

Situation and Development of the Material Used for Anti-Counterfeiting

Cheng-fu Zheng^{1,2,3}, Nian-wu Li^{1,2}, Shi-hui Zhu^{1,2}, Xing-jun Lv², Fan-di Zeng³

¹National Anti-Counterfeit Engineering Research Center, Wuhan, China

²HuaGong Image Technology & Development Co., Ltd, Wuhan, China

³College of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, China

zhengchengfu320@sohu.com

Abstract: The harmfulness of fake products, the necessity and importance of anti-counterfeiting materials against fake commodities were stated in this paper. The anti-counterfeiting characteristics of several functional anti-counterfeiting materials and its application in anti-counterfeiting field were introduced. Besides that, Characteristics of several recording anti-counterfeiting materials and the principle of information and its purpose were also presented. Future research direction of anti-counterfeiting materials was prospected and the domestic development trend of the anti-counterfeiting technology were summarized.

Keywords: anti-counterfeiting, material, function, record, hologram

防伪材料的现状与发展

郑成赋^{1,2,3}, 李念武^{1,2}, 朱仕惠^{1,2}, 吕兴军², 曾繁涤³

¹国家防伪工程技术研究中心, 武汉, 中国, 430074

²武汉华工图像技术开发有限公司, 武汉, 中国 430223

³华中科技大学化学与化工学院, 武汉, 中国 430074

zhengchengfu320@sohu.com

摘要: 介绍了几种功能型防伪材料的防伪特征以及其在防伪领域中的应用。另外, 介绍了几种记录型防伪材料的特点、记录信息的原理以及其用途。展望了今后防伪材料的研究方向, 并总结了国内外防伪技术的发展趋势。

关键词: 防伪; 材料; 功能; 记录; 全息

1 引言

假冒伪劣、恐怖袭击、毒品贩卖已经成为世界三大公害。假冒伪劣屡禁不止, 恐怖袭击此起彼伏, 凸显防伪的迫切性、严峻性和长期性。防伪技术对于反恐斗争的身份识别和打击假冒伪劣都具有重大的现实意义, 成为保障国家安全、社会和谐和经济稳定的重要因素。

防伪技术是一门交叉边缘学科, 涉及光学、化学、物理学、电磁学、计算机技术、光谱技术、印刷技术、包装技术等诸多领域。当前应用较多的防伪技术主要有激光全息防伪技术、化学材料防伪技术、纸张防伪技术、印刷制版设计及印刷工艺防伪技术、重离子微孔技术、生物特征识别技术以及电话电码等防伪技术^[1-4]。在众

多的防伪技术中, 激光全息防伪技术、化学材料防伪技术已经形成工业化规模。在这两种防伪技术中使用的材料, 大体可以分为两大类: 一类是自身具备防伪特性的材料, 另一类是能记录防伪信息的材料。在这里我们把它们分别叫做功能型防伪材料和记录型防伪材料。本为对这两类材料的现状和发展趋势进行讨论。

2 功能型防伪材料

功能型防伪材料本身具有特殊的光、电、磁、热、力学和环境功能, 在一定的条件和环境下, 显示出独特的光、电、磁、热、力学和环境性能, 起到防伪的作用, 它们中的大多数是制成油墨, 用印刷的方法制成防伪图案加以应用。^[5-7]属于这类材料的有如下的一些防伪材料:

2.1 荧光材料(Fluorescence materials)

荧光材料是指在紫外光(200-400nm)照射下,能发可见光(400-800nm)的特种材料。荧光防伪材料是用荧光染料或颜料溶于树脂连接料(三聚氰酰胺、三氮杂苯系、丙烯酸酯系等)制得的,可分为无色透明荧光和有色荧光两类,在紫外光照射下呈现特定的颜色,色彩晶亮明显。图1是将荧光防伪技术与激光全息防伪技术相结合的荧光全息烫印材料^[8]。

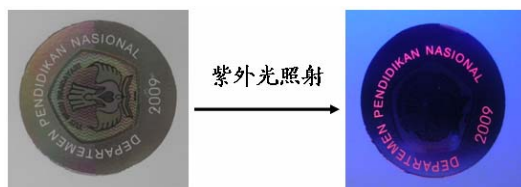


Figure 1. Fluorescence hot stamping foil

图 1. 荧光全息烫印材料

荧光油墨的颜料是以荧光粉为基础在实验控制下与塑料树脂进行精心的化学复合、搅拌和混合而成。目前,稀土类荧光材料发展迅猛,大多数稀土元素都可被用于荧光材料的合成,不断有新的稀土荧光粉出现。

2.2 光学可变材料(optically variable materials)

光学变色油墨的变色效果是由油墨中的光变颜料来实现的,光变颜料是由具有特定光谱特征的光学变色薄膜经粉碎等一系列颜料化处理制成,光学变色薄膜是在高真空条件下按特定膜系结构的设计要求将多种不同折射率的材料依次淀积在同一载体上形成。膜层厚度满足光的干涉条件,被光照射后将发生一系列的光干涉作用,其颜色随着人眼观察角度的改变而发生变化,这种光学薄膜的颜色角度效应正是光学变色油墨用于防伪的关键所在^[9]。



Figure 2 Optically variable ink used on bank note

图 2 光学可变油墨在钞票上的应用

由于这种油墨可由常规印刷工艺印刷,对应用者来说不增加任何技术难度,因而得到了许多国家的货币和印刷行业的青睐。

2.3 电致变色材料(electrochromism materials)

电致变色是指材料的光学性能在外加电场作用下产生稳定的可逆变化的现象,在外观性能上则表现为颜色及透明度的可逆变化。Folch S等^[10]对聚苯胺电致变色材料进行了研究,讨论了聚合时间、电压、酸浓度、聚乙烯醇含量等因素对复合膜电致变色性的影响。目前,大量的电致变色研究仍然停留在实验室研究阶段,制备大面积、全固态、具有106以上循环次数的电致变色器件仍然是研究的主要目标,其关键在于优良的固态离子导电材料和合理的成膜方法。对于制备大面积均匀的薄膜而言,溶胶-凝胶方法是目前较好的方法之一。为此应大力加强对电致变色材料的结构性能关系、材料合成、氧化还原反应特征与变色机理、成膜过程的基础研究和应用试验。作为一种有着明显化学现象的高技术含量材料,其在防伪领域的应用,无疑会有着广阔的前景。

2.4 磁性材料(magnetic materials)

磁性油墨即利用掺入氧化铁粉等磁性物质的油墨,属于磁性记录技术的范畴,它是一种利用电磁记录与读取技术进行加密的防伪技术^[11,12]。磁性油墨防伪原理是色彩采用磁性物质,如氧化铁或氧化铁中加入钴等化学物质,应用磁检测仪可检测出磁信号而译码。它突出的特点是外观色深、检测仪器简单。其技术要求是磁性色料为小于微米级的针状结晶,从而使其大小和形状在磁场中极易均匀的排列。Palacin S等^[13]描述了磁流体的特点,并着重阐述了磁流体在防伪印刷油墨中的应用前景,对提高提高磁性印刷的性能和拓展磁性印刷的应用提出了建议。

2.5 温致变色材料(thermochromic materials)

温致变色油墨是温致变色防伪材料中具有实用价值的一类材料,凡因受热发生颜色变化的油墨即称温致变色油墨。温变油墨又称为热变色油墨、热敏油墨或示温油墨,即利用温度的差异来控制颜色的变化。常用的温致变色油墨的颜料包括有机变色颜料和无机变色颜料两大类。根据变色类型可以分为可逆和不可逆变色颜料两类。温致变色油墨可分为两种类型:第一种是利用化合物随热分解而产生不可逆颜色的变化,即冷却后不能复原;第二种是利用化合物结晶状态变化带来的可逆颜色变化,即颜色可以复原。用这种油墨印刷的商标,在常温下是一种颜色,在加热后温度变化又显示另外一种颜色,以此可达到防伪的效果。图2为将温致变色防伪技术与激光全息防伪技术相结合的温致变色全息烫

印材料^[14]。

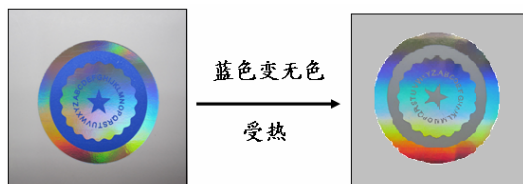


Figure 3 Thermochromic hot stamping foil

图3 温致变色全息烫印材料

温致变色材料的微胶囊化将很好的改善温致变色材料的耐溶剂型，从而拓宽温致变色材料的应用范围。微胶囊化也成为了温致变色材料的发展趋势之一^[15,16]。

2.6 压敏变色材料 (pressure-sensitive thermochromic materials)

压敏变色材料防伪原理是在油墨中加入特殊化学试剂和或压敏而致变色的化合物或微胶囊，其防伪特征是，用这种油墨印刷成的有色或隐形图文，在硬质对象或工具的摩擦按下即发生化学变化的压力色变或微胶囊破裂染料的色变。祁争健等^[17]阐述了三芳基甲烷类热压敏变色染料CVL的合成技术。

2.7 湿敏变色材料 (humidity-sensitive thermochromic materials)

湿敏变色材料是指材料随大气中的湿度变化而变色，湿敏变色材料按结构分无机和有机两类，湿敏变色无机材料一般由钴盐制成，例如含6个分子结晶水的氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 遇热后失去部分结晶水而变成含2个分子结晶水的氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其配位体数目和几何形状均发生变化，颜色由粉红色转变成紫色。反之遇水后它又会增加结晶水，改变了配位体的几何形状，颜色也发生了变化。这种湿敏变色无机材料也能和一般涂料拼混应用，可获得多种色彩的湿敏变色材料。这种湿敏变色无机涂料，变色灵敏度较低，变色的颜色深度也不高，印制后各项牢度均不够理想。

湿敏变色涂料一般在大气相对湿度为45%-85%、环境温度在15-37℃之间变色^[18]，温度太低(如小于10℃)变色不明显，湿度和温度的变化都会引起色变，色变的大小可用彩度来表示。黄慧华等^[19]介绍了湿敏染料的变色机理，指出湿敏染料朝着产品种类多样化和应用广泛性方向发展。

3 记录型防伪材料

记录型防伪材料本身不一定具有防伪功能，它们通

过记录具有防伪功能的信息，在一定条件下，重现这些信息，起到防伪的作用。目前这类材料多用于激光全息防伪技术的载体^[20]。属于这类记录全息信息材料的有如下几种：

3.1 息照相材料

卤化银是最常用的一种全息记录材料，它具有很高的感光灵敏度和分辨率，有宽的光谱灵敏度区，通用性较强。细微的卤化银材料能拍摄一般照片，超微粒的卤化银材料能记录各种类型的全息图。通过曝光和显影直接得到的是振幅性全息图，衍射效率低，但经过漂白后可获得高衍射效率的全息图。H. M. 史密斯^[21]，利用位相调制评价全息记录材料的特性的方法，更全面，更透彻地了解卤化银胶乳对于拍摄全息图的主要性能。

重铬酸盐明胶和其它重铬酸盐胶质是应用最早的照像材料，它们记录的信息是通过折射率的变化，或者是厚度的变化、或者二者兼而有之^[22,23]。所以这种材料科用来记录相位全息图。在照相和印刷工业中，传统的工艺强调厚度的变化，可用类似的技术制造浮雕全息图。

在照相和印刷技术中，通常把重铬酸盐明胶作为负性光致抗蚀剂，即在曝光的地方形成一种“抗蚀层”，这种抗蚀层可以防止基片在下一工序起化学反应。未曝光的地方，不是用水洗掉就是渗透进腐蚀剂。这种过程可用于产生浮雕的全息图。

重铬酸盐明胶全息图尽管很有前途，但还没有得到广泛的应用，其主要原因之一就是难以得到重复的结果，而且从曝光到显影阶段，光敏层的变形问题也没有解决。

3.2 光致抗蚀剂

光致抗蚀剂是涂在硅片、玻璃或金属等基片表面的感光耐蚀涂层材料^[24]。通过曝光和显影在基片上形成微细的图像，并具有耐腐蚀性，故称为光致抗蚀剂，它是记录浮雕相位全息图和制造模压全息图的关键材料。

3.3 全息载体材料

当前所使用的激光全息成像树脂主要是丙烯酸树脂涂料。丙烯酸树脂涂料是指由丙烯酸及其酯和甲基丙烯酸及其酯的聚合物和共聚物为主要成膜物质，加入颜

料(或染料)、有机溶剂、其它辅助材料混合调制而成的一类涂料,由于聚合时单体的不同,可分为热塑性及热固性两大类。热塑性丙烯酸树脂其分子结构上主要是利用单体在某种催化剂存在下, C=C双键的加聚反应产物,树脂上不含活性官能团,在加热情况下,不会自己或与其它外加树脂交联反应生成体型结构,而只能软化,冷却后恢复其原来形状。涂料靠溶剂挥发干燥成膜,干燥后的漆膜受热变软,受冷变硬,且涂膜可溶可熔。热固性丙烯酸树脂在涂布以后经分子间反应、交联而构成的大分子,这便是热固性丙烯酸树脂的本质。热固性丙烯酸树脂涂料有更好的光泽、更好的抗化学、抗溶剂及抗碱、耐热性等优点。其缺点是,它有一定的使用寿命,不能长时间储存以及固化度难以控制等。

这类全息载体材料,如聚丙烯酸酯,三聚氰胺等树脂本身不是通过发生化学的变化而得到全息图案,它是通过制作的全息金属模版将全息信息通过热和压力的作用将全息图案转移到这类树脂上,从而使树脂承载了全息信息。郑成赋等^[25]研究了氢键复合的丙烯酸树脂共混物激光全息记录材料的制备,以及各组分用量在全息信息转移过程中对全息记录材料的热学、光学性能的影响。这类材料在国内外得到了广泛的工业化推广,应用在烟草包装,商标,出版物等上面,不仅具有防伪的目的,也有很强的视觉冲击效果,备受市场的青睐,因此得到大规模的应用。



Fig 4 hot stamping foil made by Hgimage

图 4 华工图像生产的全息烫印材料

4 防伪材料的发展

4.1 微胶囊化

微胶囊是指由天然或人工合成的高分子材料研制而成的具有聚合物壁壳的微型容器或包装物。其大小在几微米至几百微米范围内(直径一般在1-200 μm),需要通过显微镜才能观察到。微胶囊技术是一种将成膜材料(常选用热塑性高分子材料)作为壳物质,用固体、液体或气体为芯物质包覆成核壳形态结构的胶囊,壳的厚度为0.1-10 μm 。这种壳核结构使微胶囊具有保护、阻隔性,使受外壳保护的芯物质既不会受到外界环境的侵入影响,同时又具有不会向外界出的阻隔性能^[26]。

微胶囊可分为:压敏型微胶囊、热敏型微胶囊、光敏型微胶囊、光热敏型微胶囊、缓释型微胶囊、热膨胀型微胶囊,可广泛应用于防伪印刷行业。如:在目前广泛使用的不干胶防伪标贴中,由于通常使用的不干胶(压敏胶)可以被揭起,因而容易被造假分子揭起贴到假冒商品上,出现“真标识假商品”的现象。解决这一问题的办法就是采用双组分反应型压敏胶,把其中一种组分微胶囊化,使用使按压标签是微胶囊破裂,从而使两组分接触发生化学反应产生永久性粘接。

4.2 纳米化

所谓防伪材料纳米化,是指将具有防伪功能的化学材料制成纳米材料后,添加到油墨连接料中而制成的纳米防伪材料。防伪材料纳米化后,常常可以获得多种优异性能。

(1) 耐晒性、耐酸性和粘附性是油墨产品的重要技术指标。纳米油墨兼容各方面性能。由于 SiO_2 和 TiO_2 在纳米尺度时表现出很强的抗紫外光和催化性能,经特殊工艺化学反应合成的纳米油墨,其耐晒性一般可提高2-3个等级,耐热性和附着牢度均有明显提高。加入热敏,光敏等材料,可制成防伪油墨。

(2) 有些纳米微粒自身具有发光基团,可能自己发光,如 $(-\text{NH}-)$ 纳米微粒。用加有这种微粒的油墨印出的印品,不需要外来光源的照射,靠自身发光就能被人眼识别,用于防伪印刷也可达到很好的效果。

(3) 高耐磨性防伪油墨:如纳米 Al_2O_3 这类无机纳米材料具有很好的流动性,若加入油墨中可以大大提高墨膜的耐磨性,从而满足防伪油墨在特殊场合的使用需求。

4.3 多功能化

材料防伪技术发展到现在可谓是形式多样,种类繁多,但单一的防伪手段在一定程度上还是容易被不法分子破解进而仿造,要想到完整意义上的防伪效果,目

前防伪领域的应用趋势是将多种防伪技术融合在一起,制成具有多种功能的防伪材料,如各种材料防伪技术的结合,以及材料防伪技术与激光全息防伪技术的结合等。

5 结 语

从国际、国内防伪技术发展趋势看,利用各种学科的技术优势,多种技术,多学科联合并用,不断开发防伪新材料,推出防伪新技术,向综合防伪技术发展,即材料防伪技术与其它防伪技术的结合,是防伪材料应用的发展方向。

References (参考文献)

- [1] Hardwick B, Jackson W, Wilson G, et al. Advanced materials for banknote applications [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13:980-984.
- [2] Jorge Guajardo, Pim Tuyls, Sandeep S. Kumar, et al. Anti-counterfeiting, key distribution, and key storage in an ambient world via physical unclonable functions [J]. *Information Systems Frontiers Inf Syst Front*, 2009, 11:19-41.
- [3] Hanqiang Cao, Guangxi Zhu, Yaoting Zhu, et al. Development and application of laser holography[J]. *Laser Journal*, 2001, 22:19-21.
- [4] Ruili Chen. [J]. China Anti-counterfeiting Report, 2004, 6:11-13.
- [5] Uematsu T. Combining overt and covert anti-counterfeiting technologies for securities [J]. *Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques VI*, 2006, 6075:750-750.
- [6] Barrera C, Gould T, Hyde K, et al. Electrospun Magnetic Nanofibers with Anti-Counterfeiting Applications [J]. *Proceedings of the ASME Materials Division*, 2005, 100: 467-473.
- [7] D.J.Kong,Y.K.Zhang,A.X.Feng et al. Study of Interfacial Bonding Strength of Coat Based on XRD [J]. *Materials Science Forum*, 2006, 532-533: 9-12.
- [8] Chengfu Zheng, Fang Cheng, Nianwu Li et al.[P]. 20090228201.1
- [9] R. A. Lee. Micro-technology for anti- counterfeiting [J]. *Microelectronic Engineering*, 2000, 53:513-516.
- [10] Folch S, Gruger A. Polymorphism and disorder in oligo- and poly-anilines [J]. *Synthetic Metals*, 1999, 101:795-796.
- [11] Qu XR, Lu SC, Fu SF, et al. Synthesis and Magnetic Properties of Water-Based Fe_3O_4 Ferrofluid [J]. *Advandc in Liquid Crystals*, 2010, 429:533-536.
- [12] Liu AP, Li X, Duan LH, et al. Study of Fe_3O_4 Nano-Magnetic Ferrofluid by Atomic Force Microscope [J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magentism*, 2010, 23(6): 967-970.
- [13] Palacin S, Hidber P. C. Patterning with Magnetic Materials at the Micron Scale [J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8:1316-1317.
- [14] Chengfu Zheng, Nianwu Li, Fang Cheng et al [P]. 200820193569.4
- [15] Kim J, Cho G. Thermal Storage/Release, Durability, and Temperature Sensing Properties of Thermostatic Fabrics Treated with Octadecane-Containing Microcapsules[J]. *Textile Research Journal*, 2002, 72(12):1093-1098.
- [16] Kadio Masauki, Sakai Fumiko, Yoshimura Y Sauyuky. [P]. JP, 1994, 9465568.
- [17] Zhengjian Qi, Yuming Zhou, Ainian Cao, et al. The summarize of Synthesis of Triarylmethane Derivative Heat-and Pressure - Sensitive dye CVL [J]. *Chemical Industry Times*, 1999, 13(7):14-17.
- [18] Zhihua Xi; Zhenghe Zhao, Quanying Di. A Study on the Moisture Sensitive Colour Change of Pigmen Printing[J]. *Textile Dyeing and Finishing Journal*, 1998, 20(3):27-29.
- [19] Huihua Huang, Jishi Liu. Color-Changing Mechanisms of Some Dyes With Discoloration Properties and The Application on Fabrics[J]. *Chemical Fiber & Textile Technology*, 2006, 1:24-28.
- [20] Chirita A. Real-time scaling of micro-objects by multiplexed holographic recording on photo-thermoplastic structure[J] *Journal of Modern Optics*, 2010, 57(10):854-858.
- [21] H. M. Smith.[M]. Holographic Recording Material, Beijing, 1984, 78-80.
- [22] Kok MH, Lu WX, Tam WY, et al. Synthesis of Angstrom-Scale Anatase Titania Atomic Wires [J]. *Optics Express*, 2009, 17(9): 7275-7584.
- [23] Hung J, Kok MH, Tam WY. Complete Photonic Bandgaps in The Visible Range From Spherical Layer Structures in Dichromate Gelatin Emulsions [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94 (1).
- [24] Jin-Baek Kim, Min-Ho Jung, Jong-Ho Cheong, et al. Chemically Amplified Resists Containing Vinylactam Derivatives [J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 1997, 10(3):493-494.
- [25] Chengfu Zheng, Fang Cheng, Jianjun Zhang, et al. Laser holographic material based on acrylic resin blend with intermolecular hydrogen bonding [J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 3(41):386-389.
- [26] Wang JP, Zhao XP, Guo HL, et al. Preparation and response behavior of blue electronic ink microcapsule [J]. *Optical Materials*, 2008, 30(8): 1268-1272.