



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 46169

(13) C2

(51) 6

C09D11/00, B41M3/14, B42D15/00, G06K19/

06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ЗАХИСТУ ВИРОБІВ, СУБСТРАТІВ ТА ІНШИХ ЦІННИХ ПАПЕРІВ ВІД ПІДРОБКИ (ВАРІАНТИ), СПОСІБ МАРКУВАННЯ ВИРОБІВ ДЛЯ СПОСОБУ ЗАХИСТУ, КОМПОЗИЦІЯ ПОКРИТТЯ, МАТЕРІАЛ ТА ЧАСТИНКА ДЛЯ ЇХ ЗДІЙСНЕННЯ

1

(21) 2000074073  
(22) 22 12 1998  
(24) 15 05 2002  
(86) PCT/EP98/08452, 22 12 1998  
(31) 97811029 4  
(32) 29 12 1997  
(33) EP  
(46) 15 05 2002, Бюл. № 5, 2002 р  
(72) Розумек Олівер, СН, Мюллер Едгар, СН  
(73) СІКПА ХОЛДІНГ С А, СН  
(56) WO 96 10055 A, опубл. 1996 DE 195 41 027 A, опубл. 1997 US 5670239  
(57) 1 Спосіб маркування виробу, що включає створення мітки, яка містить принаймні одну неорганічну частинку, що включає принаймні два хімічних елементи в попередньо заданому співвідношенні, та забезпечення міткою виробу, який відрізняється тим, що створюють принаймні одну мітку, що має характеристику, яка може бути аналітично визначена, при цьому мітка містить принаймні одну нестехіометричну кристалічну неорганічну частинку, що включає принаймні два хімічних елементи в попередньо заданому співвідношенні, що є кодом чи частиною коду, що використовують як маркувальну характеристику, вводять вказані нестехіометричні кристалічні неорганічні частинки до композиції покриття або до матеріалів, що використовують, та наносять композицію покриття на виріб  
2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що до композиції покриття або до матеріалів, що використовують, вводять одну або декілька маскувальних сполук, які включають принаймні один хімічний елемент з тих, що входять до нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок у вказаному попередньо заданому співвідношенні  
3 Спосіб за п 1 або 2, який відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $0,01 \text{ мкм}^3$  до  $10000 \text{ мкм}^3$   
4 Спосіб за п 3, який відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $0,1 \text{ мкм}^3$  до  $1000 \text{ мкм}^3$   
5 Спосіб за п 4, який відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кри-

2

сталічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $1 \text{ мкм}^3$  до  $100 \text{ мкм}^3$   
6 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що нестехіометричні кристалічні неорганічні частинки обирають з групи, яка складається з кристалів, що мають структуру гранату, шпінелі, перовськіту, циркону  
7 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що нестехіометричні кристалічні неорганічні частинки обирають з групи оксисульфідів рідкісноземельних елементів та/або ітрію  
8 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що як композицію покриття використовують друкарську фарбу  
9 Спосіб захисту виробів, субстратів або цінних паперів від підробки чи неналежного використання, що включає, маркування та ідентифікацію виробу, субстрату або цінного паперу, який відрізняється тим, що при маркуванні створюють принаймні одну мітку, що має характеристику, яка може бути аналітично визначена, ця мітка містить принаймні одну нестехіометричну кристалічну неорганічну частинку, що включає принаймні два хімічних елементи в попередньо заданому співвідношенні, що є кодом чи частиною коду, що використовують як маркувальну характеристику, вводять нестехіометричні кристалічні неорганічні частинки до композиції покриття та наносять вказану композицію покриття на виріб, субстрат або цінний папір, потім здійснюють ідентифікацію виробу, субстрату або цінного паперу шляхом локалізації положення принаймні однієї з вказаних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок в одержаній і нанесеній композиції покриття та визначають аналітично співвідношення хімічних елементів у кожній з локалізованих нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок шляхом утримання вказаної частинки у локалізованому положенні  
10 Спосіб за п 9, який відрізняється тим, що нестехіометричні кристалічні неорганічні частинки локалізують скануючим електронним мікроскопом з використанням детектування обернено-розсіяних електронів  
11 Спосіб за п 9 або 10, який відрізняється тим, що локалізацію положення принаймні однієї з вка-

(13) C2

(11) 46169

(19) UA

заних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок в одержаній композиції покриття, що нанесена на виріб, здійснюють методом скануючої електронної мікроскопії

12 Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що співвідношення хімічних елементів у кожній нестехіометричній кристалічній неорганічній частинці визначають за методом енергодисперсійного чи хвиледисперсійного рентгенівського аналізу на скануючому електронному мікроскопі

13 Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що до композиції покриття або матеріалів, що використовують, вводять одну або декілька маскувальних сполук, які включають принаймні один хімічний елемент з тих, що входять до нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок у вказаному попередньо заданому співвідношенні

14 Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $0,01 \text{ мкм}^3$  до  $10000 \text{ мкм}^3$

15 Спосіб за п. 14, який відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $0,1 \text{ мкм}^3$  до  $1000 \text{ мкм}^3$

16 Спосіб за п. 15, який відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $1 \text{ мкм}^3$  до  $100 \text{ мкм}^3$

17 Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що частинку обирають з групи, яка складається з кристалів, що мають структуру гранату, шпінелі, перовськіту, циркону

18 Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що частинку обирають з групи оксисульфідів рідкісноземельних елементів та/або ітрію

19 Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що як композицію покриття використовують друкарську фарбу

20 Спосіб захисту виробів, субстратів або цінних паперів від підробки чи неналежного використання, що включає маркування та ідентифікацію виробу, субстрату або цінного паперу, який відрізняється тим, що при маркуванні створюють принаймні одну мітку, що має характеристику, яка може бути аналітично визначена, причому мітка містить принаймні одну нестехіометричну кристалічну неорганічну частинку, що включає принаймні два хімічних елементи в попередньо заданому співвідношенні, що є кодом чи частиною коду, що використовують як маркувальну характеристику, вводять нестехіометричні кристалічні неорганічні частинки до принаймні одного з матеріалів, що використовують для виготовлення виробу, захисної плівки, паперу, картки, волокна, потім здійснюють ідентифікацію виробу, захисної плівки, паперу, картки, волокна шляхом локалізації положення принаймні однієї з вказаних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок у формованому виробі, папері, захисній плівці, картці чи волокні та аналітично визначають співвідношення хімічних елементів у кожній з локалізованих таким чином нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок шляхом утримання вказаної частинки у локалізованому положенні

21 Спосіб за п. 20, який відрізняється тим, що

локалізацію положення принаймні однієї з вказаних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок у виготовленому виробі, захисній плівці, папері, картці, волокні здійснюють методом скануючої електронної мікроскопії

22 Спосіб за п. 20, який відрізняється тим, що співвідношення хімічних елементів у кожній з локалізованих нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок визначають за методом енергодисперсійного чи хвиледисперсійного рентгенівського аналізу на скануючому електронному мікроскопі

23 Спосіб за п. 20, який відрізняється тим, що нестехіометричні кристалічні неорганічні частинки локалізують скануючим електронним мікроскопом з використанням детектування обернено-розсіяних електронів

24 Спосіб за п. 20, який відрізняється тим, що до принаймні одного з матеріалів, що використовують для виготовлення виробу, захисної плівки, паперу, картки, волокна, вводять одну або декілька маскувальних сполук, які включають принаймні один хімічний елемент з тих, що входять до нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок у попередньо заданому співвідношенні

25 Спосіб за п. 20, який відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $0,01 \text{ мкм}^3$  до  $10000 \text{ мкм}^3$

26 Спосіб за п. 25, який відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $0,1 \text{ мкм}^3$  до  $1000 \text{ мкм}^3$

27 Спосіб за п. 26, який відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $1 \text{ мкм}^3$  до  $100 \text{ мкм}^3$

28 Спосіб за п. 20, який відрізняється тим, що нестехіометричні кристалічні неорганічні частинки обирають з групи, яка складається з кристалів, що мають структуру гранату, шпінелі, перовськіту, циркону

29 Спосіб за п. 20, який відрізняється тим, що нестехіометричні кристалічні неорганічні частинки обирають з групи оксисульфідів рідкісноземельних елементів та/або ітрію

30 Композиція покриття або матеріал для виготовлення виробу, паперу, захисної плівки, картки, волокна, що містить частинки з хімічними елементами, яка відрізняється тим, що попередньо задане співвідношення принаймні двох хімічних елементів в нестехіометричній кристалічній неорганічній частинці є маркувальною характеристикою, а кількісний вміст частинок становить від  $0,0001\%$  до  $10\%$  мас від загальної маси композиції чи матеріалу, до яких їх додають

31 Композиція за п. 30, яка відрізняється тим, що частинки, які додані до композиції, мають кількісний вміст, який становить від  $0,001\%$  до  $1\%$  від загальної маси композиції чи матеріалу

32 Композиція за п. 31, яка відрізняється тим, що частинки, які додані до композиції матеріалу мають кількісний вміст, який становить від  $0,01\%$  до  $0,1\%$  від загальної маси композиції чи матеріалу

33 Частинка для композиції покриття або матеріалу для виготовлення виробу, паперу, захисної плі-

вки, картки, волокна, що містить принаймні два хімічних елементи в принаймні одному попередньо заданому аналітично визначеному співвідношенні, причому хімічні елементи входять до складу принаймні одного типу неорганічних частинок, яка відрізняється тим, що це співвідношення є кодом або частиною коду, який є маркувальною характеристикою, при цьому вказана частинка вибрана з групи нестехіометричних кристалів

34 Частинка за п 33, яка відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $0,01 \text{ мкм}^3$  до  $10000 \text{ мкм}^3$

35 Частинка за п 34, яка відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $0,1 \text{ мкм}^3$  до  $1000 \text{ мкм}^3$

36 Частинка за п 35, яка відрізняється тим, що об'єм індивідуальних нестехіометричних кристалічних неорганічних частинок знаходиться практично в інтервалі від  $1 \text{ мкм}^3$  до  $100 \text{ мкм}^3$

37 Частинка за п 33, яка відрізняється тим, що вона обрана з групи, яка складається з кристалів, що мають структуру гранату, шпінелі, перовськіту, циркону

38 Частинка за п 33, яка відрізняється тим, що

вона обрана з групи оксисульфідів рідкісноземельних елементів та/або ітрію

39 Частинка за будь-яким з пп 33-38, яка відрізняється тим, що вона виконана з можливістю утримання на місці в несучому середовищі для визначення вказаного попередньо заданого співвідношення зазначених хімічних елементів

40 Частинка за будь-яким з пп 33-39, яка відрізняється тим, що вона здатна бути локалізована скануючим електронним мікроскопом

41 Частинка за будь-яким з пп 33-40, яка відрізняється тим, що вона здатна бути локалізована скануючим електронним мікроскопом з використанням детектування обернено-розсіяних електронів

42 Частинка за будь-яким з пп 33-41, яка відрізняється тим, що вказане співвідношення хімічних елементів може бути визначене методом енергодисперсійного чи хвипедисперсійного рентгенівського аналізу на скануючому електронному мікроскопі

43 Частинка за будь-яким з пп 33-42, яка відрізняється тим, що вона додатково має одну чи декілька таких характеристик як люмінесценція, магнетизм, ІЧ-поглинання, радіочастотний та/або мікрохвильовий резонанс

Даний винахід стосується використання неорганічних частинок, які включають принаймні два хімічних елементи у попередньо заданому співвідношенні, яке може бути аналітичне визначено, способу маркування субстрату та способу маркування та ідентифікації субстрату та/або виробу

Кодовані мікрочастинки, код яких є представлений принаймні трьома візуально відмінними забарвленими шарами органічних смол, та їх використання як мітки та/або засобу безпеки для попередження підробки виробів, були вже описані у патентах Німеччини № DE 2651528 та США № US 4329393. Спочатку ці частинки були розроблені для того, щоб дати змогу простежити шлях вибухових речовин від виробництва до детонації. Ці мітки продаються під торговою маркою Microtaggant чи Microtrase

Оскільки єдиною кодуючою ознакою є послідовність кольорів шарів, галузь застосування цих міток є обмеженою розміром часток та доборою матеріалу. Обов'язковою вимогою для багатьох галузей застосування, особливо друкарських фарб та споріднених продуктів, є розмір часток менше  $30 \text{ мкм}$ . Лінії та зображення високого розділення важко одержати з використанням фарб, які містять частинки, що є більшими за саму друковану ознаку. Частинки, що зроблені з органічного ламіналу, навряд чи можуть бути розмелені до потрібного діапазону розмірів

Іншим недоліком цих органічних частинок є відсутність у них теплостійкості. Це призводить до деструкції мітки чи захисного елемента, коли виріб зазнає впливу вогню чи тепла

Патент США № 5670239 описує композицію

для депокалізованого мічення виробів, яке ускладнює підробку чи неналежну експлуатацію цих виробів. Композиція містить хімічні елементи, які є нерозповсюдженими, тобто більш чи менш рідкісні елементи з головних та побічних груп періодичної системи. Зокрема, цими елементами є ті, що мають лінію  $K_{\alpha}$  рентгенівського спектра в діапазоні від  $3,69 \text{ кеВ}$  до  $76,315 \text{ кеВ}$  і можуть бути присутніми в елементарній формі або в формі будь-якої баганої сполуки

Композиції елементів та їх концентрації виконують роль депокалізовано захованої інформації, яка не може бути розрізнена неозброєним оком. Елемент інформації, наприклад, шифрований цифровий код або літерно-цифрова комбінація, може бути представлений набором характерних елементів чи сполук, де кожен з характерних елементів чи сполук є символом коду, а концентрація елемента чи сполуки виражає значення цього символу, наприклад, цифру чи літеру. Якщо характерний елемент чи сполука, що належать до набору, є відсутніми у композиції, то значенням відповідного символу є нуль чи пробіл

Патент США № 5670239 має кілька недоліків. Цей метод маркування вимагає у будь-якому випадку визначення точних концентрацій компонентів маркувальних композицій у маркованих об'ємних матеріалах, покриттях чи друкарських фарбах. Це залежить від гомогенного розподілу маркувальних компонентів, які звичайно постачаються у вигляді розчинів. Виявлення сполук всіх бажаних елементів, які гомогенно розчиняються в композиції покриття, в усьому потрібному діапазоні концентрацій без утворення осадів, є досить складним

Використання сумішей твердофазних матеріалів неможливо також внаслідок властивості їм тенденції до сегрегації за розміром часток, питомою вагою і т.п.

Додатковим недоліком є обмежений діапазон можливостей кодування, оскільки кожен характерний хімічний елемент може бути лише  $n$ -значним символом коду. Тому загальна кодувальна здатність для  $m$  характерних елементів дорівнює  $n^m$ . Обмежена кодувальна здатність спричинена тим фактом, що в делокалізованій системі кодування оцінюється лише хімічна інформація. Отже, код може бути зламаний будь-яким достатньо чутливим аналітичним методом, здатним давати кількісні результати, тобто, класичним елементарним аналізом, рентгеновським флуоресцентним аналізом, методом мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) та лазерною абляцією і т.п. Це полегшує декодування та аналіз для будь-якого потенційного шахрая.

Іншим недоліком патенту США № 5670239 є чутливість шифрованих даних до перешкодотвірних елементів. Один чи кілька елементів, що використовуються для шифрування, можуть випадково з якої-небудь причини потрапити усередину маркованого об'єкта чи на нього. Це заважатиме точному зчитуванню кодованого символу. Навпаки, наявність цього типу кодування може створювати перешкоди для інших систем захисту, зокрема, при використанні розчинних сполук рідкоземельних іонів, які часто є люмінесцентними у видимій чи інфрачервоній областях спектра. Цей вид перешкод може спостерігатись у захищених документах, в яких мають бути поєднані численні системи захисту.

Тому метою даного винаходу є створення засобів маркування, які не виявляють недоліків відомого рівня техніки і є особливо придатними для використання у захищених документах.

Іншою метою винаходу є створення надійного з точки зору судової науки інструмента для маркування виробів проти підробки чи неналежного використання.

Іншою метою винаходу є створення маркувальних засобів, сумісних з існуючими системами захисту, особливо з тими, що використовуються в захищених документах і забезпечують їх автоматизоване машинне розпізнавання.

Іншим об'єктом винаходу є підвищення кодувальної здатності.

Іншим об'єктом винаходу є створення методу шифрування, який ускладнює аналіз готового матеріалу, і який не може бути зламаний більшістю звичайно доступних аналітичних засобів.

Іншою метою винаходу є створення засобу маркування, який є нечутливим до перешкодотвірних елементів.

Іншим об'єктом даного винаходу є створення засобу маркування, який не залежить від утворення гомогенних сумішей з основним матеріалом чи матеріалами виробу, або з покриттям чи друкарською фарбою, що мають бути марковані.

Ці цілі вирішуються за допомогою ознак, вказаних в незалежних пунктах формули винаходу.

Зокрема, вони вирішуються шляхом використання як засобу маркування принаймні одного типу

неорганічних частинок, які включають принаймні два хімічних елементи у попередньо заданому співвідношенні, яке може бути аналітичне) визначене.

Ці частинки вводять до виробу чи наносять на нього як засіб маркування. Частинне співвідношення елементів в цій неорганічній частинці, яке є характерним для кожного типу частинок, є кодом або частиною коду.

Частинки, що містять інформацію, можуть бути локалізовані методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) з використанням детектування зворотно розсіяних електронів.

Отже, на першій стадії повинні бути локалізовані місця, тобто частинки, що містять інформацію. Після локалізації частинок, що містять інформацію, співвідношення хімічних елементів, які входять до цих частинок, може бути визначене шляхом енерго- чи хвиледисперсійного рентгеновського аналізу (EDX). Обидві стадії, тобто локалізація частинки та її аналіз, здійснюються за допомогою одного й того ж обладнання для SEM. Точне декодування мітки за даним винаходом пов'язане з використанням аналітичних методів, які поєднують мікроскопію для локалізації та елементарний аналіз для зчитування коду. Завдяки зосередженню кодованої інформації в принаймні одній локалізованій частинці зчитування інформації буде незалежним від гомогенності змішування. Кращим з практикованих сьогодні методів зчитування таких міток є SEM/EDX (скануюча електронна мікроскопія/енергодисперсійний рентгеновський аналіз<sup>7</sup>). Об'єм частинки, достатній для належного зчитування методом SEM/EDX, становить порядку  $0,01 \text{ мкм}^3$ .

Іншою сприятливою властивістю аналізу методом SEM/EDX є його залежність від стандартів при одержанні надійних кількісних результатів. Кількість елемента, що входить до частинки, визначається з інтенсивності його характеристичного рентгеновського випромінювання. Однак це останнє залежить від точних умов збудження, тобто енергії збуджувального електронного пучка. Оскільки енергія збуджувального пучка у більшому чи меншому ступені слабшає в залежності від густини матеріалу, аналіз треба проводити у порівнянні зі стандартними матеріалами аналогічної хімічної природи. Без таких стандартів кількісні результати можуть бути зовсім невірними. В застосуваннях, пов'язаних із забезпеченням захисту, стандарти та їх точний склад відомі власнику мітки, але не шахраю. Тому шахрай має покладатись на непряме свідчення, внаслідок чого він буде нездатним скопіювати мітку, навіть якщо він має у своєму розпорядженні обладнання для SEM/EDX та діючу установку для синтезу матеріалів.

Маркувальні частинки можуть містити будь-який хімічний елемент.

Особливо корисними є елементи з другої половини періодичної системи, оскільки вони полегшують локалізацію частинки методом SEM. Однак, для кодування можна використати будь-який елемент, що має атомний номер не менше п'яти. Ці елементи розрізняються згаданими вище пристроями для детектування та аналізу.

Сполуки, що використовуються для кодування

за даним винаходом, краще обирають з кристалічних сполук нестехіометричного складу або з різних типів стекол. Для певних галузей застосування можуть бути використані кристалічні сполуки стехіометричного складу, які мають нижчий, але задовільний потенціал захисту. Сполуками зі стехіометричним складом є такі, що існують лише з визначеним елементарним співвідношенням. Прикладами сполук стехіометричного складу є карбонат кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), барит ( $\text{BaSO}_4$ ) і т.п.

Кристалічні речовини нестехіометричного складу є твердими речовинами з мікроскопічно впорядкованою структурою, тобто атомами, розташованими у певному порядку, який називається кристалічною структурою. Деякі кристалічні структури є досить терпимими до заміщень одного типу атомів на інший без необхідності змін в їх мікроскопічному порядку, за умови додержання певних загальних правил, таких як розміри атомів та нейтральність заряду. Прикладами таких структурних типів є шпінелі ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) та гранати ( $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_3\text{O}_{12}$  або  $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ), перовськіти ( $\text{ABO}_3$ ), оксисульфіді лантанідів ( $\text{Y, Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ), циркони ( $\text{ABO}_4$ ) і т.п. Тут А, В, С позначають різні типи позицій, які входять до кристалічної структури, ці позиції мають бути зайняті відповідними іонами металів. Ln позначає ряд лантанідів, тобто елементи з 57 по 71. В усіх цих структурах якась певна позиція може бути зайнята або певним типом іонів металу, або одним з кількох різних типів хімічно подібних іонів металу.

Наприклад, всі сполуки  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$  та  $\text{Co}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$  мають структуру шпінелі. В деяких з цих формул параметр  $x$  може бути вільно обраним, тобто існує одне чи кілька концентраційних співвідношень, які є стехіометричне невизначеними. Реалізація даного винаходу з метою одержання придатних частинок, які є носіями інформації, у великому ступені ґрунтується на існуванні сполук цього типу.

Стекла є некристалічними твердофазними матеріалами, які характеризуються відсутністю мікроскопічної впорядкованості. На атомному рівні структура скла нагадує рідину. Тому можна описати скло як рідину, що є надзвичайно в'язкою при кімнатній температурі. Склад скла може змінюватись у великому ступені, і до матеріалу, що утворює основу скла, можуть бути введені (розчинені) різноманітні додаткові металеві іони. Відомі склоутворюючі матеріали належать до класу оксидів ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  і т.п.), фторидів ( $\text{BeF}_2$  і т.п.), нітридів і т.д. Композиції скла мають нестехіометричний склад за визначенням, оскільки вони не мають кристалічної структури, стосовно якої може бути визначена стехіометрія. Єдиним обмежувальним фактором при утворенні скла є розчинність, тобто здатність усіх бажаних складових утворити гомогенну суміш в єдиному розплаві і залишитись у такому стані під час охолодження. Придатними для використання з метою маркування за даним винаходом є дуже екзотичні стекла, тобто стекла, які містять Si, Ge, Al, La, Ta, Er та O в різних елементарних співвідношеннях. Стекла можуть бути розмелені до бажаного розміру частинок, хоч такий помел потребує передової технології, якщо треба одержати вискодисперсні частинки в діапа-

зоні 3-5 мкм.

За іншим варіантом втілення частинка складається з металевого сплаву, такого як алінік, латунь, бронза і т.д.

Всі типи частинок можуть бути використані окремо або у будь-якій бажаній комбінації.

Один з варіантів втілення даного винаходу полягає в тому, що частинка, яка є носієм інформації, складається з накладених один на один шарів, що включають хімічні елементи в нестехіометричному чи стехіометричному співвідношенні.

Неорганічні частинки можуть мати будь-яку форму, включаючи частинки неправильної, а також правильної форми. Розмір вказаних частинок по суті знаходиться в інтервалі від 0,1 до 30 мікрометрів, краще в інтервалі від 0,5 до 10 мікрометрів, ще краще в інтервалі від 1 до 5 мікрометрів. «По суті» означає, що 80% або більше від загальної ваги матеріалу попадає до вказаного інтервалу. Об'єм індивідуальних частинок по суті знаходиться в інтервалі від  $0,01 \text{ мкм}^3$  до  $10000 \text{ мкм}^3$ , краще в інтервалі від  $0,1 \text{ мкм}^3$  до  $1000 \text{ мкм}^3$ , ще краще в інтервалі від  $1 \text{ мкм}^3$  до  $100 \text{ мкм}^3$ .

Неорганічні частинки за даним винаходом можуть бути змішані з будь-яким середовищем-носієм, що є здатним утворювати стабільні дисперсії вказаних частинок та утримувати частинки на місці для локалізації та аналізу. Краще ці частинки вводять до якої-небудь композиції покриття та друкарської фарби, які наносять на будь-який субстрат, котрий треба маркувати. За кращим варіантом втілення винаходу, якщо мітка має залишитись невидимою для людини, плівкотвірне середовище-носіє обирають таким чином, щоб воно було прозорим у видимому діапазоні електромагнітного спектра. За іншим варіантом втілення винаходу, частинки вводять до об'єму матеріалів, які потім одержують бажану для них форму шляхом екструзії, лиття, інжекційного формування, вальцювання і т.п. Композиції покриття чи друкарської фарби, що включають вказані частинки, можуть бути нанесені на субстрат-основу будь-яким відомим способом. Вони включають розпилювання, нанесення кистю, занурювання, друкування. Друкування може бути здійснено, наприклад, за технологіями металогравії, глибокого друку, офсетного друку, шовкотрафаретного друку, високого друку, флексографії та спорідненими технологіями.

Частинки, що є носіями інформації, можуть бути також введені до порошкоподібних композицій покриттів, тонерів і т.п., а також до паперу, захисних плівок, пластикових листів та до волокон, зокрема, для цінних паперів, банкнот, чеків і т.д., та для захищених документів, паспортів, водійських прав і т.д. Крім того, вони можуть бути використані в кредитних картках, ідентифікаційних картках, картках-перепустках та усіх інших типах карток, що надають якісь права чи мають якусь цінність.

Придатна кількість частинок, що є потрібною для надійного детектування та аналізу, складає від 0,0001% до 10%, краще від 0,001% до 1%, ще краще від 0,01% до 0,1% мас від загальної ваги композиції чи матеріалу, до яких їх додають.

Захист проти підробок посилюється, якщо вказані частинки додатково мають люмінесцентні,

магнітні, радіочастотні властивості, характеристики ІЧ-поглинання та/або мікрохвильового резонансу Композиції покриття та/або друкарських фарб можуть бути нанесені на будь-який захищений документ для попередження підробки чи несанкціонованого продажу та використання вказаного документа

Зчитування кодів за даним винаходом може бути здійснено за допомогою будь-якого існуючого на даний час скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) за умови, що він обладнаний детектором зворотного розсіяння електронів та рентгенівським детектором для енерго- чи хвиледисперсійного аналізу Дані у наведених нижче прикладах одержані за допомогою трьох різних інструментів (LEO 435 VP, Philips XL30W та Hitachi S-3500N), які можуть бути використані з цією метою без якихось обмежень

В скануючій електронній мікроскопії зразок сканується дуже тонко сфокусованим електронним пучком, з розміром плями від 5 до 10 нм та енергією електронів від 1 до 30 кВ Коли цей первинний промінь ударяє зразок, створюються різні типи вторинного випромінювання, які можуть бути детектовані за допомогою відповідних пристроїв Графік залежності інтенсивності сигналу від відповідного детектора від координат скануючого електронного пучка утворює зображення СЕМ В залежності від енергії електронів та густини зразка первинний промінь проникає на більшу чи меншу глибину до матеріалу зразка Наприклад, промінь в 20 кВ проникає до матриці органічної друкарської фарби на глибину від 5 до 8 мкм

Найважливішими типами вторинного випромінювання є такі

(i) Вторинні електрони, тобто електрони матеріалу зразка, які випромінюються після зіткнення з електронами первинного пучка Вторинні електрони мають низьку енергію (менш ніж 50 еВ) і тому можуть виплатити лише з самої поверхні зразка Внаслідок цього детектування вторинних електронів дає топографічне зображення поверхні зразка («топографічний контраст»)

(ii) Зворотно-розсіяні електрони, тобто електрони первинного пучка, які розсіюються на ядрах чи остовах атомів зразка Зворотно-розсіяні електрони мають високу енергію, близьку до енергії первинного пучка, і можуть виплатити з усієї глибини проникнення до зразка Оскільки здатність атома до розсіяння електронів зростає з його атомним номером, зворотно-розсіяні електрони створюють зображення хімічної природи зразка («хімічний контраст»)

(iii) Рентгенівські промені, які утворюються в результаті заповнення вакантних електронних оболонок атомів зразка після зіткнення з електронами первинного пучка Кожен атом випромінює свій характеристичний рентгенівський спектр, що складається з K-, L-, M- і т.д. серій ліній, які можуть бути використані для того, щоб зробити висновок про присутність в зразку певного хімічного елемента, а також для визначення його відносної кількості, якщо є стандарт для порівняння Інтенсивність одержаної рентгенівської емісії у значному ступені залежить від енергії збуджувального первинного електронного пучка, а також від присутності на

шляху пучка матеріалу, що поглинає рентгенівське випромінювання Загалом, енергія скануючого електронного пучка має принаймні приблизно вдвічі перевищувати енергію емісійних ліній, які мають спостерігатись, а емісійні лінії з енергією менш, ніж 2 кВ, будуть вже зазнавати втрат на поглинання у матриці органічної друкарської фарби Звичайно енергія первинного пучка в СЕМ становить 20 кВ За цих умов, елементи приблизно до бром (атомний номер 35) краще визначати за їх K-лініями, тоді як елементи від рубідію до бісмуту (атомні номери з 37 по 83) краще визначати за їх L-лініями Для більш важких елементів останньої групи певний інтерес мають також M-лінії, які краще використовуються для визначення лантанідів При розрахунках площі піків K-, L- та M-серій ліній інтегруються окремо і враховуються в залежності від пристрій-специфічних розрахункових методів

Наведені далі креслення та приклади додатково пояснюють даний винахід, який, однак, не є обмеженим ними

Фігура 1 показує зображення частинки неорганічної кристалічної речовини нестехіометричного складу, що є носієм інформації за даним винаходом, одержане методом СЕМ, яку введено до друкарської фарби для металографії, за умов детектування зворотно-розсіяних електронів («хімічний контраст»)

Фігура 2 показує зображення кількох частинок неорганічної кристалічної речовини нестехіометричного складу, що є носіями інформації за даним винаходом, одержане методом СЕМ, у друкарській фарбі з оптично-змінними властивостями для шокотрафаретного друку

Фігура 3 є зображенням тих самих частинок, що й на Фігурі 2, одержаним методом СЕМ, у друкарській фарбі з оптично-змінними властивостями для металографічного друку

Фігура 4 є зображенням об'ємної кількості частинок кристалічної неорганічної речовини нестехіометричного складу, що є носіями інформації, одержаним методом СЕМ, візуалізованим шляхом детектування зворотно-розсіяних електронів

Фігура 5 зображує енергодисперсійний рентгенівський спектр однієї з частинок кристалічної речовини нестехіометричного складу, локалізованих на Фігурі 2

Фігура 6 зображує таблицю з результатами аналізу, що одержані методом скануючої електронної мікроскопії/енергодисперсійного рентгенівського аналізу (SEM/EDX), для неорганічних частинок за даним винаходом

Фігура 7 показує зображення неорганічних частинок типу скла, які є носіями інформації за даним винаходом, одержане методом СЕМ

Фігура 8 зображує енергодисперсійний рентгенівський спектр однієї з частинок з Фігури 7 її хімічний склад є таким -  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$

Фігури 1-4 показують локалізацію частинок, що є носіями інформації, на електронних мікрофотографіях, одержаних шляхом детектування зворотно-розсіяних електронів Неорганічні частинки в цих випадках мали такий склад  $(\text{Y}_{2.0} \text{Nd}_{0.5} \text{Gd}_{0.5} \text{Er}_{0.5} \text{Yb}_{0.5})\text{O}_2\text{S}$

Фігура 6 зображує таблицю з результатами

аналізів, що одержані методом скапуючої електронної мікроскопії/енергодисперсійного рентгенівського аналізу (SEM/EDX), для неорганічних частинок за даним винаходом. Перша колонка містить результати аналізу, що одержані методом SEM/EDX, одержані для окремої частинки з Фігури 4 з використанням внутрішнього калібрування інструмента та алгоритмів по елементарному співвідношенню стандартної частинки, яку буде мати лише власник вказаного стандарту. Кожна з колонок 2, 3 та 4 містить результати аналізів, що одержані методом SEM/EDX для окремого кристала маркера, введеного до двох різних друкарських фарб для металографії в концентрації 1% та 0,1%, відповідно. Ці аналізи були проведені на віддрукованих на замовлення матеріалах з використанням цих фарб.

Підвищена кодувальна здатність такого типу маркування за даним винаходом, а також його стійкість до перешкодо твірних елементів та спроб проведення аналізу з метою створення підробок буде проілюстрована на такому прикладі:

Приклад

Кодуючі частинки P1  $(Y_{1,6}Nd_{0,2}Gd_{0,2})O_2S$

Кодуючі частинки P2  $(Y_{1,0}Gd_{0,6}Yb_{0,4})O_2S$

Кодуючі частинки P3  $(Y_{1,3}Nd_{0,1}Gd_{0,4}Yb_{0,2})O_2S$

Маскувальний матеріал C1  $La_2O_3$

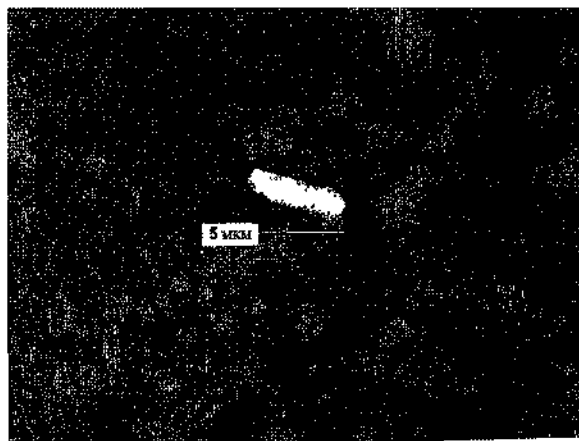
Маскувальний матеріал C2  $Gd_2O_3$

Кодування, що здійснене з використанням 1 і суміші P1 та P2, може бути відрізнено, згідно з даним винаходом, від кодування, яке здійснене за

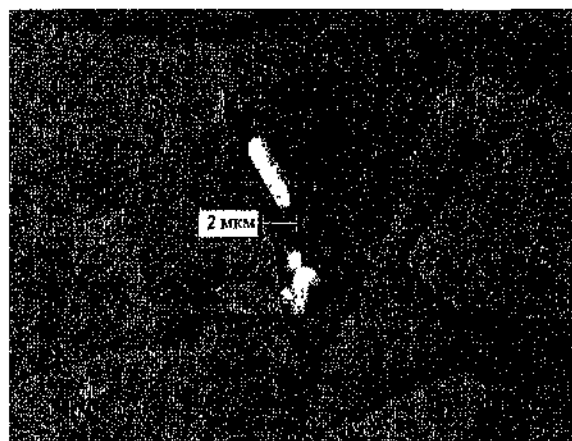
допомогою P3. Метод за патентом США № 5670239 не розрізнятиме ці два випадки. Це ілюструє підвищену кодувальну здатність засобів маркування за даним винаходом.

Кодування, ідо здійснене з використанням 1 і суміші P1 та маскувального матеріалу C1, може бути легко декодоване як таке, що має елементарне співвідношення  $(Y_{1,6}Nd_{0,2}Gd_{0,2})$ , достатньо лише локалізувати один кристал частинки  $(Y_{1,6}Nd_{0,2}Gd_{0,2})O_2S$  та провести його аналіз. Оскільки метод за патентом США № 5670239 буде додатково враховувати  $La_2O_3$ , він дасть у цьому випадку загальне елементарне співвідношення  $(La_{1,0}Y_{0,8}Nd_{0,1}Gd_{0,1})$ . Таке саме співвідношення складових буде одержане методами класичного елементарного аналізу, рентгенівської флуоресценції, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) та лазерною абляцією і т.п., що підтверджує підвищену стійкість проти спроб аналізу засобів маркування за даним винаходом з метою створення підробок.

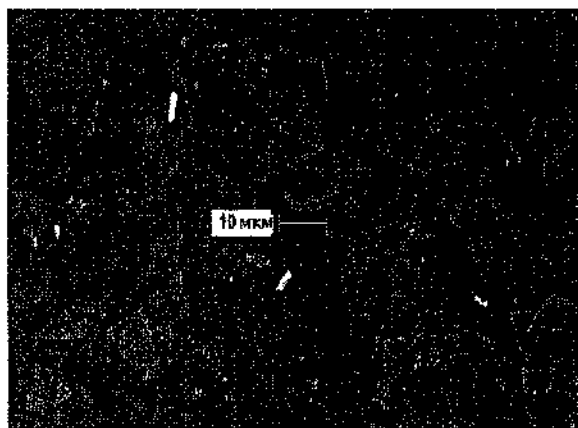
Такий самий результат буде одержано при здійсненні кодування з використанням суміші P1 та маскувального матеріалу C2. Метод SEM/EDX однаково буде в змозі правильно зчитати мітку, тоді як інші аналітичні методи покажуть зовсім невірний вміст гадолінію. Це ілюструє стійкість кодування за даним винаходом проти перешкодотвірних елементів, які можуть з іншої причини знаходитись на поверхні чи усередині кодованого виробу. З іншого боку, маскувальний матеріал може бути додано цілеспрямовано для того, щоб ввести в оману будь-якого потенційного шахрая.



Фіг. 1



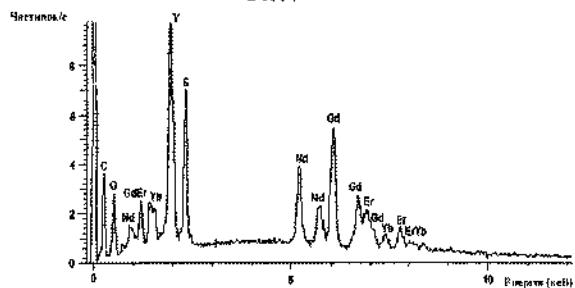
Фіг. 2



Фиг.3



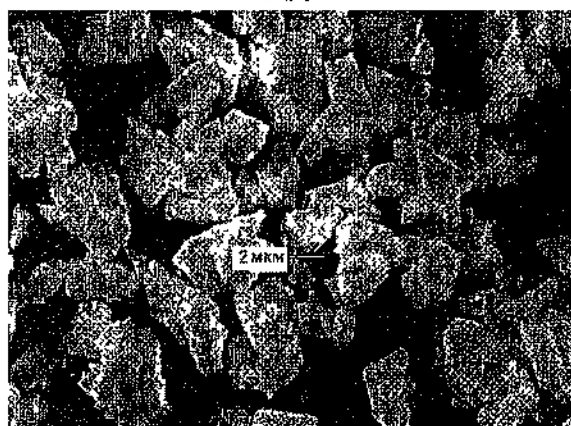
Фиг.4



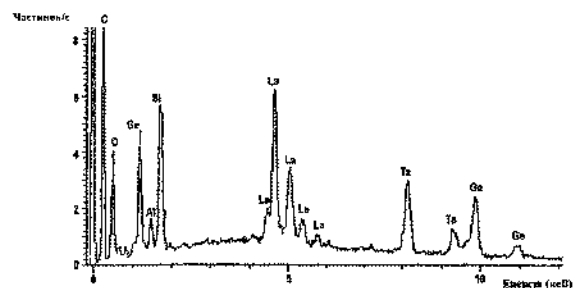
Фиг.5

	Аналіз композиції для маркування металом SEM/EDX (несистемний матеріал)	Аналіз композиції 1% композиції для маркування в фарбі для металургійного друку I методом SEM/EDX	Аналіз композиції 1% композиції для маркування в фарбі для металургійного друку II методом SEM/EDX	Аналіз композиції 1% композиції для маркування в фарбі для металургійного друку II методом SEM/EDX
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	47.43	43.35	44.03	47.22
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	13.17	14.42	15.72	13.07
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	22.72	27.14	25.11	24.59
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	9.29	9.17	8.34	10.66
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	7.40	5.91	6.81	4.46
	100.01	99.99	100.01	100.00

Фиг.6



Фиг.7



Фиг.8

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71