

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B41M 3/14

B42D 15/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99800099. X

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1128065C

[22] 申请日 1999. 1. 29 [21] 申请号 99800099. X

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 2 [33] DE [31] 19804021. 0

[86] 国际申请 PCT/EP99/00594 1999. 1. 29

[87] 国际公布 WO99/38701 德 1999. 8. 5

[85] 进入国家阶段日期 1999. 9. 29

[71] 专利权人 德国捷德有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 威蒂克·考尔 格哈德·施文克

格哈德·斯滕泽尔

审查员 史 冉

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称 具有鉴别标记的有价印刷文件

[57] 摘要

具有至少一个鉴别标记的有价印刷文件，所述装置呈发光物质的形式，该发光物质基于掺杂有至少一种稀土金属的基质点阵。该基质点阵基本上在整个可见光谱区吸收，在大部分可见光谱区能够激发，并至少在 0.8 - 1.1 微米的波长范围内是部分透明的。另外，基质点阵含有铬作为吸收性物质，铬以这样的浓度存在以致于放大由发光物质引起的发射。稀土金属在 0.8 - 1.1 微米的波长范围内发射。

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

1. 具有至少一个鉴别标记的有价印刷文件, 所述装置呈发光物质的形式, 该发光物质基于掺杂有至少一种稀土金属的基质点阵, 该基质点阵基本上在整个可见光谱区吸收, 在大部分可见光谱区能够激发, 并至少在0.8-1.1微米的波长范围内是部分透明的, 从而稀土金属在0.8-1.1微米的波长范围内发射, 基质点阵含有铬作为吸收性物质, 铬以放大由发光物质引起的发射的浓度。

2. 根据权利要求1的有价印刷文件, 其特征在于, 稀土金属是Yb、Pr或Nd。

3. 根据权利要求1或2的有价印刷文件, 其特征在于, 基质点阵只含有一种稀土金属掺杂物。

4. 根据权利要求1的有价印刷文件, 其特征在于, 铬的浓度范围为2-30%重量。

5. 根据权利要求1的有价印刷文件, 其特征在于, 铬的浓度范围为5-15%重量。

6. 根据权利要求1的有价印刷文件, 其特征在于, 稀土金属以0.5-20%重量的浓度存在。

7. 根据权利要求1的有价印刷文件, 其特征在于, 稀土金属以0.8-13%重量的浓度存在。

8. 根据权利要求1的有价印刷文件, 其特征在于, 基质点阵具有石榴石或钙钛矿结构。

9. 根据权利要求8的有价印刷文件, 其特征在于, 石榴石结构可以用通式 $A_3Cr_{5-x}Al_xO_{12}$ 来描述, 其中A表示选自Sc、Y、La系或铜系的元素, 指数x满足条件 $0 < x < 4.99$ 。

10. 根据权利要求9的有价印刷文件, 其特征在于, 指数x满足条件 $0.3 < x < 2.5$ 。

11. 根据权利要求9的有价印刷文件, 其特征在于, 指数x满足条件 $0.5 < x < 2$ 。

12. 根据权利要求9的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质可以用通式 $Y_{3-z}Nd_zCr_{5-x}Al_xO_{12}$ 来描述, 其中指数z满足条件 $0 < z < 1$ 。

13. 根据权利要求 9 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质可以用通式 $Y_{3-2}Nd_zCr_{5-x}Al_xO_{12}$ 来描述, 其中指数 z 满足条件 $0.02 < z < 0.1$ 。
14. 根据权利要求 9 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质可以用通式 $Y_{3-2}Yb_zCr_{5-x}Al_xO_{12}$ 来描述, 其中指数 z 满足条件 $0.05 < z < 0.3$ 。
- 5 15. 根据权利要求 9 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质可以用通式 $Y_{3-2}Pr_zCr_{5-x}Al_xO_{12}$ 来描述, 其中指数 z 满足条件 $0.01 < z < 0.5$ 。
16. 根据权利要求 9 的有价印刷文件, 其特征在于, 钙钛矿结构可以用通式 $ACrO_3$ 来描述, 其中 A 表示元素 Y 、 Sc 或 La 系之素。
17. 根据权利要求 16 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质可以用
10 通式 $Y_{1-2}Nd_zCrO_3$ 来描述, 其中指数 z 满足条件 $0 < z < 1$ 。
18. 根据权利要求 16 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质可以用通式 $Y_{1-2}Nd_zCrO_3$ 来描述, 其中指数 z 满足条件 $0.01 < z < 0.2$ 。
19. 根据权利要求 16 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质可以用通式 $Y_{1-2}Yb_zCrO_3$ 来描述, 其中指数 z 满足条件 $0.1 < z < 0.5$ 。
- 15 20. 根据权利要求 16 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质可以用通式 $Y_{1-2}Pr_zCrO_3$ 来描述, 其中指数 z 满足条件 $0.001 < z < 0.1$ 。
21. 根据权利要求 1 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质混入印刷油墨中, 该油墨另外含有可见的有色添加剂。
22. 根据权利要求 1 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质混入有
20 价文件的体积内。
23. 根据权利要求 22 的有价印刷文件, 其特征在于, 文件由纸构成。
24. 根据权利要求 1 的有价印刷文件, 其特征在于, 发光物质以不可见的、至少是部分不可见的涂层设置在有价文件上。
25. 根据权利要求 24 的有价印刷文件, 其特征在于, 涂层呈条的形式。
- 25 26. 具有至少一种载体物质和一种发光物质的防伪装置, 该发光物质基于掺杂有至少一种稀土金属的基质点阵, 该基质点阵基本上在整个可见光谱区吸收, 在大部分可见光谱区能够激发, 并至少在 $0.8\text{--}1.1$ 微米的波长范围内是部分透明的, 从而稀土金属在 $0.8\text{--}1.1$ 微米的波长范围内发射, 基质点阵含有铬作为吸收性物质, 铬以放大由发光物质引起的发射的浓度
30 存在。
27. 根据权利要求 26 的防伪装置, 其特征在于, 发光物质设置在载体

物质的体积内。

28. 根据权利要求 27 的防伪装置, 其特征在于, 在载体物质中发光物质以 0.01-10% 重量的浓度存在。

29. 根据权利要求 27 的防伪装置, 其特征在于, 在载体物质中发光物质以 0.1-5% 重量的浓度存在。

30. 根据权利要求 26 的防伪装置, 其特征在于, 发光物质以施用到载体物质上的层的形式存在。

31. 根据权利要求 30 的防伪装置, 其特征在于, 发光物质以 0.5-40% 重量的浓度范围存在于印刷油墨中。

32. 根据权利要求 31 的防伪装置, 其特征在于, 发光物质以 20-30% 重量的浓度范围存在于印刷油墨中。

33. 根据权利要求 26 的防伪装置, 其特征在于, 载体物质由塑料构成。

34. 根据权利要求 26 的防伪装置, 其特征在于, 载体物质由纸构成。

35. 根据权利要求 26 的防伪装置, 其特征在于, 载体物质呈安全线、共混纤维、花形或标签的形式。

具有鉴别标记的
有价印刷文件

5

技术领域

本发明涉及具有至少一个鉴别标记的有价印刷文件，所述装置呈发光物质的形式，该发光物质基于掺杂有至少一种稀土金属的基质点阵。

10

背景技术

长期以来人们已经知道用发光物质保护有价文件。在这方面稀土元素的使用也已有讨论。这些稀土金属在红外光谱区具有特别特征性的窄发射谱线，因此可以可靠地区别于其它物质的发射谱线。基于稀土金属的发光物质通常包括掺杂有稀土金属的基质点阵。为了检测该发光物质，将该发光物质暴露于其发射光谱大部分覆盖稀土金属的激发光谱的光源中，从而有选择地检测由发光物质产生的发射谱线。

为了增加发光物质的发射强度，早已建议使用共同活化的发光材料。这些发光材料包括两种稀土金属 Nd 和 Yb 作为活化剂。在这种情况下，Nd 被 GaAs 二极管在 800 纳米区域内有选择地激发，然后将吸收的能量高效传输给 Yb，从而引发 Yb 的激发。

发明内容

本发明基于生产具有发光物质的有价文件的目的，该发光物质基于掺杂有稀土金属的基质点阵，该基质点阵在可见光谱区可以激发，在近红外光谱区具有很高的发射强度。

根据本发明，提供一种具有至少一个鉴别标记的有价印刷文件，所述装置呈发光物质的形式，该发光物质基于掺杂有至少一种稀土金属的基质点阵，该基质点阵基本上在整个可见光谱区吸收，在大部分可见光谱区能够激发，并至少在 0.8-1.1 微米的波长范围内是部分透明的，从而稀土金属在 0.8-1.1 微米的波长范围内发射，基质点阵含有铬作为吸收性物质，铬以放大由发光物质引起的发射的浓度。

本发明所基于的基本前提是：如果基质点阵本身具有在宽带范围内吸收的吸收性成分并将该能量高效地传输给发光稀土金属，那么发射强度可以增加。优选地是，为些使用基质点阵，一方面在整个可见光谱区吸收，而另一方面在近红外区大部分是透明的。该点阵的好处是可以使用强光源如卤素、氙、电弧或闪光灯来激发发光物质。同时，在发光物质的发射谱带的区域内基质点阵应当是光学透明的。根据本发明，该区域位于 0.8-1.1 微米

5 微米的近红外光谱区，从而有一相当宽的非吸收性的“窗”，在该窗中可以转换不同的发射光谱。

根据本发明的基质点阵含有铬作为吸收性的成分。在这种情况下稀土金属是镱 (Yb)、镨 (Pr) 或钕 (Nd)。基质点阵也可以具有几种稀土金属掺杂物。

10

优选的是，基质点阵具有石榴石或钙钛矿结构。

基质点阵的吸收成分可以由非吸收性的铝部分取代。可以通过铝的比例来控制吸收值以及发光物质的亮度。因此，具有这种类型的发光物质也可以用作更光亮的油墨的添加剂。

15

借助于附图和实施例，下面将描述本发明的进一步的实施方案和好处。

附图说明

图 1 是根据本发明的发光物质的激发光谱图，

20 图 2 是一些光源的光谱图，

图 3 是根据本发明掺杂有 Pr 的发光物质的发射光谱图，

图 4 是根据本发明掺杂有 Nd 的发光物质的发射光谱图，

图 5 是根据本发明掺杂有 Yb 的发光物质的发射光谱图，

图 6 是本发明的防伪装置的横截面图。

25

具体实施方式

图 1 示出根据本发明的发光物质的激发光谱图。该发光物质由掺杂有至少一种稀土金属的含铬的基质点阵构成。基质点阵几乎在整个可见光谱区吸收。由于该基质点阵的很宽带的吸收，位于该区域的稀土金属掺杂的谱线被抑制。同时，发生了从基质点阵到稀土掺杂金属的能量转移，结果引发了发光物质的发射。以这种方式，与单个发射谱线的窄带目标激发相

30

比,产生稀土金属的更加有效的激发,同时导致更大的发射强度。

该点阵的宽带吸收的好处还有可以使用强光源(如闪光灯)来激发发光物质,该光源同样在整个可见光谱区产生辐射。

图2示出这种闪光灯的光谱图,标号为1。示出的闪光灯的光谱1从
5 紫外光谱区连续延伸到红外区。在一些情况下,也可以只用可见光谱区的光照射发光物质。在这种情况下,用发光二极管(LED)照射提供了合适的波长。发光二极管通常具有窄带光谱,因此,为了覆盖整个光谱区,需要几个LED。图2示出绿色、橙色和红色LED的谱图2,3和4,它们彼此重叠,从而覆盖整个可见光谱区。

10 图3,4和5示出根据本发明的单个发光物质的辐射光谱图。

图3示出用Pr掺杂的基质点阵的辐射光谱图。光谱图的范围是0.9-1.08微米。它具有极具特征的发射峰数,该峰可以令人十分满意地被评定为鉴别特征。

图4示出掺杂有Nd的点阵的特征谱图。该谱图在约0.9微米至刚刚
15 1.1微米之下的范围内具有两个相当强的发射峰。另外,在0.95微米的范围内具有一个稍小一点的峰。

图5所示的Yb掺杂的点阵的谱图与此相反,是很对称的,且只有一个峰,其最大值在1.0微米。

根据本发明的所有这些点阵的共同之处在于它们在近红外区(即在
20 0.8-1.1微米的范围内)具有很明显的发光发射。尽管这三个发射光谱都在相同的光谱范围内,它们彼此之间的区别是如此明显以致于用技术测量技术可以将它们清楚区分开来。

为了确保稀土金属的最大可能的效率,在石榴石结构的情况下,使用
通式为 $A_3Cr_{5-x}Al_xO_{12}$ 的基质点阵,其中A表示选自Sc、Y、La系或镧系的元
25 素,指数x满足条件 $0 < x < 5$,优选 $0.3 < x < 2.5$ 。

根据本发明的发光物质的一个优选的实施方案是呈石榴石结构
 $Y_{3-z}D_zCr_{5-x}Al_xO_{12}$,其中D代表Nd、Pr或Yb,指数z满足条件 $0 < z < 1$ 。

如果基质点阵呈钙钛矿结构,可以用通式 $ACrO_3$ 来描述,其中A表示
元素Y、Sc或La系元素。

30 本发明的发光物质的一优选实施方案是用通式 $Y_{1-z}D_zCrO_3$ 来描述的钙钛矿结构,其中D代表元素Nd、Pr或Yb中的一个,指数z满足条件 $0 < z <$

1。

根据另一个实施方案，各个基质点阵还能掺杂有几种稀土金属。

下面借助于几个实施例来详细描述本发明的发光物质。

实施例 1

- 5 Y/Nd 活化的 Y-Cr- Al 混合的石榴石 ($Y_{2.75}Nd_{0.05}Yb_{0.2}Cr_{0.8}Al_{4.2}O_{12}$) 的生产：
将 49.04 克 Y_2O_3 、1.33 克 Nd_2O_3 、6.22 克 Yb_2O_3 、9.6 克 Cr_2O_3 、33.81 克 Al_2O_3 和 100 克干燥的硫酸钠 (Na_2SO_4) 完全混合，并在金刚砂坩埚中加热到 $1100^{\circ}C$ 12 小时。

- 在冷却后，研磨反应产物，用水洗出融合剂，作为副产物形成的铬酸钠用硫酸/硫酸亚铁还原为硫酸铬(III)，然后在 $100^{\circ}C$ 空气干燥。为了达
10 到可能的最细粒径，随后用一搅拌球磨机在水中磨碎粉末直到平均粒径小于 1 微米为止。

过滤和干燥后，得到淡绿色粉末。

实施例 2

- 15 Yb 活化的 Y-Cr 钙钛矿 ($Y_{0.85}Yb_{0.15}CrO_3$) 的生产：
将 47.62 克 Y_2O_3 、37.71 克 Cr_2O_3 、14.66 克 Yb_2O_3 和 100 克干燥的硫酸钠 (Na_2SO_4) 完全混合，并在金刚砂坩埚中加热到 $1100^{\circ}C$ 20 小时。

- 在冷却后，研磨反应产物，用水洗出融合剂，作为副产物形成的铬酸钠用硫酸/硫酸亚铁还原为硫酸铬(III)，然后在 $100^{\circ}C$ 空气干燥产品。为
20 了达到可能的最细粒径，随后用一搅拌球磨机在水中磨碎粉末。

过滤和干燥后，得到淡绿色粉末，其平均粒径小于 1 微米。

实施例 2

- Yb 活化的 Y-Al-Cr 混合的石榴石 ($Y_{2.7}Yb_{0.3}Cr_3Al_2O_{12}$) 的生产：
将 43.93 克 Y_2O_3 、14.69 克 Al_2O_3 、32.86 克 Cr_2O_3 、8.52 克 Yb_2O_3 和 100
25 克干燥的硫酸钠 (Na_2SO_4) 完全混合，并在金刚砂坩埚中加热到 $1100^{\circ}C$ 12 小时。

在冷却后，研磨反应产物，用水洗出融合剂，作为副产物形成的铬酸钠用硫酸/硫酸亚铁还原为硫酸铬(III)，然后在 $100^{\circ}C$ 空气干燥。为了达到可能的最细粒径，用一研磨球磨机在水中适当磨碎粉末。

- 30 过滤和干燥后，得到绿色粉末，其平均粒径小于 1 微米。

实施例 3

Nd 活化的 Y-Al-Cr 混合的石榴石 ($Y_{2.91}Nd_{0.09}Cr_{1.6}Al_{3.4}O_{12}$) 的生产:

将 51.45 克 Y_2O_3 、27.14 克 Al_2O_3 、19.04 克 Cr_2O_3 、2.37 克 Nd_2O_3 和 100 克干燥的硫酸钠 (Na_2SO_4) 完全混合, 并在金刚砂坩埚中加热到 $1100^{\circ}C$ 12 小时。

- 5 在冷却后, 研磨反应产物, 用水洗出融合剂, 作为副产物形成的铬酸钠用硫酸/硫酸亚铁还原为硫酸铬(III), 将产品过滤然后在 $100^{\circ}C$ 空气干燥。为了达到可能的最细粒径, 随后用一搅拌球磨机在水中磨碎粉末。

过滤和干燥后, 得到淡绿色粉末, 其平均粒径小于 1 微米。

实施例 4

- 10 Yb 活化的 Y-Al-Cr 混合的石榴石 ($Y_{2.7}Yb_{0.3}Cr_{1.8}Al_{3.2}O_{12}$) 的生产:

将 45.92 克 Y_2O_3 、24.57 克 Al_2O_3 、20.61 克 Cr_2O_3 、8.9 克 Yb_2O_3 和 100 克干燥的硫酸钠 (Na_2SO_4) 完全混合, 并在金刚砂坩埚中加热到 $1100^{\circ}C$ 12 小时。

- 15 在冷却后, 研磨反应产物, 用水洗出融合剂, 作为副产物形成的铬酸钠用硫酸/硫酸亚铁还原成为硫酸铬(III), 然后将产品过滤并在 $100^{\circ}C$ 空气干燥。为了达到可能的最细粒径, 随后用一搅拌球磨机在水中磨碎粉末。

过滤和干燥后, 得到淡绿色粉末, 其平均粒径小于 1 微米。

实施例 5

Pr 活化的 Y-Al-Cr 混合的石榴石 ($Y_{2.91}Pr_{0.09}Cr_2Al_3O_{12}$) 的生产:

- 20 将 50.68 克 Y_2O_3 、23.59 克 Al_2O_3 、23.45 克 Cr_2O_3 、2.29 克 Pr_2O_3 和 100 克干燥的硫酸钠 (Na_2SO_4) 完全混合, 并在金刚砂坩埚中加热到 $1100^{\circ}C$ 12 小时。

- 25 在冷却后, 研磨反应产物, 用水洗出融合剂, 作为副产物形成的铬酸钠用硫酸/硫酸亚铁还原为硫酸铬(III), 然后在 $100^{\circ}C$ 空气干燥产品。为了达到可能的最细粒径, 用一搅拌球磨机在水中适当磨碎粉末。

过滤和干燥后, 得到淡绿色粉末, 其平均粒径小于 1 微米。

- 根据本发明, 可以用多种方式将发光物质加入到有价值文件中。例如, 可以将发光物质加入印刷油墨中, 该印刷油墨还含有肉眼可见的色料。也可将发光物质混入纸浆中。类似地, 还可将发光物质施加在塑料载体物质上面或其中, 例如该载体物质至少部分埋入纸浆中。载体物质可以呈安全
30 线、共混纤维或花形的形式。

但是，塑料或纸张载体物质也可以固定到任何其它所需的物体上，如用于产品的保护措施。在这种情况下，载体物质优选以标签的形式生产。如果载体物质是要保护的产品的一个组成部分，如在可按虚线撕下的带的情况下，当然也可能呈任何其它的形状。在某些用途中，以有价值文件上的不可见涂层的形式提供发光物质可能是有用的。在这种情况下，发光物质可以存在于整个表面上或以特定的形状如条状、线状、环状或字母数字标记的形式存在。

在本发明中，术语“有价文件”指钞票、支票、股票、邮票、身份证、信用卡、护照和其它文件，以及标签、密封、包装或用于产品保护的其它物件。

图 6 示出了本发明的防伪装置的实施方案。在这种情况下，防伪装置由标签 5 构成，其包括纸或塑料层 6、透明覆盖层 7 和粘合剂层 8。标签 5 通过粘合剂层 8 连接到所需底物 10 上。该底物 10 可以是有价文件、身份证、护照、证书或类似的物品或其它将要保护的文件，如 CD、包装或类似物。

在该实施方案中，发光物质 9 包含在层 6 的层范围内。如果层 6 是一层纸，则发光物质的浓度是 0.05-1% 重量。

另一方面，极限发光物质可以包含在这里未示出的印刷油墨中，其印制在标签层之一上，优选在层 6 的表面上。在这种情况下，印刷油墨中的发光物质的浓度在 10-40% 重量之间变化。

除了将发光物质设置在载体物质上面或其内，然后再将该载体物质作为防伪装置固定到一物体上外，根据本发明也可以将发光物质直接设置是要保护的有价文件内或以涂层的形式设置在其表面上。

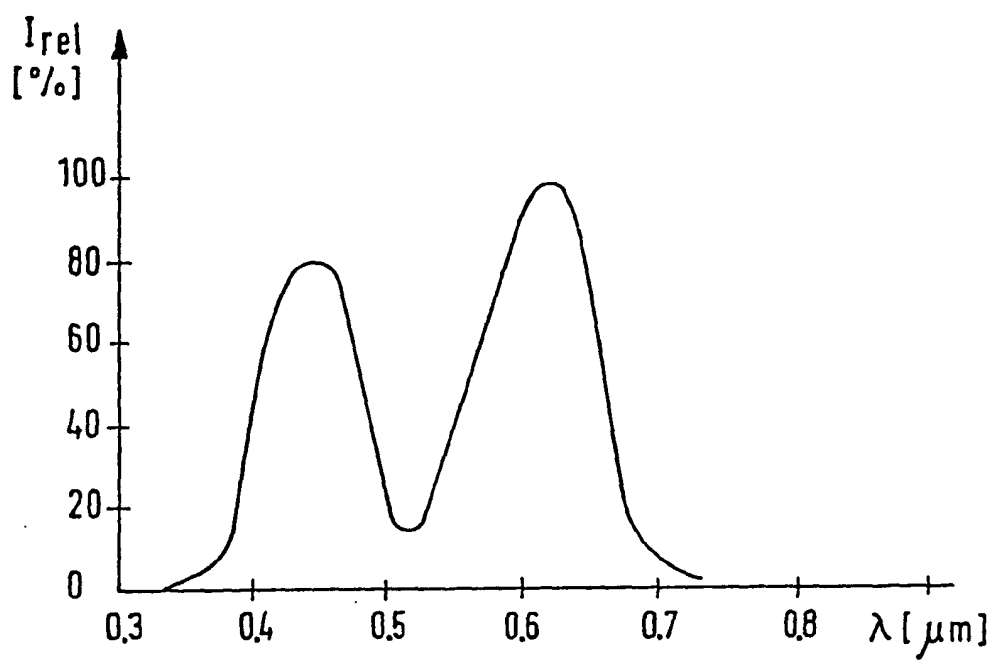


图 1

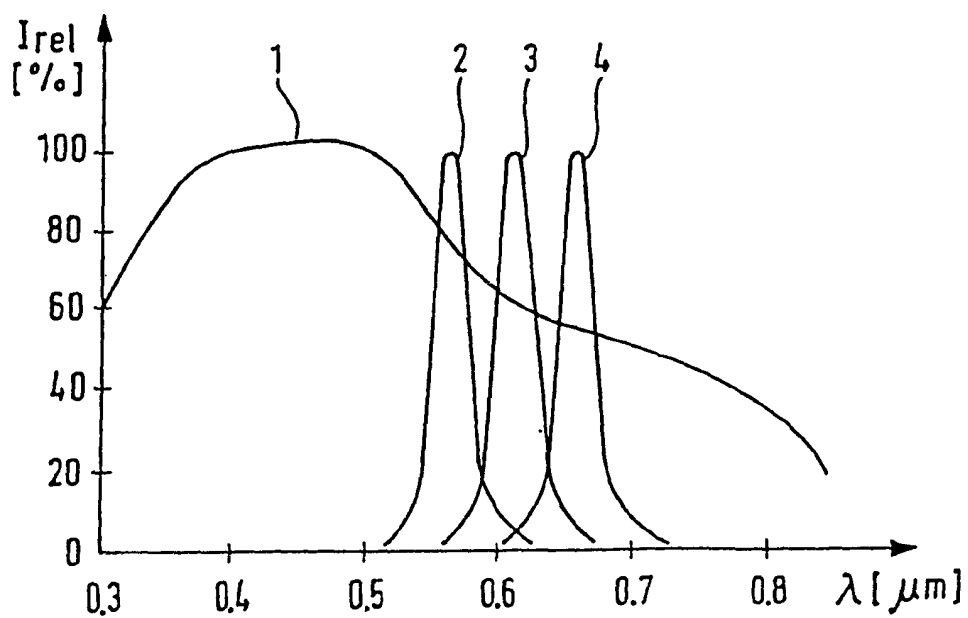


图 2

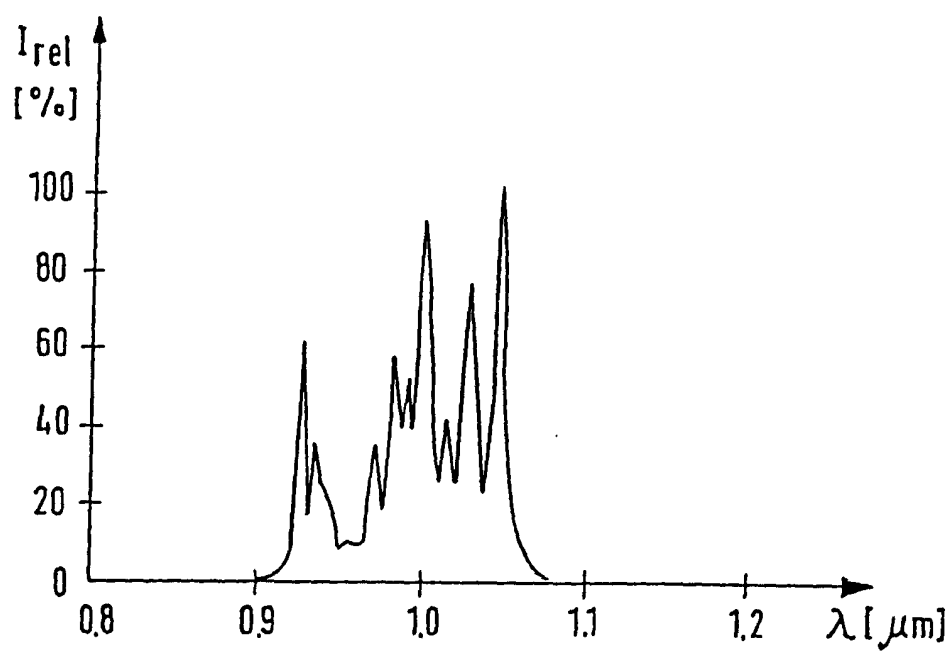


图 3

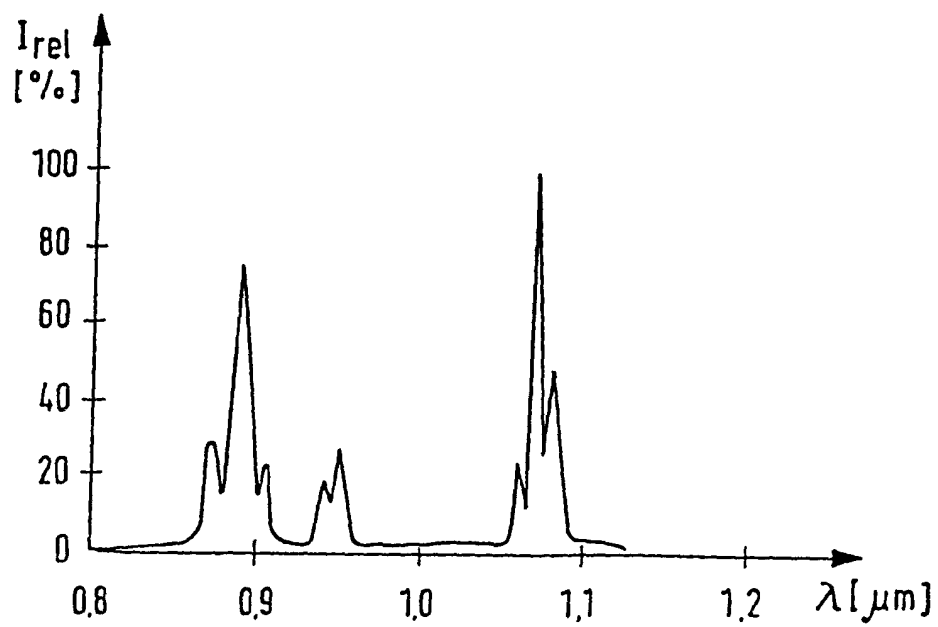


图 4

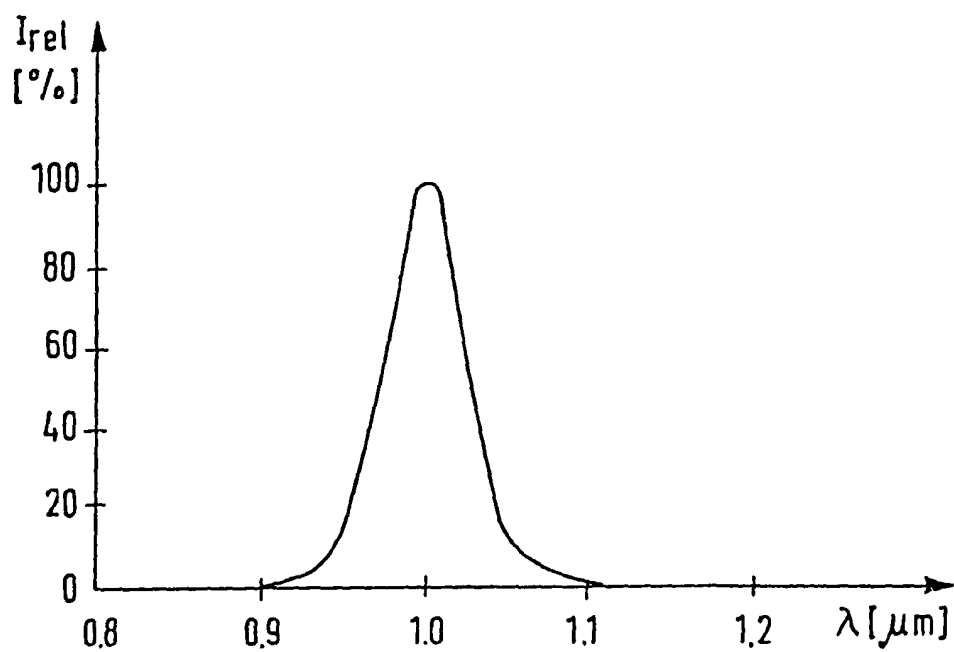


图 5

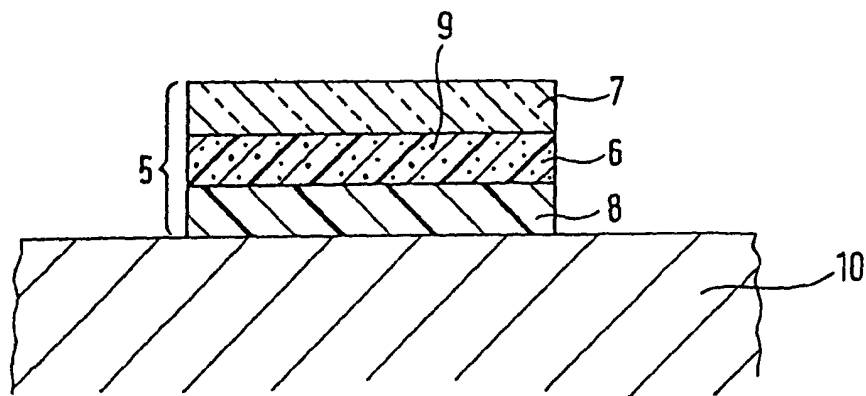


图 6