



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
G07D 7/00 (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2020143508, 28.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
28.12.2020

Дата регистрации:  
12.08.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2020

(45) Опубликовано: 12.08.2021 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский просп., 65, корп. 1,  
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина  
отдел защиты интеллектуальной  
собственности

(72) Автор(ы):

Новиков Андрей Александрович (RU),  
Горбачевский Максим Викторович (RU),  
Филатова Софья Валерьевна (RU),  
Сайфутдинова Аделия Ринатовна (RU),  
Белова Екатерина Сергеевна (RU),  
Гущин Павел Александрович (RU),  
Иванов Евгений Владимирович (RU),  
Винокуров Владимир Арнольдович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Российский государственный  
университет нефти и газа (национальный  
исследовательский университет) имени И.М.  
Губкина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2450358 C1, 10.05.2012. RU  
2379757 C1, 20.01.2010. RU 2254354 C1,  
20.06.2005. RU 2222829 C2, 27.01.2004. EP  
1324257 A1, 02.07.2003. EP 1178429 A2,  
06.02.2002.

## (54) СПОСОБ КОНТРОЛЯ ПОДЛИННОСТИ ИЗДЕЛИЙ

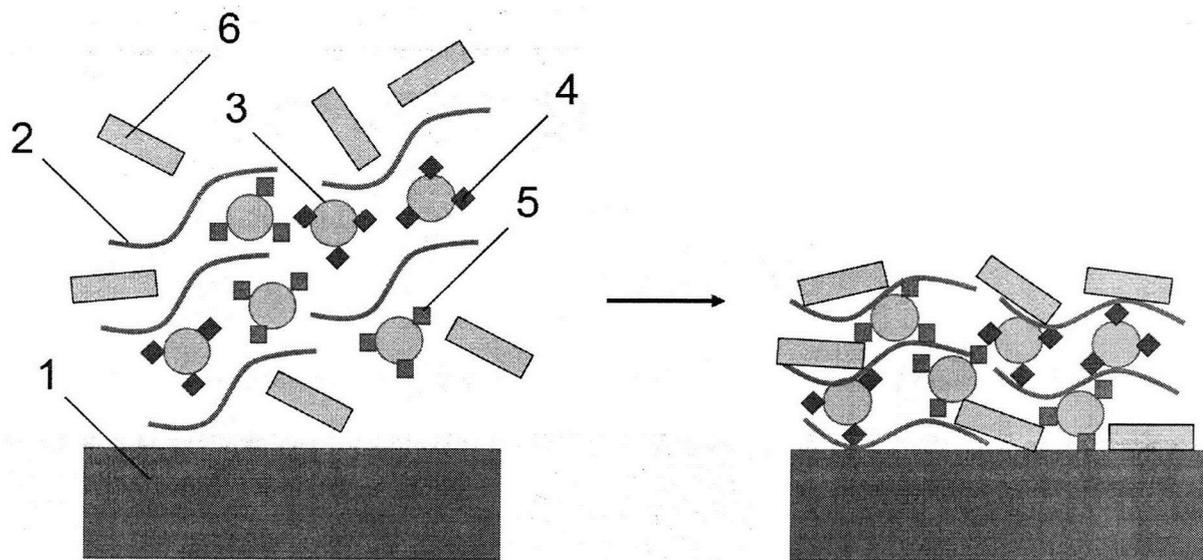
(57) Реферат:

Использование: изобретение относится к способам защиты изделий от подделки и предназначено для определения подлинности изделий с использованием технических средств. Сущность: формируют на изделии защитное средство путем нанесения на него не менее одной контрольной метки, содержащей наноразмерные частицы целлюлозы, наночастицы металлов с размером частиц от 15 до 100 нм, выбранные из группы: наночастицы золота, наночастицы серебра, наночастицы сплава золота и серебра, наночастицы, состоящие из золотого ядра и серебряной оболочки, наночастицы, состоящие из серебряного ядра и золотой оболочки, смеси любых указанных наночастиц, и проявляющие

свойства поверхностного плазмонного резонанса на длине волны, выбранной из диапазона от 400 до 2000 нм, не менее двух предварительно адсорбированных на наночастицах металлов кодирующих органических веществ, относящихся к основаниям Льюиса, обладающих высокой поляризуемостью и характеризующихся различными спектрами комбинационного рассеяния, и защитную добавку, обладающую свойством фотолюминесценции или упругого рассеяния света при облучении на длине волны в диапазоне от 400 до 2000 нм, отличающейся от длины волны поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц металлов. Каждую контрольную метку с определенным

количественным составом присваивают определенному конкретному символу и формируют комбинацию символов с заданной последовательностью, соответствующую обозначению проверяемого изделия. Затем после эксплуатации изделия осуществляют считывание контрольных меток путем их облучения монохроматическим электромагнитным излучением на длине волны поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц металлов с одновременной регистрацией спектров гигантского комбинационного рассеяния каждой из нанесенных контрольных меток, по которым определяют их количественные составы. Последние сопоставляют их с количественными составами нанесенных контрольных меток,

соответствующих конкретным символам. Затем проверяют соответствие полученной последовательности символов с обозначением проверяемого изделия и в случае совпадения полученной последовательности символов с обозначением проверяемого изделия делают вывод о подлинности проверяемого изделия. Достижимый технический результат заключается в обеспечении стабильности защиты во времени, защиты контрольных меток от износа и загрязнения при эксплуатации изделий, увеличении количества оценочных признаков за счет оптимизации состава защитного средства, наносимого на изделие, с одновременным снижением возможности его подделки, копирования и изменения. 1 ил.



Фиг. 1

RU 2753154 C1

RU 2753154 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 753 154** <sup>(13)</sup> **C1**(51) Int. Cl.  
*G07D 7/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC  
*G07D 7/00 (2021.05)*(21)(22) Application: **2020143508, 28.12.2020**(24) Effective date for property rights:  
**28.12.2020**Registration date:  
**12.08.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **28.12.2020**(45) Date of publication: **12.08.2021 Bull. № 23**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskij prosp., 65, korp. 1, RGU  
nefti i gaza (NIU) imeni I.M. Gubkina otdel  
zashchity intellektualnoj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Novikov Andrej Aleksandrovich (RU),  
Gorbachevskij Maksim Viktorovich (RU),  
Filatova Sofya Valerevna (RU),  
Sajfutdinova Adeliya Rinatovna (RU),  
Belova Ekaterina Sergeevna (RU),  
Gushchin Pavel Aleksandrovich (RU),  
Ivanov Evgenij Vladimirovich (RU),  
Vinokurov Vladimir Arnoldovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Rossijskij gosudarstvennyj  
universitet nefti i gaza (natsionalnyj  
issledovatel'skij universitet) imeni I.M. Gubkina"  
(RU)****(54) METHOD FOR PRODUCT AUTHENTICITY CONTROL**

(57) Abstract:

FIELD: products protection.

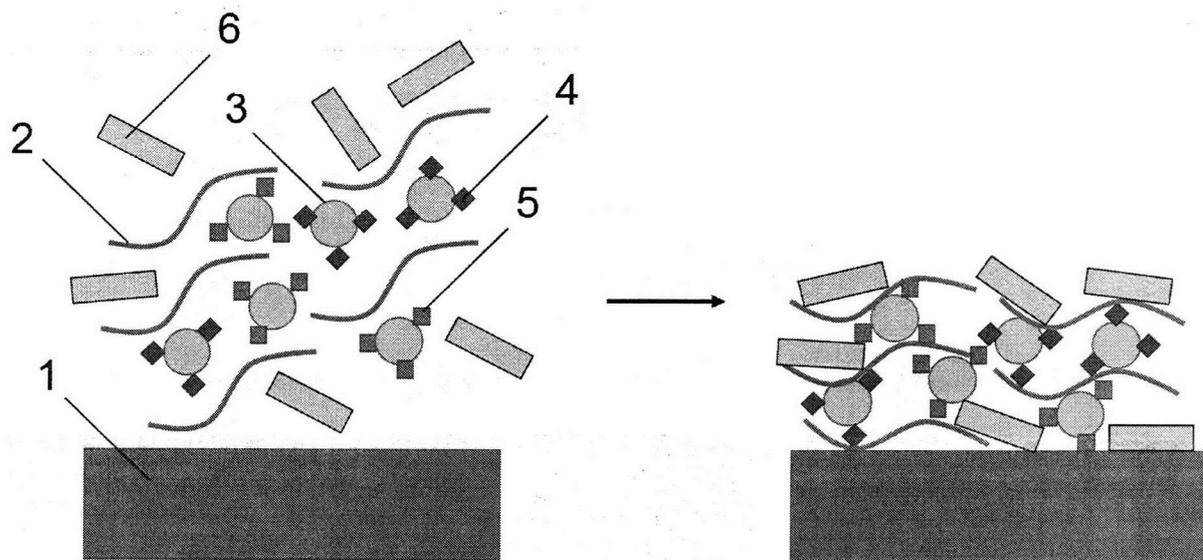
SUBSTANCE: invention relates to methods for protecting products from counterfeiting and is intended to determine the authenticity of products using technical means. A protective agent is formed on the product by applying on it at least one control mark containing nanosized cellulose particles, metal nanoparticles with a particle size of 15 to 100 nm, selected from the group: gold nanoparticles, silver nanoparticles, nanoparticles of an alloy of gold and silver, nanoparticles consisting of a gold core and a silver shell, nanoparticles consisting of a silver core and a gold shell, mixtures of any of these nanoparticles, and exhibiting the properties of surface plasmon resonance at a wavelength selected from the range from 400 to 2000 nm, at least two coding organic substances previously adsorbed on metal nanoparticles, related to Lewis bases, having high polarizability and characterized by different Raman spectra and a protective additive having the property of photoluminescence or elastic light scattering when irradiated at a wavelength in the range from 400 to 2000

nm, which differs from the wavelength of the surface plasmon resonance of the metal nanoparticles used. Each control mark with a certain quantitative composition is assigned to a certain specific symbol and a combination of symbols with a given sequence is formed, corresponding to the designation of the item under test. Then, after the operation of the product, the control marks are read by their irradiation with monochromatic electromagnetic radiation at the wavelength of the surface plasmon resonance of the metal nanoparticles used with simultaneous registration of the giant Raman spectra of each of the applied control marks, by which their quantitative compositions are determined. The latter are compared with the quantitative compositions of the applied control marks corresponding to specific symbols. Then the correspondence of the received sequence of symbols with the designation of the item under test is checked, and if the received sequence of characters coincides with the designation of the item under test, a conclusion is made about the authenticity of the item under test.

EFFECT: invention ensures the stability of protection over time, protecting control marks from wear and contamination during the operation of products, increases the number of evaluative features

by optimizing the composition of the protective agent applied to the product, while reduces the possibility of counterfeiting, copying and changing.

1 cl, 1 dwg



Фиг. 1

RU 2753154 C1

RU 2753154 C1

Изобретение относится к способам защиты изделий от подделки и предназначено для определения подлинности изделий с использованием технических средств.

В рамках данного изобретения под изделиями понимают документы, бланки документов, банкноты, ценные бумаги, акцизные марки, тару, упаковку, этикетки, а также иные изделия, имеющие в своем составе или в составе тары, упаковки, сопроводительных документов и иных средств индивидуализации изделия участок пористой поверхности, пригодный для нанесения целлюлозосодержащих меток, например, тара и упаковка спиртных напитков, табачных изделий, музейные ценности, дорогостоящие лекарственные препараты, диагностические наборы, вакцины, химические реактивы.

Известен способ защиты изделий от подделок с использованием эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). В спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света используют наночастицы или шероховатую поверхность металла, обладающего плазмонным резонансом. В качестве защитного средства предлагается использовать наночастицы, структурированные в виде «сендвича», в котором по центру сосредоточено кодирующее вещество, имеющее спектр ГКР, а по краям находятся плазмонные наночастицы. Для контроля детектируется спектр комбинационного рассеяния (КР) наночастиц. Метод позволяет использовать наночастицы с различными типами соединений, имеющими спектр КР (US9297766, 2016).

К недостаткам данного способа относится низкая воспроизводимость получаемых структур, что приводит к различному усилению в спектрах комбинационного рассеяния на получаемых защитных изделиях и снижает надежность способа контроля подлинности. Кроме того, использование одного кодирующего вещества также снижает надежность способа контроля подлинности и облегчает фальсификацию защитного средства.

Известен способ защиты изделий от подделки, при осуществлении которого на ценном изделии формируют пассивное защитное средство заданной структуры, обеспечивают возможность контроля его наличия и подлинности (RU 2571620, 2014). В качестве материала защитного средства используют металл, например, серебро с электрохимически обработанной до образования шероховатости наноразмерного уровня поверхностью. При этом в качестве детектируемых информативных признаков используют спектры гигантского комбинационного рассеяния молекул кодирующих веществ, адсорбированных на поверхности металла.

К недостаткам данного способа относится высокая стоимость изготовления защитного средства, так как оно изготавливается из цельнометаллического серебра, при этом расход металла на одну метку составляет не менее нескольких миллиграммов. Использование шероховатостей на серебре при возбуждении спектров ГКР лазерным излучением в диапазоне длин волн от 488 нм до 632,8 нм снижает число возможных используемых кодирующих веществ, которые могли бы быть адсорбированы на шероховатой поверхности, так как в указанном диапазоне длин волн интенсивность фоновой флуоресценции в среднем выше. Кроме того, известный способ не обеспечивает защиты от несанкционированного считывания защитного средства, что также снижает надежность способа контроля подлинности и облегчает фальсификацию защитного средства.

Также известен способ формирования наноразмерной структуры для защиты от подделок и контроля подлинности ценных изделий с использованием эффекта гигантского комбинационного рассеяния, в котором при их использовании обеспечивается высокая степень воспроизводимости защитных элементов для

одноименных ценных изделий, а в качестве материала защитного средства используют наноразмерные структуры, обеспечивающие дополнительное усиление идентификационного признака за счет интерференции в них зондирующего электромагнитного сигнала видимого оптического диапазона (RU 2386173, 2009).

5 В указанном решении в качестве защитного средства используют наноразмерные структуры, содержащие золото или серебро, обеспечивающие интерференционное поглощение возбуждающего лазерного излучения и позволяющие наблюдать эффект гигантского комбинационного рассеяния при последующем считывании защитных средств. Наноразмерные структуры формируют на анодированном алюминии путем  
10 вакуумного осаждения металла, например, золота.

К недостаткам данного способа следует отнести большой расход металла при вакуумном осаждении на, анодированный алюминий, и, следовательно, высокую стоимость получаемых защитных средств. Кроме того, известный способ не обеспечивает защиты от несанкционированного считывания защитного средства, что также снижает  
15 надежность способа контроля подлинности и облегчает фальсификацию защитного средства.

Известен способ защиты изделий от подделок, который включает приготовление защитной метки с, по меньшей мере, с двумя или более оптически активными соединениями, нанесение защитной метки на изделие, которое нужно аутентифицировать,  
20 подсветку защитной метки излучением, обнаружение оптического отклика защитной метки. При этом два или более оптически активных соединения имеют дополнительный отклик на разные длины волн освещающего излучения. В качестве оптически активных соединений применяются минеральные соединения, содержащие иттрий (Y) (US 2012/0313747, 2012).

К недостаткам способа следует отнести небольшое число потенциальных соединений для защитных изделий, так как число минеральных соединений с подобными свойствами ограничено. Кроме того, известный способ не обеспечивает защиты от  
несанкционированного считывания защитного средства, что также снижает надежность  
способа контроля подлинности и облегчает фальсификацию защитного средства.

30 Из известных технических решений наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому является способ защиты от подделки и контроля подлинности изделий (RU 2450358, 2011). В способе формируют на изделии защитное средство с возможностью его контроля наличия и подлинности, детектируют параметры информативных признаков в отклике на внешнее воздействие с  
35 сопоставлением зарегистрированных признаков с эталонными. В качестве физического метода контроля используют спектроскопию комбинационного рассеяния, в качестве защитного средства-метки используют само изделие, упаковку, участок изделия или его упаковки на которые наносят или вносят химические вещества, химический состав которых изменяется с течением времени. При контроле регистрируют спектры  
40 комбинационного рассеяния света и спектров флюоресценции молекул химических веществ в процессе возбуждения этих спектров метки источником монохроматического излучения спектрометром комбинационного рассеяния. В случае изменения состава и концентрации веществ, делают вывод о том, что защищаемое изделие подвергалось изменению или было подменено.

45 Недостатками известного способа являются низкая стабильность используемых меток во времени, низкая надежность считывания используемых меток, что отражается на достоверности контроля подлинности и приводит к низкой устойчивости контроля, а также отсутствие защитных мер против несанкционированного считывания.

Технической проблемой, на решение которой направлено настоящее изобретение, является повышение достоверности определения подлинности документа, защищенного от подделок, и обеспечение защитных мер против несанкционированного считывания.

Указанная проблема решается тем, что в способе контроля подлинности изделий 5 предварительно формируют на изделии защитное средство путем нанесения на него не менее одной контрольной метки, содержащей наноразмерные частицы целлюлозы, наночастицы металлов с размером частиц от 15 до 100 нм, выбранные из группы: наночастицы золота, наночастицы серебра, наночастицы сплава золота и серебра, наночастицы, состоящие из золотого ядра и серебряной оболочки, наночастицы, 10 состоящие из серебряного ядра и золотой оболочки, смеси любых указанных наночастиц, и проявляющие свойства поверхностного плазмонного резонанса на длине волны, выбранной из диапазона от 400 до 2000 нм, не менее двух предварительно адсорбированных на наночастицах металлов кодирующих органических веществ, относящихся к основаниям Льюиса, обладающих высокой поляризуемостью и 15 характеризующихся различными спектрами комбинационного рассеяния, и защитную добавку, обладающую свойством фотолюминесценции или упругого рассеяния света при облучении на длине волны в диапазоне от 400 до 2000 нм, отличающейся от длины волны поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц металлов, причем каждую контрольную метку с определенным количественным составом 20 присваивают определенному конкретному символу и формируют комбинацию символов с заданной последовательностью, соответствующую обозначению проверяемого изделия, затем после эксплуатации изделия осуществляют считывание контрольных меток путем их облучения монохроматическим электромагнитным излучением на длине волны поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц металлов, с 25 одновременной регистрацией спектров гигантского комбинационного рассеяния каждой из нанесенных контрольных меток, по которым определяют их количественные составы, сопоставляют их с количественными составами нанесенных контрольных меток, соответствующих конкретным символам, затем проверяют соответствие полученной последовательности символов с обозначением проверяемого изделия и в случае 30 совпадения полученной последовательности символов с обозначением проверяемого изделия делают вывод о подлинности проверяемого изделия.

Достижимый технический результат заключается в обеспечении стабильности защиты во времени, защиты контрольных меток от износа и загрязнения при эксплуатации изделий, увеличения количества оценочных признаков за счет оптимизации состава 35 защитного средства, наносимого на изделие, с одновременным снижением возможности его подделки, копирования и изменения.

Способ контроля подлинности изделий осуществляют следующим образом.

Предварительно формируют на изделии защитное средство путем нанесения на изделие не менее одной контрольной метки, содержащей наноразмерные частицы 40 целлюлозы, наночастицы металлов с размером частиц от 15 до 100 нм, выбранные из группы: наночастицы золота, наночастицы серебра, наночастицы сплава золота и серебра, наночастицы, состоящие из золотого ядра и серебряной оболочки, наночастицы, состоящие из серебряного ядра и золотой оболочки, смеси любых указанных наночастиц, и проявляющие свойства поверхностного плазмонного резонанса на длине волны, 45 выбранной из диапазона от 400 до 2000 нм, не менее двух предварительно адсорбированных на наночастицах металлов кодирующих органических веществ, относящихся к основаниям Льюиса, обладающих высокой поляризуемостью и характеризующихся различными спектрами комбинационного рассеяния, и защитную

добавку, обладающую свойством фотолюминесценции или упругого рассеяния света при облучении на длине волны в диапазоне от 400 до 2000 нм, отличающейся от длины волны поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц металлов.

5 Каждую контрольную метку с определенным количественным составом присваивают определенному конкретному символу и формируют комбинацию символов с заданной последовательностью, соответствующую обозначению проверяемого изделия.

10 Затем после эксплуатации изделия осуществляют считывание контрольных меток путем их облучения монохроматическим электромагнитным излучением на длине волны поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц металлов с одновременной регистрацией спектров гигантского комбинационного рассеяния каждой из нанесенных контрольных меток, по которым определяют их количественные составы, сопоставляют их с количественными составами нанесенных контрольных меток, соответствующих конкретным символам.

15 Далее проверяют соответствие полученной последовательности символов с обозначением проверяемого изделия. В случае совпадения полученной последовательности символов с обозначением проверяемого изделия делают вывод о подлинности проверяемого изделия.

20 В качестве изделия предпочтительно используют такие изделия, как банкноты, ценные бумаги, удостоверения личности, проездные документы, а в качестве обозначения проверяемого изделия - номер изделия или совокупность серии и номера.

25 Контрольные метки наносят таким образом, чтобы они были неотличимы невооруженным глазом от элементов оформления изделия, таких, как, в частности, печатные символы знаков препинания, печатные символы цифр, печатные символы латинских букв, печатные символы кириллических букв, прочие печатные символы стандарта Юникод, элементы рамки изделия, элементы микрошрифта, неразличимые невооруженным глазом, контрастные элементы изображений в составе изделия.

30 Особенностью настоящего способа контроля подлинности изделий является считывание контрольных меток путем регистрации спектров гигантского комбинационного рассеяния, по которым определяют количественный состав контрольной метки, то есть соотношение количеств веществ используемых кодирующих веществ. При этом суждение о количественном составе метки основывается на соотношении интенсивностей наиболее интенсивных пиков в спектрах, что позволяет, с одной стороны, изготавливать контрольные метки, в широких пределах варьируя соотношение используемых компонентов и их концентрации в расчете на сухой вес (наноразмерные частицы целлюлозы, наночастицы металлов, кодирующие вещества, защитная добавка), а с другой стороны, надежно считывать контрольные метки даже при существенном износе изделия. Массовое отношение наноразмерных частиц целлюлозы и наночастиц металлов в контрольных метках составляет от 1:1 до 10000:1, предпочтительно от 10:1 до 1000:1, более предпочтительно от 50:1 до 100:1, например, 80:1. При изготовлении контрольных меток концентрацию используемых дисперсий выбирают, исходя из вязкости дисперсий и удобства смешения. В частности, содержание наноразмерных частиц целлюлозы в дисперсии в расчете на сухой вес составляет от 0,001 до 10%мас., предпочтительно от 0,1 до 5%мас, более предпочтительно от 1,0 до 4,0%мас., например, 2,0%мас. Содержание наночастиц металлов в дисперсии составляет от 1 до 5000 мг/л, предпочтительно от 10 до 1000 мг/л, более предпочтительно от 100 до 500 мг/л, например, 250 мг/л. Адсорбцию кодирующих веществ на наночастицах металлов проводят смешением предварительно приготовленного разбавленного раствора кодирующих веществ и дисперсии наночастиц металлов. При этом соотношение

концентраций кодирующих веществ в растворе выбирают на основании заранее подготовленной таблицы кодировки символов, а их суммарную концентрацию выбирают, исходя из оптической плотности раствора и необходимости обеспечения избытка кодирующих веществ по отношению к суммарной поверхности наночастиц металлов (суммарное содержание кодирующих веществ в метке должно обеспечивать покрытие поверхности используемых наночастиц металлов монослоем молекул кодирующих веществ). Суммарная концентрация кодирующих веществ при этом составляет от  $10^{-9}$  до  $10^{-3}$  моль/л, предпочтительно от  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  моль/л, более предпочтительно от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  моль/л, например,  $10^{-6}$  моль/л. Для обеспечения высокой интенсивности сигнала комбинационного рассеяния при проведении адсорбции кодирующих веществ на наночастицах металлов дополнительно добавляют водный раствор коагулирующего агента, выбранного из неорганических солей с высокой растворимостью в воде. В частности, в качестве коагулирующего агента используют галогениды, сульфаты, нитраты щелочных или щелочноземельных металлов, например, хлорид натрия, бромид натрия, хлорид калия, бромид калия, хлорид кальция, сульфат натрия, нитрат калия. Концентрацию коагулирующего агента выбирают, исходя из необходимости обеспечения высокой ионной силы раствора для коагуляции наночастиц металлов. В частности, используют растворы коагулирующего агента с концентрацией от 0,05 до 2 моль/л, предпочтительно от 0,1 до 1 моль/л, например, 0,5 моль/л. Содержание защитной добавки в контрольных метках выбирают, исходя из необходимости эффективно препятствовать считыванию меток при облучении электромагнитным излучением, отличающимся по длине волны от положения поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц металлов. В частности, используют массовое отношение защитной добавки и наночастиц металлов в контрольных метках от 1:1 до 10000:1, предпочтительно от 10:1 до 1000:1, более предпочтительно от 50:1 до 100:1, например, 80:1.

Используют наноразмерные частицы целлюлозы такие, как, в частности, нанофибриллярная целлюлоза с наиболее вероятным размером частиц (определяемом по лазерной дифракции дисперсии) от 1 до 100 мкм, нанокристаллическая целлюлоза с наиболее вероятным размером частиц (определяемом по лазерной дифракции дисперсии) от 0,05 до 5,0 мкм. При этом следует учитывать, что нанофибриллярная целлюлоза является полидисперсным материалом, поэтому некоторая фракция частиц нанофибриллярной целлюлозы имеет существенно меньший размер. Например, при наиболее вероятном размере частиц 21,3 мкм (что соответствует моде распределения частиц по размеру, реконструированного по данным лазерной дифракции) около 10% частиц в дисперсии имеют размер менее 7 мкм при толщине волокон около 10-20 нм (по данным электронной микроскопии). Выбор наноразмерных частиц целлюлозы определяется допустимой толщиной контрольной метки на поверхности изделия и длиной волны используемого для считывания метки монохроматического электромагнитного излучения. Так, при малой (менее 10 мкм) допустимой толщине контрольной метки (например, при формировании контрольных меток на поверхности изделий из глянцевой бумаги) и при использовании для считывания метки монохроматического электромагнитного излучения с длиной волны от 400 до 600 нм целесообразно использовать нанофибриллярную целлюлозу с наиболее вероятным размером частиц от 1 до 10 мкм или же нанокристаллическую целлюлозу с наиболее вероятным размером частиц от 0,05 до 5 мкм, предпочтительно от 0,1 до 1 мкм, а наиболее предпочтительно - от 0,2 до 0,3 мкм. Если же требования по толщине контрольной метки не предъявляются, а для считывания метки используется

монохроматическое электромагнитное излучение с длиной волны от 600 до 2000 нм, то целесообразно использовать нанопибриллярную целлюлозу с наиболее вероятным размером частиц от 10 до 100 мкм, предпочтительно от 10 до 50 мкм, а наиболее предпочтительно - от 20 до 40 мкм.

5 Состав защитных меток после высушивания: наноразмерные частицы целлюлозы - от 0,2 до 99,9%мас., наночастицы металлов - от 0,001 до 99,8%мас., кодирующие вещества - от  $9,5 \cdot 10^{-8}$  до 0,91%мас., защитная добавка - остальное до 100%мас.

При этом наночастицы металлов выбирают, в частности из таких, как  
10 квазисферические наночастицы золота средним диаметром от 15 до 100 нм, квазисферические наночастицы серебра средним диаметром от 15 до 100 нм, стержнеобразные наночастицы золота диаметром от 15 до 100 нм и длиной от 15 до 100 нм, стержнеобразные наночастицы серебра диаметром от 15 до 100 нм и длиной от 15 до 100 нм, пластинчатые наночастицы золота толщиной от 15 до 100 нм и шириной  
15 пластинки от 15 до 100 нм, пластинчатые наночастицы серебра толщиной от 15 до 100 нм и шириной пластинки от 15 до 100 нм, наночастицы аналогичных форм и размеров, состоящие из сплавов золота и серебра, наночастицы аналогичных форм и размеров, состоящие из золотого ядра и серебряной оболочки, наночастицы аналогичных форм и размеров, состоящие из серебряного ядра и золотой оболочки, а также смеси любых  
20 указанных наночастиц. Положение длины волны поверхностного плазмонного резонанса зависит от формы и размеров наночастиц металлов. При облучении на длине волны поверхностного плазмонного резонанса наблюдается максимальная экстинкция (то есть, оптическая плотность) дисперсии наночастиц, что обусловлено максимальными поглощением и упругим рассеянием света наночастицами металла. При этом вблизи  
25 поверхности наночастиц металла достигается очень большая напряженность электрического поля, что приводит к поляризации адсорбированных на поверхности наночастиц металла молекул органических веществ и гигантскому комбинационному  
30 рассеянию - многократному (вплоть до  $10^{14}$  раз) усилению комбинационного рассеяния (то есть, явления, когда рассеяние света происходит неупруго, а именно, со сдвигом по длине волны относительно возбуждающего электромагнитного излучения). При этом  
35 в случае использования монохроматического возбуждающего электромагнитного излучения наблюдается испускание света образцом на длинах волн со сдвигами, отражающими строение молекул органических веществ, адсорбированных на поверхности наночастиц металла. Хорошо различимые спектры комбинационного  
40 рассеяния позволяют определять структуру молекул органических веществ, адсорбированных на поверхности наночастиц металла, даже при их крайне низком содержании в образце (на уровне менее  $10^{-10}$  молей).

Выбор наночастиц металла определяет оптические свойства контрольных меток, в частности, положение поверхностного плазмонного резонанса после коагуляции и  
40 высушивания наночастиц металлов. Так, к примеру, при коагуляции и высушивании квазисферических наночастиц золота диаметром от 40 до 60 нм длина волны поверхностного плазмонного резонанса составляет от 750 до 850 нм (по данным спектров оптической плотности), что позволяет эффективно использовать  
45 монохроматическое лазерное излучение с длиной волны в указанном диапазоне для возбуждения спектров гигантского комбинационного рассеяния. При этом регистрация спектров оптической плотности наночастиц металлов в составе нанесенных контрольных меток невозможна при их достаточно малом размере на изделии и при низком содержании наночастиц металлов в контрольной метке вследствие преобладания

рассеяния света другими компонентами контрольной метки. По этой причине несанкционированное считывание, копирование или подделка контрольных меток чрезвычайно затруднены, так как невозможно получить достоверную информацию о том, на какой длине волны следует использовать монохроматическое возбуждающее электромагнитное излучение для успешной регистрации спектров гигантского комбинационного рассеяния контрольных меток. Перебор длин волн монохроматического возбуждающего электромагнитного излучения чрезвычайно затруднен, так как для полного перебора диапазона длин волн от 400 до 2000 нм с достаточно малым для успешной регистрации спектров гигантского комбинационного рассеяния шагом (100 нм) требуется наличие спектрометров комбинационного рассеяния, оснащенных не менее чем 17 различными лазерами и сопутствующими оптическими элементами (фильтрами и детекторами), что значительно превышает возможности серийно производимой спектрометрической техники.

При проведении описываемого способа кодирующие вещества выбирают из группы химических веществ, проявляющих свойства оснований Льюиса и характеризующихся высокой поляризуемостью, в частности, к таким веществам относятся органические вещества, в структуре которых содержатся электронодонорные группы (первичные амино-группы, вторичные амино-группы, третичные амино-группы, группы четвертичного аммония, тиольные группы, замещенные тиольные группы), обеспечивающие хемосорбцию таких веществ на материалах, проявляющих свойства кислот Льюиса (в частности, на металлических поверхностях и наночастицах золота, серебра, их сплавов и составных наночастицах), а также ароматические циклы, обеспечивающие высокую поляризуемость молекул таких веществ. К таким веществам, в частности, относятся гетероциклические азотсодержащие вещества, включающие один или несколько структурных фрагментов, выбранных из ряда: пиридиновый цикл, хинолиновый цикл, изохинолиновый цикл, хиназолиновый цикл, индольный цикл, акридиновый цикл, фенантридиновый цикл, феноксазиновый цикл, фенотиазиновый цикл; органические вещества, включающие амино-группы или тиольные группы и один или несколько структурных фрагментов, выбранных из ряда: бензольный цикл, нафталиновый цикл, фенантреновый цикл, антраценовый цикл, а также их оксо-, окса-, аза- и тиааналоги, например, ксантоловый цикл, антрахиноновый цикл. К таким веществам, относятся, например, хинин, акридиновый оранжевый, бромистый этидий, метиленовый синий, кристаллический фиолетовый, нильский синий, нильский красный, различные родамины, фуксин, азур А,

При этом защитную добавку, проявляющую свойства упругого рассеяния света, выбирают из группы: диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, алюмосиликатные минералы (например, каолин, галлуазит, бентонит, монтмориллонит), магнийсиликатные материалы (например, сепиолит), микрокристаллическая целлюлоза. Защитную добавку, проявляющую свойства фотолюминесценции, выбирают из группы: неорганические стекла, содержащие диоксид кремния и другие оксиды, например, оксид бора, оксид кальция, оксид натрия, оксид калия и их смеси; оксиды редкоземельных металлов, например, оксид иттрия, оксид эрбия, оксид иттербия, оксид европия и их смеси, органические красители, проявляющие свойства флуоресценции при возбуждении электромагнитным излучением на длинах волн в диапазоне от 400 до 2000 нм.

Заявляемый способ иллюстрируется следующими примерами, которые не ограничивают область его применения.

Пример 1.

На поверхность изделия - печатного документа с номером 123456 наносят шесть

контрольных меток, по размеру и форме имитирующих знаки препинания, нанесенные при помощи используемого в тексте шрифта, а именно точки. Для получения контрольных меток заданного состава используют наноразмерные частицы целлюлозы, а именно, нанофибрилярную целлюлозу с наиболее вероятным размером частиц 40 мкм в виде водной дисперсии с содержанием сухого вещества 2%мас., а также водную дисперсию квазисферических наночастиц золота со средним диаметром 50 нм с содержанием золота 250 мг/л с предварительно адсорбированными кодирующими веществами. Адсорбцию кодирующих веществ проводят следующим образом: в микропробирку помещают 20 мкл дисперсии наноразмерных частиц целлюлозы, 40 мкл наночастиц золота, 40 мкл смеси кодирующих веществ, осуществляют перемешивание смеси встряхиванием микропробирки. Проводят коагуляцию наночастиц в полученной смеси путем добавления 40 мкл 0,5 моль/л раствора бромида натрия. После этого микропробирку с дисперсией помещают в перемешивающее устройство на 10 минут.

Смесь кодирующих веществ готовят из двух или более растворов кодирующих веществ, имеющих концентрацию  $10^{-6}$  моль/л, путем смешения их в установленных соотношениях. Для первой метки смешивают 10 мкл раствора кристаллического фиолетового, 30 мкл раствора родамина 6Ж; для второй метки смешивают 10 мкл раствора метиленового синего, 20 мкл раствора родамина Б, 10 мкл воды; для третьей метки смешивают 10 мкл раствора метиленового синего, 20 мкл раствора родамина Б, 10 мкл воды; для четвертой метки смешивают 37,5 мкл раствора бромистого этидия, 2,5 мкл раствора кристаллического фиолетового; для пятой метки смешивают 30 мкл раствора нильского синего, 10 мкл раствора кристаллического фиолетового; для шестой метки смешивают 10 мкл раствора акридинового оранжевого, 30 мкл раствора родамина Б.

Все контрольные метки содержат защитную добавку для возбуждения интенсивного упругого рассеяния света при облучении электромагнитным излучением с длиной волны менее 700 нм, что предотвращает несанкционированную регистрацию спектров комбинационного рассеяния контрольных меток, а именно, галлуазит - алюмосиликатные нанотрубки. Защитную добавку вносят в виде дисперсии галлуазита в воде с содержанием 1,0%мас. В каждую микропробирку вносят по 40 мкл дисперсии галлуазита и перемешивают. Таким образом получают шесть дисперсий, соответствующих по составам шести контрольным меткам.

На изделие (печатный документ) наносят контрольные метки с помощью пипетки. Для изготовления каждой контрольной метки на поверхность документа помещают каплю соответствующей дисперсии объемом 1 мкл. Затем высушивают нанесенные на изделие контрольные метки, что приводит к формированию на поверхности изделия контрольной метки, как показано на Фиг. 1. Как видно из Фиг. 1, при нанесении на изделие 1 смеси дисперсий наноразмерных частиц целлюлозы 2, наночастиц металлов 3 с предварительно адсорбированными двумя различными кодирующими веществами 4 и 5, и защитной добавки 6 происходит образование тонкого слоя контрольной метки на поверхности изделия, где наночастицы металлов и кодирующие вещества защищены от износа и загрязнения частицами целлюлозы.

Первая метка содержит  $30 \cdot 10^{-12}$  молей красителя родамина 6Ж и  $10 \cdot 10^{-12}$  молей красителя кристаллический фиолетовый, что соответствует символу «1»; вторая метка содержит  $10 \cdot 10^{-12}$  молей красителя кристаллический фиолетовый и  $20 \cdot 10^{-12}$  молей красителя родамин Б, что соответствует символу «2»; третья метка содержит  $10 \cdot 10^{-12}$

молей красителя метиленовый синий и  $20 \cdot 10^{-12}$  молей красителя родамин Б, что соответствует символу «3»; четвертая метка содержит  $37,5 \cdot 10^{-12}$  молей красителя бромистый этидий и  $2,5 \cdot 10^{-12}$  молей красителя метиленовый синий, что соответствует символу «4»; пятая метка содержит  $30 \cdot 10^{-12}$  молей красителя нильский синий А и  $10 \cdot 10^{-12}$  молей красителя кристаллический фиолетовый, что соответствует символу «5»; шестая метка содержит  $10 \cdot 10^{-12}$  молей красителя акридиновый оранжевый и  $30 \cdot 10^{-12}$  молей красителя родамин 6Ж, что соответствует символу «б».

После нанесения контрольных меток изделие подвергают тестовому износу, пропуская его 100 раз через лоток автоматической подачи документов сканера. Konica Minolta bizhub20. После этого осуществляют регистрацию спектров комбинационного рассеяния контрольных меток при конфигурации обратного рассеяния с использованием переносного спектрометра BWTEK BWS415-785 при возбуждении сигнала гигантского комбинационного рассеяния лазером на длине волны 785 нм при удельной мощности на контрольной метке  $1400 \text{ мВт/мм}^2$ . Данные по спектрам комбинационного рассеяния контрольных меток приведены в таблице 1. Данные по кодировке цифровых символов при одновременном использовании двух кодирующих веществ приведены в таблице 2. При сопоставлении полученных спектров гигантского комбинационного рассеяния контрольных меток с данными таблицы 2 получают последовательность символов 123456. Сопоставляя полученную последовательность символов с номером печатного документа, делают вывод о подлинности проверяемого изделия.

При попытке регистрации спектров комбинационного рассеяния контрольных меток при конфигурации обратного рассеяния с использованием спектрометра Enspectr532 при возбуждении сигнала гигантского комбинационного рассеяния лазером на длине волны 532 нм при удельной мощности на контрольной метке  $1400 \text{ мВт/мм}^2$  не удается зарегистрировать спектр кодирующих веществ из-за интенсивного рассеяния возбуждающего электромагнитного излучения защитной добавкой (таблица 1).

Следовательно, считывание контрольных меток при использовании возбуждающего излучения на длине волны, отличающейся от выбранной, не позволяет правильно считать последовательность символов, которая закодирована контрольными метками.

Таким образом, использование контрольных меток, содержащих вышеуказанные компоненты (наноразмерные частицы целлюлозы, наночастицы металлов, кодирующие вещества, защитная добавка) обеспечивает надежное считывание контрольных меток при существенном износе проверяемого изделия, а также не допускает несанкционированное считывание контрольных меток.

Таблица 1

Спектры комбинационного рассеяния контрольных меток. В спектрах КР за 100% принята интенсивность самого интенсивного пика.

Номер контрольной метки	Спектр КР при возбуждении на длине волны 532 нм	Спектр КР при возбуждении на длине волны 785 нм
1		
2		
3		
4		
5		
6		

Данные по кодированию цифровых символов при одновременном использовании двух кодирующих веществ

Символ	Краситель 1	Количество вещества красителя 1, $10^{-12}$ моль	Краситель 2	Количество вещества красителя 2, $10^{-12}$ моль	Наиболее интенсивные пики в спектре ГКР контрольной метки, $\text{см}^{-1}$
0	Кристаллический фиолетовый	10	Метиленовый синий	10	674, 915, 1174, 1400
1	Кристаллический фиолетовый	10	Родамин 6Ж	30	612, 915, 1174, 1310
2	Кристаллический фиолетовый	10	Родамин Б	20	623, 915, 1174, 1510
3	Метиленовый синий	10	Родамин Б	30	623, 674, 1400, 1510
4	Бромистый этидий	37,5	Кристаллический фиолетовый	2,5	915, 1000, 1030, 1174
5	Нильский синий А	30	Кристаллический фиолетовый	10	500, 666, 915, 1174
6	Акридиновый оранжевый	10	Родамин 6Ж	30	612, 753, 1310, 1371
7	Хинин	10	Родамин 6Ж	20	592, 612, 666, 1310
8	Нильский синий А	10	Родамин Б	20	500, 623, 666, 1510
9	Родамин Б	20	Азур А	10	623, 1000, 1030, 1510

### Пример 2.

Проводят нанесение, контрольных меток, соответствующих номеру документа 567890, аналогично примеру 1, но вместо квазисферических наночастиц золота используют квазисферические наночастицы серебра средним диаметром 35 нм, а в качестве защитной добавки вместо галлуазита используют молотое кальций-натриевое стекло. Осуществляют регистрацию спектров комбинационного рассеяния контрольных меток при конфигурации обратного рассеяния с использованием спектрометра Enspecr 532 при возбуждении сигнала гигантского комбинационного рассеяния лазером на длине волны 532 нм при удельной мощности на контрольной метке  $1400 \text{ мВт/мм}^2$ . При сопоставлении полученных спектров гигантского комбинационного рассеяния контрольных меток с данными таблицы 2 получают последовательность символов 567890. Сопоставляя полученную последовательность символов с номером печатного документа, делают вывод о подлинности проверяемого изделия.

При попытке регистрации спектров комбинационного рассеяния контрольных меток при конфигурации обратного рассеяния с использованием спектрометра BWTEK BWS415-785 при возбуждении сигнала гигантского комбинационного рассеяния лазером на длине волны 785 нм при удельной мощности на контрольной метке  $1400 \text{ мВт/мм}^2$  не удается зарегистрировать спектр кодирующих веществ из-за интенсивного рассеяния возбуждающего электромагнитного излучения защитной добавкой.

Следовательно, считывание контрольных меток при использовании возбуждающего излучения на длине волны, отличающейся от выбранной, не позволяет правильно считать последовательность символов, которая закодирована контрольными метками.

#### Пример 3.

5 Проводят нанесение контрольных меток, соответствующих номеру документа 543876, аналогично примеру 1, но вместо квазисферических наночастиц золота используют частицы, состоящие из золотого ядра и серебряной оболочки, средним диаметром 70 нм, а в качестве защитной добавки вместо галлуазита используют порошкообразный каолин со средним размером частиц 10 мкм. Осуществляют регистрацию спектров комбинационного рассеяния контрольных меток при конфигурации обратного рассеяния с использованием переносного спектрометра BWTEK BWS415-785 при возбуждении сигнала гигантского комбинационного рассеяния лазером на длине волны 785 нм при удельной мощности на контрольной метке 1400 мВт/мм<sup>2</sup>. При сопоставлении полученных спектров гигантского комбинационного рассеяния контрольных меток с данными таблицы 2 получают последовательность символов 543876. Сопоставляя полученную последовательность символов с номером печатного документа, делают вывод о подлинности проверяемого изделия.

15 При попытке регистрации спектров комбинационного рассеяния контрольных меток при конфигурации обратного рассеяния с использованием спектрометра Enspectf532 при возбуждении сигнала гигантского комбинационного рассеяния лазером на длине волны 532 нм при удельной мощности на контрольной метке 1400 мВт/мм<sup>2</sup> не удается зарегистрировать спектр кодирующих веществ из-за интенсивного рассеяния возбуждающего электромагнитного излучения защитной добавкой.

20 Следовательно, считывание контрольных меток при использовании возбуждающего излучения на длине волны, отличающейся от выбранной, не позволяет правильно считать последовательность символов, которая закодирована контрольными метками.

#### Пример 4.

25 Проводят нанесение контрольных меток, соответствующих номеру документа 248609, аналогично примеру 1, но вместо квазисферических наночастиц золота используют квазисферические частицы, состоящие из сплава золота и серебра, средним диаметром 20 нм, а в качестве защитной добавки вместо галлуазита используют динатриевую соль флуоресцеина. Осуществляют регистрацию спектров комбинационного рассеяния контрольных меток при конфигурации обратного рассеяния с использованием переносного спектрометра BWTEK BWS415-785 при возбуждении сигнала гигантского комбинационного рассеяния лазером на длине волны 785 нм при удельной мощности на контрольной метке 1400 мВт/мм<sup>2</sup>. При сопоставлении полученных спектров гигантского комбинационного рассеяния контрольных меток с данными таблицы 2 получают последовательность символов 248609. Сопоставляя полученную последовательность символов с номером печатного документа, делают вывод о подлинности проверяемого изделия.

30 При попытке регистрации спектров комбинационного рассеяния контрольных меток при конфигурации обратного рассеяния с использованием спектрометра Enspectr532 при возбуждении сигнала гигантского комбинационного рассеяния лазером на длине волны 532 нм при удельной мощности на контрольной метке 1400 мВт/мм<sup>2</sup> не удается зарегистрировать спектр кодирующих веществ из-за интенсивного рассеяния возбуждающего электромагнитного излучения защитной добавкой.

35 Следовательно, считывание контрольных меток при использовании возбуждающего

излучения на длине волны, отличающейся от выбранной, не позволяет правильно считать последовательность символов, которая закодирована контрольными метками.

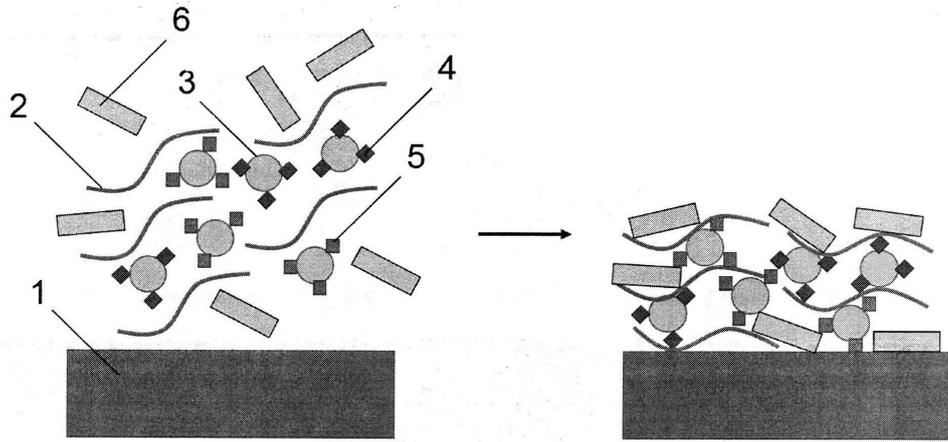
Таким образом, предлагаемое изобретение повышает достоверность определения подлинности документов. и обеспечивает защитные меры против несанкционированного считывания, снижая возможности их подделки, копирования и изменения.

#### (57) Формула изобретения

Способ контроля подлинности изделий, заключающийся в том, что предварительно формируют на изделии защитное средство путем нанесения на него не менее одной контрольной метки, содержащей наноразмерные частицы целлюлозы, наночастицы металлов с размером частиц от 15 до 100 нм, выбранные из группы: наночастицы золота, наночастицы серебра, наночастицы сплава золота и серебра, наночастицы, состоящие из золотого ядра и серебряной оболочки, наночастицы, состоящие из серебряного ядра и золотой оболочки, смеси любых указанных наночастиц, и проявляющие свойства поверхностного плазмонного резонанса на длине волны, выбранной из диапазона от 400 до 2000 нм, не менее двух предварительно адсорбированных на наночастицах металлов кодирующих органических веществ, относящихся к основаниям Льюиса, обладающих высокой поляризуемостью и характеризующихся различными спектрами комбинационного рассеяния, и защитную добавку, обладающую свойством фотолюминесценции или упругого рассеяния света при облучении на длине волны в диапазоне от 400 до 2000 нм, отличающейся от длины волны поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц металлов, причем каждую контрольную метку с определенным количественным составом присваивают определенному конкретному символу и формируют комбинацию символов с заданной последовательностью, соответствующую обозначению проверяемого изделия, затем после эксплуатации изделия осуществляют считывание контрольных меток путем их облучения монохроматическим электромагнитным излучением на длине волны поверхностного плазмонного резонанса используемых наночастиц металлов с одновременной регистрацией спектров гигантского комбинационного рассеяния каждой из нанесенных контрольных меток, по которым определяют их количественные составы, сопоставляют их с количественными составами нанесенных контрольных меток, соответствующих конкретным символам, затем проверяют соответствие полученной последовательности символов с обозначением проверяемого изделия и в случае совпадения полученной последовательности символов с обозначением проверяемого изделия делают вывод о подлинности проверяемого изделия.

40

45



Фиг. 1