Uporaba nanotehnologije pri zaščiti izdelkov pred ponarejanjem

Marta Klanjšek Gunde

Kemijski inštitut
Ljubljana
Slovenija

National
Institute of Chemistry
Slovenia

Vsebina

- Ponarejanje, učinki in obstoječa zaščita
- Ugotavljanje ponaredkov
- Omejevanje možnosti ponaredkov na trgu
- Prispevek nanotehnologije
  - Pigmenti
  - Zaščitne folije
- Zaključek

Zaščita pred ponarejanjem (obstoječe stanje)

Visoka (najvišja) stopnja zaščite:

- denar
- poosebljeni dokumenti
  - (osebne izkaznice, potni listi, bančne kartice,…)
- vrednostni papirji
- vinjete

Dovolj velika zaščita

- spričevala
- potrdila
- vstopnice
- igre na srečo

Kaj od tega bo preživelo uvedbo informacijske tehnologije ?

Ali bodo digitalni in virtualni “dokumenti” popolnoma izpodrinili klasične?

Ponarejanje izdelkov

- Zelo pomembni izdelki
  - zdravila in farmacevtski izdelki
  - hrana in pijače
- Modni izdelki (razmeroma malo nadzora, relativno nezahtevno tržišče)
  - Kozmetika, izdelki za osebno nego
  - prehranska dopolnila
  - Oblačila

- Ponarejanje izdelkov je :
  - zelo donosno
  - razmeroma enostavno
  - težko izsledljivo in dokazljivo
  - praviloma se ga ne preganja

Učinki ponarejanja izdelkov

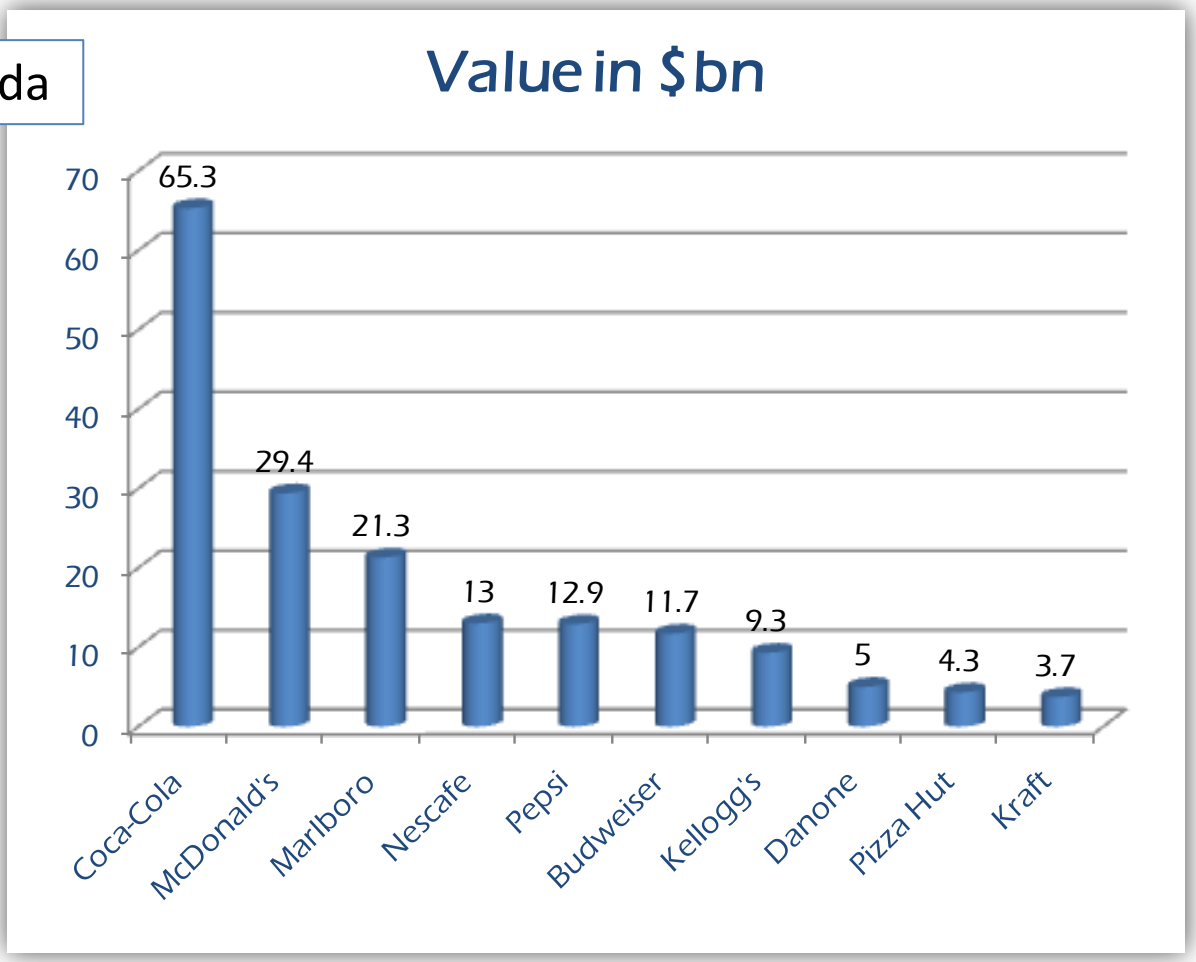
Ogromna gospodarska škoda

- vsaj 200 milijard $ na leto
  - hrana - vsaj 49 milijard $ na leto
- količina ponarejenih izdelkov narašča vsako leto
  - kozmetika in izdelki za osebno nego > 264 %
  - igrače > 98 %
  - hrana > 62 %
  - računalniška oprema > 62 %
  - zdravila > 51 %

OECD (2007) (http://ec.europa.eu/trade/creating-opportunities/trade-topics/intellectual-property/anti-counterfeiting/)

Ponaredki hrane in pijač – vodilnih 10

Gospodarska škoda



Business Week (August, 2004)

Prof. Long LIN, Universty of Leeds (2010)

Učinki ponarejanja izdelkov

- Ponaredki so lahko tudi:
  - Zdravju škodljivi in nevarni
    - melamin v mleku v prahu (Kitajska 2008, 2010)
    - metanol v žganih pijačah (vodka, …)
  - Neaktivne sestavine oz. nadomestki
    - prehranska dopolnila z dvomljivo vsebnostjo aktivne snovi
    - izdelki dvomljivega delovanja
- Odgovornost za originalnost zdravil nosijo farmacevtske družbe
- Kdo nosi odgovornost za izvor ostalih izdelkov?

Ugotavljanje ponaredkov

Tri stopnje odkrivanja:

1. Brez posebnih pripomočkov, vsi uporabniki
   - vodni znaki
   - gravure
   - optično variabilni elementi (OVD) (interferenčne strukture, holografi)
   - metamerne podobe
2. Uporaba enostavnejših pripomočkov (čitalniki, aktivatorji vidnih učinkov)
   - črtne kode, 2D (QR ali matrične) kode, RFID značke
   - mikrotisk
   - papir brez optičnih belilcev (OBA free)
   - tiskarske barve s posebnimi lastnostmi
     - magnetne
     - termokromne
     - fotoluminscenčne (UV, IR)
     - elektroluminiscenčne
     - optično variabilne
3. Posebni (forenzični) postopki ugotavljanja
   - optične in spektroskopske metode

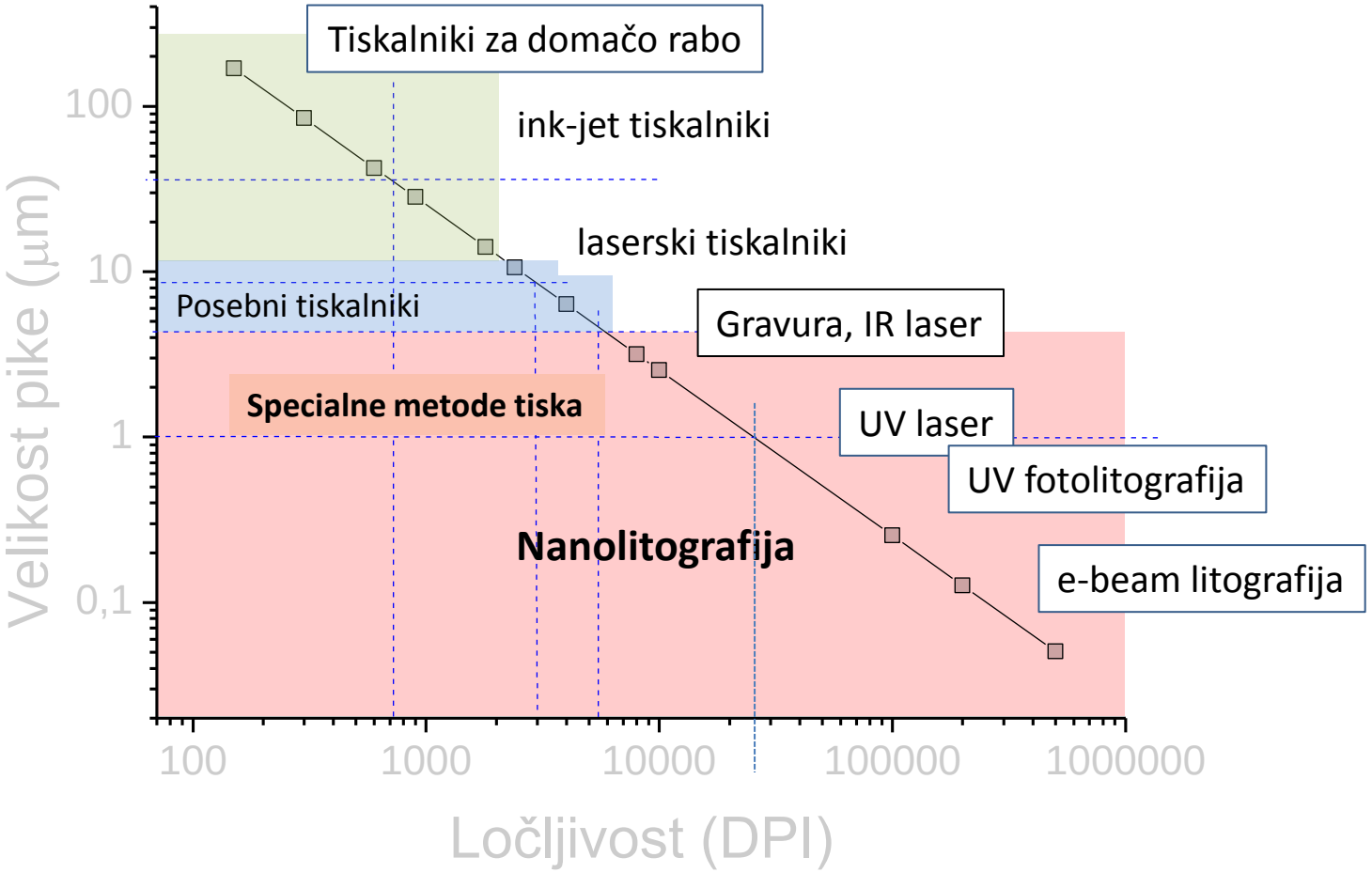
Omejevanje možnosti plasiranja ponaredkov na trg

- Ustrezna embalaža
  - oblika
  - materiali s posebnimi lastnostmi
  - informacije, ki jih ni možno brisati, popraviti, preurediti:
    - rok trajanja
    - zapis termične preteklosti izdelka
    - jasno razpoznavno morebitno odpiranje izdelka
    - ….
- Cena embalaže mora biti nizka

Lastnosti dobro zaščitene embalaže

- Težko dostopni materiali
  - unikatne in visokotehnološke sestavine
  - sledljivost do proizvajalca
- Poseben način tiska
  - Podrobnosti, ki so vidne le v posebnih pogojih
    - osvetljevanje z UV ali IR svetlobo (luminiscenca)
    - pri določeni temperaturi (termokromizem)
    - v električnem polju (elektrokromizem, elektroluminiscenca)
    - v magnetnem polju
  - Onemogočena uporaba slikovnih tehnologij
    - skeniranje,
    - digitalna manipulacija in izmenjava podatkov,
    - digitalni tisk, tiskanje “na daljavo”
  - Izjemno velika ločljivost

Ločljivost

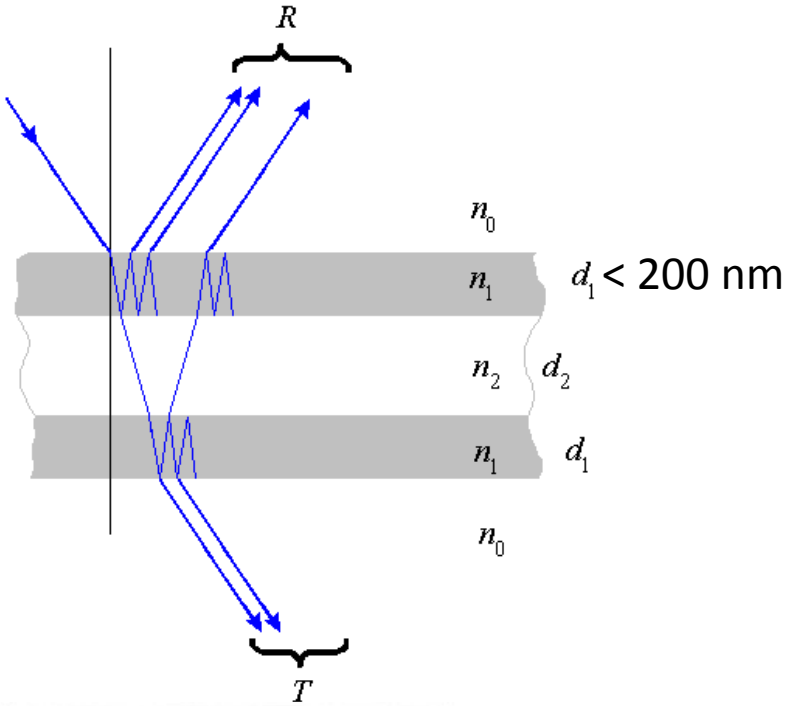


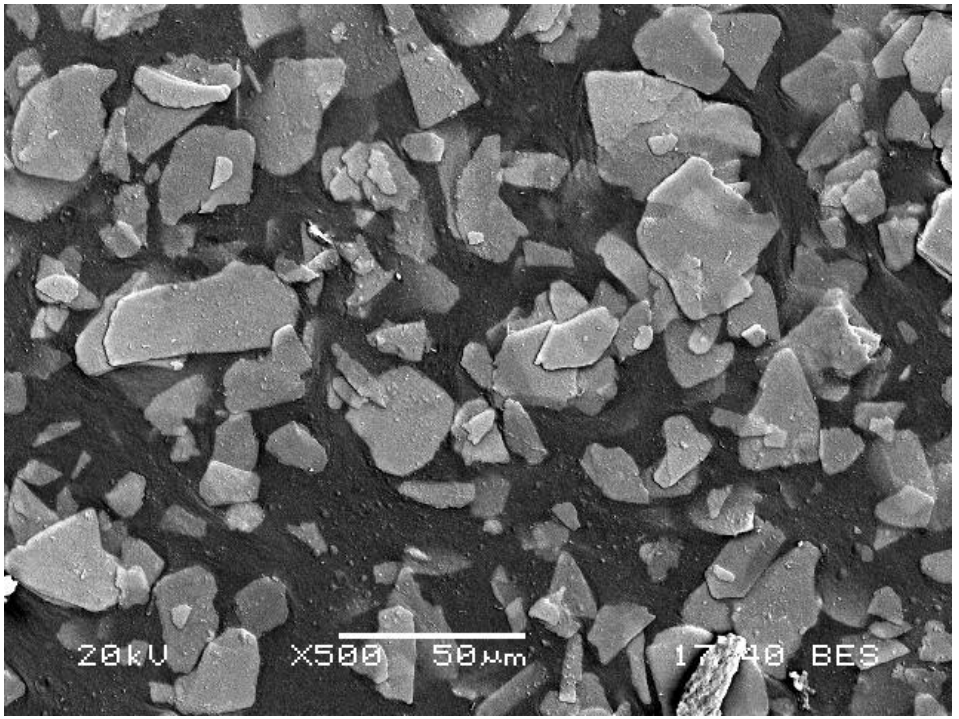
L. Kotačka, T. Těthal, V. Kolařik, SPIE 5954 (2005)

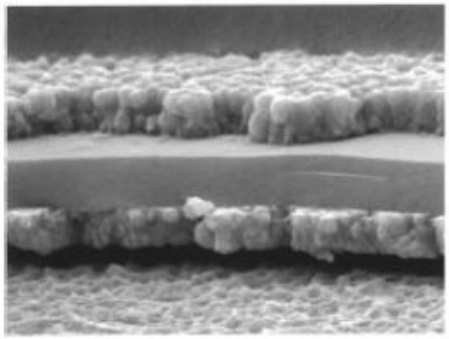
J. Jahns, Q. Cao, S. Sintzinger, Laser & Photon. Rev 2 (2008) 249-263

Interferenčni pigmenti

Luske z interferenčno plastjo







TiO_2

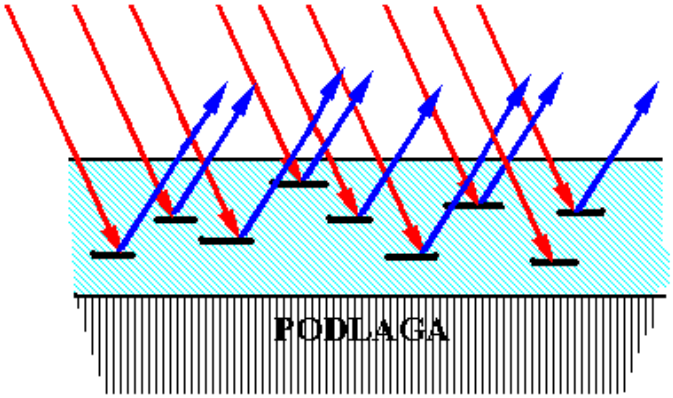
sljuda

Več 10 µm velike, zelo gladke luske

M. K. Gunde, M. Kunaver, 2003

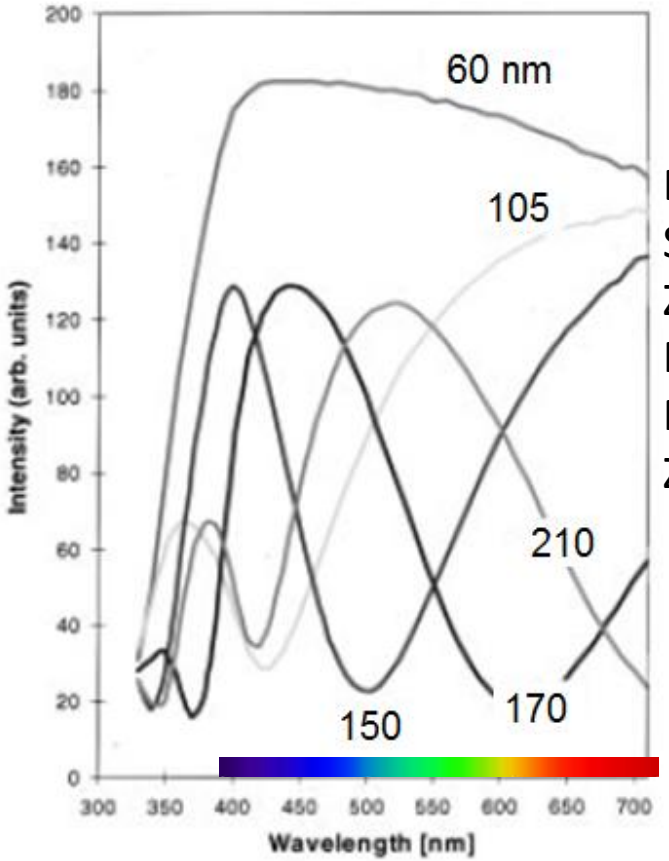
G. Pfaff, P. Reynders, Chem. Rev. 99 (1999) 1963-1981

Inteferenčni pigmenti



plast z urejeno razporeditvijo lusk

Odbojnost premaza z luskami sljuda/TiO_2



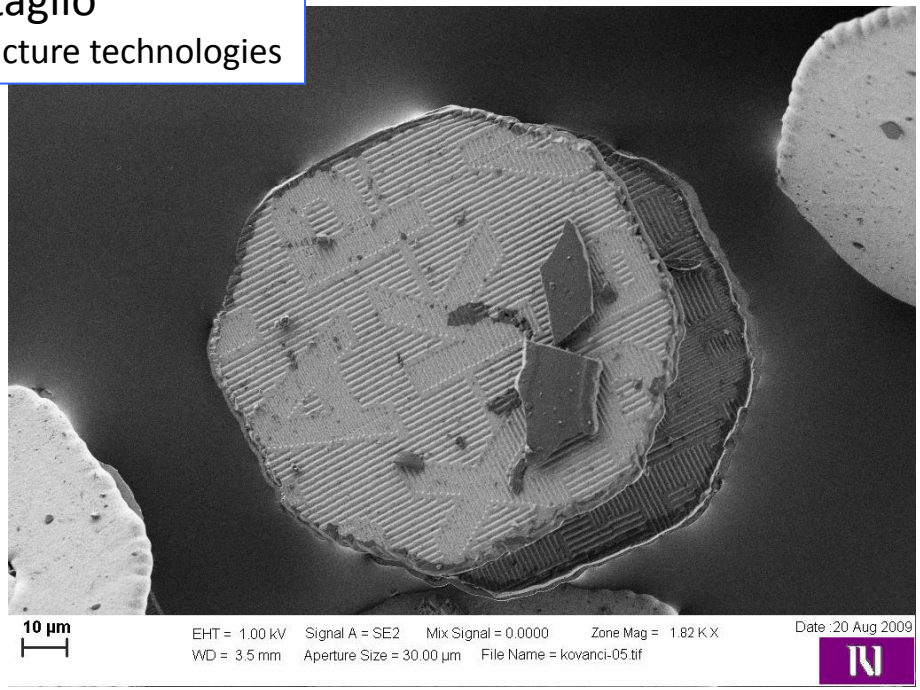
Debelina TiO_2 plasti
Srebrna 60 nm
Zlata 105 nm
Rdeča 150 nm
Modra 170 nm
Zelena 210 nm

G. Pfaff, P. Reynders, Chem. Rev. 99 (1999) 1963-1981

Hologramski pigmenti (OVDots®)

Optaglio
optical microstructure technologies

luske enake oblike
velikost 100 µm

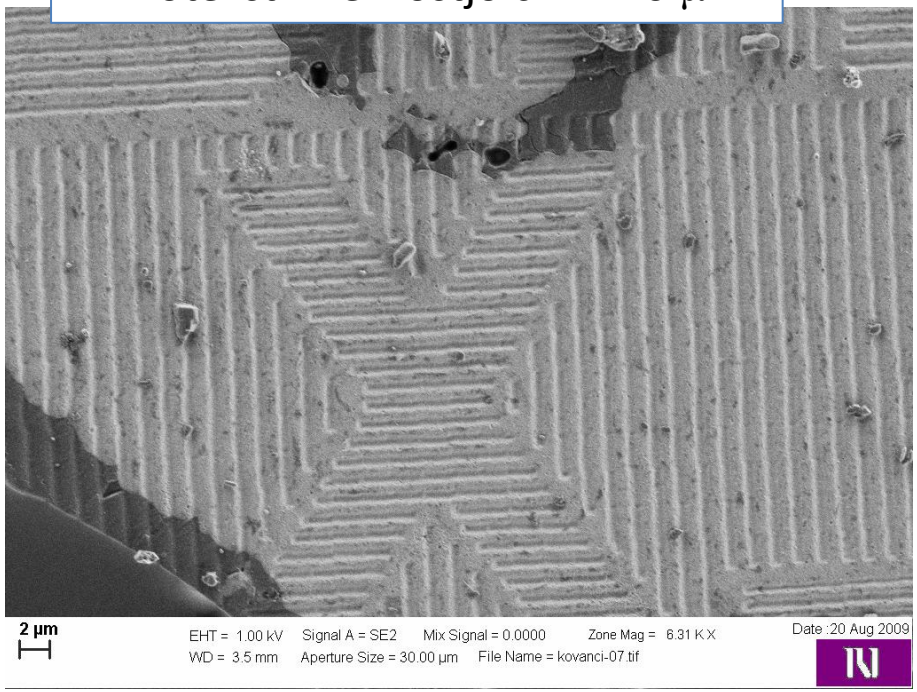


uklonska mrežica na eni strani ploščic

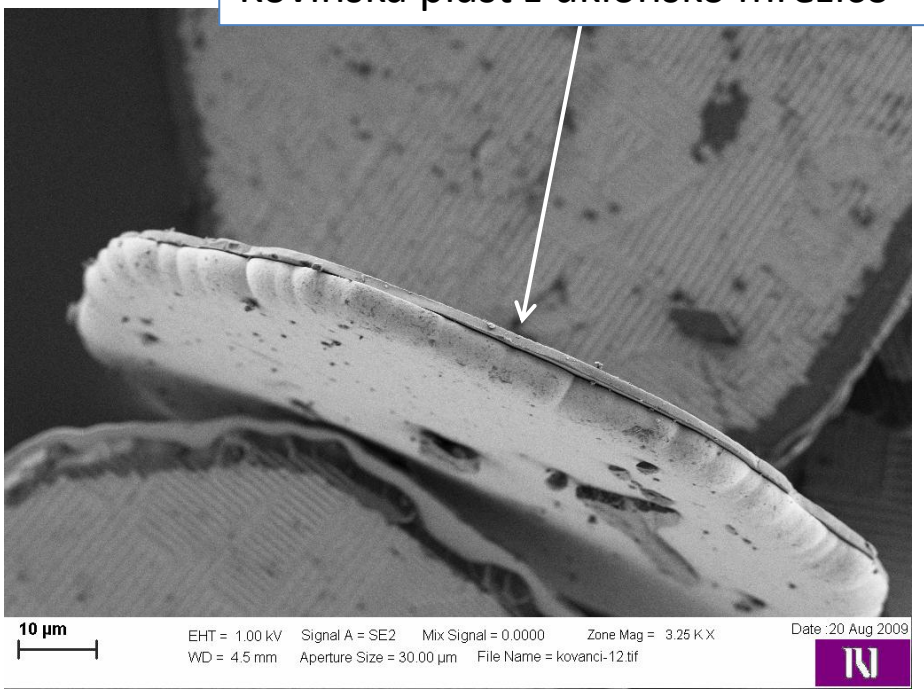
Hologramski pigmenti (OVDots®)

Optaglio
optical microstructure technologies

Uklonska mrežica formira mikrotekst z velikostjo črk ≥ 20 µm



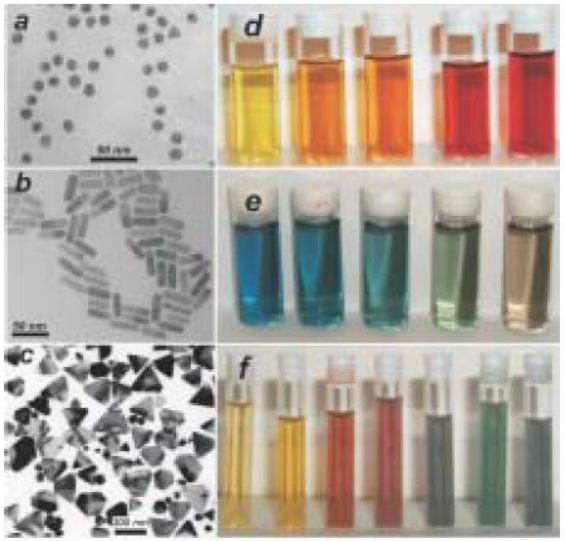
Kovinska plast z uklonsko mrežico



Hologramski pigmenti dajejo najmočnejše kotno odvisne efekte

Nanodelci

Nano zlato (koloidno zlato)



3 nm

20 nm

100 nm

intenzivne in zelo obstojne barve

videz je odvisen od:

- velikosti in oblike nanodelcev
- koncentracije nanodelcev
  - nekaj % - prepustno
  - nad 80 % - kovinsko odbojno

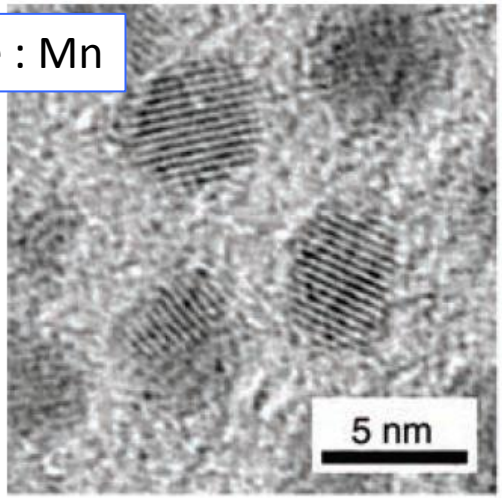
Površinska plazmonska resonanca (Au, Ag, Cu)

Luis M. Liz-Marzán, Materials Today, febr. 2004

Nanodelci

Dopirani nanokristali

ZnSe : Mn

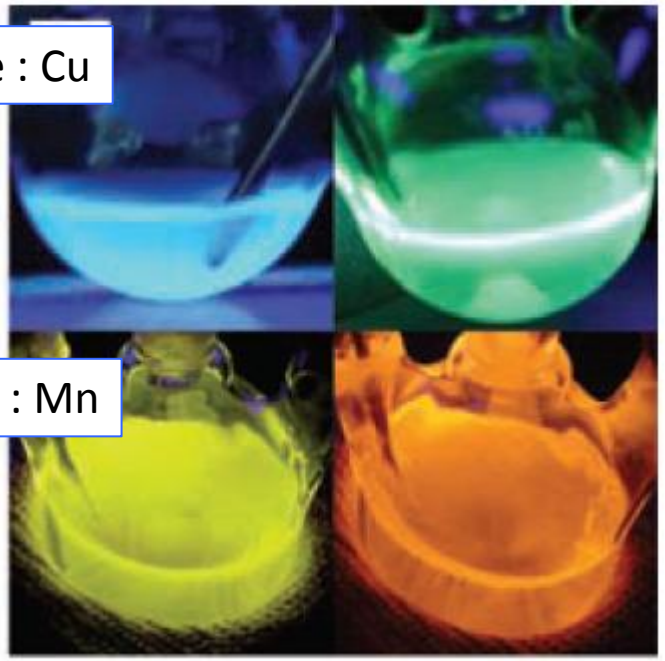


D. J. Norris, A.L. Efros, S.C. Ervin,
Science 319 (2008) 1776-1779

Fluorescenca

ZnSe : Cu

ZnSe : Mn



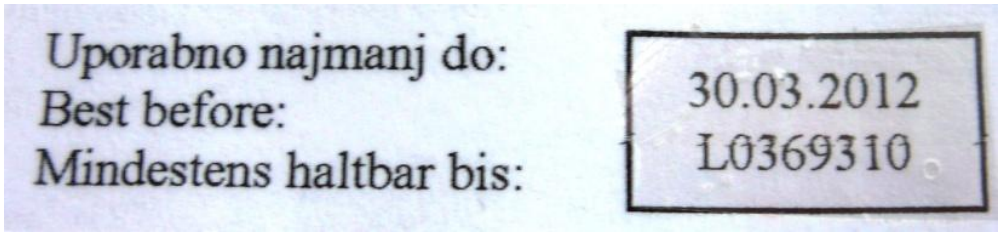
N. Pradhan, D. Goorskey, J. Thessing, X.G. Peng,
J. Am. Chem. Soc. 127 (2005), 17586

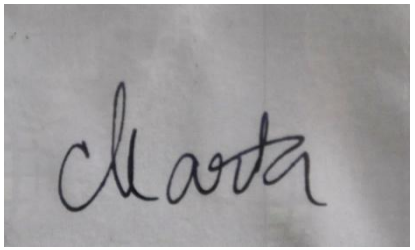
Mnogo zanimivih barvnih efektov:

- fluorescenca
- luminiscenca (foto-, elektro-)
- termokromizem
- možnosti “nastavljive” barve nastale svetlobe

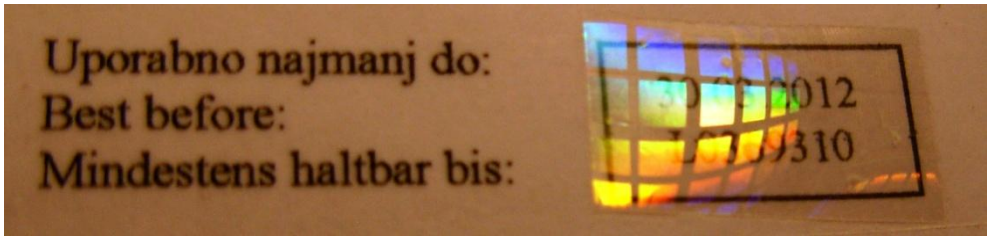
Polprepustna hologramska folija

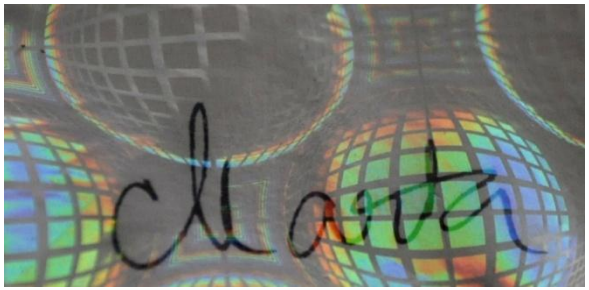
Popolna prepustnost pri pravokotnem opazovanju

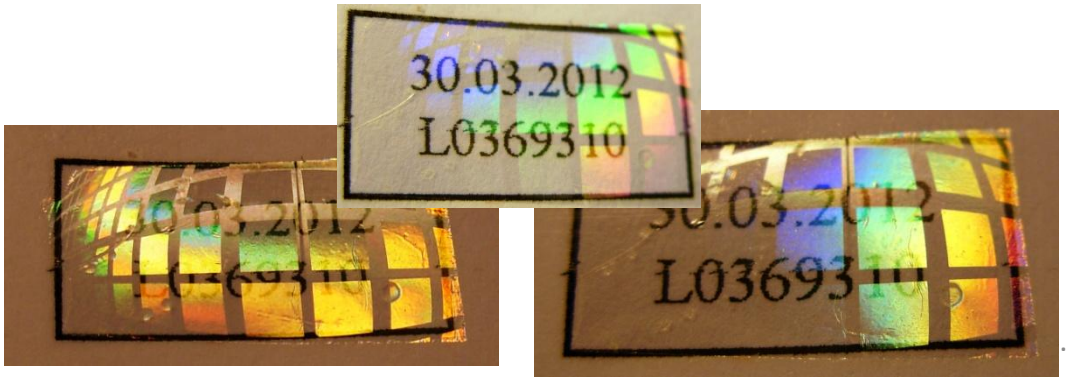


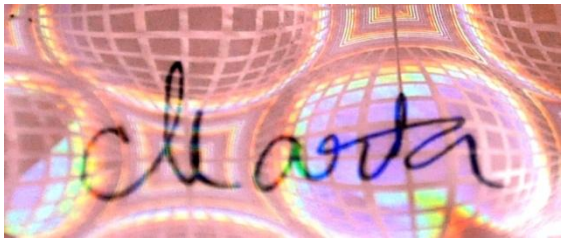


Zaščitna struktura je vidna pod večjimi koti

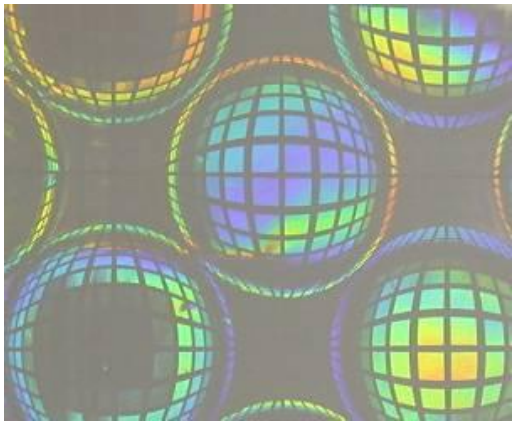


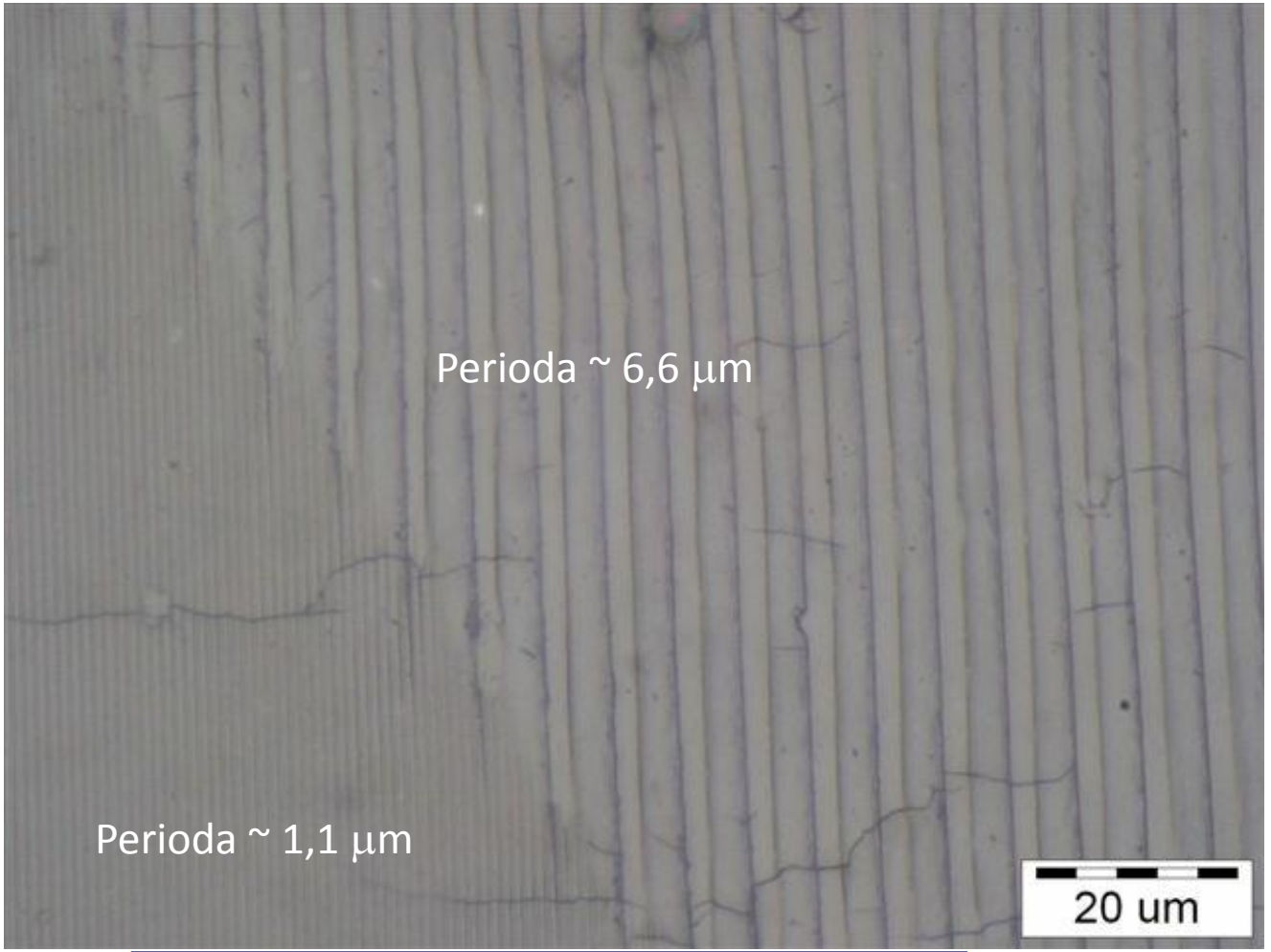






Uklonska mrežica

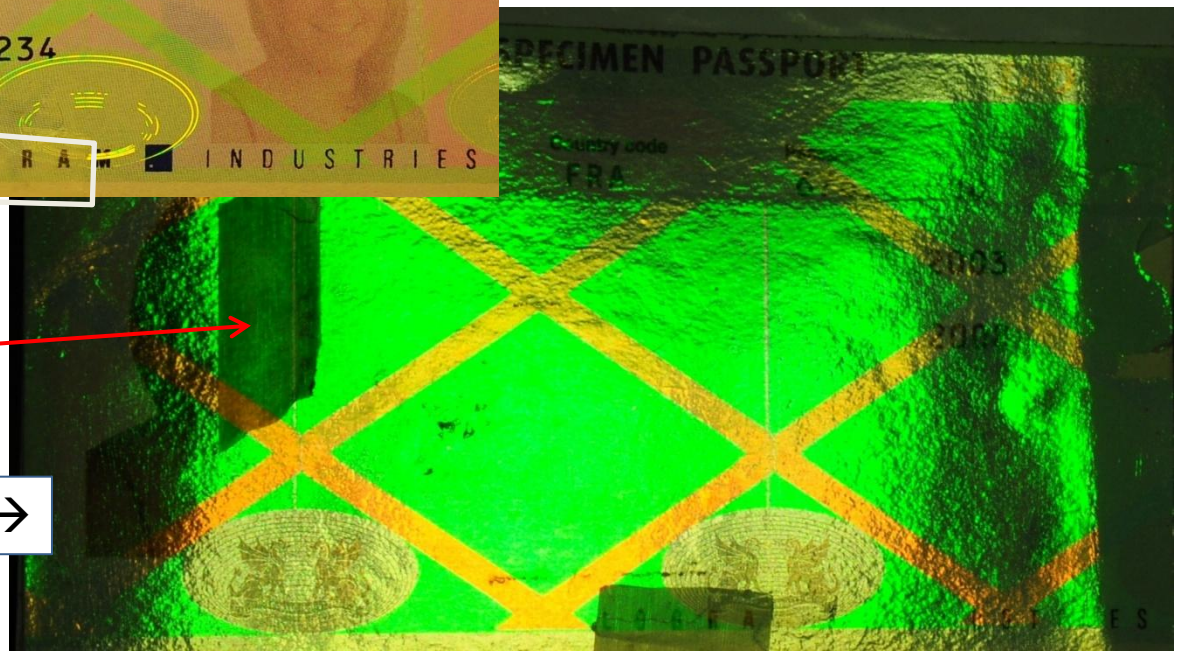




Polprepustna hologramska folija
(optični mikroskop)

Polprepustna hologramska folija

← pravokotno opazovanje



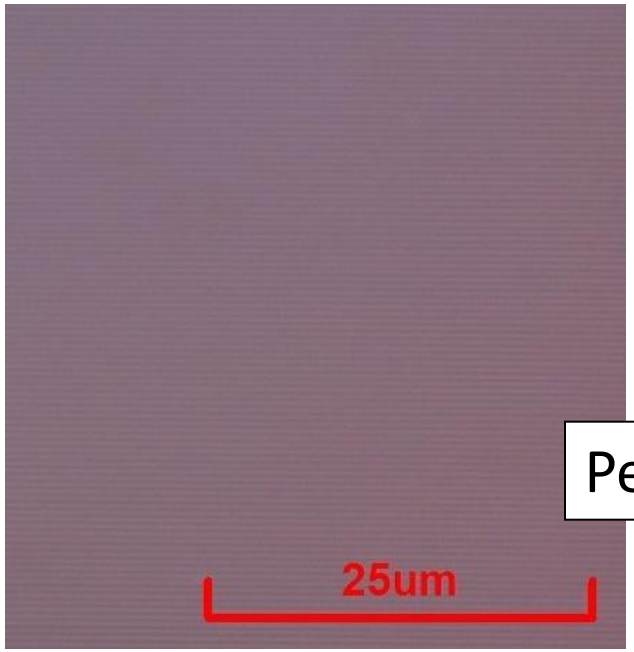
“Invisible” lepilni trak

Opazovanje pod velikim kotom →

Van Renesse: *Optical Document Security* 3rd ed. (2005)

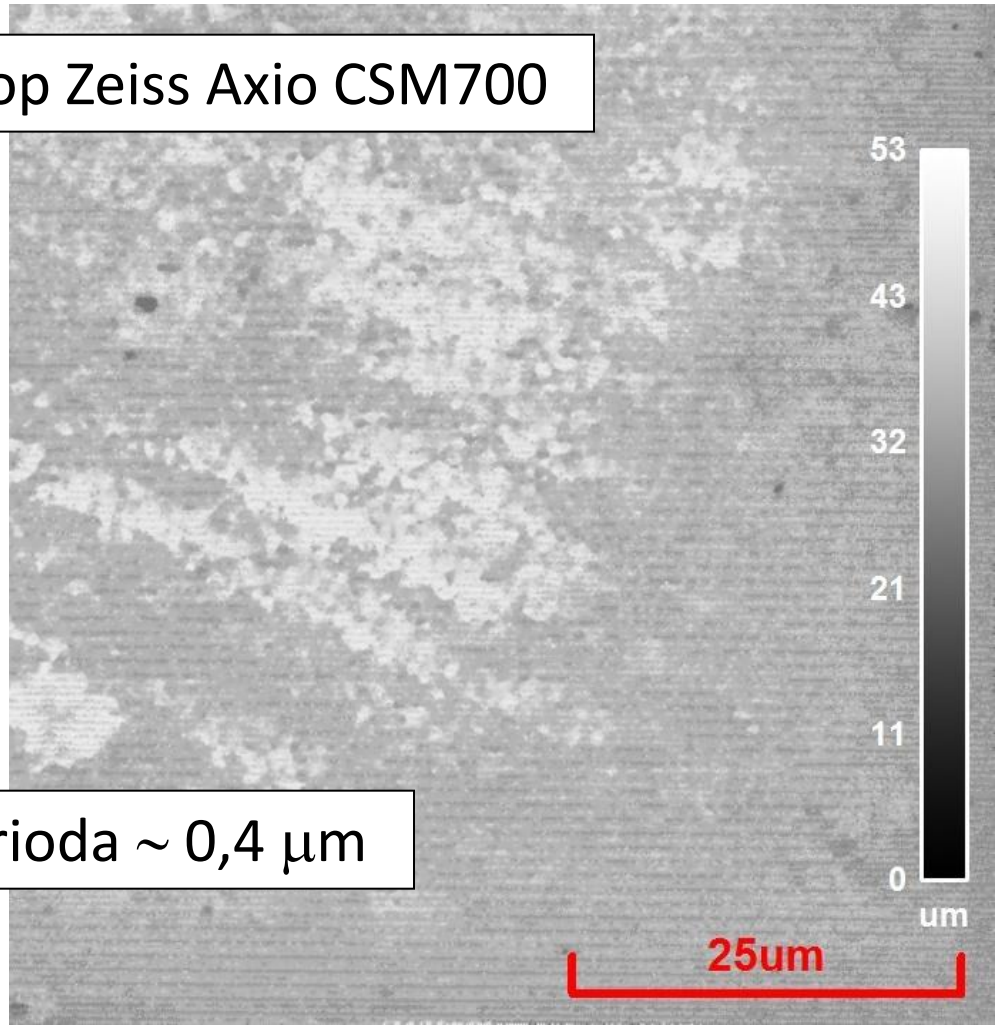
Uklonska mrežica

Konfokalni optični mikroskop Zeiss Axio CSM700



Optična slika

Perioda ~ 0,4 μm



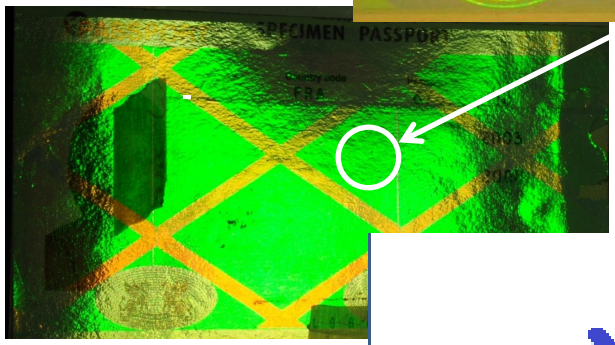
Topografija

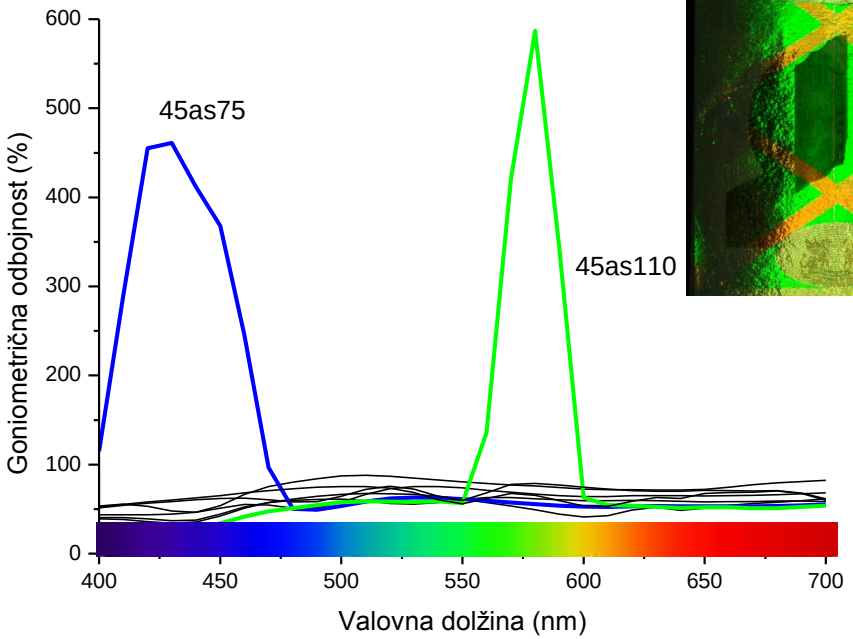
Merjenje barv – optična detekcija

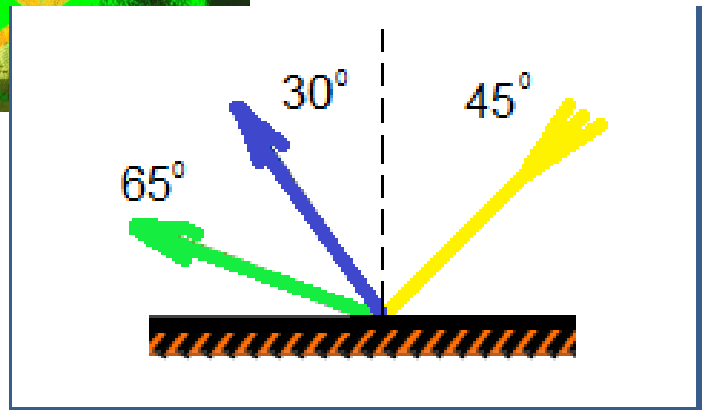
Prenosni spektrogoniometer X-Rite MA98

perioda ~ 0,37 µm

Mesto merjenja

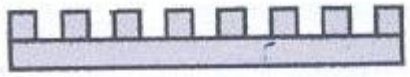




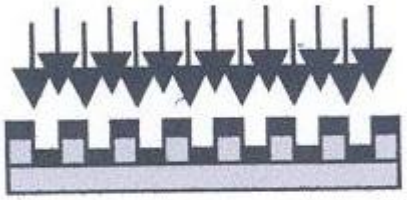


Vpadna ravnina pravokotno na uklonske črte → dva zelo intenzivna uklona

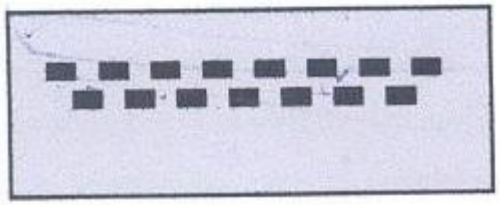
Polprepustne hologramske folije

n_1 

Priprava uklonske mrežice (litografija)
Vroče odtiskovanje v polimerne folije

$n_2 >> n_1$ 

Nanos tanke plasti
materiala z velikim lomnim količnikom



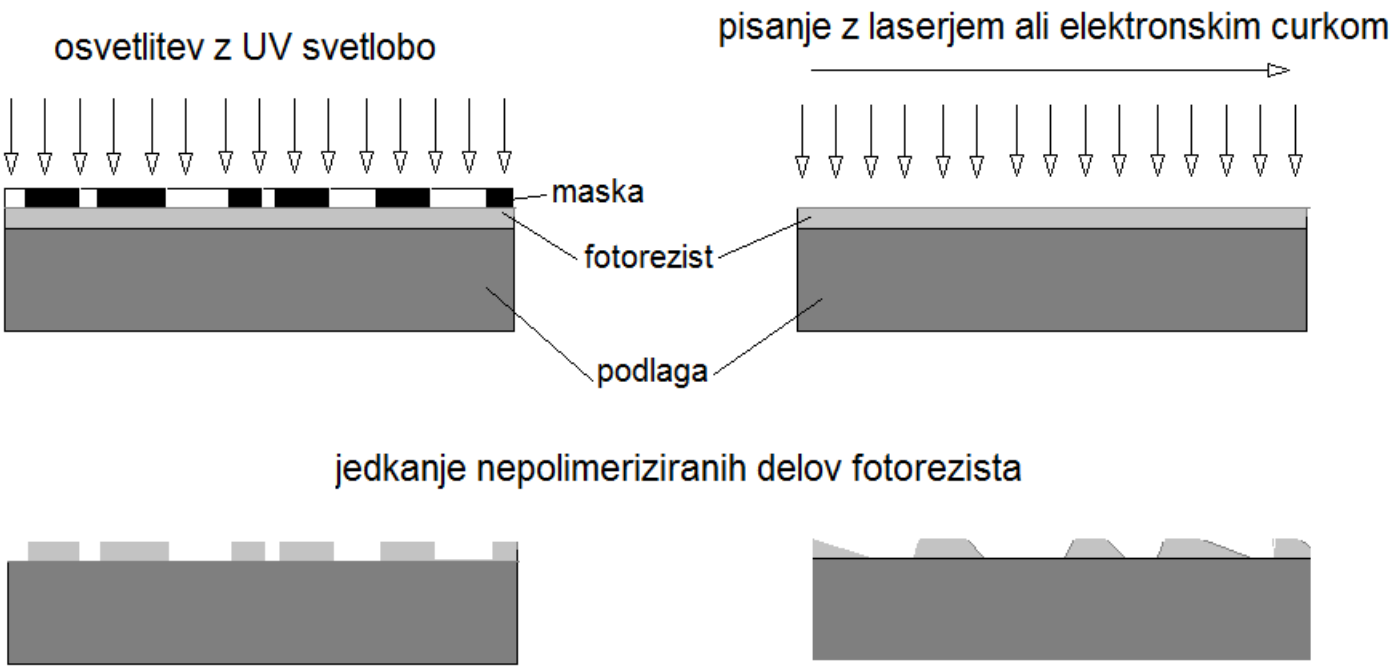
Polprepustna hologramska folija
(zaprta uklonska mrežica)

Litografija

Kreiranje reliefne strukture (vzorca)
>> polimerizacija svetlobno občutljivega polimera (fotorezista)

Litografija z masko

Litografija s pisanjem



Jahns, Cao, Sinzinger: *Laser & Photonics* 4, 2008, 249-263

UV fotolitografija – testna struktura

Periode črt :

5 μm

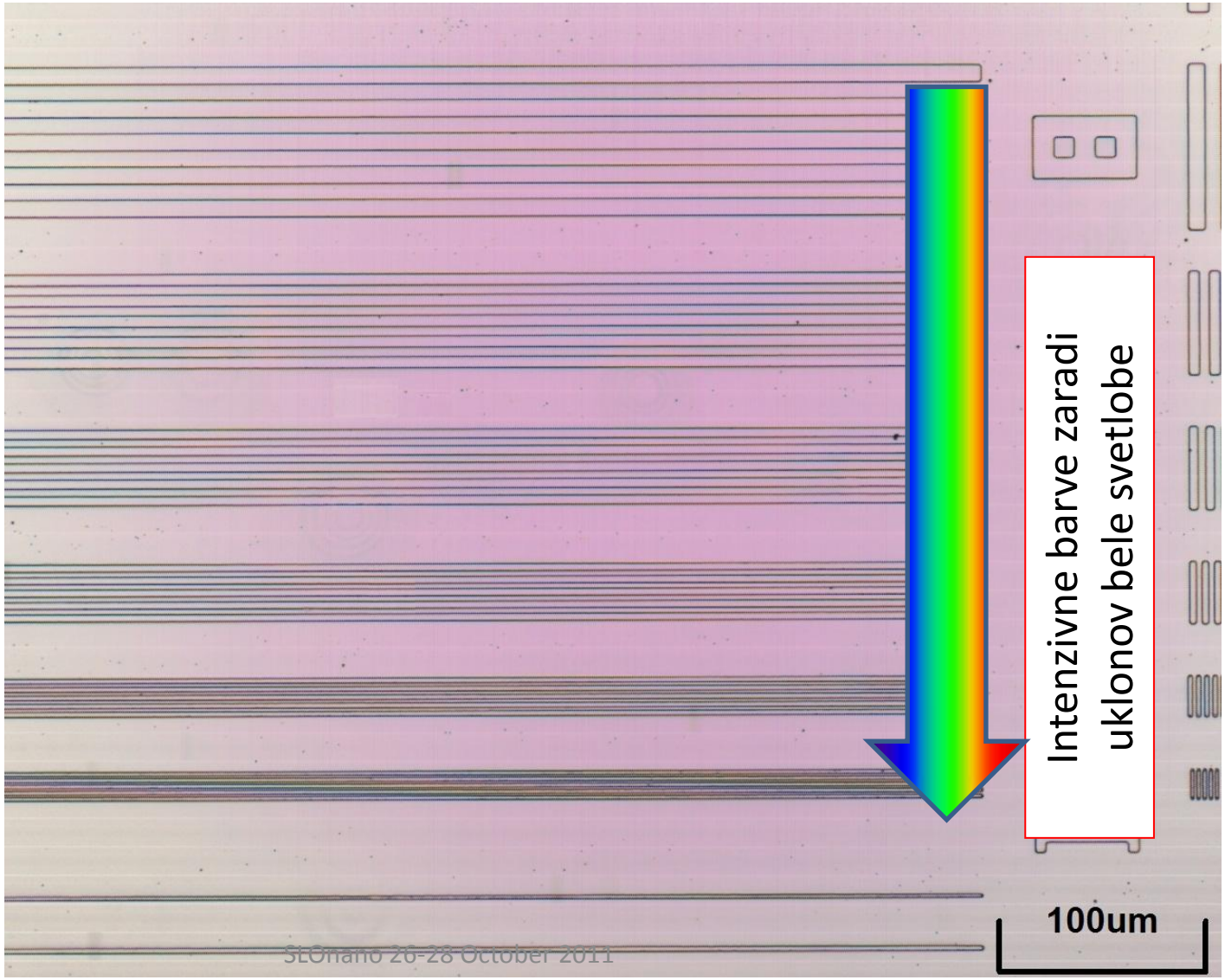
3 μm

2.45 μm

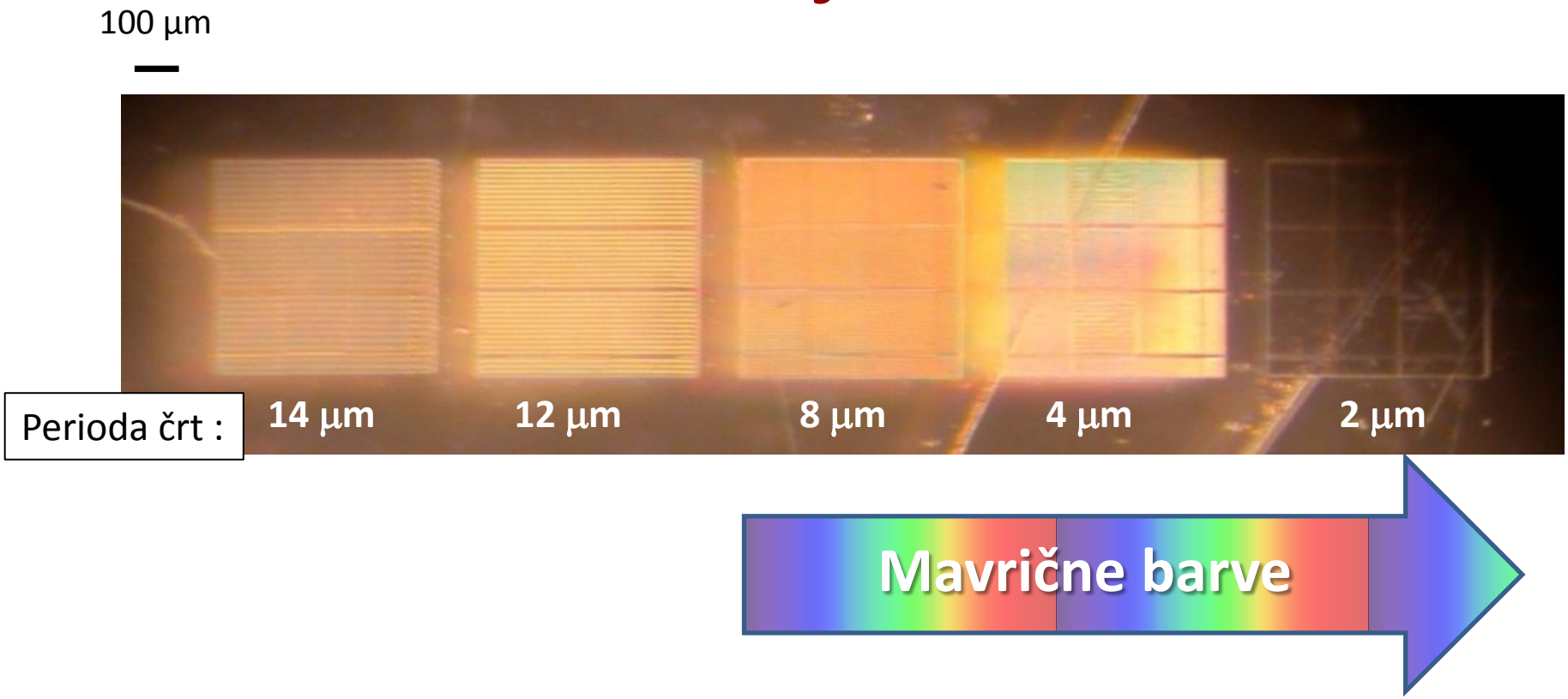
2 μm

1.3 μm

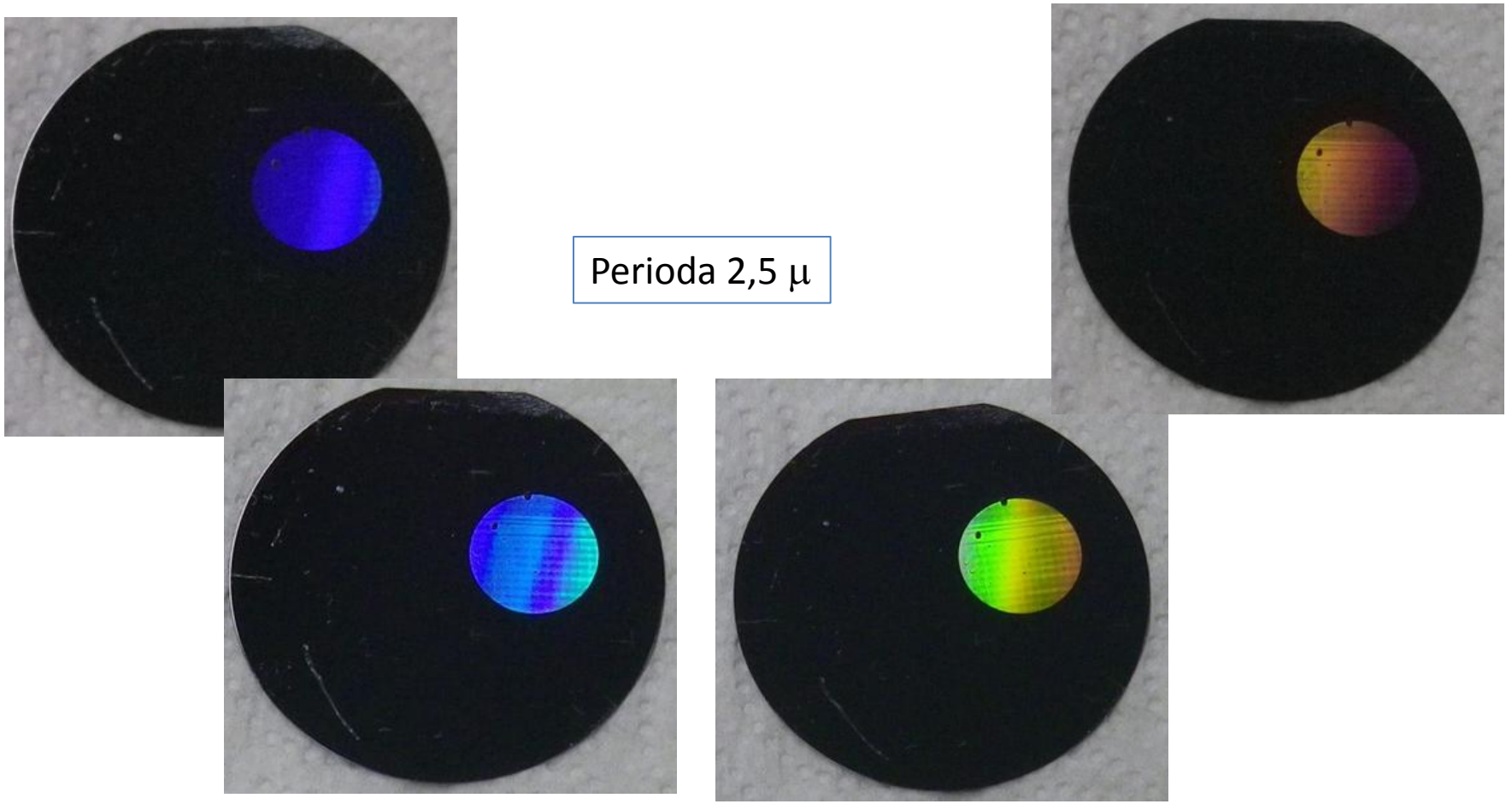
0.9 μm



Uklonske strukture, pripravljene z UV laserjem



Uklonske strukture, pripravljene z UV laserjem



Perioda 2,5 μ

Zaključki

- Embalaža je ključnega pomena pri zaščiti izdelkov pred ponarejanjem
- Nanotehnologija vstopa na področje embalaže z:
  - nanotehnološkimi pigmenti v obliki ploščic
    - interferenčni
    - hologramski
  - nanodelci (enostavni, dopirani)
  - hologramske folije
- Nanotehnološka zaščita je zelo ugodna za vse stopnje nadzora (videz, preprosti instrumenti, forenzična analiza)
- Večina nanotehnoloških rešitev načeloma ustreza pogojem nizke cene

Zahvale

ARRS (projekt L2-2150)

Cetis, d.d. Celje
(Barbara Sušin, Vladan Mladenović, Darijan Faktor)

Nanocenter, Center odličnosti nanoznanosti in nanotehnologije

IJS, Odsek za tanke plasti in površine
(Peter Panjan, Miha Čekada)

Fakulteta za elektrotehniko, Laboratorij za mikroelektronske tehnologije
(Marijan Maček)

Hvala tudi za vašo pozornost