



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102909988 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 21

(21) 申请号 201210427845. X

(22) 申请日 2012. 10. 31

(73) 专利权人 中国人民银行印制科学技术研究所

地址 100070 北京市丰台区科学城中核路 5 号

专利权人 中国印钞造币总公司

(72) 发明人 魏先印 刘卫东 李彩卿 刘东
黄如丹 赵红梅 杨志洪 徐斌
李欢 张鲁晶

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 夏正东

(51) Int. Cl.

B42D 15/00 (2006. 01)

C09K 11/66 (2006. 01)

G07D 7/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1763311 A, 2006. 04. 26, 说明书第 2 页第 4 段至第 5 页第 1 段.

US 6503603 B1, 2003. 01. 07, 说明书第 1 栏第 1 行至第 4 栏第 5 行.

CN 1867459 A, 2006. 11. 22, 全文.

CN 1255896 A, 2000. 06. 07, 全文.

CN 1404020 A, 2003. 03. 19, 全文.

CN 101044536 A, 2007. 09. 26, 全文.

CN 101486856 A, 2009. 07. 22, 全文.

CN 1563270 A, 2005. 01. 12, 全文.

CN 102205761 A, 2011. 10. 05, 全文.

JP 2011-218740 A, 2011. 11. 04, 全文.

审查员 王恒印

权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

一种有价文件及其鉴定方法

(57) 摘要

本发明涉及一种具有红外长余辉发光特征的有价文件, 包含有价文件基底以及包含至少一种红外长余辉发光物质用于检验真实性特征的安全部件。本发明还涉及检验安全部件真实性的方法以及制备方法。

1. 一种有价文件,其特征在于:包括有价文件基底以及检验其真实性的安全部件,其中所述的安全部件与有价文件基底结合在一起,安全部件包含至少一种红外长余辉发光物质,所述红外长余辉发光物质能够在激励条件下发射红外荧光,在去掉激发源后,可在一定时间内,继续发射红外荧光,其特征在于,所述的红外长余辉发光物质具有如下通式: $A_e B_f Ga_g Ge_h O_{((e/2)+f+(3g/2)+2h+(m \times j/2)+(n \times p/2))} : mX^{j+}, nY^{p+}$,其中

A 是 Li^+ , Na^+ , K^+ 离子中的至少一种;

B 是 Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} 离子中的至少一种;

X 是 Cr^{3+} , Ni^{2+} 离子中的至少一种;

Y 是独立的 Li^+ 离子,碱土金属离子、镧系离子或其混合;

e, f, g, h 为 0-8 的整数;

m 为基于 O 元素的摩尔百分数 0.001% 至 3%;

n 为基于 O 元素的摩尔百分数 0% 至 3%;

j 为元素 X 的离子电荷数,为整数 2 或整数 3;

p 为元素 Y 的离子电荷数,为 1-5 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述有价文件基底由纸和 / 或塑料制成。

3. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述安全部件为线条、图文、标条、圆片或纤维。

4. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述的安全部件与有价文件基底结合在一起是指将安全部件全部或部分覆盖或分散于有价文件基底的表面。

5. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述的安全部件与有价文件基底结合在一起是指将安全部件埋入或施加到有价文件基底内部。

6. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述的一定时间内指去掉激发源后 0-100 小时。

7. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述的一定时间内指去掉激发源后 0-50 小时。

8. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述的一定时间内指去掉激发源后 0-10 小时。

9. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述通式中 Ga 可部分地被第三主族金属取代,Ge 可部分地被第四主族金属取代。

10. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于, $e+f \neq 0$ 。

11. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于, $g+h \neq 0$ 。

12. 如权利要求 1-11 任一项所述的有价文件,其特征在于,发射的红外长余辉荧光波长位于 690nm-2500nm。

13. 如权利要求 12 所述的有价文件,其特征在于,发射的红外长余辉荧光波长优选位于 690nm-1500nm。

14. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,激励条件为紫外灯激发和 / 或氙弧灯激发和 / 或日光激发和 / 或发光二极管激发。

15. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述的红外长余辉发光物质以可见和

/或不可见涂层的方式部分覆盖有价文件的表面。

16. 如权利要求 15 所述的有价文件,其特征在于,所述的红外长余辉发光物质以颜料的方式混入油墨体系中。

17. 如权利要求 16 所述的有价文件,其特征在于,油墨体系为胶印油墨、雕刻凹印油墨、凸印油墨、柔版油墨、照相凹版油墨、丝印油墨、数码油墨或者喷墨墨水。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的有价文件,其特征在于,油墨体系中除了红外长余辉发光物质,还可加入磁性材料、光变材料、温变材料、上转换材料、紫外荧光材料或液晶材料。

19. 如权利要求 1 所述的有价文件,其特征在于,所述的红外长余辉发光物质以相应制备的纤维、圆片或标条的形式进入有价文件内部和/或有价文件表面。

20. 一种用于检查权利要求 1,3,15-19 中任一项所述的有价文件的真实性的方法,其特征在于,红外长余辉发光物质经过紫外灯激发和/或氙弧灯激发和/或日光激发和/或发光二极管激发后,去掉激励条件,肉眼观察不到红外长余辉发光,通过红外成像设备可观察到红外长余辉荧光。

21. 一种用于检查权利要求 1,3,15-19 中任一项所述的有价文件的真实性的方法,其特征在于,判定红外长余辉发光物质的发射光谱的波峰位置和/或强度和/或形状和/或半高宽。

22. 一种用于检查权利要求 1,3,15-19 中任一项所述的有价文件的真实性的方法,其特征在于,判定红外长余辉发光物质的荧光衰减曲线和/或荧光寿命。

23. 一种用于检验有价文件真实性的安全部件,其中所述安全部件包含至少一种红外长余辉发光物质,所述红外长余辉发光物质能够在激励条件下发射红外荧光,在去掉激发源后,可在一定时间内,继续发射红外荧光,其特征在于,所述的红外长余辉发光物质具有如下通式: $A_e B_f Ga_g Ge_h O_{((e/2)+f+(3g/2)+2h+(m \times j/2)+(n \times p/2))} :mX^{j+}, nY^{p+}$,其中

A 是 Li^+ , Na^+ , K^+ 离子中的至少一种;

B 是 Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} 离子中的至少一种;

X 是 Cr^{3+} , Ni^{2+} 离子中的至少一种;

Y 是独立的 Li^+ 离子,碱土金属离子、镧系离子或其混合;

e, f, g, h 为 0-8 的整数;

m 为基于 O 元素的摩尔百分数 0.001% 至 3%;

n 为基于 O 元素的摩尔百分数 0% 至 3%;

j 为元素 X 的离子电荷数,为整数 2 或整数 3;

p 为元素 Y 的离子电荷数,为 1-5 的整数。

24. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于,所述安全部件为线条、图文、标条、圆片或纤维。

25. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于,所述的一定时间内指去掉激发源后 0-100 小时。

26. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于,所述的一定时间内指去掉激发源后 0-50 小时。

27. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于,所述的一定时间内指去掉激发源后 0-10 小时。

28. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于,所述通式中 Ga 可部分地被第三主族金属取代,Ge 可部分地被第四主族金属取代。

29. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于, $e+f \neq 0$ 。

30. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于, $g+h \neq 0$ 。

31. 如权利要求 23-30 任一项所述的安全部件,其特征在于,发射的红外长余辉荧光波长位于 670nm-2300nm。

32. 如权利要求 31 所述的安全部件,其特征在于,发射的红外长余辉荧光波长优选位于 690nm-1500nm。

33. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于,激励条件为紫外灯激发和 / 或氙弧灯激发和 / 或日光激发和 / 或发光二极管激发。

34. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于,所述的红外长余辉发光物质以可见和 / 或不可见涂层的方式部分覆盖有价文件的表面。

35. 如权利要求 34 所述的安全部件,其特征在于,所述的红外长余辉发光物质以颜料的方式混入油墨体系中。

36. 如权利要求 23 所述的安全部件,其特征在于,所述的红外长余辉发光物质以相应制备的纤维、圆片或标条的形式进入有价文件内部和 / 或有价文件表面。

一种有价文件及其鉴定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有红外长余辉发光特征的有价文件,包含有价文件基底以及包含至少一种红外长余辉发光物质用于检验真实性特征的安全部件。本发明还涉及检验安全部件真实性的方法以及制备方法。

背景技术

[0002] 发光特征用于钞票、证件、有价票据等安全物品的防伪领域,已经有很长时间。符合斯托克斯定律的紫外光或可见光激发发射可见光、红外光的发光物质,以及符合反斯托克斯效应的上转换发光材料在包括钞票在内的有价票证具有较为广泛地应用。应用方式也多种多样,包括有色荧光图文、无色荧光图文、荧光面额数字、有色荧光号码、磷光号码及图文、荧光纤维等等。随着伪造者获取信息及材料的手段越来越容易,很多防伪技术的反伪造效果逐渐减弱,其中就包括普通可见荧光防伪技术。这就对钞票等有价票证的防伪提出了越来越高的要求。

[0003] 专利 CN101014683A 公开了包含至少一种发光物质的有价证件,介绍了经由发光物质的性质来对有价证件进行判定真实性的方法。

[0004] 专利 CN101076835A 公开了具有发光特性的有价文件及鉴定方法,其中,安全部件包含至少两种发光材料,并对光谱特征进行了编码,发光物质的激发和发射可在紫外、可见以及红外光谱区产生,但没有述及红外长余辉发光。

[0005] 专利 CN1329399C 公开了一种可在紫外光激发下发射可见荧光的化合物,该化合物适合应用于文件防伪。该化合物不具备红外长余辉发光特征。

[0006] 一般来讲,光致激发产生的发光包括荧光和磷光。磷光指激发停止后持续时间大于 10^{-8} s 的发光,其中持续时间达到几个小时的可称作长余辉发光。荧光和磷光材料在防伪领域都有应用。

[0007] 发光特征用于钞票等防伪,除了对不同激发条件和发射条件的荧光物质进行编码组合,提高伪造者分析和伪造的难度之外,将适合于钞票等应用要求的新型发光特征引入防伪领域,也是一种思路。

[0008] 在激发条件下发射光谱在 400-700nm 的可见光适合于目视观察鉴别,比如在紫外灯照射下,发射各种可见光颜色的荧光特征。相较于可见光谱发光,近红外光谱发光,由于肉眼不可见,隐蔽性较好,更适用于特殊机器或检测设备来进行检测和识读,同时,红外长余辉发光物质在去激发后,还可通过仪器进行信号识读,或者肉眼通过红外成像设备观察到发光特征。另外基于增加伪造者难度的考虑,所采用的发光物质,最好为市面购买不到的材料,

[0009] 由于有价证件,特别是钞票的使用场合多种多样,因此,为了真伪判定或检测的便利性所使用的发光物质最后可被较易得到的激发条件所激发,比如可被日光激发。

[0010] 因此,用于有价证件等防伪的红外长余辉物质,需具备以下性质:

[0011] 日光激发下可产生高强度的磷光,

- [0012] 具有较长时间的余辉，
 [0013] 市面无法购买，
 [0014] 外观无色，
 [0015] 研磨处理后性质不变。

发明内容

[0016] 一、要解决的技术问题

[0017] 本发明的目的在于提供一种具有防伪特性的有价文件，实现通过红外长余辉发光物质经由日光或紫外光激发产生红外长余辉发光，以此来鉴别有价文件的真伪。

[0018] 本发明的另一个目的，提供一种用于有价文件真伪鉴别的方法，实现通过红外长余辉发光物质的特性进行有价文件的真伪鉴别。

[0019] 二、技术方案

[0020] 本发明涉及一种对有价文件以及对该文件进行真伪判定的方法。将红外长余辉发光特征引入有价文件，通过有价文件的红外长余辉特征对其进行真实性鉴别。

[0021] 根据本发明，有价文件由有价文件基底和安全部件组成，有价文件为钞票、汇票、支票、税票、护照、银行卡、身份证等。

[0022] 安全部件用于检验有价文件的真实性，安全部件可以为线条、图文、标条、圆片或纤维。安全部件至少包含一种红外长余辉发光物质，能够在激励条件下，发射红外荧光，并且在去掉激发源后，在一定时间内，继续发射红外荧光。

[0023] 有价文件基底的材质为纸张、塑料或者二者的组合。

[0024] 根据本发明，有价文件基底与安全部件结合在一起，安全部件可以通过印刷、涂敷、喷涂、溅射等方式全部或部分覆盖有价文件基底的表面，或者分散于有价文件基底的表面，其中，红外长余辉发光物质在安全部件中的质量分数为 5%-40%，优选 25%-35%。比如，在有价文件的印制过程中，在凹印工序，通过凹版印刷形成的部分凹印图文具有红外长余辉发光特征。也可以在纸张抄造工序，在湿纸页表面全部或部分喷洒含红外长余辉发光物质的液体体系，从而使得纸张表面具备红外长余辉发光特性。或者在塑料基材表面，经由溅射或沉积方法将红外长余辉发光物质固定在塑料表面。

[0025] 一般地，红外长余辉发光物质以颜料的方式分散于油墨体系中，油墨体系多种多样，可以是胶印油墨、雕刻凹印油墨、凸印油墨、照相凹版油墨、丝印油墨、数码油墨或者喷墨墨水体系。同时，油墨体系中除了含有红外长余辉发光物质，还可加入磁性材料、光变材料、温变材料、上转换材料、紫外荧光材料或液晶材料。

[0026] 或者，安全部件以纤维、圆片或者标条的方式埋入或施加到有价文件基底的内部。比如，在纸张抄造过程中，安全部件以相应方法制备的含红外长余辉发光物质的纤维的方式进入纸张内部。或者，安全部件以相应方法制备的含红外长余辉发光物质的标条的方式在纸张抄造过程中，施加到纸张的内部。

[0027] 1、根据本发明，安全部件包含的红外长余辉发光物质，具有如下通式 $A_e B_f G_a G_e O_{(e/2)+f+(3g/2)+2h+m \times j/2+n \times p/2)}$: mX^{j+} , nY^{p+} , 其中

[0028] A 是 Li^+ , Na^+ , K^+ 离子中的至少一种；

[0029] B 是 Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} 离子中的至少一种；

[0030] X 是 Cr^{3+} , Ni^{2+} 离子中的至少一种；

[0031] Y 是独立的 Li^+ 离子, 碱土金属离子、镧系离子或其混合；

[0032] e, f, g, h 为 0-8 的整数；

[0033] m 为基于 O 元素的摩尔百分数 0.001% 至 3%；

[0034] n 为基于 O 元素的摩尔百分数 0% 至 3%；

[0035] j 为元素 X 的离子电荷数, 为整数 2 或整数 3；

[0036] p 为元素 Y 的离子电荷数, 为 1-5 的整数。

[0037] 在上述通式化合物中, Ga 可部分地被第三主族金属取代, 比如, 在上述通式的化合物中 Ga 可部分地被元素 Al, 或者部分地被元素 In 取代, 或者同时被两种元素部分取代; Ge 可部分地被第四主族金属取代, 比如, 在上述通式中, Ge 可部分地被元素 Sb, 或者部分地被元素 Pb 取代, 或者同时被两种元素部分取代。

[0038] 在上述通式化合物中, A, B 为反荷阳离子, 无机氧酸盐化合物中, 由于电荷平衡的需要, 反荷离子是必须有的, 因此, e, f 具有以下关系: $e+f \neq 0$, 同时, g, h 具有以下关系: $g+h \neq 0$ 。

[0039] 上述通式的化合物具有红外长余辉发光特征, 在合适的激励条件下, 可发射红外长余辉荧光, 合适的激励条件可以是紫外灯激发, 也可以是氙弧灯激发, 也可以是日光激发, 也可以是发光二极管激发。在去掉激发源后, 具有上述通式的化合物可在 0-100 小时内继续发射红外荧光, 优选 0-50 小时之内, 更优选 0-10 小时之内。发射的红外荧光位于 670nm-2500nm 波长的光谱范围之内, 优选位于 690nm-1500nm 波长范围之内的红外荧光, 这是因为 690nm-1500nm 处于硅检测器的探测范围之内, 同时由于波长相对较短, 背景噪声较小, 易于检测。另外, 具有上述通式的化合物其外观颜色接近无色, 不影响安全部件本身的颜色, 比较方便与各种颜色进行搭配。

[0040] 上述通式的化合物可以通过固相合成的方法制备得到, 大致合成步骤如下: 将各反应原料按化学计量比称量配制, 在研钵或球磨机内充分混合均匀, 混合物料装入石英坩埚, 将坩埚放入马弗炉中, 马弗炉按预定的反应温度和时间工作, 即可得到所需的化合物, 固相反应的产物一般粒径较大, 需要经过研磨处理至合适的粒径大小, 以满足后期纺丝成纤维或者加入各种油墨体系的要求。

[0041] 根据本发明, 除了提供一种有价文件, 还提供了鉴定有价文件真实性的方法。

[0042] 第一种鉴定有价文件真实性的方法: 红外长余辉发光物质经过紫外灯激发和 / 或氙弧灯激发和 / 或日光激发和 / 或发光二极管激发后, 去掉激励条件, 肉眼观察不到红外长余辉发光, 通过红外成像设备可观察到红外长余辉荧光, 比如, 通过丝网印刷工艺产生的含红外长余辉发光物质的图文, 在太阳光激发后, 置于暗箱, 此时肉眼观察不到印刷图文的红外长余辉发光, 通过红外成像设备则可以看到红外长余辉荧光图文。

[0043] 第二种鉴定有价文件真实性的方法: 本发明公开的具有红外长余辉发光特征的化合物的光谱特征有其特殊性, 因此可以通过判定红外长余辉发光物质的发射光谱的波峰位置和 / 或强度和 / 或形状和 / 或半高宽来进行有价文件真实性的鉴别。

[0044] 第三种鉴定有价文件真实性的方法: 根据本发明公开的具有红外长余辉发光特征的化合物, 由于其具有长余辉发光特征, 因此可以通过判定红外长余辉发光物质的红外荧光衰减曲线和 / 或荧光寿命来进行有价文件真实性的鉴别。

具体实施方式

[0045] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明白，以下结合具体实施例，对本发明进一步详细说明。

[0046] 本发明的主要内容为：将红外长余辉发光物质引入有价文件，实现通过红外长余辉发光物质经由日光或紫外光激发产生红外长余辉发光，通过红外长余辉发光的特性来鉴别有价文件的真伪。

[0047] 本发明进一步涉及如下技术方案：

[0048] 1、一种有价文件，其特征在于：包括有价文件基底以及检验其真实性的安全部件，其中所述的安全部件与有价文件基底结合在一起，安全部件包含至少一种红外长余辉发光物质，所述红外长余辉发光物质能够在激励条件下发射红外荧光，在去掉激发源后，可在一定时间内，继续发射红外荧光。

[0049] 2、如实施方案 1 所述的有价文件，其特征在于，所述有价文件基底由纸和 / 或塑料制成。

[0050] 3、如实施方案 1 所述的有价文件，其特征在于，所述安全部件为线条、图文、标条、圆片或纤维。

[0051] 4、如实施方案 1 所述的有价文件，其特征在于，所述的安全部件与有价文件基底结合在一起是指将安全部件全部或部分覆盖或分散于有价文件基底的表面。

[0052] 5、如实施方案 1 所述的有价文件，其特征在于，所述的安全部件与有价文件基底结合在一起是指将安全部件埋入或施加到有价文件基底内部。

[0053] 6、如实施方案 1 所述的有价文件，其特征在于，所述的一定时间内指去掉激发源后 0-100 小时，优选 0-50 小时，更优选 0-10 小时。

[0054] 7、如实施方案 1 所述的有价文件，其特征在于，所述的红外长余辉发光物质具有如下通式： $A_e B_f Ga_g Ge_h O_{((e/2)+f+(3g/2)+2h+(m \times j/2)+(n \times p/2))} : mX^{j+}, nY^{p+}$ ，其中

[0055] A 是 Li^+ , Na^+ , K^+ 离子中的至少一种；

[0056] B 是 Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} 离子中的至少一种；

[0057] X 是 Cr^{3+} , Ni^{2+} 离子中的至少一种；

[0058] Y 是独立的 Li^+ 离子，碱土金属离子、镧系离子或其混合；

[0059] e, f, g, h 为 0-8 的整数；

[0060] m 为基于 O 元素的摩尔百分数 0.001% 至 3%；

[0061] n 为基于 O 元素的摩尔百分数 0% 至 3%；

[0062] j 为元素 X 的离子电荷数，为整数 2 或整数 3；

[0063] p 为元素 Y 的离子电荷数，为 1-5 的整数。

[0064] 8、如实施方案 7 所述的有价文件，其特征在于，所述通式中 Ga 可部分地被第三主族金属取代，Ge 可部分地被第四主族金属取代。

[0065] 9、如实施方案 7 所述的有价文件，其特征在于， $e+f \neq 0$ 。

[0066] 10、如实施方案 7 所述的有价文件，其特征在于， $g+h \neq 0$ 。

[0067] 11、如实施方案 7-10 任一项所述的有价文件，其特征在于，发射的红外长余辉荧光波长位于 670nm-2500nm。

[0068] 12、如实施方案 11 所述的有价文件，其特征在于，发射的红外长余辉荧光波长优选位于 690nm-1500nm。

[0069] 13、如实施方案 1 所述的有价文件，其特征在于，激励条件为紫外灯激发和 / 或氙弧灯激发和 / 或日光激发和 / 或发光二极管激发。

[0070] 14、如实施方案 1 所述的有价文件，其特征在于，所述的红外长余辉发光物质以可见和 / 或不可见涂层的方式部分覆盖有价文件的表面。

[0071] 15、如实施方案 14 所述的有价文件，其特征在于，所述的红外长余辉发光物质以颜料的方式混入油墨体系中。

[0072] 16、如实施方案 15 所述的有价文件，其特征在于，油墨体系为胶印油墨、雕刻凹印油墨、凸印油墨、柔版油墨、照相凹版油墨、丝印油墨、数码油墨或者喷墨墨水。

[0073] 17、如实施方案 15 或 16 所述的有价文件，其特征在于，油墨体系中除了红外长余辉发光物质，还可加入磁性材料、光变材料、温变材料、上转换材料、紫外荧光材料或液晶材料。

[0074] 18、如实施方案 1 所述的有价文件，其特征在于，所述的红外长余辉发光物质以相应制备的纤维、圆片或标条的形式进入有价文件内部和 / 或有价文件表面。

[0075] 19、一种用于检查实施方案 1, 3, 14-18 中任一项所述的有价文件的真实性的方法，其特征在于，红外长余辉发光物质经过紫外灯激发和 / 或氙弧灯激发和 / 或日光激发和 / 或发光二极管激发后，去掉激励条件，肉眼观察不到红外长余辉发光，通过红外成像设备可观察到红外长余辉荧光。

[0076] 20、一种用于检查实施方案 1, 3, 14-18 中任一项所述的有价文件的真实性的方法，其特征在于，判定红外长余辉发光物质的发射光谱的波峰位置和 / 或强度和 / 或形状和 / 或半高宽。

[0077] 21、一种用于检查实施方案 1, 3, 14-18 中任一项所述的有价文件的真实性的方法，其特征在于，判定红外长余辉发光物质的荧光衰减曲线和 / 或荧光寿命。

[0078] 22、一种用于检验有价文件真实性的安全部件，其中所述安全部件包含至少一种红外长余辉发光物质，所述红外长余辉发光物质能够在激励条件下发射红外荧光，在去掉激发源后，可在一定时间内，继续发射红外荧光。

[0079] 23、如实施方案 22 所述的安全部件，其特征在于，所述安全部件为线条、图文、标条、圆片或纤维。

[0080] 24、如实施方案 22 所述的安全部件，其特征在于，所述的一定时间内指去掉激发源后 0-100 小时，优选 0-50 小时，更优选 0-10 小时。

[0081] 25、如实施方案 22 所述的安全部件，其特征在于，所述的红外长余辉发光物质具有如下通式： $A_e B_f G_a G_e h O_{((e/2)+f+(3g/2)+2h+(m \times j/2)+(n \times p/2))} : mX^{j+}, nY^{p+}$ ，其中

[0082] A 是 Li^+ , Na^+ , K^+ 离子中的至少一种；

[0083] B 是 Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} 离子中的至少一种；

[0084] X 是 Cr^{3+} , Ni^{2+} 离子中的至少一种；

[0085] Y 是独立的 Li^+ 离子，碱土金属离子、镧系离子或其混合；

[0086] e, f, g, h 为 0-8 的整数；

[0087] m 为基于 O 元素的摩尔百分数 0.001% 至 3%；

- [0088] n 为基于 O 元素的摩尔百分数 0% 至 3%；
- [0089] j 为元素 X 的离子电荷数，为整数 2 或整数 3；
- [0090] p 为元素 Y 的离子电荷数，为 1-5 的整数。
- [0091] 26、如实施方案 25 所述的安全部件，其特征在于，所述通式中 Ga 可部分地被第三主族金属取代，Ge 可部分地被第四主族金属取代。
- [0092] 27、如实施方案 25 所述的安全部件，其特征在于， $e+f \neq 0$ 。
- [0093] 28、如实施方案 25 所述的安全部件，其特征在于， $g+h \neq 0$ 。
- [0094] 29、如实施方案 25-28 任一项所述的安全部件，其特征在于，发射的红外长余辉荧光波长位于 670nm-2500nm。
- [0095] 30、如实施方案 29 所述的安全部件，其特征在于，发射的红外长余辉荧光波长优选位于 690nm-1500nm。
- [0096] 31、如实施方案 22 所述的安全部件，其特征在于，激励条件为紫外灯激发和 / 或氙弧灯激发和 / 或日光激发和 / 或发光二极管激发。
- [0097] 32、如实施方案 22 所述的安全部件，其特征在于，所述的红外长余辉发光物质以可见和 / 或不可见涂层的方式部分覆盖有价文件的表面。
- [0098] 33、如实施方案 32 所述的安全部件，其特征在于，所述的红外长余辉发光物质以颜料的方式混入油墨体系中。
- [0099] 34、如实施方案 22 所述的安全部件，其特征在于，所述的红外长余辉发光物质以相应制备的纤维、圆片或标条的形式进入有价文件内部和 / 或有价文件表面。
- [0100] 实施例 1
- [0101] 第一步，合成具有 $\text{KMg}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : 0.2\text{Cr}, 0.1\text{Pr}$ 化合物的长余辉发光物质。将氧化钾，氧化镁，氧化镓，氧化锗，三氧化二铬以及氧化镨按化学计量比配制，研钵中充分研磨混合，混合均匀的物料置入石英坩埚中，坩埚装入马弗炉内，于 1300℃ 反应 10 小时，待温度降至室温，取出产物，研细至合适粒径。
- [0102] 第二步，将第一步制得的化合物加入到胶印油墨体系中，胶印油墨体系的配方如下：

[0103]

材料名称	质量分数 (%)
改性酚醛树脂	30
聚氨酯改性醇酸树脂	25
超细钙	25
石蜡	3
红外长余辉发光物质	15
矿油	2

[0104] 第三步，第二步制得的胶印油墨经由胶印机通过印刷工艺在纸张上形成无色印刷

图文,印刷图文具有了红外长余辉特征。

[0105] 第四步,将上述印刷得到的图文在日光下放置 10 秒,移至无日光照射的暗处,肉眼观察看不到图文信息,通过红外成像设备可观察到红外长余辉发光图文,则宣布文件真实。或者,通过硅探测器探测去掉激发源后的图文区域发射的荧光光谱信号,然后与预存的本化合物的荧光光谱信息进行比对。若二者吻合,则宣布文件真实。

[0106] 实施例 2

[0107] 第一步,合成具有 $\text{KCa}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:0.2\text{Ni},0.05\text{Li}$ 化合式的长余辉发光物质。将氧化钾,氧化钙,氧化镓,氧化锗,氧化镍以及氧化锂按化学计量比配制,研钵中充分研磨混合,混合均匀的物料置入石英坩埚中,坩埚装入马弗炉内,于 1500°C 反应 10 小时,待温度降至室温,取出产物,研细至合适粒径。

[0108] 第二步,将第一步制得的化合物通过纺丝工艺制成纤维,将化合物按比例加入到聚丙烯纺丝原液中,经过熔融纺丝工艺,制得具有红外长余辉特征的纤维长丝,长丝切断至合适长度制成纸张抄造所需的纤维。

[0109] 第三步,在纸张抄造过程中,施加第二步制得的纤维,或者在湿纸页表面定向施放纤维。使得最终的成纸包含随机分布或者定向施放的红外长余辉发光纤维。

[0110] 第四步,将上述含红外长余辉发光纤维的纸张置于氙弧灯下照射,3 秒钟后移去氙弧灯,通过合适检测单元检测红外长余辉发光纤维的荧光衰减曲线,与预存的荧光衰减曲线进行比对,若二者一致,则宣布文件真实。

[0111] 实施例 3

[0112] 第一步,合成具有 $\text{Ca}_2\text{GaInGe}_4\text{O}_{12}:0.1\text{Ni},0.2\text{Cr}$ 化合式的长余辉发光物质。将氧化钙,氧化镓,氧化铟,氧化锗,氧化镍以及三氧化二铬按化学计量比配制,在过量硝酸处理下,形成硝酸盐溶液,向硝酸盐溶液中滴加适量柠檬酸铵溶液,调节 PH 值至中性,将形成的絮状沉淀静置,然后离心分离,分离出的絮状物,放入马弗炉中于 1000°C 反应 2 小时,待温度降至室温,取出产物,得到纳米级红外长余辉发光材料。

[0113] 第二步,在镀铝的 PE 膜上涂布 PVC 热熔胶,然后,将纳米级红外长余辉发光材料定点施放在热熔胶上,再通过热处理工艺使红外长余辉发光材料和 PE 膜结合在一起。将该膜裁切至所需宽度得到红外长余辉发光安全线。通过合适的工艺过程,将安全线与塑料基材结合在一起。

[0114] 第三步,将上述含红外长余辉发光安全线的塑料基材置于发光二极管下照射,3 秒钟后移去发光二极管,通过红外成像设备可观察到红外长余辉发光安全线,再通过合适检测单元检测红外长余辉发光纤维的荧光衰减曲线,与预存的荧光衰减曲线进行比对,若二者一致,则宣布文件真实。

[0115] 实施例 4

[0116] 第一步,合成具有 $\text{LiZn}_2\text{In}_2\text{Sn}_3\text{O}_{12}:0.02\text{Cr},0.05\text{Nd}$ 化合式的长余辉发光物质。将氧化锂,氧化锌,氧化铟,氧化锡,氧化钕及三氧化二铬按化学剂量比配制,在过量硝酸处理下,形成硝酸盐溶液,让硝酸盐溶液中滴加适量柠檬酸铵与尿素的混合溶液,调节 PH 值至中性,将形成的絮状溶液混和物加热蒸发得到干燥的蓬松状物质,将蓬松状物质装入坩埚,坩埚放入马弗炉内于 1100°C 反应 2 小时反应 2 小时,待温度降至室温,取出产物,洗涤,过滤,干燥,得到纳米级红外长余辉发光材料。

[0117] 第二步,将第一步制得的化合物与绿荧光材料 A 加入到凹印油墨体系中,凹印油墨体系的配方如下:

[0118]

材料名称	质量分数 (%)
酚醛树脂	30
聚氨酯改性醇酸树脂	25
钙粉	5
微粉蜡	3
绿荧光材料 A	20
红外长余辉发光物质	15
矿油	2

[0119] 第三步,第二步制得的凹印油墨经由凹版印刷机通过印刷工艺在纸张上形成无色印刷图文,印刷图文具有荧光特征和红外长余辉特征。

[0120] 第四步,将上述印刷得到的图文置于紫外灯下,裸眼可观察到绿色的荧光图文,移至无光源照射的暗处,裸眼观察看不到图文信息,通过红外成像设备可观察到红外长余辉发光图文,则宣布文件真实。或者,通过硅检测器探测紫外光激发下图文区域的绿荧光信号和去掉激发源后的图文区域发射的荧光光谱信号,然后与预存的绿荧光光谱信息和本化合物的荧光光谱信息进行比对。若二者吻合,则宣布文件真实。