



(51) МПК
C09K 11/08 (2006.01)
B42D 25/36 (2014.01)
D21H 21/40 (2006.01)
D21H 21/48 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 11/08 (2021.02); B42D 25/36 (2021.02); D21H 21/40 (2021.02); D21H 21/48 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020127632, 18.08.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.08.2020

Дата регистрации:
01.11.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.08.2020

(45) Опубликовано: 01.11.2021 Бюл. № 31

Адрес для переписки:

119034, Москва, ул. Пречистенка, 40/2, стр. 2,
АО НПП "Интеграл"

(72) Автор(ы):

Андреев Андрей Алексеевич (RU),
Каплюхий Сергей Александрович (RU),
Абраменко Виктор Алексеевич (RU),
Салунин Алексей Витальевич (RU),
Поздняков Егор Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Акционерное общество
Научно-производственное предприятие
"Интеграл" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2561073 C1, 20.08.2015. RU
2712685 C2, 30.01.2020. RU 2647025 C2,
13.03.2018. US 20100224831 A1, 09.09.2010. WO
2000039397 A1, 06.07.2000.

(54) Композитный люминесцентный материал и способ его получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к созданию специальных материалов, предназначенных для использования в качестве маркировки ценных объектов с целью надежного определения их подлинности. Композиционный материал на основе одного неорганического термозависимого люминесцентного соединения и одного люминесцентного соединения, обладающего свойством индукционного нагрева в переменном магнитном поле заданной напряженности и частоты, представляет собой неразъемное соединение указанных компонентов в виде единого материала, имеющего форму мелкодисперсного порошка. При одновременном

или последовательном воздействии возбуждающего излучения в диапазоне 200-1600 нм и переменного магнитного поля частотой 100-10⁶ Гц напряженностью 10-10000 Ое композиционный материал обладает свойством заданного изменения параметров люминесценции в диапазоне оптического спектра 300-3000 нм. Предложены способы получения композиционного материала. Изобретение позволяет обеспечить высокий уровень защиты носителя информации и контроль его подлинности в условиях обращения. 3 н. и 4 з.п. ф-лы, 4 пр., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09K 11/08 (2006.01)
B42D 25/36 (2014.01)
D21H 21/40 (2006.01)
D21H 21/48 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09K 11/08 (2021.02); B42D 25/36 (2021.02); D21H 21/40 (2021.02); D21H 21/48 (2021.02)(21)(22) Application: **2020127632, 18.08.2020**(24) Effective date for property rights:
18.08.2020Registration date:
01.11.2021

Priority:

(22) Date of filing: **18.08.2020**(45) Date of publication: **01.11.2021 Bull. № 31**

Mail address:

**119034, Moskva, ul. Prechistenka, 40/2, str. 2, AO
NPP "Integral"**

(72) Inventor(s):

**Andreev Andrej Alekseevich (RU),
Kaploukhij Sergej Aleksandrovich (RU),
Abramenko Viktor Alekseevich (RU),
Salunin Aleksej Vitalevich (RU),
Pozdnyakov Egor Igorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Aksionernoe obshchestvo
Nauchno-proizvodstvennoe predpriyatie
"Integral" (RU)**(54) **COMPOSITE LUMINESCENT MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: composite materials.

SUBSTANCE: invention relates to production of special materials intended for use as marking of valuable objects for the purpose of reliable determination of the authenticity thereof. The composite material based on one inorganic heat-dependent luminescent compound and one luminescent compound exhibiting the property of induction heating in an alternating magnetic field of a predetermined intensity and frequency constitutes a permanent connection of said components in the form of a single material in the form of a fine powder. Under simultaneous or consecutive exposure to exciting radiation in the range

of 200 to 1,600 nm and an alternating magnetic field with a frequency of 100 to 10^6 Hz and an intensity of 10 to 10,000 Oe, the composite material exhibits the property of a predetermined change in the luminescence parameters in the optical spectrum range of 300 to 3,000 nm. Proposed are methods for producing the composite material.

EFFECT: invention provides a possibility of providing a high level of protection of the information storage medium and controlling the authenticity thereof in the conditions of circulation.

7 cl, 4 ex, 2 tbl

Изобретение относится к области создания специальных материалов, предназначенных для использования в качестве маркировки ценных объектов, с целью надежного определения их подлинности.

5 В связи с неуклонным ростом технических возможностей потенциальных поддельщиков, а также появлением новых имитаторов, выпускаемых общей промышленностью (то есть обычных материалов, непреднамеренно воспроизводящих заданные специальные свойства), все большую актуальность получают признаки подлинности, основанные на применении композиционных специальных материалов комплексного принципа действия. Под такими материалами принято понимать
10 соединения, свойства которых, при проведении приборного контроля подлинности, проявляются при воздействии двух или более разных физических воздействий, и при этом оценивается определенная реакция вещества (например, его люминесценция) на два или более одновременно, или поочередно, прилагаемых воздействия.

В предлагаемом техническом решении под совокупностью заданных физических
15 воздействий понимается одновременное и/или последовательное, поверхностное и/или объемное воздействие на это вещество двух или более переменных полей с заданными частотой и плотностью мощности воздействия (переменного магнитного поля заданной напряженности и частоты, и оптического поля -возбуждающего излучения). При этом предполагается, что само вещество обладает необходимыми оптическими,
20 электрическими и магнитными характеристиками, обеспечивающими эффективное взаимодействие его с заданными электрической и/или магнитной составляющими переменного электромагнитного поля.

В предлагаемом техническом решении под композитом понимается совокупность объектов, как в виде отдельных, однородных по составу микрочастиц и/или пленок,
25 так и их сочетания в виде двух- или многослойных структур типа ядро-оболочка, сэндвич, где каждый отдельный объект и/или компонент структуры может одновременно обладать заданной, в том числе люминесцентной, реакцией на совокупность заданных физических воздействий. При этом, способ изготовления композита обеспечивает достижение эффективного теплообмена между всеми компонентами.

30 При этом в указанном композиционном материале как минимум одно вещество композиционного материала, входящее в состав «ядра-оболочки», либо «сэндвича» должно обладать способностью нагреваться под действием внешнего переменного магнитного поля преимущественно за счет потерь на перемагничивание, а напряженность внешнего переменного магнитного поля превышает коэрцитивную
35 силу композиционного материала.

За счет предложенной структуры и способа изготовления композиционного материала, образуется новое качество в виде эффективного синергетического взаимодействия двух разнородных физических явлений - индукционный нагрев одного компонента материала и температурная зависимость люминесценции другого (других)
40 его компонентов, образующих неразрывное соединение друг с другом. Таким образом, каждая частица предлагаемого композиционного материала обладает заданной реакцией на комплексное воздействие возбуждающим излучением и переменным магнитным полем заданной напряженности и частоты. При этом температурная зависимость люминесценции может проявляться в кратковременном или устойчивом появлении
45 люминесценции, ослаблении или усилении ее интенсивности, изменении ее спектра свечения и/или кинетики ее разгорания и затухания, возникновении вспышки.

В соответствии с другой реализацией предлагаемого изобретения, как минимум одно вещество композиционного материала должно обладать способностью нагреваться

под действием внешнего переменного магнитного поля преимущественно за счет протекания вихревых токов.

Оба компонента композиционного материала могут представлять собой неорганические люминесцентные соединения на основе редкоземельных металлов (РЗМ), имеющих спектр возбуждения, фотостимуляции и люминесценции в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра.

Из уровня техники известно решение, описывающее комбинацию защитных признаков для ценных документов, которая содержит два люминесцентных вещества, одно из веществ необратимо теряет свои свойства при температуре, превышающей температуру горения документа. В данном решении используется принцип комплексного воздействия на документ в виде температуры и люминесценции. Заключение о подлинности документа производится на основании люминесцентного анализа после воздействия температуры, равной температуре горения документа. Согласно утверждениям авторов, данное решение позволяет идентифицировать подлинность ценного документа, даже если он был предварительно уничтожен путем сжигания (RU 2249504).

Известен метод проверки подлинности ценного документа с использованием нагрева поверхности документа, содержащего маркировку с магнитными свойствами. Нагрев осуществляют до температуры, превышающей температуру точки Кюри используемого магнитного материала, а визуальную регистрацию изменения образа документа производят путем его наблюдения через специальный магниточувствительный транспарант (US 5533759). Данное решение не обеспечивает возможности проведения автоматического (машинного) контроля подлинности ценного документа. Кроме того, предложенный способ контроля доступен и населению и потенциальным поддельщикам. Также данное решение не обеспечивает точного измерения точки Кюри, поэтому признак может быть симитирован любым магнитным материалом, имеющим точку Кюри ниже температуры нагревателя контрольного устройства.

Из уровня техники известно изделие с защитной маркировкой и способ определения его подлинности (US 20010022259). На поверхность носителя нанесено изображение, обладающее магнитными свойствами, пропадающими при температуре, лежащей в диапазоне от -50 до 150°C (температура Кюри для использованного в способе материала). Согласно известному техническому решению, на изделие (документ) могут быть нанесены два изображения с разной температурой Кюри и разной коэрцитивной силой, причем эти изображения могут быть наложены друг на друга. В заявке описывается также устройство для контроля подлинности, включающее узел намагничивания, узел нагрева и магнитный детектор. Данное решение не позволяет наносить и хранить на поверхности ценного документа скрытую информацию. Указанные в решении изображения с магнитными свойствами, включая их суперпозицию, являются видимыми.

Известен способ защиты документов, ценных бумаг или изделий с помощью наноалмазов с активными NV центрами. Данное решение основано на использовании комплексного воздействия - изменения интенсивности фотолюминесценции под действием СВЧ поля (RU 2357866). Недостатком способа является собственная фотолюминесценция наноалмазов, причем глубина ее модуляции СВЧ полем имеет небольшую величину (ее теоретический предел составляет около 10%, то есть является неэффективным), и требует применения высокочувствительных методов анализа, высоких концентраций вещества и воздействия на документ интенсивными полями.

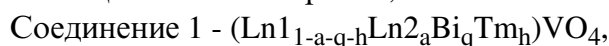
Известно решение RU 2711192, раскрывающее неорганическое люминесцентное соединение, обладающее магнитными свойствами за счет использования в своем составе

алюмоферрата кобальта и стронция. Однако данное решение не раскрывает материал комплексного принципа действия, в котором основная решаемая задача - комплексное воздействие - протекает за счет синергетического взаимодействия явлений термозависимой люминесценции одного компонента и индукционного нагрева другого компонента, образующих неразъемное соединение.

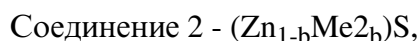
Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является RU 2561073 C1, описывающее защитную метку комплексного принципа действия на основе материалов с люминесценцией и индукционным нагревом. Однако данное техническое решение не раскрывает конкретного химического состава и способа получения частиц композиционного материала комплексного принципа действия вида «ядро-оболочка» и «сэндвич», одно из которых обладает способностью к индукционному нагреву, а второе и последующие - способностью к термозависимой люминесценции.

Для достижения указанного технического результата в качестве одного из компонентов композиционного материала предложено использовать люминесцентное неорганическое соединение, обладающее свойством к термозависимой люминесценции либо неорганическое люминесцентное соединение, обладающее высокой эффективностью фотостимулируемой люминесценции (ФСЛ), а в качестве другого компонента - люминесцентное неорганическое соединение, обладающее способностью к индукционному нагреву. При этом, для повышения эффективности, указанные вещества должны представлять собой композиционный материал в виде мелкодисперсного порошка, каждая частица которого имеет структуру «ядро-оболочка» либо «сэндвич».

Термозависимое люминесцентное соединение, входящее в состав предложенного композиционного материала, может иметь эмпирическую химическую формулу вида:



либо



Где:

Ln1 - элемент, выбранный из группы, включающей Y, Gd;

Ln2 - элемент, выбранный из группы, включающей Yb, Eu, Tb;

Me2 - элемент, выбранный из группы, включающей Cu, Ag;

$$0,0001 \leq a \leq 0,7;$$

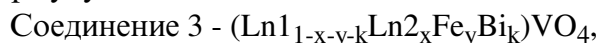
$$0,0001 \leq b \leq 0,025;$$

$$0 \leq h \leq 0,25;$$

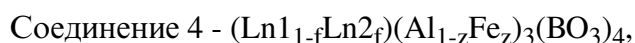
$$0,005 \leq q \leq 0,06;$$

$$a + q + h \leq 1.$$

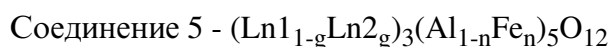
Индукционно-чувствительное люминесцентное соединение, входящее в состав предложенного композиционного материала, может иметь эмпирическую химическую формулу вида:



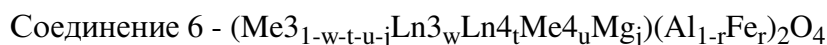
либо



либо



либо



Где:

L1 - элемент, выбранный из группы, включающей Y, Gd;

Ln2 - элемент, выбранный из группы, включающей Sm, Eu, Yb и Er;

Ln3 - элемент, выбранный из группы, включающей Ho, Eu;

Ln4 - элемент, выбранный из группы, включающей Nd, Dy;

5 Me3 - элемент, выбранный из группы, включающей Ca, Sr;

Me4 - элемент, выбранный из группы, включающей Co, Ni;

$0,0001 \leq x \leq 0,3$;

$0,0001 \leq y \leq 0,4$;

$0,0001 \leq f \leq 0,3$;

10 $0,01 \leq z \leq 0,3$;

$0,0001 \leq g \leq 0,55$;

$0,0001 \leq n \leq 0,4$;

$0,001 \leq w \leq 0,1$;

$0 \leq t \leq 0,05$;

15 $0,001 \leq r \leq 0,4$;

$0,005 \leq k \leq 0,06$;

$0 \leq j \leq 0,1$;

$0,01 \leq u \leq 0,2$;

$x + y + k \leq 1$;

20 $w + t + u + j \leq 1$.

Люминесцентное соединение, обладающее способностью к проявлению фотостимулируемой люминесценции, входящее в состав предложенного композиционного материала, может иметь эмпирическую химическую формулу вида:

Соединение 7 - $(Me_{4_{1-a-b}}Ln_{3_a}Ln_{4_b})S$,

25 либо

Соединение 8 - $(Zn_{1-m-p}Cu_m,Me_{3_p})S$,

Где:

Ln3 - элемент, выбранный из группы, включающей Eu, Tb;

Ln4 - элемент, выбранный из группы, включающей Ce, Sm;

30 Me3 - элемент, выбранный из группы, включающей Co, Pb;

Me4 - элемент, выбранный из группы, включающей Ca, Sr;

$0,0001 \leq a \leq 0,1$;

$0 \leq b \leq 0,1$;

$a + b \leq 1$;

35 $0,0001 \leq m \leq 0,15$;

$0,0001 \leq p$.

Возможные варианты технической реализации изобретения («композиции» материала) приведены в таблице 1.

40

45

Таблица 1. Сочетания соединений в составе композиционного материала

Наименование композиции	Термозависимое соединение	Индукционно-чувствительное соединение	Соединение с ФСЛ
Композиция 1	1	3	-
Композиция 2		4	-
Композиция 3		5	-
Композиция 4		6	-
Композиция 5	2	3	-
Композиция 6		4	-
Композиция 7		5	-
Композиция 8		6	-
Композиция 9	1	5	7
Композиция 10		3	7
Композиция 11		4	7
Композиция 12		6	7
Композиция 13		5	8
Композиция 14		3	8
Композиция 15		4	8
Композиция 16		6	8
Композиция 17	2	5	7
Композиция 18		3	7
Композиция 19		4	7
Композиция 20		6	7
Композиция 21		5	8
Композиция 22		3	8
Композиция 23		4	8
Композиция 24		6	8

В некоторых вариантах реализации термозависимое люминесцентное соединение может представлять собой твердые растворы 1-го рода перечисленных выше соединений.

Композиционный материал может быть выполнен в форме порошка с заданным фракционным составом при среднем размере частиц от 0,1 мкм до 50 мкм.

Предложенное изобретение характеризуется также способом изготовления композиционного материала, при котором одни из отдельных (исходных) компонентов изготавливаются традиционными, известными из уровня техники способами, после чего на их поверхности формируют люминесцентный слой из кристаллов другого компонента, образуя при этом неразъемное соединение со структурой «ядро-оболочки» или «сэндвича» путем химического соосаждения в жидкой фазе, которое впоследствии подвергается высокотемпературному прокаливанию.

Предложенное изобретение характеризуется также способом изготовления композиционного материала, при котором компоненты изготавливаются традиционными способами, известными из уровня техники (твердофазный синтез, соосаждение, золь-гель метод и т.д.), после чего их объединяют друг с другом в виде неразъемного соединения со структурой «ядро-оболочка» или «сэндвич» путем длительного совместного механического размолла в присутствии мелящих тел, приводящего к значительному снижению дисперсности менее твердого компонента, за счет возрастающей при этом поверхностной энергии частиц, сосредоточенной на межфазных поверхностях.

Предложенное изобретение характеризуется также способом изготовления

композиционного материала, при котором его отдельные (исходные) компоненты изготавливаются традиционными способами, известными из уровня техники (твердофазный синтез, соосаждение, золь-гель метод и т.д.), после чего их объединяют друг с другом в виде неразъемного соединения со структурой «ядро-оболочка» или «сэндвич» путем совместного спекания с легкоплавким оптически прозрачным связующим, с последующим дроблением полученных агломератов до необходимой дисперсности.

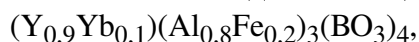
По мнению авторов, указанная совокупность методов и подходов к созданию люминесцентных соединений на различной основе, обладающих свойством синергетическим взаимодействием переменного магнитного поля заданной напряженности и частоты, и термозависимой люминесценции не следует прямым образом из достигнутого уровня техники, что позволяет сделать вывод о ее соответствии критерию «изобретательский уровень».

Предлагаемое техническое решение поясняется примерами.

Пример 1. Вариант реализации «Композиция №5».

Композиционный люминесцентный материал комплексного принципа действия, имеющий структуру «ядро-оболочка», состоящий из двух неорганических люминесцентных соединений, образующих неразъемное соединение, и имеющий средний размер частиц D_{50} 35 мкм.

В качестве материала «ядра» используется люминесцентное индукционно-чувствительное соединение вида:



обладающее люминесценцией в ИК области спектра (1000-1100) нм при воздействии ИК излучения в диапазоне (940-980) нм, и теряющего интенсивность свечения при нагреве выше 150°C.

В качестве материала «оболочки» используется люминесцентное соединение на основе сульфида цинка, активированного медью, обладающее люминесценцией при комнатных температурах зеленого цвета при воздействии УФ излучения 365 нм. При нагреве свыше 150°C интенсивность люминесценции обратимо исчезает и постепенно восстанавливается по мере охлаждения.

Материал ядра синтезируют следующим образом. В таблице 2 приведен состав шихты указанного соединения.

Таблица 2 – состав шихты материала ядра указанной композиции

№	Наименование компонента	Масса, г.
1	Оксид иттрия	9,014
2	Оксид иттербия	1,767
3	Борная кислота	22,178
4	Оксид алюминия	10,980
5	Оксид железа III	4,297

Указанные компоненты перемешивают в шаровой мельнице совместно с бисером из диоксида циркония, стабилизированного иттрием в соотношении 1:1 в течение 2 часов. Полученную шихту помещают в корундовые тигли и прокаливают в атмосфере аргона или азота в течение 4 часов при температуре 1300°C. Затем корольки люминофора охлаждают до комнатной температуры, измельчают с использованием гидравлического пресса, размалывают бисером в шаровой мельнице совместно с бисером из диоксида циркония, стабилизированного иттрием в соотношении 1:1 в течение 2 часов. Затем полученный продукт отмывают горячей дистиллированной водой до достижения $pH = 7$ промывных вод. Полученную суспензию декантируют с

использованием нутч-фильтра и сушат при температуре 120°C до состояния пыления и просеивают через сито с размером ячейки 30-50 мкм.

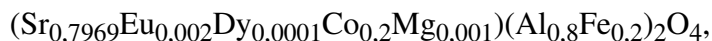
Полученный материал в количестве 50 грамм помещают в стакан объемом 600 мл, доливают 200 мл. дистиллированной воды, диспергируют в течение 30 минут в ультразвуковой ванне, затем устанавливают под верхнеприводную мешалку и начинают перемешивание. Через 30 минут при постоянном перемешивании к составу по каплям добавляют 150 мл. 0,6 М раствора ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2$), затем к суспензии по каплям добавляют 45 мл. 0,2 М раствора полифосфата натрия для стабилизации и предотвращения коагуляции. Через 30-45 минут перемешивания к суспензии по каплям добавляют 75 мл. 0,5 М раствора тиомочевины или 95 мл 0,5 М раствора триметилсилилсульфида ((TMS)₂S) для образования коллоидного раствора. Через 60 минут, при постоянном перемешивании, смесь нагревают до 70-80°C, и выдерживают в течение 60-80 минут, затем перемешивание прекращают, осадок отмывают холодной дистиллированной водой до достижения pH = 7 промывных вод. После этого, полученную суспензию декантируют с использованием нутч-фильтра и сушат при температуре 120°C до состояния пыления и просеивают через сито с размером ячейки 30-50 мкм. После этого к указанной смеси добавляют 4,5 мл 0,2 М раствор стронция азотнокислого, 2,5 мл 0,35 М раствор хлорида меди. К полученной смеси добавляют дистиллированную воду до достижения густой консистенции и сушат при температуре 120°C в течение 2 часов. После этого, полученную смесь измельчают в ступке с использованием пестика, просеивают через лабораторное сито №32 и помещают в кварцевые или корундовые тигли, накрывают крышками и прокаливают в атмосфере аргона или азота при температуре 1250°C в течение (60-75) минут. Тигли выгружают из печи, после остывания до комнатной температуры полученный спек разбраковывают под УФ лампой с длиной волны 365 нм от несветящихся и светящихся другим цветом частиц. После этого королек помещают в стакан и 5-7 раз отмывают горячей дистиллированной водой, после этого полученную суспензию просеивают через сито №32, и декантируют на нутч-фильтре и помещают на сушку. Сушку проводят при температуре 120°C до состояния пыления.

На полученный композиционный материал воздействуют УФ излучением с максимумом длины волны 365 нм и визуально наблюдают свечение зеленого цвета. Одновременно с этим, при воздействии на материал ИК излучением в диапазоне (940-980)-нм регистрируется стоксовое ИК излучение в диапазоне (1000-1100) нм. Затем на материал воздействуют переменным магнитным полем напряженностью 100 Ое и частотой 1 КГц, и наблюдают постепенное обратимое затухание зеленого свечения при воздействии УФ излучения, а также затухание ИК свечения после снятия воздействия ИК излучения, что свидетельствует о подлинности материала.

Пример 2. Вариант реализации «Композиция №8».

Композиционный люминесцентный материал комплексного принципа действия, имеющий структуру «ядро-оболочка», состоящий из двух неорганических люминесцентных соединений, образующих неразъемное соединение и имеющий средний размер частиц D_{50} 45 мкм.

В качестве материала «ядра» используется люминесцентное индукционно-чувствительное соединение вида:



обладающее люминесценцией зеленого цвета в видимой области спектра при воздействии УФ излучения 365 нм, и теряющего интенсивность свечения при нагреве

выше 150°C.

В качестве материала «оболочки» используется люминесцентное соединение $(Y_{0,9}Eu_{0,01}Vi_{0,04})VO_4$ обладающее низкой интенсивностью люминесценции красного цвета при воздействии УФ излучения 365 нм при температуре (25-150)°С. При нагревании до температур выше 100°C до (300-350)°С, происходит значительное увеличение интенсивности красной люминесценции при воздействии УФ излучения 365 нм.

Способ изготовления материала по данному примеру следующий.

Указанные люминофоры синтезируются твердофазным способом. Способ синтеза каждого из указанных люминофоров известен из достигнутого уровня техники.

Затем, указанные люминофоры, помещают в планетарную мельницу в соотношении 1:1. В качестве мялящих тел используют бисер из диоксида циркония, стабилизированного иттрием диаметром (3-5) мм. Количество мялящих тел составляет 1:1 к люминесцентной композиции. Перемешивание продолжают около (10-15) часов (в зависимости от дисперсности исходных продуктов).

На полученный композиционный материал воздействуют УФ излучением с максимумом длины волны 365 нм и визуально наблюдают свечение зеленого цвета. Затем на материал воздействуют переменным магнитным полем напряженностью 500 Ое и частотой 10 КГц, и наблюдают постепенное изменение цвета свечения с зеленого на красный, что свидетельствует о подлинности материала.

Пример 3. Вариант реализации «Композиция №7».

Композиционный люминесцентный материал комплексного принципа действия, имеющий структуру «сэндвич», состоящий из двух неорганических люминесцентных соединений, образующих неразъемное соединение и имеющий средний размер частиц D_{50} 25 мкм.

В качестве одного из компонентов люминесцентной композиции используется соединение $(Y_{0,9}Eu_{0,01}Vi_{0,04})VO_4$ обладающее низкой интенсивностью люминесценции красного цвета при воздействии УФ излучения 365 нм при температуре (25-150)°С. При нагревании до температур выше 100°C, и до (300-350)°С, происходит значительное увеличение интенсивности красной люминесценции при воздействии УФ излучением 365 нм.

В качестве второго компонента люминесцентной композиции со структурой «сэндвич» используется люминесцентное индукционно-чувствительное и термозависимое соединение - алюмо-иттриевый феррогранат, активированный эрбием. Указанное соединение обладает люминесценцией в диапазоне (1420-1670) нм при воздействии на него ИК излучением в диапазоне (800-980) нм.

Способ изготовления материала по данному примеру следующий.

Указанные люминофоры синтезируются твердофазным способом. Способ синтеза каждого из указанных люминофоров известен из достигнутого уровня техники.

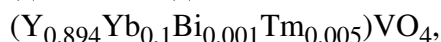
Люминофоры смешивают в соотношении 1:1, а также добавляют гидрофосфат аммония в количестве (5-10) масс. %. добавляют этиловый или изопропиловый спирт (98%) в количестве 10 масс. %, добавляют бисер из диоксида циркония, стабилизированного иттрием в соотношении 2:1 к смеси люминофоров и перемешивают полученную смесь в шаровой мельнице в течение (1,5-2) часов. После этого, смесь сушат при температуре 120°C, и помещают в кварцевые или корундовые тигли и прокаливают при температуре (300-450)°С в течение 2 часов в атмосфере аргона или азота. После прокаливания, спеки охлаждают до комнатной температуры, измельчают и просеивают через сито с размером ячейки (40-60) мкм.

На полученный композиционный материал воздействуют УФ излучением с максимумом длины волны 365 нм и визуально наблюдают свечение красного цвета. При воздействии на него ИК излучения в диапазоне (800-980) нм, в спектре люминесценции регистрируют люминесценцию в диапазоне (1420-1670) нм. При
5
воздействии переменным магнитным полем напряженностью 300 Ое и частотой 10 КГц, и наблюдают заметное (до 80%) обратимое снижение интенсивности инфракрасных полос люминесценции и заметное (до 50%) увеличение интенсивности и видимых полос люминесценции, что свидетельствует о подлинности материала.

Пример 4. Вариант реализации «Композиция №9».

10
Композиционный люминесцентный материал комплексного принципа действия, имеющий структуру «сэндвич», состоящий из трех неорганических люминесцентных соединений, образующих неразъемное соединение и имеющий средний размер частиц D_{50} 45 мкм.

15
В качестве одного из компонентов используется люминесцентное термозависимое соединение вида:



20
обладающее низкой интенсивностью люминесценции в диапазоне (1000-1100) нм при воздействии УФ излучения 365 нм при температуре (25-150)°С. При нагревании до температур выше 100°С до (300-350)°С, происходит значительное увеличение интенсивности ИК-люминесценции при воздействии УФ излучения 365 нм.

25
В качестве второго компонента люминесцентной композиции используется индукционно-чувствительное соединение алюмо-иттриевый феррогранат, активированный эрбием. Указанное соединение обладает люминесценцией в диапазоне (1420-1670) нм при воздействии на него ИК излучением в диапазоне (800-980) нм.

30
В качестве третьего компонента люминесцентной композиции используется люминофор, обладающий эффективной фотостимулируемой люминесценцией, сульфид стронция, активированный европием и самарием. Указанный люминофор обладает следующими свойствами. При воздействии на него УФ излучением (250-360) нм, соединение практически не обладает видимым стоксовым свечением. Если в течение, или после «зарядки» УФ излучением (250-360) нм на люминофор подействовать ИК излучением в диапазоне (850-1150) нм, то в области воздействия возникает вспышка видимой люминесценции с максимумом свечения в области 620 нм.

Способ изготовления материала по данному примеру следующий.

35
Указанные люминофоры синтезируются твердофазным способом. Способ синтеза каждого из указанных люминофоров известен из достигнутого уровня техники.

40
Затем, указанные люминофоры, помещают в планетарную мельницу в соотношении 1:1. В качестве мелящих тел используют бисер из диоксида циркония, стабилизированного иттрием диаметром (3-5) мм. Количество мелящих тел составляет 1:1 к люминесцентной композиции. Перемешивание продолжают около (10-15) часов (в зависимости от дисперсности исходных продуктов).

45
На полученный композиционный материал воздействуют УФ излучением с максимумом длины волны 365 нм и при комнатной температуре на спектре обнаруживают слабую люминесценцию в области 620 нм и в ИК области в диапазоне (1000-1100) нм. Затем на материал воздействуют переменным магнитным полем напряженностью 500 Ое и частотой 10 КГц при постоянном УФ возбуждении (365 нм), и наблюдают постепенное возникновение красно-оранжевой люминесценции, а также регистрируют ИК излучение в диапазоне (1000-1100 нм), что свидетельствует о подлинности материала.

(57) Формула изобретения

1. Композиционный материал на основе одного неорганического термозависимого люминесцентного соединения и одного люминесцентного соединения, обладающего свойством индукционного нагрева в переменном магнитном поле заданной напряженности и частоты, отличающийся тем, что он представляет собой неразъемное соединение указанных компонентов в виде единого материала, имеющего форму мелкодисперсного порошка, и при одновременном или последовательном воздействии возбуждающего излучения в диапазоне 200-1600 нм и переменного магнитного поля частотой $100-10^6$ Гц напряженностью 10-10000 Ое обладает свойством заданного изменения параметров люминесценции в диапазоне оптического спектра 300-3000 нм и входящие в его состав соединения имеют следующую эмпирическую формулу:

термозависимое соединение $(Ln1_{1-a-q-h}Ln2_aBi_qTm_h)VO_4$

либо

термозависимое соединение $(Zn_{1-b}Me2_b)S$,

где:

$Ln1$ - элемент, выбранный из группы, включающей Y, Gd;

$Ln2$ - элемент, выбранный из группы, включающей Yb, Eu, Tb;

$Me2$ - элемент, выбранный из группы, включающей Cu, Ag;

$0,0001 \leq a \leq 0,7$;

$0,0001 \leq b \leq 0,025$;

$0 \leq h \leq 0,25$;

$0,001 \leq q \leq 0,06$;

$a+q+h \leq 1$,

индукционно-чувствительное соединение $(Ln1_{1-x-y-k}Ln2_xFe_yBi_k)VO_4$,

либо

индукционно-чувствительное соединение $(Ln1_{1-f}Ln2_f)(Al_{1-z}Fe_z)_3(BO_3)_4$,

либо

индукционно-чувствительное соединение $(Ln1_{1-g}Ln2_g)_3(Al_{1-n}Fe_n)_5O_{12}$,

либо

индукционно-чувствительное соединение

$(Me3_{1-w-t-u-j}Ln3_wLn4_tMe4_uMg_j)(Al_{1-r}Fe_r)_2O_4$,

где:

$Ln1$ - элемент, выбранный из группы, включающей Y, Gd;

$Ln2$ - элемент, выбранный из группы, включающей Sm, Eu, Yb, и Er;

$Ln3$ - элемент, выбранный из группы, включающей Ho, Eu;

$Ln4$ - элемент, выбранный из группы, включающей Nd, Dy;

$Me3$ - элемент, выбранный из группы, включающей Ca, Sr;

$Me4$ - элемент, выбранный из группы, включающей Co, Ni;

$0,0001 \leq x \leq 0,3$;

$0,0001 \leq y \leq 0,4$;

$0,0001 \leq f \leq 0,3$;

$0,01 \leq z \leq 0,3$;

$0,0001 \leq g \leq 0,55$;

$0,0001 \leq n \leq 0,4$;

$0,001 \leq w \leq 0,1$;

$0 \leq t \leq 0,05$;

$$0,001 \leq r \leq 0,4;$$

$$0,005 \leq k \leq 0,06;$$

$$0 \leq j \leq 0,1;$$

$$0,01 \leq u \leq 0,2;$$

$$5 \quad x + y + k \leq 1;$$

$$w + t + u + j \leq 1,$$

2. Композиционный материал по п. 1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит в составе одно фотостимулируемое неорганическое люминесцентное соединение, обладающее люминесценцией в диапазоне 300-3000 нм при совместном
10 воздействию излучения из диапазона 150-450 нм и излучения ИК-диапазона 800-1600 нм, имеющее химический состав, соответствующий следующим эмпирическим формулам:

фотостимулируемое соединение $(Me_4_{1-a-b}Ln_3Ln_4)_S$

либо

фотостимулируемое соединение $(Zn_{1-m-p}Cu_mMe_3)_S$,

15

где:

Ln3 - элемент, выбранный из группы, включающей Eu, Tb;

Ln4 - элемент, выбранный из группы, включающей Ce, Sm;

Me3 - элемент, выбранный из группы, включающей Co, Pb;

Me4 - элемент, выбранный из группы, включающей Ca, Sr;

20

$$0,0001 \leq a \leq 0,1;$$

$$0 \leq b \leq 0,1;$$

$$a + b \leq 1;$$

$$0,0001 \leq m \leq 0,15;$$

$$0,0001 \leq p \leq 0,1;$$

25

$$m + p \leq 1.$$

3. Композиционный материал по пп. 1, 2, отличающийся тем, что он выполнен с возможностью заданного изменения спектра или цвета люминесценции и/или
30 фосфоресценции, интенсивности люминесценции и/или фосфоресценции, высвечивании запасенной светосуммы, изменении кинетики разгорания и/или затухания люминесценции.

4. Композиционный материал по пп. 1, 3, отличающийся тем, что его частицы представляют собой неразъемное соединение по меньшей мере двух и более компонентов, имеющее структуру «ядро - оболочка» или «сэндвич».

5. Композиционный материал по пп. 1, 4, отличающийся тем, что он выполнен в
35 форме порошка с заданным фракционным составом при среднем размере частиц от 0,1 мкм до 50 мкм.

6. Способ получения композиционного материала по п. 1, состоящего из термозависимого люминесцентного соединения и соединения, обладающего свойством
40 индукционного нагрева в переменном магнитном поле заданной напряженности и частоты, отличающийся тем, что на поверхности одного из компонентов формируют люминесцентный слой из частиц другого компонента, образуя при этом неразъемное соединение со структурой «ядро - оболочка» или «сэндвич», неразъемное соединение затем прокаливают.

7. Способ получения композиционного материала по п. 2, отличающийся тем, на
45 поверхности неорганического термозависимого люминесцентного соединения или соединения, обладающего свойством индукционного нагрева в переменном магнитном поле заданной напряженности и частоты, формируют люминесцентный слой из частиц фотостимулируемого неорганического люминесцентного соединения, образуя при этом

неразъемное соединение со структурой «ядро - оболочка» или «сэндвич», которое впоследствии подвергают прокаливанию.

5

10

15

20

25

30

35

40

45