

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 247465 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **438197**

(22) Data zgłoszenia: **2021.06.18**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.19 BUP 51/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.07.07 WUP 27/2025**

(51) MKP:

D21H 21/40 (2006.01)

D21H 21/48 (2006.01)

D21H 21/30 (2006.01)

C09K 11/82 (2006.01)

C09K 11/78 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU, Poznań, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**AGATA SZCZESZAK, Skórzewo, PL
NINA KACZOROWSKA, Góra, PL
MAŁGORZATA SKWIERCZYŃSKA, Poznań, PL
EMILIA ŚMIECHOWICZ, Zgierz, PL
ALEKSANDRA ERDMAN, Rąbień, PL
PIOTR KULPIŃSKI, Łódź, PL
KONRAD OLEJNIK, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Joanna Matkowska-Peszko,
Poznań, PL**

(54) Tytuł:

Papier modyfikowany luminescencyjnymi mikrowłóknami celulozowymi i sposób jego wytwarzania oraz zastosowanie do zabezpieczania dokumentów szczególnego przeznaczenia

PL 247465 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest papier modyfikowany luminescencyjnymi mikrowłóknami celulozowymi i sposób jego wytwarzania oraz zastosowanie do zabezpieczania dokumentów szczególnego przeznaczenia przed podrobieniem ważnych dokumentów, w tym papierów wartościowych, dyplomów lub certyfikatów.

Papier modyfikowany to taki, w którego strukturę wbudowano luminescencyjne mikrowłókna celulozowe typu Lyocell, których właściwości luminescencyjne pochodzą od umieszczonych wewnątrz i na powierzchni włókna nanocząstek luminescencyjnych. Nanocząstki luminescencyjne to nieorganiczne związki chemiczne zbudowane z krystalitów o rozmiarze nie większym niż 100 nm. Charakteryzują się strukturą o wysokiej krystaliczności oraz jednorodności, a także emisją światła o różnej barwie z zakresu widzialnego, pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem elektromagnetycznym zarówno z zakresu ultrafioletu jak i bliskiej podczerwieni. W ich skład wchodzi matryca nieorganiczna – związek chemiczny nieposiadający właściwości luminescencyjnych, który domieszkowany jest jonami lantanowców, Ln^{3+} , które wykazują zjawisko luminescencji.

Wanadany pierwiastków ziem rzadkich (PZRz), np. GdVO_4 , YVO_4 ; LaVO_4 są dobrymi nieorganicznymi matrycami do domieszkowania jonami lantanowców w szerokim zakresie ich stężeń. Materiały te charakteryzują się stabilnością chemiczną oraz termiczną, słabą rozpuszczalnością w wodzie, i jednocześnie zapewniają uzyskanie wysokiej intensywności emisji światła widzialnego pochodzącej od jonów Ln^{3+} . Jony emitujące posiadają wyjątkowe właściwości spektroskopowe będące rezultatem przejść elektronowych typu f-f, które odpowiadają za wielobarwną emisję światła widzialnego aktywowaną promieniowaniem ultrafioletowym i z zakresu bliskiej podczerwieni. Efektem tak unikalnych właściwości luminescencyjnych jest szeroki zakres zastosowań związków lantanowców w wyświetlaczach plazmowych (PDP – plasma display panels) czy katodowych (CRT – cathode ray tubes), różnorodnych źródłach światła, laserach, fotowoltaice czy biomedycynie jako znaczniki komórek rakowych czy środki kontrastowe w bioobrazowaniu.

Nanocząstki zbudowane z cząstek o rozmiarze do 100 nm, emitujące światło widzialne o różnej barwie w zależności od zastosowanego promieniowania wzbudzającego (ultrafioletowego lub z zakresu bliskiej podczerwieni) mają ogromne znaczenie. Dzięki swej dwuzakresowości takie nanocząstki mogą być zastosowane w obrębie jednego materiału, bez konieczności stosowania kilku różnych związków, które mogłyby osłabić właściwości mechaniczne materiału lub wygaszać się wzajemnie. Nanomateriały wykazują końcowy efekt przestrajalnej emisji, czyli innego koloru luminescencji dla aktywacji w ultrafiolecie i odmiennego w bliskiej podczerwieni z uwagi na występowanie procesu konwersji energii w dół oraz konwersji energii w górę. Najczęściej spotykanymi układami są te, które wykazują jeden rodzaj procesu konwersji.

Nanomateriały wykazują końcowy efekt przestrajalnej emisji, czyli innego koloru luminescencji dla aktywacji w ultrafiolecie i odmiennego w bliskiej podczerwieni, z uwagi na występowanie procesu konwersji energii w dół oraz konwersji energii w górę. Najczęściej spotykanymi układami są te, które wykazują jeden rodzaj procesu konwersji.

Nanocząstki luminescencyjne wprowadzone, zarówno do wnętrza, jak i na powierzchnię, do innych materiałów, np. włókien celulozowych typu Lyocell wzbogacają ich cechy o właściwości luminescencyjne. Takie włókno może być dalej użyte do wyprzedzenia tkaniny luminescencyjnej.

Znane są różne rodzaje papieru zabezpieczonego elementami luminescencyjnymi.

W zgłoszeniu wynalazku US2003104176A1 ujawniono metodę zabezpieczania papieru luminescencyjnymi włóknami z tworzywa sztucznego, które wprowadzone do papieru nadają mu cechę świecenia w zakresie widzialnym, pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem ultrafioletowym. Jednakże, papier ten nie wykazuje emisji barwnego światła widzialnego pod wpływem wzbudzenia w bliskiej podczerwieni.

W patencie EP0066854B1 ujawniono metodę zabezpieczania papieru luminescencyjnymi chelatowymi związkami lantanowców, które dodane do pulpy celulozowej nadają mu cechę świecenia w zakresie widzialnym, pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem ultrafioletowym. Jednakże, papier ten nie wykazuje emisji barwnego światła widzialnego pod wpływem wzbudzenia w bliskiej podczerwieni. Ponadto, papier nie jest zabezpieczony modyfikowanymi włóknami luminescencyjnymi, a jedynie samodzielnymi elementami emitującymi światło, co czyni modyfikacje mniej trwałą.

W zgłoszeniu wynalazku WO2020153762A1 ujawniono metodę zabezpieczania papieru za pomocą materiału wzbudzanego za pomocą promieniowania podczerwonego, którego emisja obserwowana jest w zakresie podczerwieni. Jednakże świecący materiał наносzony jest w postaci nadruku na papierze bądź tworzywie sztucznym, co czyni modyfikację mniej trwałą. Ponadto, obserwacja emisji w zakresie podczerwieni wymaga dodatkowego urządzenia.

Istotą wynalazku jest papier modyfikowany luminescencyjnymi mikrowłóknami celulozowymi, charakteryzujący się tym, że w swojej strukturze zawiera mikrowłókna modyfikowane nanocząstkami luminescencyjnymi, którymi są nanokryształy wanadanu gadolinu $GdVO_4$, domieszkowane jonami iterbu Yb^{3+} w ilości 0,5% do 99,998% korzystnie 20%, tulu Tm^{3+} w ilości 0,001% do 5% korzystnie 0,5% oraz europu Eu^{3+} od 0,001% do 20% korzystnie 5%.

Sposób jego wytwarzania polega na tym, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory octanów pierwiastka ziem rzadkich, gadolinu, iterbu, tulu i europu poprzez rozтворzenie tlenków, odpowiednio Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 i Eu_2O_3 w stężonym kwasie octowym do uzyskania roztworów o stężeniach 0,5M do 1M, w drugim etapie do wodnej mieszaniny otrzymanych octanów dodaje się wanadanu(V) amonu, NH_4VO_3 rozpuszczonego w wodzie o temp. 60–95°C korzystnie 80°C, w ilości 10–200% korzystnie 25% nadmiaru w stosunku do łącznej ilości moli jonów gadolinu i iterbu, i tulu, i europu, po czym całość miesza się magnetycznie do ujednoczenia mieszaniny w temperaturze roztworu 40–80°C korzystnie 60°C, a następnie mieszaninę poddaje się procesowi syntezy w reaktorze w warunkach hydrotermalnych, definiowanych temperaturą T z zakresu $150^\circ C < T < 200^\circ C$, korzystnie $180^\circ C$ w czasie t z zakresu $180 \text{ min} < t < 600 \text{ min}$, korzystnie 300 min, dalej po zakończeniu procesu syntezy mieszaninę odwirowuje się, a otrzymany osad przemywa kilkakrotnie wodą i na końcu etanolem, po czym osad suszy się w temperaturze pokojowej, dalej wypala się w temperaturze 700–1200°C korzystnie 900°C w czasie 1,5–5 h, korzystnie 3 h, a w trzecim etapie otrzymany osad uciera się do uzyskania nanoproszku – modyfikatora luminescencyjnego, który wprowadza się w ilości od 0,01 do 20% wagowych korzystnie w ilości 2,5% wagowych w stosunku do zawartości α -celulozy we włóknie do 4,995% wagowych rozdrobnionej masy celulozowej w 95% wagowych 50% wodnego roztworu N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO) i 0,005% wagowych stabilizatora (estru propylowego kwasu galusowego), a następnie rozpuszcza się celulozę pod obniżonym ciśnieniem 0,016 MPa (0,16 bar), w temperaturze nieprzekraczającej 150°C, korzystnie w 112°C, odbierając jednocześnie nadmiar wody z układu, po czym w czwartym etapie homogeniczny roztwór celulozy (roztwór przędzalniczy) przetłacza się przez kanaliki dyszy przędzalniczej z 18 otworami o średnicy od 0,1 do 1 mm, korzystnie 0,4 mm (długość kanałika dyszy od 1 do 10 mm, korzystnie 3,5 mm), skąd następnie przechodzi on przez przestrzeń powietrzną (o długości równej 1–100 cm, korzystnie 10 cm) i w postaci strumyków trafia do wodnej kąpieli zestalającej o temperaturze od 1 do 50°C, korzystnie 20°C, a następnie do wodnej kąpieli płuczającej o temperaturze od 50 do 90°C, korzystnie 80°C, aby w ostatnim piątym etapie włókna nawinąć na cewkę urządzenia odbierającego i wysuszyć.

Zastosowanie papieru modyfikowanego luminescencyjnymi mikrowłóknami celulozowymi określonego powyżej do zabezpieczania dokumentów szczególnego przeznaczenia.

Dzięki zastosowaniu rozwiązania według wynalazku uzyskano następujące efekty techniczno-ekonomiczne:

- wytworzenie papieru, który jest zabezpieczony przed podrobieniem niewidocznymi w świetle widzialnym modyfikowanymi luminescencyjnymi mikrowłóknami celulozowymi. Struktura tych włókien jest wzbogacona modyfikatorami luminescencyjnymi, które posiadają właściwości luminescencyjne, czyli emitują barwne światło widzialne, którego dwuzakresowa aktywacja możliwa jest zarówno po naświetleniu promieniowaniem ultrafioletowym (UV) jak i bliskiej podczerwieni (NIR). Ponadto, wraz ze zmianą źródła światła aktywującego luminescencję następuje zmiana barwy emitowanego światła.
- identyfikacja obecności zabezpieczenia następuje dwustopniowo: w pierwszym stopniu, po naświetleniu promieniowaniem możliwa jest obserwacja tzw. „gołym okiem”. Drugi stopień weryfikacji oryginalności zabezpieczenia to jego identyfikacji z pomocą urządzenia odczytującego widmo emisji, które stanowi „wzór” świecenia.
- zjawisko dwuzakresowej aktywacji oraz dwukolorowej emisji światła zachodzi w obrębie jednego modyfikatora luminescencyjnego, dzięki czemu ilość dodawanej do włókna substancji modyfikującej jest niewielka (do 3% masy włókna) co niweluje prawdopodobieństwo zniszczenia włókna, obniżenia jego trwałości mechanicznej, czy odporności na zrywanie, co mogłoby uniemożliwić jego wyprzedzenie;

- zjawisko dwuzakresowej aktywacji oraz dwukolorowej emisji światła zachodzi w obrębie jednego modyfikatora luminescencyjnego, co obniża koszty produkcji, gdyż nie trzeba uruchamiać dwóch procesów technologicznych do wyprodukowania modyfikatorów dwukolorowych, aktywowanych pod wpływem dwóch różnych zakresów światła
- oba rodzaje włókien celulozowych (modyfikowane i niemodyfikowane) są bardzo zbliżone do siebie pod względem koloru, grubości i parametrów mechanicznych, dlatego też w wyrobie (tasiemce) w świetle widzialnym były praktycznie nie do rozróżnienia, a efekt luminescencji pojawia się dopiero po umieszczeniu papieru w odpowiednim świetle aktywującym.

Wynalazek został uwidoczniiony na materiałach ilustracyjnych, fig. 1 przedstawia parametry procesu formowania włókien, fig. 2 przedstawiona warianty papieru formowanego z modyfikowanymi włóknami modyfikowanymi ML, fig. 3 widmo emisji, fig. 4 przedstawia widmo emisji przedstawiające zjawisko luminescencji obserwowane po aktywacji promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni, fig.5 ilustruje zdjęcia przedstawiające zjawisko luminescencji obserwowane po aktywacji promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady:

Przykład 1

Sposób otrzymywania nanocząstek luminescencyjnych polega na tym, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory octanów pierwiastka ziem rzadkich, gadolinu, iterbu, tulu i europu poprzez rozтворzenie tlenków, odpowiednio Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 i Eu_2O_3 w stężonym kwasie octowym do uzyskania roztworów o stężeniach odpowiednio 0,5M lub 1M (0,1L), 0,5M (0,1L); 1M (0,025L) i 1M (0,025L), w drugim etapie do wodnej mieszaniny otrzymanych octanów dodaje się wanadanu(V) amonu, NH_4VO_3 rozpuszczonego w 30–60 ml korzystnie 45 ml wody o temp. 60–95°C korzystnie 80°C, w ilości 10–200% korzystnie 25% nadmiaru w stosunku do łącznej ilości moli jonów gadolinu, iterbu, tulu i europu, po czym całość miesza się magnetycznie przez 10–30 minut, korzystnie 15 minut utrzymując temperaturę roztworu 40–80°C korzystnie 60°C, a następnie mieszaninę umieszcza się w reaktorze do syntez w warunkach hydrotermalnych, definiowanych temperaturą T z zakresu $150^\circ C < T < 200^\circ C$, korzystnie 180°C w czasie t z zakresu $180 \text{ min} < t < 600 \text{ min}$, korzystnie 300 min. Po zakończeniu procesu syntezy mieszaninę odwirowuje się, a otrzymany osad przemywa kilkakrotnie wodą i na końcu etanolem, po czym osad suszy się w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, korzystnie 80°C, dalej wypala w temperaturach 700–1200°C korzystnie 900°C w atmosferze powietrza i czasie 1,5–5 h, korzystnie 3 h, a w końcowym etapie osad uciera się do uzyskania nanoproszku – modyfikatora luminescencyjnego, ML, używanego dalej do modyfikacji mikrowłókien celulozowych typu Lyocell.

Sposób otrzymywania włókien celulozowych typu Lyocell polega w pierwszym etapie na przygotowaniu roztworu przędzalniczego z ML (przy zastosowaniu mieszalnika laboratoryjnego marki IKA VISC, który jest wyposażony w płaszcz grzejny oraz dwa poziome mieszadła) w taki sposób, że do rozdrobnionej masy celulozowej świerkowej PLACETAE marki Rayonier® (20,7 g), rozpuszczalnika N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO) – 50% wodny roztworów (369,3 g) i 0,0144 g stabilizatora – ester propylowy kwasu galusowego (Tenox PG) dodano 0,5 g ML w postaci proszku, która pozwoliła uzyskać włókna modyfikowane z udziałem 2,5% ML w stosunku do zawartości α -celulozy we włóknie. Proces przygotowywania roztworu przędzalniczego czyli rozpuszczania celulozy w NMMO w obecności stabilizatora i ML prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem równym 0,016 MPa (0,16 bar), podnosząc temperaturę procesu od temperatury początkowej równej około 30°C aż do uzyskania temperatury 112°C (czas trwania procesu około 90 min). W trakcie procesu odebrano odpowiednią ilość wody – rzędu $150 \pm 5 \text{ cm}^3$. Zastosowanie takich warunków procesu rozpuszczania pozwala na otrzymanie homogenicznego roztworu przędzalniczego z udziałem 2,5% ML w mikrowłóknie. Następnie włókna formuje się metodą sucho-mokną na przędzarce laboratoryjnej z prędkością 50 m/min. Strumyczki roztworu przędzalniczego po przetłoczeniu przez dyszę (filierę) przędzalniczą z 18 otworami o średnicy 0,4 mm (długość kanalika dyszy 3,5 mm) dostają się do tzw. szczeliny powietrznej (*ang. air gap*) o długości 10 cm. W szczelinie powietrza ma miejsce wstępne uporządkowanie makrocząsteczek w strukturze strumyków. Przędzenie strumyczka płynu przędzalniczego w strefie powietrza odbywa się z szybkością 0,3 m/min. Następnie strumyki roztworu są wprowadzane do wodnej kąpieli zestalającej o długości 85 cm i temperaturze 20°C, w której zachodził proces zestalania włókien i wstępnego wypłukiwania rozpuszczalnika z włókien. Włókna przekierowano do wodnej kąpieli płuczącej o długości 80 cm i temperaturze 80°C celem wypłukania z nich resztek rozpuszczalnika. Włókna nawijano na urządzenie odbierające i suszono w temperaturze pokojowej w czasie 12 h. Parametry procesu formowania włókien podsumowano na fig. 1.

Sposób wytwarzania papieru z włóknami modyfikowanymi ML polega w pierwszym etapie na przygotowaniu masy celulozowej, które składa się z kilku etapów, opisanych poniżej.

a) Namaczanie masy celulozowej

Wyliczenie potrzebnej ilości masy celulozowej do formowania papieru wiąże się z gramaturą pojedynczych arkusików jaką chcemy uzyskać. W przypadku papieru z włóknami modyfikowanymi ML było to 70 g/m² dla arkusika. Z arkusza siarczanowej sosnowej bielonej masy celulozowej (BSK) o suchości 93% odważyć naważki tak, aby uzyskać 25 g bezwzględnie suchej masy dla każdej z nich, czyli 27 g. Arkusz masy rozdrabniamy na mniejsze kawałki i odważamy, następnie każdą z przygotowanych naważek w (jedną na punkt, w naszym przypadku 5, patrz tabela 1) umieszczamy w zlewce i dopełniamy wodą destylowaną w ilości 300 ml. Tak przygotowane naważki pozostawiamy do namoczenia na dobę w temperaturze pokojowej. Namaczanie masy celulozowej ma za zadanie zmiękczenie masyw celu lepszego jej rozwłóknienia.

b) Rozwłóknianie masy celulozowej

W kolejnym etapie wykonuje się rozwłóknianie uprzednio namoczonej masy zgodnie z normą ISO 5263-1:2004. W zależności od żądanego poziomu rozwłóknienia na rozwłókniaczu ustawiamy odpowiednią ilość obrotów. Dla papieru z włóknami modyfikowanymi ML na maszynie ustawiamy 60 000 obrotów. W celu wykonania papieru z mielonymi włóknami modyfikowanymi ML, dla odpowiednich wariantów w rozwłókniaczu razem z masą celulozową umieszcza się odważoną ilość pociętych na 4 mm odcinki modyfikowanych ML włókien Lyocell, czyli 0,24 g dla stężenia w papierze 1% oraz 0,72 g dla stężenia w papierze 3% (patrz tabela Fig. 2). Ma to na celu lepsze wymieszanie włókien Lyocell z masą przed procesem mielenia. Po rozwłóknieniu masę celulozową wyjmuje się z rozwłókniacza i wkłada do zlewki.

c) Mielenie masy celulozowej

Po rozwłóknieniu następuje mielenie masy w laboratoryjnym młynie PFI. Mielenie masy celulozowej jest niezbędne w celu uzyskania papieru o lepszych właściwościach wytrzymałościowych. Mielenie można wykonywać do uzyskania odpowiedniej smarności masy celulozowej, albo w określonym czasie, takim samym dla każdego wariantu. Dla papieru z włóknami modyfikowanymi ML wykonano proces mielenia w czasie 5 minut/wariant. Proces mielenia odbędzie się dla masy celulozowej bez włókien z ML, oraz dla masy celulozowej z dodatkiem włókien z ML (będą mielone razem z nią). Mielenie włókien Lyocell z masą spowoduje lepsze związanie ich z włóknami celulozowymi z masy, dzięki tworzeniu się fibryl na ich powierzchni. Inny wariant zakłada mielenie samej masy papierniczej i dodanie nie mielonych włókien Lyocell do masy w późniejszym, ostatnim etapie przygotowania tj. egalizacji (mieszania) włókien. Etap ten pozwala na uzyskanie jak najbardziej równomiernych arkuszy papieru, podczas procesu formowania mieszalniki są cały czas włączone (masa papiernicza jest cały czas mieszana). Poniżej w tabeli Fig. 2 przedstawiono warianty papieru formowanego z modyfikowanymi włóknami modyfikowanymi ML:

Naważkę masy wyjętą z rozwłókniacza rozmieszcza się równomiernie na bocznej powierzchni komory młyna PFI, następnie zamyka się urządzenie i włącza na 5 minut. Po tym czasie młyn trzeba wyłączyć i wyjąć zmieloną masę celulozową do zlewki. Kroki te powtarzamy dla każdego z 5 wariantów.

d) Egalizacja zawiesiny masy celulozowej

Zmielona masa papiernicza wprowadzana jest przed formowaniem do mieszalnika. W tym etapie w zależności od wymagań wprowadza się włókna Lyocell, wówczas otrzymamy papier z niemielonymi włóknami. W przypadku papieru z włóknami modyfikowanymi ML do mieszalnika wrzucamy naważkę 0,24 g włókien (wariant 1) oraz do kolejnego mieszalnika 0,72 g (wariant 2). Celem tego procesu jest wymieszanie włókien masy papierniczej i opcjonalnie dodatków modyfikujących, tak aby uzyskać jak najbardziej równomierny papier. Do mieszalnika wprowadza się zmieloną masę papierniczą, dopełnia się wodą do 10 litrów i włącza mieszanie. Przed uformowaniem pierwszego arkusza papieru czeka się 10 minut, aby włókna dobrze się wymieszały. Podczas procesu formowania papieru, w trakcie pobierania masy, mieszalniki są cały czas włączone.

Ostatni etap formowania papieru odbywa się na laboratoryjnej aparaturze Rapid – Köthen zgodnie z normą ISO: 5259 – 2:2001. Aparatura składa się z kolumny formującej oraz czterech suszarek. Odpowiednią ilość masy papierniczej pobranej z mieszalnika (dobrej tak, aby uzyskać papier o odpowiedniej, zadanej gramaturze, w przypadku papieru z włóknami modyfikowanymi ML pobieramy 720 ml masy) wlewa się do kolumny formującej, gdzie w sposób automatyczny powstaje arkusik papieru. Po formowaniu, arkusz jest zdejmowany z sita i wkładany do suszarki na 7 minut w temperaturze

98°C. Po wyjęciu z suszarki ustala się gramaturę dla danego arkusika na wadze laboratoryjnej. Uformowane arkusiki przenosi się do klimatyzowanego laboratorium analitycznego, gdzie były kondycjonowane zgodnie z normą ISO: 187:1990.

Fig. 3 przedstawia widmo emisji (obserwowane poprzez aktywację promieniowania z zakresu ultrafioletu, długość fali 293 nm, lampa ksenonowa) dla modyfikatora domieszkowanego jonami Yb^{3+} , Tm^{3+} oraz Eu^{3+} nanokrystalicznego GdVO_4 otrzymanego według sposobu opisanego w przykładzie 1 oraz modyfikowanego włókna, przędzonego ze zróżnicowaną prędkością, tj. 10 m/min i 50 m/min. Na widmie emisji widać charakterystyczne dla jonu Eu^{3+} wąskie oraz intensywne pasma emisyjne w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, tj. tu 400–800 nm.

Fig. 4 przedstawia widmo emisji przedstawiające zjawisko luminescencji obserwowane po aktywacji promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni (długość fali wzbudzenia 975 nm, laser ciągły) dla modyfikatora nanokrystaliczny GdVO_4 domieszkowany jonami Yb^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} otrzymanego w sposób opisany w przykładzie 1, jak i modyfikowanego włókna, przędzonego ze zróżnicowaną prędkością, tj. 10 m/min i 50 m/min. Na widmie emisji przedstawione są charakterystyczne dla jonów Eu^{3+} i Tm^{3+} wąskie i intensywne pasma w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, tj. tu 400–850 nm.

Fig. 5 przedstawia zdjęcia przedstawiające zjawisko luminescencji obserwowane po aktywacji promieniowaniem z zakresu bliskiej podczerwieni (długość fali wzbudzenia 975 nm, laser ciągły) oraz ultrafioletu (długość fali 293 nm, lampa ksenonowa) dla papieru modyfikowanego włóknami niemielnymi.

Przykład zastosowania:

Wytwarzanie paszportów zawierających stronę wykonaną z papieru zawierającego pocięte mikrowłókna celulozowe modyfikowane nanocząstkami luminescencyjnymi GdVO_4 domieszkowane jonami $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.

W celu wytworzenia zabezpieczonego przed fałszerstwem paszportu zawierającego stronę/kartkę z mikrowłóknami z nanocząstkami luminescencyjnymi wkleja/wszywa się ją w znany sposób do pozostałych stron tworzących całość dokumentu. Działając na tak otrzymany dokument promieniowaniem o odpowiedniej długości fali (laser lub lampa ksenonowa), tj. 975 (NIR) lub 293 nm (UV) uzyskuje się emisję włókna (nanocząstek luminescencyjnych) o charakterystycznej barwie niebieskiej pod wpływem NIR oraz czerwonej pod wpływem UV i odpowiedniej intensywności (rejestrowaną za pomocą przenośnego/mobilnego spektrofotometru), zgodną z dołączonymi widmami spektroskopowymi.

Zastrzeżenia patentowe

1. Papier modyfikowany luminescencyjnymi mikrowłóknami celulozowymi, **znamienny tym**, że papier w swojej strukturze zawiera mikrowłókna modyfikowane nanocząstkami luminescencyjnymi, którymi są nanokryształy wanadanu gadolinu GdVO_4 , domieszkowane jonami iterbu Yb^{3+} w ilości 0,5% do 99,998% korzystnie 20%, tulu Tm^{3+} w ilości 0,001% do 5% korzystnie 0,5% oraz europu Eu^{3+} od 0,001% do 20% korzystnie 5%.
2. Sposób wytwarzania papieru modyfikowanego określonego zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie przygotowuje się wodne roztwory octanów pierwiastka ziem rzadkich, gadolinu, iterbu, tulu i europu poprzez rozтворzenie tlenków, odpowiednio Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 i Eu_2O_3 w stężonym kwasie octowym do uzyskania roztworów o stężeniach 0,5 M do 1 M, w drugim etapie do wodnej mieszaniny otrzymanych octanów dodaje się wanadanu(V) amonu, NH_4VO_3 rozpuszczonego w wodzie o temp. 60–95°C korzystnie 80°C, w ilości 10–200% korzystnie 25% nadmiaru w stosunku do łącznej ilości moli jonów gadolinu i iterbu, i tulu, i europu, po czym całość miesza się magnetycznie do ujednoczenia mieszaniny w temperaturze roztworu 40–80°C korzystnie 60°C, a następnie mieszaninę poddaje się procesowi syntezy w reaktorze w warunkach hydrotermalnych, definiowanych temperaturą T z zakresu $150^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$, korzystnie 180°C w czasie t z zakresu $180 \text{ min} < t < 600 \text{ min}$, korzystnie 300 min, dalej po zakończeniu procesu syntezy mieszaninę odwirowuje się, a otrzymany osad przemywa kilkakrotnie wodą i na końcu etanolem, po czym osad suszy się w temperaturze pokojowej, dalej wypala się w temperaturze 700–1200°C korzystnie 900°C w czasie 1,5–5 h, korzystnie 3 h, a w trzecim etapie otrzymany osad uciera się do uzyskania nanoproszku – modyfikatora luminescencyjnego, który wprowadza się w ilości od 0,01 do 20% wagowych korzystnie w ilości 2,5% wagowych w stosunku do zawartości α -celulozy we włóknie do

- 4,995% wagowych rozdrobnionej masy celulozowej w 95% wagowych 50% wodnego roztworu N-tlenku-N-metylomorfoliny (NMMO) i 0,005% wagowych stabilizatora (estru propylowego kwasu galusowego), a następnie rozpuszcza się celulozę pod obniżonym ciśnieniem 0,016 MPa (0,16 bar), w temperaturze nieprzekraczającej 150°C, korzystnie w 112°C, odbierając jednocześnie nadmiar wody z układu, po czym w czwartym etapie homogeniczny roztwór celulozy (roztwór przędzalniczy) przetłacza się przez kanaliki dyszy przędzalniczej z 18 otworami o średnicy od 0,1 do 1 mm, korzystnie 0,4 mm (długość kanałika dyszy od 1 do 10 mm, korzystnie 3,5 mm), skąd następnie przechodzi on przez przestrzeń powietrzną (o długości równej 1–100 cm, korzystnie 10 cm) i w postaci strumyków trafia do wodnej kąpieli zestalającej o temperaturze od 1 do 50°C, korzystnie 20°C, a następnie do wodnej kąpieli płuczącej o temperaturze od 50 do 90°C, korzystnie 80°C, aby w ostatnim piątym etapie włókna nawinąć na cewkę urządzenia odbierającego i wysuszyć.
3. Zastosowanie papieru modyfikowanego luminescencyjnymi mikrowłóknami celulozowymi określonego w zastrzeżeniu 1 do zabezpieczania dokumentów szczególnego przeznaczenia.

Rysunki

Parametr	Wartość
długość kanałika dyszy [mm]	3,5
średnica kanałika dyszy [mm]	0,4
temperatura dyszy przędzalniczej [°C]	115
prędkość w kanałiku dyszy [m/min]	1,0
prędkość odbioru włókien [m/min]	50
długość szczeliny powietrznej [cm]	11
temperatura kąpielii zestalającej [°C]	20

Fig.1

Numer papieru	Numer włókna i opis	Ilość włókien w papierze (%)	Ilość włókien na punkt (g)
1	ML nie mielone	1	0,24
2	ML nie mielone	3	0,72
3	ML mielone razem z masą papierniczą	1	0,24
4	ML mielone razem z masą papierniczą	3	0,72
5	Zerówka (papier niemodyfikowany)	0	0

Fig. 2

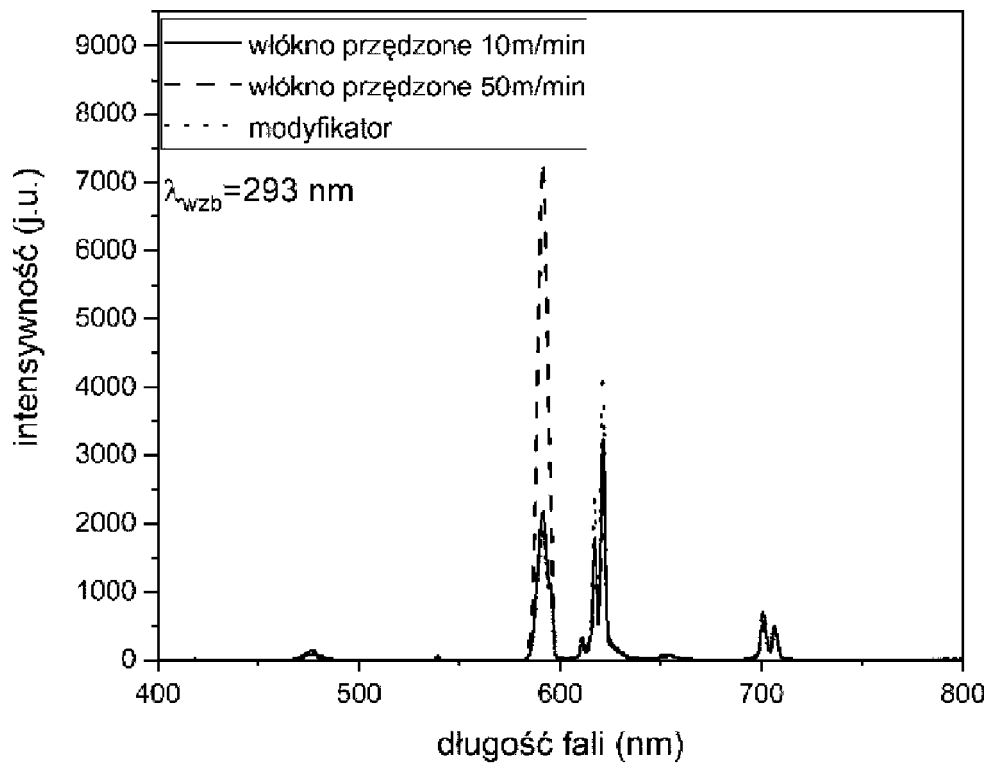


Fig. 3

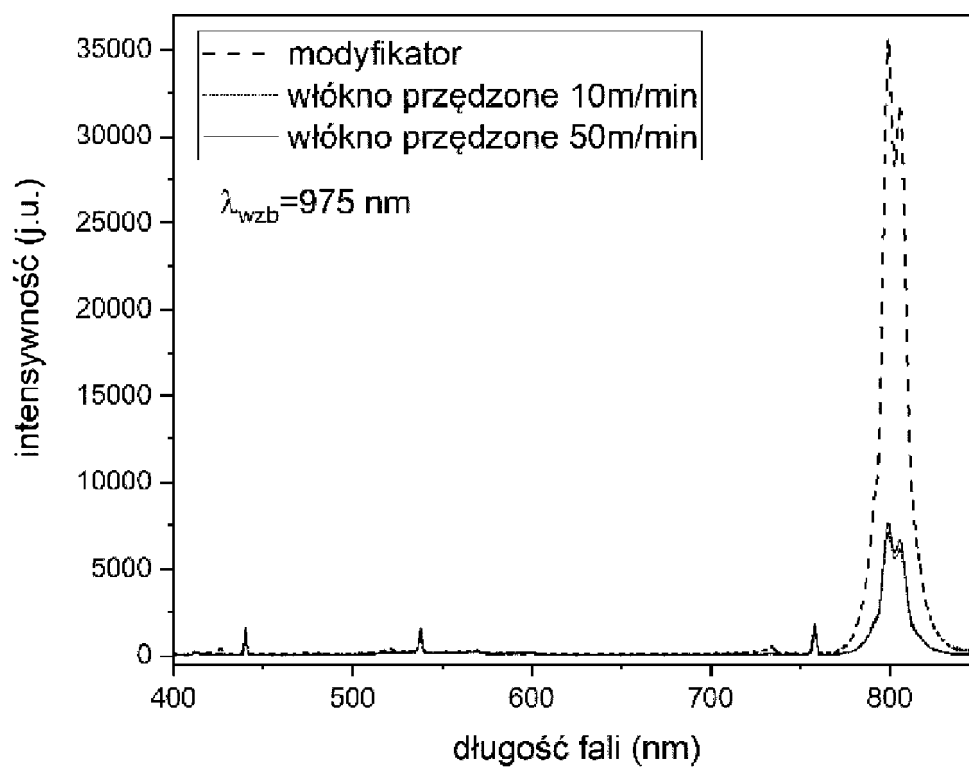


Fig. 4

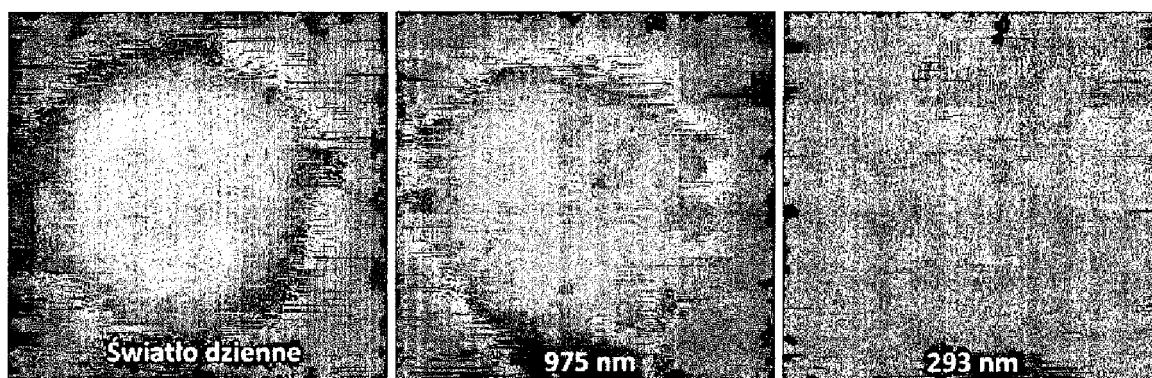


Fig. 5