



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104411505 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 29

(21) 申请号 201380035105. 4

*B41M 3/14*(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 28

*D21H 21/48*(2006. 01)

(30) 优先权数据

102012013244. 1 2012. 07. 03 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/001905 2013. 06. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/005686 DE 2014. 01. 09

(73) 专利权人 德国捷德有限公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 J. 凯克特 W. 劳舍尔 S. 斯坦莱因

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 贾静环

(56) 对比文件

EP 1826730 A2, 2007. 08. 29, 说明书摘要、说明书第 0011-0016, 0041-0042 段.

US 4863783 A, 1989. 09. 05, 全文.

WO 2006053685 A2, 2006. 05. 26, 全文.

CN 101313316 A, 2008. 11. 26, 全文.

CN 1964995 A, 2007. 05. 16, 全文.

审查员 金华

(51) Int. Cl.

*B42D 15/00*(2006. 01)

*G07D 7/1205*(2016. 01)

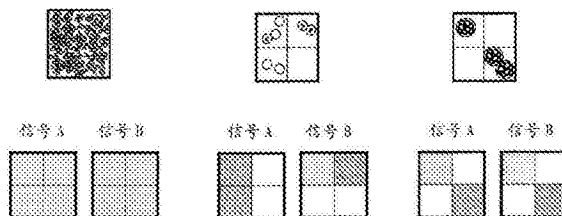
权利要求书2页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

有价文件、用于检查有价文件存在的方法和  
有价文件系统

(57) 摘要

本发明涉及具有发光性微粒聚集体的有价文件,所述发光性微粒聚集体各自包括至少两种分别在第一和第二发射波长下发光的不同发光性均匀固相,其中在评价通过在第一发射波长下测量第一发光强度和在第二发射波长下测量第二发光强度能够获得的测量值时,所述测量是位置特定的并在不同位置实施的,第一发光强度和第二发光强度之间存在统计学关系。



1. 有价文件, 其具有发光性微粒聚集体, 所述发光性微粒聚集体分别包括至少两种分别在第一和第二发射波长下发光的不同发光性均匀固相, 其中在评价通过在第一发射波长下测量第一发光强度和在第一发射波长下测量第二发光强度能够获得的测量值时, 所述测量是位置特定的并在所述有价文件的不同位置上实施, 第一发光强度和第二发光强度之间存在统计学关系,

其中将另外的在第三发射波长下发光的组分以同一浓度引入所述有价文件, 该组分是非关联性的。

2. 根据权利要求1的有价文件, 其中用于评价的发光强度分别是借助算法换算的校正测量值。

3. 根据权利要求1和2中任一项的有价文件, 其中所述聚集体选自由核-壳颗粒、颜料聚集体、包裹颜料聚集体和由纳米颜料包围的颜料组成的组。

4. 根据权利要求1~2中任一项的有价文件, 其中所述微粒聚集体具有的粒径D99在1~30微米的范围内。

5. 根据权利要求4的有价文件, 其中所述微粒聚集体具有的粒径D99在5~20微米的范围内。

6. 根据权利要求5的有价文件, 其中所述微粒聚集体具有的粒径D99在10~20微米的范围内。

7. 根据权利要求6的有价文件, 其中所述微粒聚集体具有的粒径D99在15~20微米的范围内。

8. 根据权利要求1~2中任一项的有价文件, 其中所述微粒聚集体具有的粒径D50在1~30微米的范围内。

9. 根据权利要求8的有价文件, 其中所述微粒聚集体具有的粒径D50在5~20微米的范围内。

10. 根据权利要求9的有价文件, 其中所述微粒聚集体具有的粒径D50在7.5~20微米的范围内。

11. 用于检查权利要求1~10中任一项的有价文件的存在的方法, 其包括以下步骤:

a) 激发发光物质至发射;

b) 以位置区别性和波长选择性方式捕获由发光物质所发射的辐射的测量值, 对于第一和第二发射波长的每一个产生测量值对: 发光波长和位置, 从而用来获得在第一发射波长下的第一发光强度和在第一发射波长下的第二发光强度;

c) 检查在第一发光强度和第二发光强度之间是否存在统计学关系。

12. 有价文件系统, 其具有至少第一有价文件和第二有价文件, 其中根据权利要求1~10中任一项的有价文件分别选择所述第一有价文件, 并且所述第一有价文件能够通过发光强度的统计学关系和所述第二有价文件区分开。

13. 根据权利要求12的有价文件系统, 其中所述第二有价文件没有统计学关系。

14. 根据权利要求12的有价文件系统, 其具有第一有价文件、第二有价文件、第三有价文件和第四有价文件, 其中第三有价文件和第四有价文件只是任选的, 即:

a) 分别具有由第一发光微粒聚集体A+B和发光颗粒C组成的发光混合物的第一有价文件, 其中

所述第一发光微粒聚集体A+B分别包括分别在第一和第二发射波长下发光的两种不同的发光均匀固相A和B,以及分别由在第三发射波长下发光的均匀固相C组成的所述发光颗粒C,并且

当评价能够通过第一发射波长下测量第一发光强度、在第二发射波长下测量第二发光强度和第三发射波长下测量第三发光强度获得的测量值时,所述测量是位置特定的并且在单独有价文件的不同位置上实施,只在第一发光强度和第二发光强度之间存在统计学关系;

b)分别具有由第二发光微粒聚集体B+C和发光颗粒A组成的发光混合物的第二有价文件,其中

所述第二发光微粒聚集体B+C分别包括分别在第二和第三发射波长下发光的两种不同的发光均匀固相B和C,以及分别由在第一发射波长下发光的均匀固相A组成的所述发光颗粒A,并且

当评价能够通过第一发射波长下测量第一发光强度、在第二发射波长下测量第二发光强度和第三发射波长下测量第三发光强度获得的测量值时,所述测量是位置特定的并且在单独有价文件的不同位置上实施,只在第二发光强度和第三发光强度之间存在统计学关系;

任选地,c)分别具有由第三发光微粒聚集体A+C和发光颗粒B组成的发光混合物的第三有价文件,其中

所述第三发光微粒聚集体A+C分别包括分别在第一和第三发射波长下发光的两种不同的发光均匀固相A和C,以及分别由在第二发射波长下发光的均匀固相B组成的所述发光颗粒B,并且

当评价能够通过第一发射波长下测量第一发光强度、在第二发射波长下测量第二发光强度和第三发射波长下测量第三发光强度获得的测量值时,所述测量是位置特定的并且在单独有价文件的不同位置上实施,只在第一发光强度和第三发光强度之间存在统计学关系;

任选地,d)分别具有第四发光微粒聚集体A+B+C的第四有价文件,其中

所述第四发光微粒聚集体A+B+C分别包括分别在第一、第二和第三发射波长下发光的三种不同的发光均匀固相A、B和C,并且

当评价能够通过第一发射波长下测量第一发光强度、在第二发射波长下测量第二发光强度和第三发射波长下测量第三发光强度获得的测量值时,所述测量是位置特定的并且在单独有价文件的不同位置上实施,在第一发光强度、第二发光强度和第三发光强度之间存在统计学关系。

## 有价值文件、用于检查有价值文件存在的方法和有价值文件系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有价值文件例如钞票(bank note)、涉及检查有价值文件存在的方法和涉及有价值文件系统(system)。

### 背景技术

[0002] 人们知晓借助发光物质确定有价值文件真实性已经有一段时间。优选使用掺杂有稀土金属的主晶格,其中通过稀土金属和主晶格的适当配位使得吸收范围和发射区域在较宽范围内变化。磁性和电导材料在认证中的应用也是本身已知的。通过使用市售的测量装置的机械能够检测磁性、电导性和发光发射,而当可见光范围内的发射强度足够时还能够视觉上检测到发光。

[0003] 伪造有价值文件真实性特征这一问题几乎和鉴定有价值文件同样久远。通过使用不只是一种特征物质而是组合的多种特征物质,例如发光物质和磁性物质或者发光物质和影响发光性质的物质,能够增强防伪造安全性。DE 10 2005 047 609A1描述了用于鉴定有价值文件的特征物质,其包括发光物质和至少一种优选为磁性的或电导性的其它物质。发光物质以微粒形式存在,并由纳米颗粒形成的外壳所包围。特征物质的性质取决于发光物质的发光性质和纳米颗粒性质的相互作用。

[0004] 从现有技术出发,本发明基于以下目的:提供一种防伪造安全性改进的有价值文件和用于检查该有价值文件存在的方法。

### 发明内容

[0005] 本发明的第一方面涉及一种有价值文件,其具有发光性微粒聚集体,所述发光性微粒聚集体分别包括至少两种分别在第一和第二发射波长下发光的不同发光性均匀固相(solid homogeneous phase),其中在评价通过在第一发射波长下测量第一发光强度和在第二发射波长下测量第二发光强度能够获得的测量值时,所述测量是位置特定的(location-specific)并在所述有价值文件的不同位置上实施,第一发光强度和第二发光强度之间存在统计学关系。

[0006] 优选地,用于评价的发光强度分别是借助算法换算的校正测量值。

[0007] 此外,优选地,所述聚集体选自自由核-壳颗粒、颜料聚集体、包裹颜料聚集体(encapsulated pigment agglomerate)和由纳米颜料包围的颜料组成的组。

[0008] 此外,优选地,所述微粒聚集体具有的粒径D99在1~30微米的范围内、进一步优选在5~20微米的范围内、还进一步优选在10~20微米的范围内、和特别优选在15~20微米的范围内。

[0009] 此外或作为上文描述的粒径D99的数值的替代方案,进一步优选地,所述微粒聚集体具有的粒径D50在1~30微米的范围内、进一步优选在5~20微米的范围内、和特别优选在7.5~20微米的范围内。

[0010] D99和D50代表粒径分布的颗粒中的99%和50%具有小于或等于该值的粒径。

[0011] 本发明的第二方面涉及用于检查本发明第一方面的有价文件的存在的方法,该方法包括以下步骤:

[0012] a)激发发光物质至发射;

[0013] b)以位置区别性(location-resolved)和波长选择性方式捕获由发光物质所发射的辐射的测量值,产生所述测量值以得到包括发光波长和区域的第一和第二发射波长测量值对中的任一项,从而用来获得在第一发射波长下的第一发光强度和在第二发射波长下的第二发光强度;

[0014] c)检查在第一发光强度和第二发光强度之间是否存在统计学关系。

[0015] 本发明的第三方面涉及有价文件系统,其具有至少第一有价文件和第二有价文件,其中根据本发明的第一方面分别选择所述第一有价文件,并且所述第一有价文件能够通过发光强度的统计学关系和所述第二有价文件区分开。

[0016] 作为有价文件系统,能够选择例如具有多种类型的不同面额的钞票的有价文件系统。

[0017] 根据优选的变型,能够改变有价文件系统使得第二有价文件没有统计学关系。

[0018] 根据进一步优选的变型,有价文件系统包括第一有价文件、第二有价文件、第三有价文件和第四有价文件,其中第三有价文件和第四有价文件只是任选的,即:

[0019] a)分别具有由发光微粒聚集体(A+B)和发光颗粒C组成的发光混合物的第一有价文件,其中

[0020] 所述微粒聚集体(A+B)分别包括分别在第一和第二发射波长下发光的两种不同的发光均匀固相A和B,以及分别由在第三发射波长下发光的均匀固相C组成的所述发光颗粒C,并且

[0021] 当评价能够通过第一发射波长下测量第一发光强度、在第二发射波长下测量第二发光强度和第三发射波长下测量第三发光强度获得的测量值时,所述测量是位置特定的并且在不同位置上实施,只在第一发光强度和第二发光强度之间存在统计学关系;

[0022] b)分别具有由发光微粒聚集体(B+C)和发光颗粒A组成的发光混合物的第二有价文件,其中

[0023] 所述微粒聚集体(B+C)分别包括分别在第二和第三发射波长下发光的两种不同的发光均匀固相B和C,以及分别由在第一发射波长下发光的均匀固相A组成的所述发光颗粒A,并且

[0024] 当评价能够通过第一发射波长下测量第一发光强度、在第二发射波长下测量第二发光强度和第三发射波长下测量第三发光强度获得的测量值时,所述测量是位置特定的并且在不同位置上实施,只在第二发光强度和第三发光强度之间存在统计学关系;

[0025] 任选地,c)分别具有由发光微粒聚集体(A+C)和发光颗粒B组成的发光混合物的第三有价文件,其中

[0026] 所述微粒聚集体(A+C)分别包括分别在第一和第三发射波长下发光的两种不同的发光均匀固相A和C,以及分别由在第二发射波长下发光的均匀固相B组成的所述发光颗粒B,并且

[0027] 当评价能够通过第一发射波长下测量第一发光强度、在第二发射波长下测量第二发光强度和第三发射波长下测量第三发光强度获得的测量值时,所述测量是位置特定

的并且在不同位置上实施,只在第一发光强度和第三发光强度之间存在统计学关系;

[0028] 任选地,d)分别具有由发光微粒聚集体(A+B+C)的第四有价文件,其中

[0029] 所述微粒聚集体(A+B+C)分别包括分别在第一、第二和第三发射波长下发光的三种不同的发光均匀固相A、B和C,并且

[0030] 当评价能够通过第一发射波长下测量第一发光强度、在第二发射波长下测量第二发光强度和第三发射波长下测量第三发光强度获得的测量值时,所述测量是位置特定的并且在不同位置上实施,在第一发光强度、第二发光强度和第三发光强度之间存在统计学关系。

### 具体实施方式

[0031] 本发明框架内的有价文件是以下物品:例如钞票、支票、股票、有价邮票、身份证、护照、信用卡、契约(deeds)和其它文件、标签、封缄及例如CD的待鉴定物品、包裹等。优选的应用方面为特别是基于纸基板的钞票。

[0032] 标准化地使用发光物质来保证钞票的安全。在例如在不同位置掺入发光纸质钞票中的发光鉴定特征的情形中,该特征的发光信号必然受到不同位置处的某些涨落(fluctuation)的影响。本发明基于以下发现:有针对性地制造两种不同发光物质的混合型微粒聚集体导致这两种物质的发光信号的强度涨落的统计学相关的效果。用这种方式,根据本发明通过评估非关联性鉴定特征的聚集体诱导的信号关系(agglomerate-induced signal correlation)来区分样品是可行的。例如借助传感器中的计算单元能够实现聚集体诱导的信号关系的评估。非关联性鉴定特征特别的是单独的、未处理的粉末状发光物质的混合物。

[0033] 上述效果的应用导致防伪造安全性的增加,因为即使谱带位置和强度相同也能将非关联性特征信号识别为“假的”。此外,可以增加可能的编码数目。因此,借助于两种和三种发光特征物质的定向微粒聚集,从包含单独发光特征物质A、B和C的编码中额外地产生了四种可区分的变型,分别为(A+B),C/A,(B+C)/(A+C),B/(A+B+C),其中括弧内物质的信号分别彼此关联。

[0034] 本发明的微粒聚集体具有至少两种不同的发光物质,其通过近红外区域和/或可见区域和/或紫外区域中的辐射能够彼此独立地被激发为发光发射、优选磷光发射。以均匀固相形式存在的两种发光物质的粘结必须足够牢固使得在储存和加工期间,两种发光物质不会分离,至少不会达到会干扰安全特征制造的程度。

[0035] 本发明的微粒聚集体可以具体包括核-壳颗粒、颜料聚集体、包裹颜料聚集体或由纳米颜料包围的颜料。特别优选颜料聚集体和包裹颜料聚集体。

[0036] 本发明的形成微粒聚集体的单独发光的均匀固相可以基于例如形成基体(substrate)的和掺杂有一种或多种稀土金属或过渡金属的无机固体。

[0037] 适用于形成基体的合适无机固体例如:

[0038] 氧化物,特别是三-和四价氧化物,例如钛氧化物、铝氧化物、铁氧化物、硼氧化物、钇氧化物、铈氧化物、锆氧化物、铋氧化物以及更多种复合氧化物例如石榴石,其包括例如钇铁石榴石、钇铝石榴石、钆镱石榴石;

[0039] 钙钛矿,其包括钇铝钙钛矿、镱镧钙钛矿;尖晶石,其包括铝酸锌尖晶石、镁铝尖晶

石、锰铁尖晶石；或混合氧化物，例如ITO(氧化铟锡)；

[0040] 卤氧化物和氧硫族元素化物，特别是氯氧化物如氯氧化钇、氯氧化镧；以及氧硫化物，例如氧硫化钇、氧硫化钆；

[0041] 硫化物和其它硫属元素化物，如硫化锌、硫化镉、硒化锌、硒化镉；

[0042] 硫酸盐，特别是硫酸钡和硫酸锶；

[0043] 磷酸盐，特别是磷酸钡、磷酸锶、磷酸钙、磷酸钇、磷酸镧，以及多种复合磷酸盐基化合物，例如磷灰石，其包括钙羟基磷灰石、钙氟磷灰石、钙氯磷灰石；或者氟磷钙石，包括如钙氟氟磷钙石、钙氯氟磷钙石；

[0044] 硅酸盐和硅铝酸盐，特别是沸石，例如沸石A、沸石Y；沸石相关的化合物，例如方钠石；长石，例如碱性长石、斜长石；

[0045] 其它无机化合物种类，例如钒酸盐、锗酸盐、砷酸盐、铌酸盐、钽酸盐。

[0046] 下文结合图1~4将更加具体地描述本发明所遵循的原理：

[0047] 当保护具有基于发光颜料(例如上述掺杂有稀土金属或过渡金属的无机基体)的安全特征的钞票时，常常掺入相对少量的所述特征就足够。质量分数可以具体地落入千分之一的量级。当将所述特征以极大的稀释形式掺入纸质钞票时，在常规条件下颜料颗粒的空间分布不会十分均匀。当颜料颗粒完全随机地分布于片纸浆时，必然会有颗粒浓度较高和较低的区域。在测量钞票基体的不同位置的发光强度时，这能够在强度涨落方面变得显而易见。

[0048] 使用由两种或更多种发光物质组成的编码作为安全特征以增强安全性是现有技术中公知的。本文中，由在片纸浆内颜料颗粒的随机分布所导致的强度涨落是彼此独立的。因此，在两种不同特征物质的随机的、位置依赖性的强度涨落之间没有关联性。应该指出，这并不适用纸本身的不均匀性，例如在局部不同纸厚度的情形下。在这种情形下，发光强度的涨落，例如在纸中较薄的地方数值小，会相同程度地影响两种特征物质。通过适当地选择安全特征并使基体中的浓度尽可能的小，相对于由随机颗粒分布诱导的涨落通常能够忽略基体诱导的涨落(或者通过合适的评估方法加以消除)。

[0049] 然而，当将两种不同的发光物质结合成微粒聚集体时结果是另一幅画面(参见图1)。例如，通过聚集发光颜料A和B的混合物得到的微粒聚集体会合并两种颜料类型。

[0050] 当将图1所示的多种微粒聚集体引入纸并在纸浆中随机分布时，在发光颜料“A”和“B”的空间分布之间的关系会以独立于基体的方式出现(参见图2)。

[0051] 在图2中，在只基体中的四个区域中示意性地比较了发光颜料“A”和“B”的发光强度，其中密集圆点区域表示高信号强度，而较不密集圆点区域表示较弱信号强度。

[0052] 图2左侧：

[0053] 大量使用分别具有低发光强度的颜料“A”和“B”。这导致在各个区域中发光强度的低涨落。“信号A”和“信号B”总是同样强烈。

[0054] 图2中间：

[0055] 少量使用分别具有高发光强度(其能够例如通过调整颗粒尺寸至更大颗粒或者通过使用纯物质聚集体来实现)的颜料“A”和“B”。这样的结果是一些区域产生“高信号A”，而一些区域具有“高信号B”。在这两种信号之间没有关联，即没有统计学关系。术语“纯物质聚集体”理解为只具有一种颗粒类型的颗粒的聚集体。

[0056] 图2右侧:

[0057] 使用能够由颗粒“A”和颗粒“B”得到的微粒聚集体。原始物质A和B可以分别具有高强度或低强度。这导致具有“高信号A”和同时“高信号B”的区域,以及具有“低信号A”和同时“低信号B”的区域。换言之,在这两种信号之前有统计学关系。

[0058] 图2右侧所示的“信号A”和“信号B”之间的关系不是必须成正比例的(directly proportional)。微粒聚集体最好但不是必须由50%的颗粒A和50%的颗粒B组成。由制造方法产生具有在统计学内部分布的颜料A和颜料B的微粒聚集体是可行的。例如,可以出现平均由十份颜料颗粒组成的聚集体组成,其包括具有不仅组成为“5A+5B”,而且组成为“3A+7B”和“7A+3B”等的聚集体。因此,例如可能在纸基体上的高局部聚集体浓度的测量位置处,测量到特别强的发光物质“A”的信号,但是发光物质“B”的信号并不是显著提高。然而,统计学上来说,这是不可能的。如果出现聚集体的局部累积或缺失,会可能发现信号A和B在一定程度上的增强或减弱。因此,这些信号是彼此关联的。为了进一步解释这种关联,以下给出了实施例1:

[0059] 实施例1:

[0060] 制造了两种发光物质“A”和“B”的混合聚集体。为了对比,制造了“只有A”和“只有B”的聚集体。然后,在薄片成形器(sheet former)中制备具有2重量%的“A”和“B”的混合聚集体的纸片。此外,制备了具有1重量%的“只有A”和1重量%的“只有B”的混合物的纸片。光谱检查得出在相同波长下物质“A”和物质“B”的信号在两种薄片上均是可检测的并具有相当的强度。因此,检查例如光谱位置和发光强度的常规传感器会确定在这两种薄片之间没有差异,并均认为是“相同的”或“真实的”。然而,若额外留意“A”和“B”这两种信号的相互关联,就能够看出这两种薄片之间的明显差异。为了这一目的,在几个测量位置处同时自动检查两种特征A和B的信号强度的传感器上,测量了这些薄片。为了增加数据点的数量,测量并评估了薄片上的多个位置。在具有两种“纯”物质的薄片的情形中,“A”和“B”信号彼此独立地涨落(参见图3)。当图示性地各自对“A”和“B”强度作图时,由此出现圆点云(round point cloud)。在具有混合聚集体的薄片的情形中,能够识别信号涨落的关联性(参见图4)。当图示性地各自对“A”和“B”强度作图时,得出了沿轴向对角线延伸的点分布。点分布说明了在这两种组分的信号强度之间的关系。

[0061] 如果在纸基体的全部测量位置上归一化的“A”和“B”信号强度是相同的,那么图4中所示的点分布理论上会呈现为一条线。这种行为因聚集体的统计学组成在实际中不会频繁出现,因为对于这种行为,全部聚集体必须具有例如准确的50%“A”组分和准确的50%“B”组分的固定比例。然而,实践中制造所述系统或这种条件的近似物(approximation)是可行的,例如通过(1)静电优选不同种类的聚集体,或者(2)大幅增加每个聚集体的颗粒数目,或者(3)通过使用纳米颗粒,或者(4)通过受控地构建具有定义尺寸的核-壳系统。

[0062] 下文结合图5具体描述测量数据的评估和统计学关系的确定。

[0063] 为了评估测量数据和确定统计学关系存在与否,能够使用不同的数学方法。

[0064] 除“统计学相关(statistical correlation)”外,还可以说成是“统计学依赖性(statistical dependence)”。在这种情形中,检查强度“A”和强度“B”之间的逐像素(pixel-wise)统计学依赖性是否存在(是/否的判断)。

[0065] 可以具体定义表明在强度“A”和强度“B”之间的逐像素统计学关联有多强的量化

测量。用这种方式,可以定义分类类别。

[0066] 有很多用于评级(rate)关于随机变量的强度的教科书方法。W.H.Press的书《Numerical Recipes in C-The Art of Scientific Computing》(剑桥大学出版社,1997年,第628~645页),其公开内容通过引用并入本文,描述了如下方法:

[0067] 三种数据类型:“标称的(nominal)”(常规类别,例如红色、黄色);“顺序的(ordinal)”(有序类别,例如好、中、差);“连续的(continuous)”(连续测量值,例如1.2、3.5、2.7)。“标称的”是最常见的,“连续的”是最具体的。

[0068] 1.连续的

[0069] 相关,特别是线性相关(根据Bravais-Pearson的相关系数)。这种计算类型特别适用于二维常规分布。优选借助分位数从统计数值中事先移除信号异常值。

[0070] 2.顺序的

[0071] 等级排序方法:不是对原始数值而是对等级排序指数进行计算。

[0072] a)Spearman等级关联系数:根据Bravais-Pearson应用于等级排序指数的上述关联系数。

[0073] b)Kendall's tau:检查在全部数据点对中保留等级排序的频率。

[0074] 这些方法适用于任意分布。特别地,本文中信号异常值没有干扰效果。

[0075] 3.标称的

[0076] 基于列联表的评估(即,用离散(非连续)值表示事件的绝对或相对频率的表格)。

[0077] a)用于检查统计学依赖性是否存在的卡方评估(Chi square evaluatio)。

[0078] b)基于熵的评价。实例:对称不确定性系数。

[0079] 当应用这些方法时,优选借助标度分类间隔(class interval)事先将二维真实值分类成二维类别,并建立二维频率(列联表)。

[0080] 关于上述主题进一步阅读:R.Storm:“Wahrscheinlichkeitsrechnung, mathematische Statistik und statistische Qualitätskontrolle”,Carl Hanser Verlag,12th edition,2007,第246~285页,其内容通过引用并入本文。

[0081] 关于上述主题的进一步信息能够从在互联网上的以下页面中获取:

[0082] [http://en.wikipedia.org/wiki/Correlation\\_and\\_dependence](http://en.wikipedia.org/wiki/Correlation_and_dependence)

[0083] [http://en.wikipedia.org/wiki/Spearman%27s\\_rank\\_correlation\\_coefficient](http://en.wikipedia.org/wiki/Spearman%27s_rank_correlation_coefficient)

[0084] [http://de.wikibooks.org/wiki/Mathematik:\\_Statistik:\\_Korrelationsanalyse](http://de.wikibooks.org/wiki/Mathematik:_Statistik:_Korrelationsanalyse)

[0085] <http://de.wikipedia.org/wiki/Rangkorrelationskoeffizient>

[0086] 为了促进理解,下文通过实例的方式描述了用于评估的两种统计学方法。

[0087] 实施例1:以下关系函数:

$$[0088] \quad Kor(X,Y) = \frac{Cov(X,Y)}{\sigma_X \cdot \sigma_Y} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_X) \cdot (y_i - \mu_Y)}{\sigma_X \cdot \sigma_Y}$$

[0089] 当行的两组数据点同时位于其各自平均值以上或以下,即“A”和“B”的两组高的或两组低的信号强度各自位于相同位置时,才能适用上述关系函数。

[0090] 实施例2:具有多个步骤的方法,其目的是评价从测量数据(参见图5)获得的点云的长宽比。为了使“异常值”的影响最小化,分别忽略了最大的和最小的信号值的25%。关联性点云是细长的并具有非常明显的长宽比,而非关联性点云具有近乎相同的长度和宽度。

[0091] 本发明的有价文件在发光编码的区域内还可以具有印记、水印和/或基于安全片(security patch)或安全带的安全单元。这种额外的安全单元是干预统计学关联性正确评价的因素,或者造成不是由本发明的微粒聚集体的特殊构造带来的其它关联性影响的因素。这包括在纸基体中的相同位置上改变两种待评价发光的信号强度的全部因素。这可以是例如归因于以下原因中一个的衰减或放大;

[0092] -例如在水印的情形中,纸基体厚度或密度的局部变化;

[0093] -发光特征通过印记(或套印)或安全带的激发辐射的吸收;

[0094] -来自印记(或套印)或安全带的额外发射辐射。

[0095] 图6示出了在未经印刷的纸基体中的和用条纹图案套印(overprinting)后的两种非关联性发光体的发光信号之间的比较。在未经印刷的纸基体中,如预期地,在两种发光体的信号强度之间没有值得注意的关联。然而,在套印后,在套印后的地方出现信号的衰减,这造成了两种发光体的信号强度的空间关联性。由此出现了和使用本发明的微粒聚集体所实现的类似效果。因此,难以清楚地区分“常规”特征,即和本发明不一致的特征以及和本发明一致的特征。因此,下文将以示例性的方式详细描述用于消除或减少由套印等所导致所述不希望的关联效应的两种方法:

[0096] 校正方法1:

[0097] 在第三发射波长下发光的另一(“第三”)组分以同一浓度引入有价文件中,所述组分是非关联性的。引入合适的、第三种非关联性发光组分并利用其信号强度来归一化,使得例如全部上述欺骗性的效应消失。特别地,本文中适合的发光物质是那些在未修饰的纸基体中具有特别小的或几乎没有的发光强度的局部依赖性涨落的物质,即会具有空间均匀的发光强度而没有额外影响的物质。适用于在图6中详细实施的实施例,这意味着由套印带图案导致的周期性衰减相应地不仅影响原有的两种发光体而且影响第三组分。因为借助第三中均匀组分得知外部效应导致的“衰减”程度,所以能够逆推算出全部其它组分的最初状态。因此,这种方法消除了平均作用于全部三种组分的全部关联效应,包括套印和基体厚度的差异,但是不会对仅涉及某些组分的关联效应产生影响。以这种方式,不会影响根据本发明的基于聚集体的关联性效应。

[0098] 校正方法2:

[0099] 当例如考虑到成本原因,不希望引入上述的第三组分时,根据应用情形还能够使用其它方法。当在未修饰的纸基体中的发光强度例如通常在某一阈值以上,并且只是通过套印效应或纸基体厚度的改变等方式使其在该阈值以下时,能够从所述分析中消除相应的数据点。该方法特别适用于例如在具有清晰线条和区域的套印的情形中强度急剧和强烈变化的情形,而对于具有平滑过渡或细丝图案的颜色渐变较不适用。当所测区域局部地靠在一起时,优选在阈值低于一个测量点时同样消除全部周围测量点(参见图7)。这排除了在套印区域的边界上部分套印的测量区域,尽管由于仅不完全套印的缘故它们的强度位于阈值以上。

[0100] 图7说明了如何排除强度阈值以下的套印测量区域(在图中用x标明)。接着,同样

排除了周围区域。

[0101] 下文结合图8将通过优选的实施方式描述根据本发明的微粒聚集体。

[0102] 原理上,许多方法适用于制造根据本发明的来源于两种(或三种)发光物质的微粒聚集体。通常,使得原先以单一相形式存在的发光颗粒聚集成更大的单元。然后,固定由此得到的更大单元使得在作为安全特征应用时彼此不再会分离。本文决定性的是,更大的单元包括尽可能等份的两种(或三种)发光物质,而大多数制造方法产生统计学随机的颗粒混合物。

[0103] 类似颗粒的聚集是不希望的,所以聚集体只包含单一发光体类型。这例如当不同发光体在聚集过程前没有充分混合、或者通过表面效应促进相似类型的物质聚集等时可能受到影响。然而,通常或者当正确实施了合成步骤时,上述影响是可忽略的

[0104] 一个重要因素是构成聚集体的颗粒尺寸,以及所形成的聚集体本身的尺寸。为了作为安全特征应用于钞票部分(bank-note sector),聚集体不应该超过 $20\mu\text{m}$ 的粒径。构成聚集体的颗粒应该小得多,因为随着尺寸的减小,单位聚集体能够掺入更多数目的颗粒。掺杂颗粒数目的增多进而增加了发现在聚集体中两种颗粒类型的“合适分布”的可能性。

[0105] 下面解释上述关系。如果开始物质过多以至于只有三种物质A和B各自的颗粒能够形成不超过最大聚集体尺寸的聚集体,那么组合'A A A'/'A A B'/'A B B'/'B B B'会是能够想到的。然而,该组成将完全不适合于本发明的应用。聚集体的25%将只由单一物质(AAA或BBB)组成并由此不会产生关联,而另外75%中的三分之一会是一种物质和其三分之二是第二物质,因此只产生较差的关联值。

[0106] 设想由10000(或无限多)个单一颗粒构成的聚集体的相反极端情形,全部颗粒偶然性相同的概率是任意地小。当相同数量的两种颗粒类型用于合成时,由其制造的聚集体中的混合比也将占50%或难以偏离。因此,所述聚集体非常适合用作本发明的特征。

[0107] 实践中,通常是介于两种极端情形之中。减小发光体尺寸通常导致发光强度显著损失。具体地,正如粒径为约 $1\mu\text{m}$ ,许多发光体显示出显著的强度损失,其通常归因于表面积的增加,因为此时能量能够在表面缺陷上以非辐射性方式耗散。然而,粒径过大在制造相应的聚集体中导致上述问题。

[0108] 因此,优选使用中小尺寸的颗粒、例如粒径在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的颗粒作为用于构建聚集体的发光物质。

[0109] 然而,还应该指出,如果具有小颗粒尺寸、例如在纳米范围内的适当强度的发光体是可得的,同样能够使用。

[0110] 如果两种物质具有相同的强度和粒径,那么制造聚集体的两种物质A和B的数量比理论上为1:1。在应用情形中,例如如果发光性有很大差别或粒径分布不同时,那么优选采用该比例。同样,在一些情形中,有必要采用这一数量比例,以便例如在最终产物中产生两种信号的某一优选平均强度比。

[0111] 为了简明起见,前面全部的描述涉及从两种发光体制造聚集体,但是相似地,三种或任意数目的发光体还能够结合成聚集体,其中由此所包括的全部发光体的信号强度彼此关联。

[0112] 根据一项变型,分布包括多种发光单元的称为“聚集体”的单元是已经固定或永久“粘在一起”的相互粘结地颗粒的无序堆积(参见图8a和b)。这能够通过例如用聚合物层或

二氧化硅(silica)层包围的方式(参见例如W02006/072380A2)或者通过借助化学基团将颗粒表面相互连接的方式等来实现。该聚集体在技术上相对容易制造并由此是优选的。根据另一项变型,颗粒能够具有另一种不丧失功能性的构造(参见图8c、d和e)。在一些情形下,备选的实施方式例如有序聚集体或核-壳体系能够具有优越的性质(例如可控的颗粒分布)。然而,它们的合成通常是更加复杂的。

[0113] 图8示出了关于微粒聚集体的以下实例:

[0114] (a)具有两种不同(特别是相互粘结的)发光颜料并由聚合物层或二氧化硅层包围或包裹的无序颜料聚集体;

[0115] (b)具有两种不同的相互粘结的发光颜料的无序颜料聚集体;

[0116] (c)核-壳颗粒,其中核由第一发光颜料形成,而壳由多种第二发光颜料形成;

[0117] (d)核-壳颗粒,其中核由第一发光颜料形成,而连续的、均一壳由第二发光材料形成;

[0118] (e)具有两种不同发光颜料的有序颜料聚集体。

[0119] 关于上述无序聚集体的实例,下面将描述合成实例:

[0120] 为了这一目的,将待聚集的发光体(或发光颜料)分散于水中。溶解后碳酸氢钾的高浓度导致发光体颗粒的短暂聚集(排斥性表面电荷被钾阳离子所遮蔽)。可通过控制搅拌速率、温度、浓度等方式调节平均聚集体尺寸。这里关键是不允许或几乎不允许剪切力出现,因为否则它们会再次将聚集体拆分成单一颗粒。通过缓慢地按量加入钾水玻璃固定聚集态,因为钾水玻璃和溶解后的碳酸氢根形成二氧化硅,并由此涂覆聚集体或将单个颗粒“粘结在一起”。过滤后,可以在250℃下回火产物以额外地增强包含在聚集体中的颗粒之间的结合。

[0121] 下文将结合图9~12说明进一步示例性实施方式和本发明的优点。

[0122] NIR发光颜料

[0123] 缩写“NIR”表示术语“近红外”。

[0124] 本申请实例使用五种具有以下性质的无机NIR发光颜料:

[0125] NIR发光颜料“A”:在802nm下激发时,发光最大值1000nm;

[0126] NIR发光颜料“B”:在802nm下激发时,发光最大值1082nm;

[0127] NIR发光颜料“C”:在950nm下激发时,发光最大值1545nm;

[0128] NIR发光颜料“D”:在950nm下激发时,发光最大值2040nm;

[0129] NIR发光颜料“E”:在950nm下激发时,发光最大值1792nm;

[0130] 全部颜料具有 $D_{99} < 5\mu\text{m}$ 且 $D_{50} < 2\mu\text{m}$ 的粒径。

[0131] 制造发光颗粒聚集体的配方1

[0132] 将10g的发光颜料溶解于60g水中。加入120ml乙醇和3.5ml氨水(25%)。边搅拌边加入10ml的原硅酸四乙酯并再搅拌反应混合物8小时以上。滤出产物,用40ml水洗涤两次,并在60℃下在烘箱中干燥。获得了具有粒径 $D_{99} = 20 \sim 30\mu\text{m}$ 的颗粒聚集体。所获得的聚集体在300℃下回火1小时,并随后用超离心研磨机处理。获得了粒径减小为 $D_{99} = 15 \sim 18\mu\text{m}$ 的产物。

[0133] 制造发光颗粒聚集体的配方2

[0134] 将33g的NIR发光颜料分散于245g水中。加入44g的碳酸氢钾,并且整个1小时的过

程中边搅拌边逐滴加入钾水玻璃溶液,从而在最终产物中存在约20%分数的 $\text{SiO}_2$ 。滤去所述产物、用150ml水洗涤两次并在60℃下的烘箱中干燥。获得了具有粒径 $D_{99}=18\sim 20\mu\text{m}$ 的颗粒聚集体。

[0135] 制造聚集体

[0136] “AB1”:根据配方1处理5g NIR颜料A和5g NIR颜料B。

[0137] “A1”:根据配方1处理10g NIR颜料A。

[0138] “B1”:根据配方1处理10g NIR颜料B。

[0139] “CD2”:根据配方2处理16.6g NIR颜料C和16.6g NIR颜料D。

[0140] “C2”:根据配方2处理33g NIR颜料C。

[0141] “D2”:根据配方2处理33g NIR颜料D。

[0142] 应用实施例1:在不含校正组分的纸基体中的信号关联

[0143] 在纸片制造过程中向纸浆中加入具有两种发光颜料的聚集体(AB1),使得聚集体AB1以占所形成的纸片的0.1重量%的质量分数均匀地分布于纸主体。然后,在多个不同位置处,测量被波长为802nm的光所激发的纸片(测量区域的尺寸约 $1\text{mm}^2$ )。分别在1000nm(A)和1082nm(B)下检测发光强度。以所获得的测量点作图得到图9中的图示。

[0144] 图9示出了在1000nm(A)(y轴)和1082nm(B)(x轴)下、在具有由两种发光颜料构成的聚集体AB1的纸基体中的不同位置上的相对发光强度。

[0145] 作为对比例,制造了包含0.05重量%的由纯颜料A组成的聚集体A1和0.05重量%由纯颜料B组成的聚集体B1,并同样对其测量。以所获得的测量点作图得到图10中的图示。

[0146] 图10示出了在1000nm(A)(x-轴)和1082nm(B)(y-轴)下、在具有分别由一种类型发光颜料构成的聚集体A1和B1的纸基体中的不同位置上的相对发光强度。

[0147] 计算例如图9的数据点的关联系数,得到了73%的高关联值。然而,图10的数据点关联性差得多,得到了30%的关联系数。

[0148] 当实施一系列100个在纸片的随机位置上完成的测量时,对于包含由两种颜料构成的聚集体AB1的纸片,通常得到超过70%的关联值。对于包含分别由一种类型的发光颜料构成的聚集体(A1,B1)的纸片,得到了小得多的数值,具体地在50%以下。

[0149] 由此,借助关联度能够区分纸片,尽管它们包含相同重量分数的两种NIR发光颜料。

[0150] 事实上,在第二情形中能够完全识别关联性主要归因于纸片的不均匀性,其分别对于组分A和B而言,在测量位置同时增强或减弱发光强度。此外纸片的不均匀性还依赖于纸的类型和制造方法。

[0151] 优选地,还在未印刷纸的情形中,选择在以下引用实施例2中所描述的用于通过额外的发光组分校正印刷效果的方法。

[0152] 应用实施例2:在含校正组分的印刷纸片中的信号关联

[0153] 在纸片制造过程中向纸浆中加入具有两种发光颜料和额外的组分E(未聚集)的聚集体(CD2),使得在所形成的纸片中,聚集体CD2以0.2重量%的质量分数分布于纸体中,以及组分E的质量分数为0.5重量%。然后,用黑色带图案(带厚度约1cm)印刷所述纸片,由此在经印刷地方实现了显著的发光衰减(至原始信号的约50%)。

[0154] 为了对比,制造了分别具有0.1重量%的聚集体C2和D2,以及0.5重量%的额外组分E的类似纸片,并同样将其印刷。

[0155] 在多个不同位置处测量了由波长为950nm的光激发过的两种纸片(测量点尺寸约为0.8mm<sup>2</sup>)。分别在1545nm(C)、2040nm(D)和1792nm(E)下检测发光强度。

[0156] 通过在印刷区域中所检测发光强度的局部衰减,具有聚集体CD2的纸片和具有聚集体C2和D2的纸片均表现出信号强度的显著关联性(图11和图12中的白点)。

[0157] 图11示出了额外发光颜料在1545nm(C)(x轴)和2040nm(D)(y轴)下、在具有由两种发光颜料构成的聚集体CD2的纸基体中的不同位置上的、在1792nm(E)发光强度下校正之前(白色)或之后(黑色)的相对发光强度。

[0158] 图12示出了额外发光颜料在1545nm(C)(x轴)和2040nm(D)(y轴)下、在具有分别由两种发光颜料C2和D2构成的聚集体的纸基体中的不同位置上的、在1792nm(E)下的发光强度下校正之前(白色)或之后(黑色)的相对发光强度。

[0159] 因为印刷效应,正如纸浆不均匀性效应,相同地影响全部三种组分C、D、E,通过利用信号强度E归一化信号强度C、D(图11和图12中的黑点)能够消除这些效应。结果是,只能够在具有聚集体CD2的纸片中确定关联性,而具有单独组分C2和D2的纸片中将不能确定关联性。

[0160] 因此,在实施一系列在纸基体中随机位置上完成的100个测量后,校正前在具有聚集体CD2的纸片中的关联系数为0.97,而校正后为0.87。因此,在C和D之间仍然存在强关联性,而具有聚集体C2和D2的纸片在校正前具有0.97的值但校正后仅具有0.12的值。

[0161] 本发明所描述的发光编码图案不局限于如图2和图7所示的条形码系统或编码网格。图中所示的网格(grid)是任选的,即就尺寸和位置而言,可以任选测量位置而不需要位于所示网格内。

[0162] 原理上,能够将本发明所使用的发光物质掺入有价文件本身,特别是纸基体。额外地或备选地,能够将发光物质施加于有价文件上(例如,能够将发光物质压印在纸基体上)。有机文件基体不需要必须为纸基体,还可以是塑料基体或同时具有纸成分和塑料成分的基体。



图1

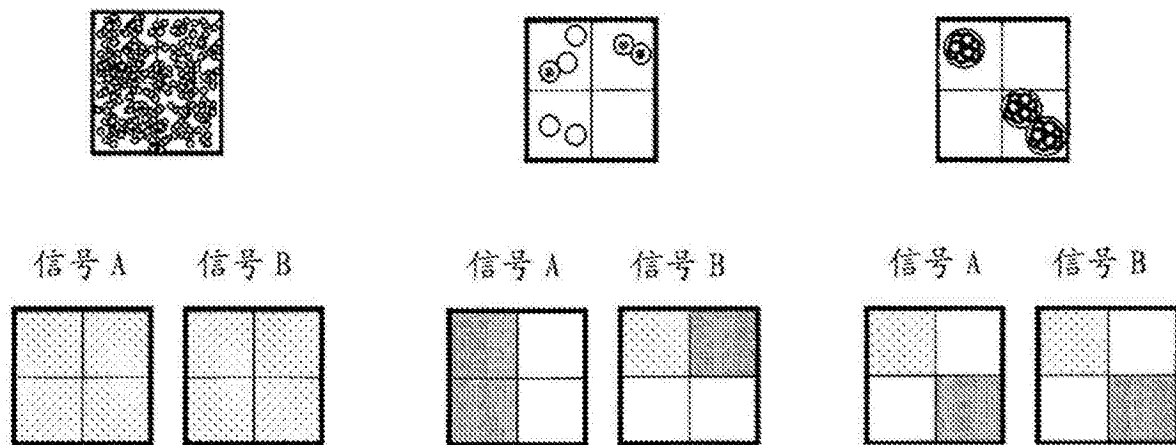


图2

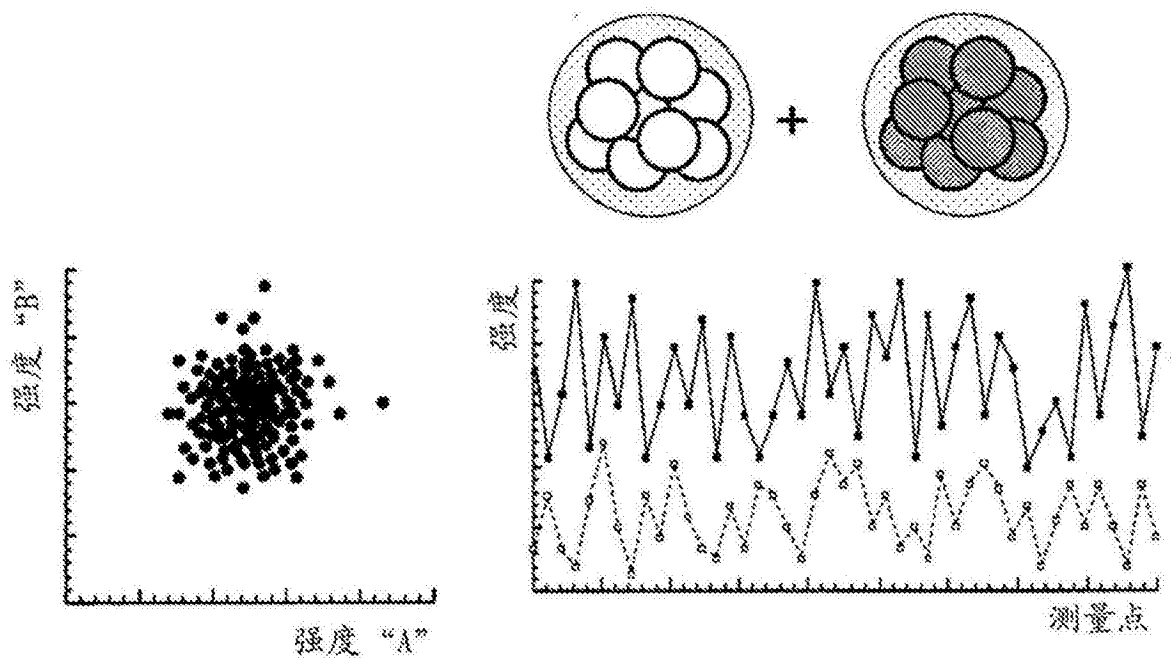


图3

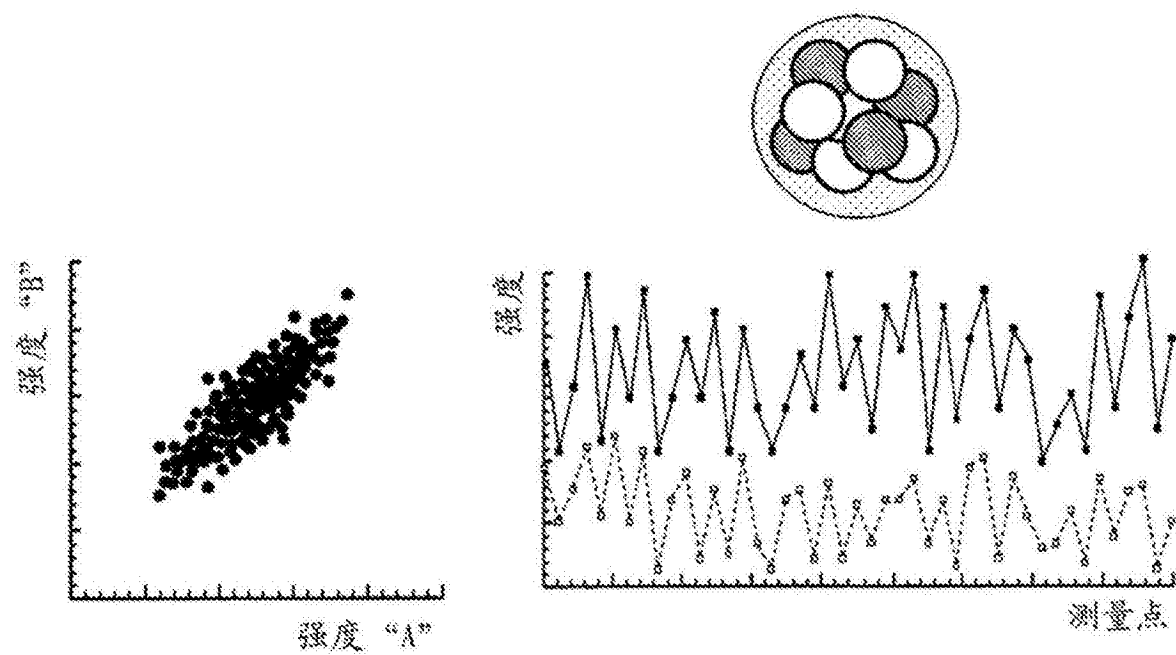


图4

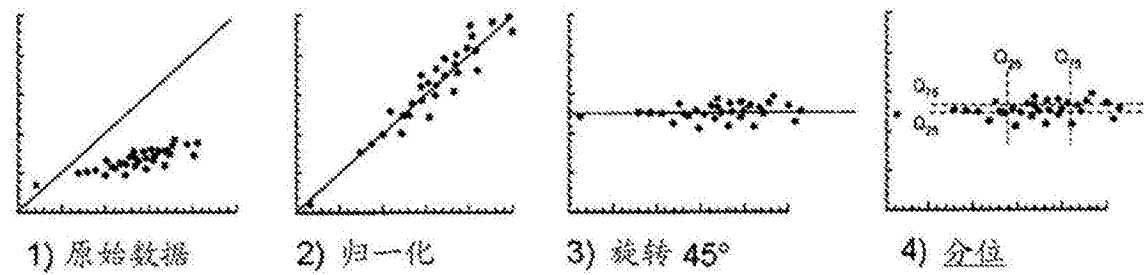


图5

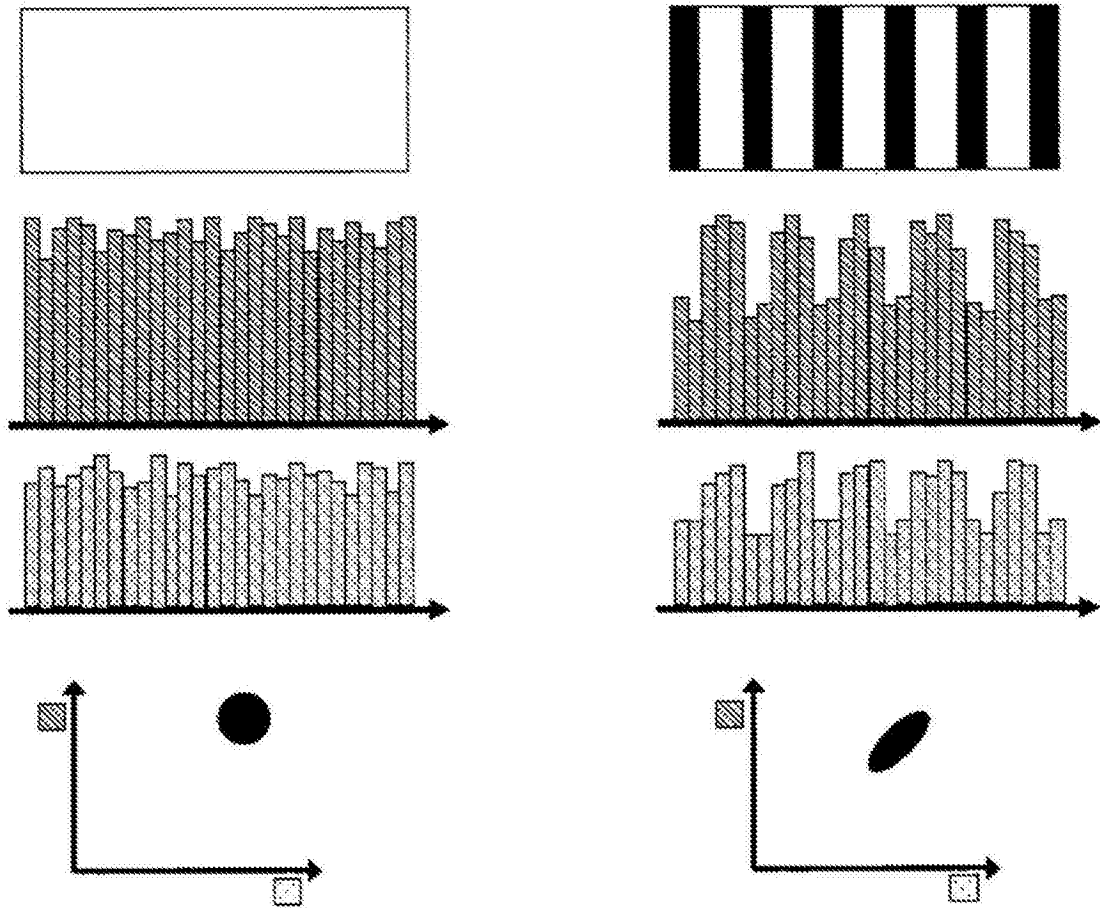


图6

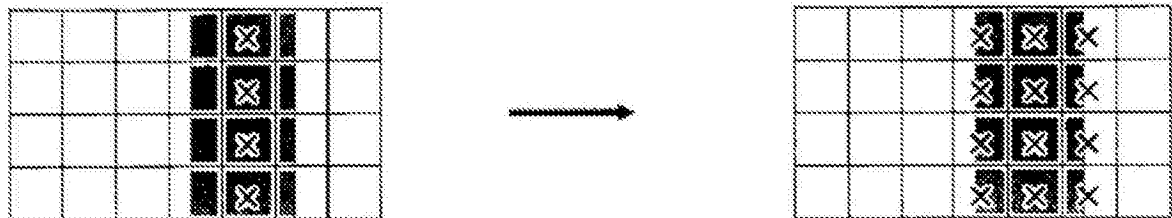


图7

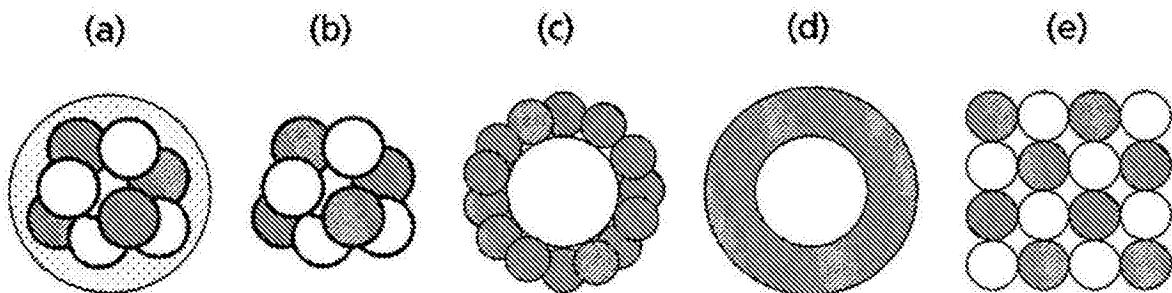


图8

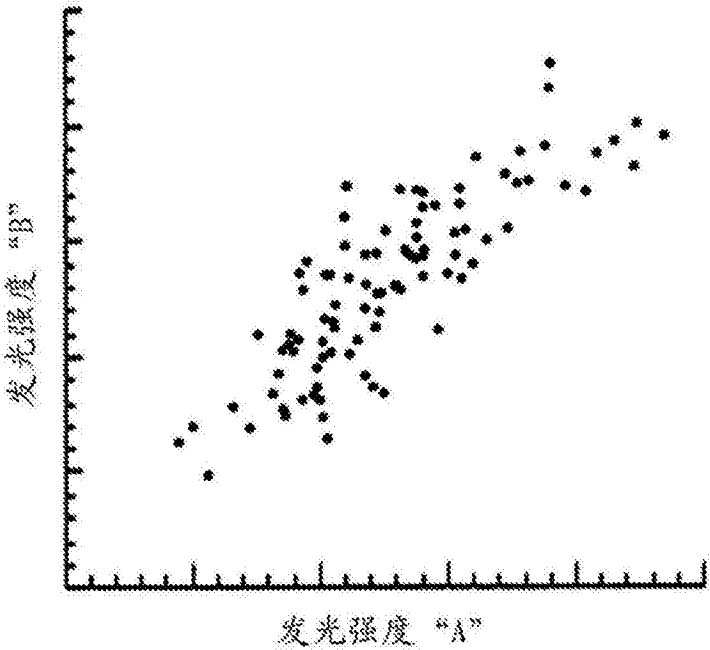


图9

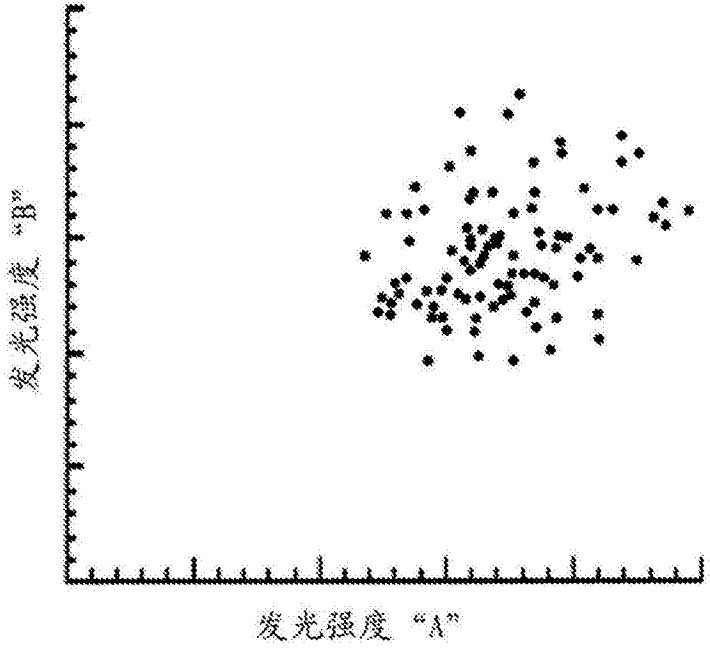


图10

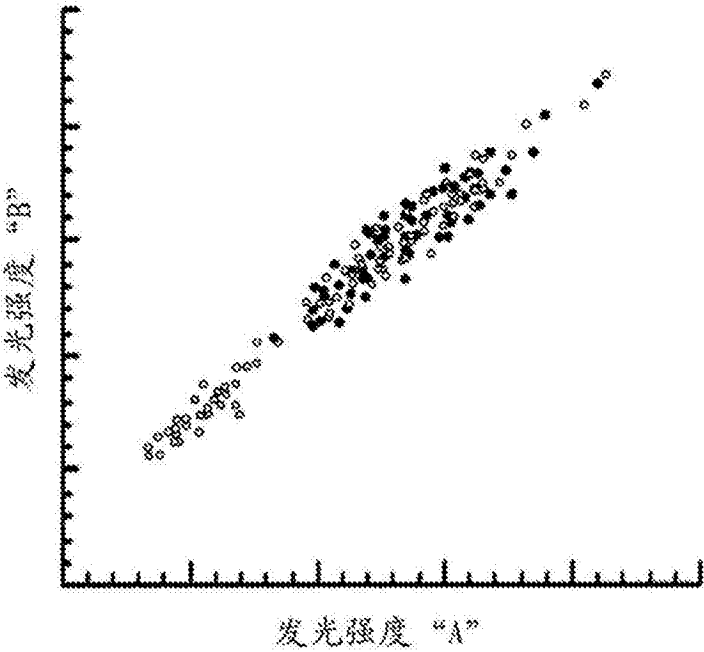


图11

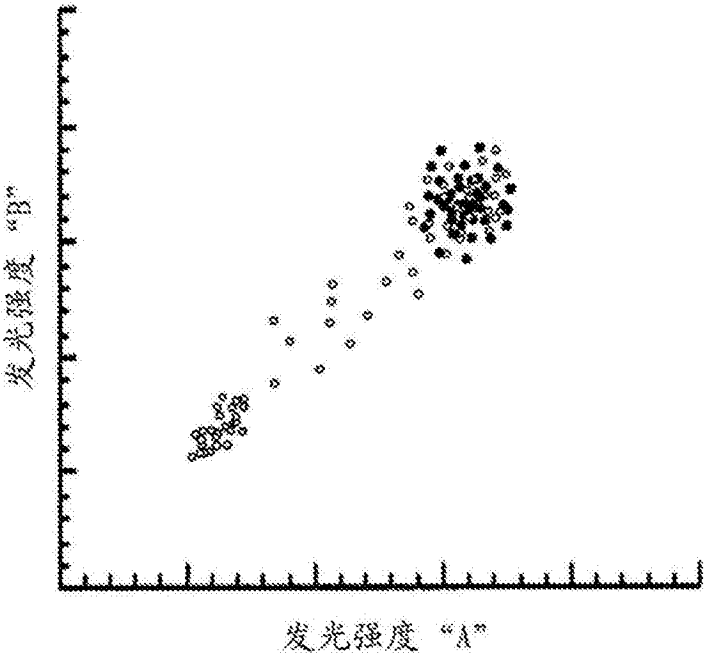


图12