也可以被选择成通过吸收、能量传递、和 / 或某些情况下的 IR 发射 (例如 Cr) 来促成发光效果, 以及可以通过改变带有磁性属性的金属离子的量来促成磁性效果。因为组分 C 的出现意味着组分 B 的损失, 所以组分 C 可以用来改变铁离子的含量以改变本发明的发光化合物的整体磁性属性。

[0018] 本发明的发光化合物具有下列通式：

$$[0019] \quad A_{3-y}RE_yB_{5-x}C_xO_{12}$$

[0020] 其中, A 代表来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少一种离子: 钕、铈、镨、钆、钷、铈、钆、铽、镱、铟、钙、镁和钠及其组合; RE 代表来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少一种离子: 镧、铈、钆、铽、铟、铽、镱及其组合; B 代表来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少一种离子: 铁、镍、钴、铬、锰、钒及其组合; C 代

表来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少一种反磁性离子：铝、铋、镓、铈、铬、钛、锗、钒、锌、锆、镁、硅及其组合；x 满足条件 $0 \leq x < 5$ ，以及 y 满足条件 $0.001 \leq y < 3$ 。组分 RE 可以包括来自从以下所组成的组中所选择的元素的至少两种离子：镨、钕、钐、铈、钕、铪和铈。优选地，组分 RE 被预选择为由紫外线 (UV)、可见光或 IR 辐射所激发，其中优选 IR 辐射。在由辐射所激发后，优选的组分 RE 离子产生至少一种红外 (IR) 光谱中的辐射发射，即，该辐射发射以大约 700nm 到大约 3000nm 之间的波长进行。本发明的优选的组分 RE 离子包括来自从以下选择的元素的离子：铈、钕、铪及其混合物。组分 RE 离子可以被选择成具有影响发光化合物的整体磁性的磁矩。组分 RE 离子还可以被选择成具有影响发光化合物的整体发光的光学属性。

[0021] 根据期望的结果，也可以改变发光合成物的磁性来影响它的发光特性。在本发明中，已经确定了可以通过将晶体结构的铁离子与例如铝、镓、或铈离子相交换来改变 YIG 的磁性，同时不必改变它的光学特性，以及通过这样做，基于可预先选择并用作认证参数的例如发射、磁性、吸收、衰减时间等等来产生唯一的检测参数。例如，如果 YIG 的铁含量显著减少（比如减少至只有 10%），由于对于吸收需要铁含量，磁性属性将被可检测地改变，以及发光也将减少，这转而影响了发光。离子的交换通常由本领域技术人员以公知的方法所实践。

[0022] 虽然没有结合到任何理论，所相信的是，因为铁离子占据了 YIG 的主晶格内的两个不同位置，所以 YIG 的亚铁磁性由两个不同的亚晶格中的每个铁离子的磁矩所引起。明确地，每化学式单位 $Y_3Fe_5O_{12}$ ，三个铁离子占据四面体位置 (Fe_{tet})，以及两个铁离子占据八面体位置 (Fe_{oct})。所相信的是，所得到的 YIG 的磁矩是 $3 \times 5BM(Fe_{tet}) - 2 \times 5BM(Fe_{oct}) = 5BM$ 每化学式单位 $Y_3(Fe_2)_{oct}(Fe_3)_{tet}O_{12}$ 。通过将一些 Fe_{oct} 亚晶格离子与非磁性（反磁性）离子进行交换，磁矩增长如下： $Y_3(Fe_{1.75}Sc_{0.25})_{oct}(Fe_3)_{tet}O_{12}$ 给出了 $3 \times 5BM(Fe_{tet}) - (2 - 0.25) \times 5BM(Fe_{oct}) = 6.25BM$ 每化学式单位 $Y_3(Fe_{1.75}Sc_{0.25})_{oct}(Fe_3)_{tet}O_{12}$ 的磁矩。通过将一些 Fe_{tet} 亚晶格离子与非磁性（反磁性）离子进行交换，磁矩按如下减少： $Y_3(Fe_2)_{oct}(Fe_{2.75}Ga_{0.25})_{tet}O_{12}$ 给出了 $(3 - 0.25) \times 5BM(Fe_{tet}) - 2 \times 5BM(Fe_{oct}) = 3.75BM$ 每化学式单位 $Y_3(Fe_2)_{oct}(Fe_{2.75}Ga_{0.25})_{tet}O_{12}$ 的磁矩。将铁离子含量改变少量，例如 5%，示出了对合成物的磁性属性的强烈影响，反之，光学属性几乎保持不受影响。

[0023] 独立于发光属性而改变磁性属性的另一个方式可以通过改变通式 $A_3B_{5-x}C_xO_{12}$ 中的大的阳离子组分 A 而发生。在 YIG, $Y_3Fe_5O_{12}$ 中，结构中的 A 位置全部由没有不成对电子并因此没有磁矩的钇离子所占据。也就是，化合物的磁矩由如上面所解释的铁离子所引起，并且磁矩结果为 5BM。通过在适当位置放置带有不成对电子的离子，例如带有 7 个不成对电子的钆离子并由此有 7BM 的磁矩，所得的 GIG, $Gd_3Fe_5O_{12}$ 的整体磁矩，由 $3 \times 7 - 5 = 16BM$ 每化学式单位所给出。将非着色钇离子与非着色钆离子交换将不会（或者如果有也是轻微的）影响主晶的光学属性，但是导致达到约 3 倍的磁性上的增长。

[0024] 根据本发明，通过将亮度数据和磁性数据与预定的参考发光亮度数据和磁性数据进行比较来确定价值文档的真实性。取决于系统，这些属性可以在相同的时间和地点进行评价或在不同的时间进行评价。本发明的认证系统涉及至少一个光学传感器，被布置成用光谱分辨率来检测由激发光源所激发的从发光化合物发射的红外辐射以产生亮度数据。例如，合适的光学传感器包括硅、InGaAs、PbS、Ge 等，它们具有如由本领域技术人员所确定的

光谱检测区域中的所需要的光谱响应、可接受的噪音参数、带宽和 / 或分路阻抗。这些传感器产生信号,该信号可以由低噪音电子仪器设备放大到足够级别使得它们能被转换为用于处理的数字值。来自光学传感器的输出描述了红外辐射的亮度数据。本发明的认证系统还具有至少一个磁性传感器,被布置成检测发光化合物的磁性属性以产生磁性数据。合适的磁性传感器包括任何磁力计或具有如由本领域技术人员所确定的所需要的光谱响应的其它设备。

[0025] 可使用诸如计算机的一个或多个处理单元来存储参考数据和收集、关联和辨别测试数据。例如,本发明的一个或多个处理单元在预定义的程序下进行操作,其中处理单元将单个价值文档的测试光学信号与测试磁性数据相关联,将测试光学信号与预先存储的参考光学信号进行比较,将测试磁性数据与预先存储的参考磁性数据进行比较,以及使用预选择的判定准则来从这些比较结果中获得真实性指示符,然后可以是或可以不是处理单元的一部分的输出单元传送该真实性指示符,以便表明对测试价值文档的认证或缺乏认证。

[0026] 根据本发明,发光化合物可以被施加到由任何材料制造的价值文档衬底或结合在该价值文档衬底之内。优选地,价值文档衬底是固体材料,比如纸、薄膜、塑料片、板、玻璃、纺织品、纤维等等,这些材料可随后被用来生产价值文档,比如纸币、支票、邮票、身份证件、护照、信用卡或银行卡,以及标签、封条、包装和用于产品安全的其它元素。本发明的一个实施例中,发光化合物可以添加到纸浆或塑料基础树脂材料。基础材料可以采用安全线、色斑线、造币坯、层叠薄膜、标签的形式。发光化合物可以被结合到纤维或微纤维中(由不同材料制成,比如纤维胶或塑料)中。在又一些其它实施例中,发光化合物还可以被结合在液态载体中,比如印刷墨水,其可作为预定的图像或图案而被附到物品,例如通过将图像涂覆或印刷到价值文档上。

[0027] 可认证的特征中的发光合成物的量可以在宽范围上变化。例如,表达为发光合成物的重量相对于衬底的重量,可以在 0.001% 到 20% 之间,更特别地,在 0.01% 到 10% 之间,甚至更特别地,在 0.05% 到 5% 之间。

[0028] 图 1 说明了认证装置 100 的示意图。价值文档 102 在装置 100 下面通过,首先移动经过具有激发光源 106 的激发窗口 104,其中激发光穿过激发窗口 104 以激发包含在价值文档 102 之中或之上的发光合成物。价值文档 102 接着在检测窗口 108 下面通过,其中,当来自移动的价值文档 102 的红外发射向上穿过检测窗口 108 时,红外发射检测器元件 120 检测该发射。红外光信号由透镜 110 粗略地校准,通过第一红外过光器 114,该红外光信号然后由透镜 118 聚焦到检测器元件 120 上。价值文档 102 然后在磁性检测器 116 下面通过。在预定义的程序下,CPU 122 从产生亮度数据的检测器元件 120 和产生磁性数据的检测器元件 116 收集信号,为价值文档 102 关联亮度数据和磁性数据,将亮度数据与预先存储的参考亮度数据进行比较,以及将磁性数据与预先存储的参考磁性数据进行比较,使用预选择的判定准则来从比较中获得真实性指示符,以及传送该真实性指示符,从而表明对价值文档的认证或缺乏认证。

[0029] 已经因此以相当完整的细节描述了本发明,将理解的是,这样的细节不需要被严格的遵守,而附加的改变和修改本身可以由本领域技术人员所想到,全部都落入如由所附的权利要求所限定的本发明的范围之内。

[0030] 例子

[0031] 提供以下例子用来说明本发明的特定多个方面。这些例子并不解释为以任何方式限制本发明。

[0032] 例 1：

[0033] 为了产生 $Y_{2.82}Er_{0.18}Fe_4AlO_{12}$ ，将 Y_2O_3 (22.01g)、 Er_2O_3 (2.38g)、 Fe_2O_3 (22.08g)、 Al_2O_3 (3.52g) 和 Na_2SO_4 (50g) 密切地混合，添加到氧化铝坩埚并在 1100℃ 下烧 12 小时。在冷却反应混合物后，将生成物悬浮在水中。接下来，移除助熔剂并将得到的生成物在空气中在 120℃ 下进行干燥。为了实现更精细的颗粒尺寸，接着在球磨机中碾磨该材料。

[0034] 例 2：

[0035] 为了产生 $Y_{1.41}Gd_{1.41}Er_{0.18}Fe_4AlO_{12}$ ，将 Y_2O_3 (9.71g)、 Gd_2O_3 (15.59g)、 Er_2O_3 (2.10g)、 Fe_2O_3 (19.49g)、 Al_2O_3 (3.11g) 和 Na_2SO_4 (50g) 密切地混合，添加到氧化铝坩埚并在 1100℃ 下烧 12 小时。在冷却反应混合物后，将生成物悬浮在水中。接下来，洗净助熔剂并将得到的生成物在空气中在 120℃ 下进行干燥。为了实现更精细的颗粒尺寸，接着在球磨机中碾磨该材料。

[0036] 例 3：

[0037] 为了产生 $Gd_{2.82}Er_{0.18}Fe_4AlO_{12}$ ，将 Gd_2O_3 (27.90g)、 Er_2O_3 (1.88g)、 Fe_2O_3 (17.44g)、 Al_2O_3 (2.78g) 和 Na_2SO_4 (50g) 密切地混合，添加到氧化铝坩埚并在 1100℃ 下烧 12 小时。在冷却反应混合物后，将生成物悬浮在水中。接下来，洗净助熔剂并将得到的生成物在空气中在 120℃ 下进行干燥。为了实现更精细的颗粒尺寸，接着在球磨机中碾磨该材料。

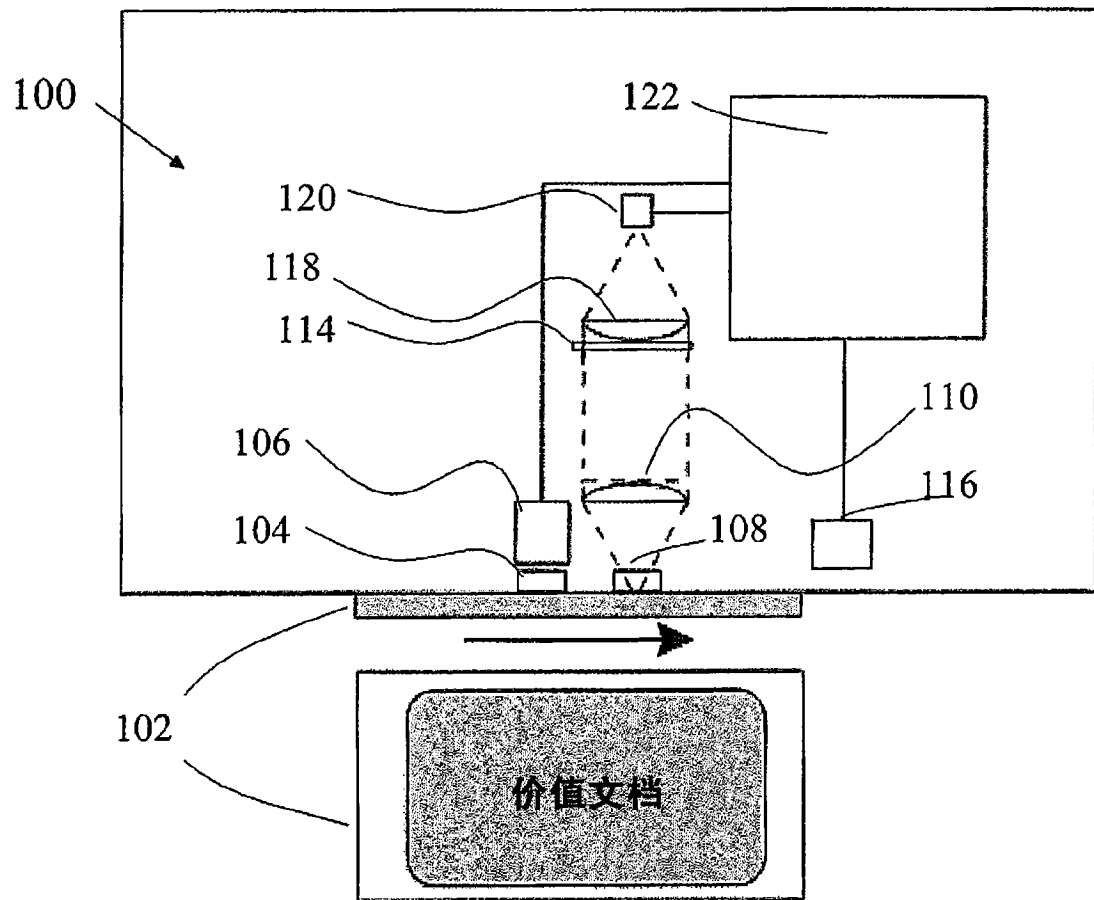


图 1