



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0027532

(51)⁷ B41M 3/14; C09D 11/02; G07D 7/12;
C09D 11/00

(13) B

(21) 1-2015-03107

(22) 22/01/2014

(86) PCT/EP2014/051276 22/01/2014

(87) WO 2014/114690 31/07/2014

(30) 10 2013 100 662.0 23/01/2013 DE

(45) 25/02/2021 395

(43) 25/05/2016 338A

(73) 1. FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. (DE)

Hansastraße 27c, 80686 München, Germany

2. DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL- UND FASERFORSCHUNG
DENKENDORF (DE)

Koerschentalstraße 26, 73770 Denkendorf, Germany

(72) GREISIGER, Heinz (DE); SCHAUER, Thadeus (DE); ENTENMANN, Marc (DE);
LEHMANN, Henry (DE); SCHNEIDER, Reinhold (DE).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) HỢP PHẦN ĐÁNH DẤU

(57) Sáng chế đề cập đến hợp phần đánh dấu có thể bảo vệ hàng hóa tốt hơn so với các chất sẵn có hiện nay, không phụ thuộc vào màu sắc của hàng hóa. Hợp phần đánh dấu này có chứa thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt và dẫn xuất cacbon, trong đó tỷ lệ khối lượng của thành phần hấp thụ hồng ngoại với dẫn xuất cacbon nằm trong khoảng từ xấp xỉ 10: 1 đến xấp xỉ 10.000: 1.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp phần đánh dấu, cụ thể là hợp phần đánh dấu để đánh dấu cho vải dệt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc bảo vệ nhãn hiệu và sản phẩm bằng các dấu hiệu nhìn thấy được bằng mắt thường, cụ thể là bằng phương pháp được gọi là mã ma trộn dữ liệu, ví dụ như được gắn bằng phương pháp đánh dấu laze, đã được biết đến từ lâu. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm là, người làm giả sản phẩm có thể ngay lập tức nhận ra cả vị trí gắn và bản thân mã đó.

Dấu hiệu bảo mật để bảo vệ hàng hóa có giá trị cao khỏi bị làm giả ngày càng trở nên quan trọng trong tình hình toàn cầu hóa đang diễn ra trên khắp thế giới và mối quan hệ liên kết giữa các thị trường. Mặt khác, sản phẩm giả gây thiệt hại tài chính đáng kể mà trong một số lĩnh vực, chẳng hạn như ngành công nghiệp dệt, có thể đe dọa sự tồn tại của các công ty nhỏ và vừa và các trung tâm kinh tế.

Mặt khác, sản phẩm giả mạo thường xuyên gây ra các vấn đề an toàn, trong đó, ví dụ, đồ chơi trẻ em giả có thể chứa chất nguy hiểm đe dọa đến sức khỏe, hoặc các dấu chấp thuận chính thức liên quan tới độ an toàn của cơ quan cấp phép dễ bị làm giả.

Có một số phương pháp làm dấu bảo mật vô hình. Một phương pháp đã được sử dụng là dùng chất đổi màu theo ánh sáng, chẳng hạn như chất huỳnh quang, mà khi được chiếu bằng tia cực tím, nó sẽ phát ra màu sắc đặc hiệu trong vùng nhìn thấy, hoặc đặc biệt là trong vùng hồng ngoại gần. Dưới đây là mô tả về các phương pháp quan trọng nhất đã được sử dụng mà có dùng chất đổi màu theo ánh sáng.

Tài liệu EP 1 670 868 B1 mô tả thuốc nhuộm huỳnh quang, hoặc mực, có chứa chất được gọi là ống nano cacbon (CNT) chủ yếu được dùng cho các ứng dụng bảo mật. Khi được chiếu bằng ánh sáng có bước sóng 671 nm, mực được sử dụng sẽ phát huỳnh quang, phát ra bức xạ trong vùng hồng ngoại gần. Trong vùng nhìn thấy, mực được sử dụng khó nhìn thấy hơn, nhưng có thể được phát hiện bằng camera hồng ngoại gần thích hợp.

Theo tài liệu EP 0 997 503 B1, hàng hóa được xử lý bằng mực mà con người không thể nhìn thấy dưới ánh sáng trong quang phổ nhìn thấy, và không phát huỳnh

quang sau khi chiếu bằng ánh sáng có bước sóng khác, ngắn hơn. Điều này khiến cho các dấu hiệu hoặc hình ảnh được in bằng mực này có thể nhìn thấy được và dễ phát hiện.

Trong số các ưu điểm, mực được mô tả trong tài liệu EP 0 997 503 B1 được đặc trưng bởi chất lượng in cao, độ bền tốt đối với ánh sáng và nước, cường độ huỳnh quang tốt khi chiếu bằng nguồn sáng thích hợp, và độ bền cao khi đi kèm với hệ thống máy in phun mực.

Tài liệu EP 0 663 429 B1 mô tả mực bảo mật mà mắt thường không nhìn thấy được và hiện rõ khi được chiếu bằng ánh sáng trong vùng hồng ngoại. Chất huỳnh quang là chất nhuộm phtaloxyanin trong nền kết dính, tốt hơn là sáp carnauba.

Về nguyên tắc, các dấu bảo mật theo EP 1 670 868 B1, EP 0 997 503 B1, và EP 0 663 429 B1 được mô tả ở trên mà sử dụng vật liệu huỳnh quang là không thích hợp để gắn dấu bảo mật trên sản phẩm dệt vì có thể nhìn thấy chúng trong chừng mực nhất định dưới ánh sáng mặt trời gay gắt. Tương tự, chất huỳnh quang trong vùng hồng ngoại gần có xu hướng kém phù hợp do tính tự hấp thụ của nền, dẫn tới việc dấu bảo mật tạo ra độ tương phản không đủ trong trường hợp có nhiều chất nền tối màu hoặc màu đen, hoặc loại chất nền bất kỳ được nhuộm màu xanh lam, ví dụ như bằng cu-phtaloxyanin.

Một nhược điểm khác của chất đổi màu nhờ ánh sáng hoặc chất huỳnh quang là chúng thường không ổn định khi tiếp xúc với ánh sáng cực tím, làm giảm độ bền của chúng trong các ứng dụng trên các bề mặt ngoài như vải dệt may quần áo hoặc vải dệt kỹ thuật.

Tài liệu US 2007/0082963 A1 mô tả mực hấp thụ hồng ngoại có chứa, cùng với các thành phần khác, thiếc oxit pha antimon (ATO) và đặc trưng bởi màu sắc không nhìn thấy rõ và tỷ lệ hấp thụ hồng ngoại cao.

Tài liệu WO 2007/132214 A1 cũng mô tả loại mực như vậy. Tuy nhiên, chỉ có thể xác nhận một phần rằng, khi sử dụng vật liệu nano có chứa thiếc oxit pha tạp, có thể thu được mực trong suốt và có thể hấp thụ trong vùng hồng ngoại. Độ tương phản có thể phát hiện trong vùng hồng ngoại gần, như được mô tả trong tài liệu WO 2007/132214 A1, hoàn toàn dựa trên tác dụng hấp thụ. Nhãn in bằng mực thuộc loại này có thể phát hiện được dưới dạng dấu hiệu có màu tối trên nền sáng hơn một chút, có nghĩa là, chỉ có sự hấp thụ hồng ngoại gần nhẹ.

Như đã được mô tả trong tài liệu WO 2007/132214 A1, tính tương phản hồng ngoại gần phụ thuộc nhiều vào màu và vật liệu nền. Vì thế, dấu thu được từ mực này nhiều khả năng chỉ có độ tương phản vừa đủ và có thể giải mã một phần nếu chất nền có màu sáng, trong khi, ví dụ, nền xanh da trời được nhuộm bằng cu-phtaloxyanin và tối hơn hoặc thậm chí chất nền màu đen nhìn chung thường không tạo ra độ tương phản đủ để giải mã.

Do đó, tương tự, mực chỉ chứa vật liệu bán dẫn hấp thụ hồng ngoại được mô tả trong WO 2004/003070 A1 hoặc hợp chất thiếc oxit được mô tả trong DE 198 46 096 A1, hoặc chất màu hấp thụ vùng hồng ngoại gần nói chung, bất kể kích thước hạt của chúng, không thể được sử dụng rộng rãi trên nhiều nền khác nhau để làm dấu hiệu có thể giải mã được.

Cho đến nay, người ta hiếm khi sử dụng loại mực ví dụ chỉ chứa vật liệu cấp độ nano hấp thụ hồng ngoại để bảo vệ hàng hóa có thương hiệu, chẳng hạn như vải dệt có giá trị cao. Lý do là chúng không thể đáp ứng thỏa đáng các yêu cầu về dấu hiệu có độ bền cao, không thể nhìn thấy bằng mắt thường, và độ tương phản cần thiết để cho phép giải mã dấu hiệu này trên các nền được nhuộm màu sắc đa dạng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất hợp phần đánh dấu giúp bảo vệ hàng hóa tốt hơn so với sự bảo vệ có thể đạt được bằng các chất sẵn có hiện nay, bất kể màu sắc của hàng hóa.

Vấn đề này được giải quyết bằng hợp phần đánh dấu chứa:

thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt, trong đó thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt này được chọn từ oxit của thiếc, kẽm, antimon, indi, molybden, vonfram, bismut, và các hợp chất được trộn lẫn của chúng, và trong đó giá trị đặc trưng của cỡ hạt d_{50} của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt trong hỗn hợp dạng hạt là 100nm hoặc nhỏ hơn; và

dẫn xuất cacbon, trong đó dẫn xuất cacbon này được chọn từ bồ hóng, than chì, fulleren, graphen, và ống nano cacbon, các dẫn xuất của chúng và các hợp chất của chúng,

trong đó hợp phần đánh dấu này chứa hỗn hợp dạng hạt được phân tán mịn của

thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt và dẫn xuất cacbon,

trong đó hợp phần đánh dấu này chứa thành phần lỏng và được điều chế thành khối chất lỏng có tỷ lệ vật liệu rắn của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt khoảng 0,05 đến khoảng 1% khối lượng,

trong đó tỷ lệ khối lượng của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt này so với dẫn xuất cacbon nằm trong khoảng xấp xỉ 100:1 đến xấp xỉ 10.000:1, và

trong đó hợp phần đánh dấu này thể hiện sự phát xạ hiệp đồng trong vùng hồng ngoại do sự kết hợp của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt và dẫn xuất cacbon.

Hợp phần vật liệu rắn chứa hợp phần đánh dấu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, cùng với vật liệu nền, trong đó vật liệu nền này được chọn từ vật liệu rắn hữu cơ và vật liệu rắn vô cơ.

Ngoài ra sáng chế đề xuất hợp phần vật liệu rắn chứa hợp phần đánh dấu này và nền chứa dấu hiệu được sản xuất từ hợp phần đánh dấu này.

Sáng chế còn đề xuất sản phẩm chứa một hoặc nhiều dấu hiệu nhận dạng phát hiện được bằng hồng ngoại chứa:

thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt;

dẫn xuất cacbon;

trong đó tỷ lệ khối lượng của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt so với dẫn xuất cacbon nằm trong khoảng từ 100:1 đến xấp xỉ 10.000:1 và

trong đó một hoặc nhiều dấu hiệu nhận dạng phát hiện được bằng hồng ngoại này thể hiện sự phát xạ hiệp đồng trong vùng hồng ngoại do sự kết hợp của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt và dẫn xuất cacbon.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp đánh dấu sản phẩm này.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Cụ thể, các hình vẽ cụ thể thể hiện:

Hình 1: Đường cong hấp thụ UV-VIS-NIR của thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano, bồ hóng và chất phân tán CNT, cũng như là hợp phần đánh dấu theo sáng chế chứa trong đó, tất cả đều là gốc nước;

Hình 2: Đường cong hấp thụ UV-VIS-NIR của thiếc oxit pha antimon khô, bột hóng và chất phân tán CNT cũng như là hợp phần đánh dấu khô theo sáng chế;

Hình 3: Đường cong hấp thụ UV-VIS-NIR của chế phẩm mực chứa chất kết dính khô chứa các thành phần đơn lẻ và hợp phần đánh dấu theo sáng chế;

Hình 4: Sự khác nhau giữa các giá trị màu hữu sắc được đo và được so sánh với giấy trắng, được đo ở các vết của chế phẩm mực có chứa thành phần thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano (cột màu trắng); của chế phẩm mực có chứa hợp phần đánh dấu phân tán mịn theo sáng chế của mẫu thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano với bột hóng (cột gạch chéo), cũng như là với ống nano cacbon (cột màu đen); và

Hình 5: Tỷ lệ phần trăm của sự thay đổi màu sắc của độ tương phản ở vùng nhìn thấy, vùng hồng ngoại gần, và vùng hồng ngoại xa khi phát hiện vết của chế phẩm mực có chứa thành phần thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano (cột màu trắng); của chế phẩm mực có chứa hợp phần đánh dấu phân tán mịn theo sáng chế của mẫu thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano với bột hóng (cột gạch chéo), cũng như là với ống nano cacbon (cột màu đen).

Mô tả chi tiết sáng chế

Hợp phần đánh dấu được mô tả trong sáng chế này cho phép tạo ra dấu không nhận thấy được bằng mắt thường, nhưng dễ dàng phát hiện được, đặc biệt là trên vải dệt.

Dấu mà không thể phát hiện được bằng mắt thường, nhưng có thể nhìn thấy và giải mã bằng cách soi trong vùng bước sóng cụ thể của vùng quang phổ hồng ngoại bằng cách sử dụng, ví dụ như, camera thích hợp, là giải pháp thích hợp cho loại dấu bảo mật bất kỳ.

Dấu mà có thể được sản xuất bằng hợp phần đánh dấu theo sáng chế, trong khi không thể nhận thấy ở vùng quang phổ nhìn thấy được và đặc biệt là khi chúng trở nên trong suốt, là đặc biệt thuận tiện khi áp dụng làm dấu bảo mật trên vải dệt.

Ngoài ra, hợp phần đánh dấu theo sáng chế có thể đáp ứng nhu cầu ngày càng gia tăng đối với các dấu hiệu bảo mật ẩn, vô hình trên giấy bạc ngân hàng, giấy tờ tùy thân và thẻ tín dụng, nhờ đó đảm bảo chống lại giả mạo trong tương lai, cũng như ngăn ngừa các cá nhân không mong muốn nhập cảnh vào đất nước.

Bằng cách này, sáng chế đáp ứng nhu cầu ngày càng gia tăng tại các quốc gia

công nghiệp phương tây, nơi có sự quan tâm lớn về việc có thể gắn dấu vào sản phẩm theo cách càng dễ dàng và tiết kiệm càng tốt, mà vẫn không thể nhìn thấy được bằng mắt thường. Ví dụ, các nhà chức trách sau đó có thể xác định và ghi lại dấu này bằng máy quét đặc biệt, và gửi mã cho ngân hàng dữ liệu nhất định để giải mã. Điều này cho phép nhà chức trách hành động kịp thời và hiệu quả nhằm bảo vệ nhân dân, quá trình vận chuyển hàng hóa và nền kinh tế.

Trong khuôn khổ của sáng chế này, các khía cạnh bất lợi về khả năng phát hiện được bằng mắt thường trong các giải pháp đã biết, và thực tế là các phương pháp đánh dấu bảo mật hiện nay không thích hợp rộng rãi cho các nền được nhuộm màu khác nhau có thể tránh được nhờ hỗn hợp của chất hấp thụ hồng ngoại dạng hạt và dẫn xuất cacbon.

Điều đáng ngạc nhiên là, khi được kích thích thích hợp, hợp phần đánh dấu theo sáng chế bộc lộ hiệu quả phát xạ hiệp đồng tăng cường trong vùng hồng ngoại xa (FIR).

Lựa chọn được ưu tiên để kích thích là nguồn phát sáng tạo ra tỷ lệ lớn hơn của bức xạ hồng ngoại gần ở bước sóng lên tới xấp xỉ $2\text{ }\mu\text{m}$.

Như đã giải thích ở trên, để phát hiện trong vùng hồng ngoại gần (NIR), sự chênh lệch hấp thụ trong vùng bước sóng này giữa nền và dấu đóng vai trò thiết yếu để đạt được độ tương phản, nhưng điều này lại khác đối với dấu trong đó sự phát hiện nằm trong vùng hồng ngoại xa (FIR). Để phát hiện trong vùng hồng ngoại xa, độ hấp thụ đối với bước sóng kích thích, mà về nguyên tắc có khác biệt đáng kể với bước sóng phát hiện, độ dẫn nhiệt và đặc biệt là độ phát xạ đều đóng vai trò thiết yếu. Vì hầu hết các chất nhuộm được dùng để nhuộm màu hàng hóa, và nói chung mọi chênh lệch sáng-tối đều dựa trên nguyên tắc hấp thụ, việc phát hiện dấu hấp thụ trong vùng hồng ngoại gần sẽ luôn phụ thuộc nhiều vào màu sắc của nền được đánh dấu.

Vấn đề này được giảm bớt đối với các dấu mà phát xạ và có thể phát hiện được trong vùng hồng ngoại xa (FIR). Ở đây, như đã được giải thích, người ta không chỉ có thể tối đa hóa các thông số khác nhau để đạt tới độ tương phản tối ưu so với màu nền, mà còn có thể tận dụng sự khác biệt giữa bước sóng chiếu vào và bước sóng phát hiện, mà trong thực tế có thể làm đơn giản hóa đáng kể việc thực hiện kỹ thuật để phát hiện và giải mã dấu không thể nhìn thấy bằng mắt thường.

Tuy nhiên, đối với phương pháp phát hiện truyền thống trong vùng hồng ngoại

gần, vì các lý do đã biết, phải thực hiện kích thích thường xuyên trong vùng ánh sáng này, có nghĩa là, trước khi phát hiện, kích thích phải được bố trí xen kẽ theo thứ tự thời gian bằng cách sử dụng chớp nháy ánh sáng.

Đối với các vật liệu, nền và màu nhuộm khác nhau, và do tính chất hấp thụ khác nhau, cho đến nay, cần phải tối ưu hóa và đồng bộ hóa một cách hệ thống cả cường độ kích thích và khung thời gian phát hiện sau đó, cũng như, trong hầu hết mọi trường hợp, chính dấu này với nhau. Điều này rất khó thực hiện và trên thực tế chỉ có thể đạt được khi tốn nhiều nỗ lực kỹ thuật tương đối đáng kể.

Do đó, việc phát hiện và giải mã truyền thống đối với các dấu hồng ngoại gần đòi hỏi cá nhân chịu trách nhiệm về công việc này phải có mức độ hiểu biết kỹ thuật đáng kể để có thể loại trừ sai sót khi phát hiện. Gần như bất ngờ là phương pháp phát hiện hồng ngoại gần với phương pháp giải mã tự động, như được bộc lộ trong tài liệu WO 2007/132214 A1, có thể tiến hành một cách đáng tin cậy trên thực tế khi các nhà chức trách sử dụng tại hiện trường trong khi triển khai nhanh chóng và mạnh mẽ.

Điều đáng ngạc nhiên là, sáng chế đã phát hiện ra rằng khi một số chất không đồng nhất bao gồm hỗn hợp dạng hạt của chất hấp thụ hồng ngoại và dẫn xuất cacbon được kích thích bằng ánh sáng thích hợp trong vùng hồng ngoại gần, chúng biểu hiện tính chất tương phản tích hợp và bổ sung được mong đợi của cả hai thành phần hợp chất, trong khi tạo ra sự tăng cường tương hỗ bất ngờ và tác dụng hiệp đồng rõ ràng đối với sự biểu hiện tương phản trong vùng hồng ngoại xa. Tỷ lệ khối lượng của các thành phần hấp thụ hồng ngoại so với dẫn xuất cacbon có thể thay đổi trong giới hạn rộng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 10:1 đến xấp xỉ 10.000:1. Có thể tạo ra được dấu trong suốt và đặc biệt là không thể nhận thấy khi tỷ lệ khối lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 100:1 đến xấp xỉ 10.000:1.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp này có dạng hỗn hợp dạng hạt phân tán mịn.

Hỗn hợp theo sáng chế có thể được phân tán vào dịch lỏng mà, cụ thể là, có độ nhớt thấp và có thể chứa thêm các thành phần hữu cơ, cụ thể là thành phần kết dính polyme. Bằng cách này, hỗn hợp không đồng nhất theo sáng chế có thể được ứng dụng cho các đối tượng và hàng hóa, cụ thể là vải dệt, để tạo ra các dấu không thể nhìn thấy bằng mắt thường bằng phương pháp phù thích hợp là in, sơn và phủ theo kiểu bất kỳ.

Nếu vùng được phủ khô, sẽ thu được lớp vật liệu rắn mỏng, [hoặc] nền polyme thích hợp khi sử dụng chất kết dính polyme, chứa hỗn hợp phân tán mịn của chất hấp

thụ hồng ngoại dạng hạt và dẫn xuất cacbon được mô tả theo sáng chế.

Về nguyên tắc, cũng có thể hình dung được việc phủ trực tiếp trong nhựa, cụ thể là nhựa nhiệt dẻo khi hợp phần đánh dấu theo sáng chế được phân tán vào quy trình nóng chảy, và/hoặc bằng cách trộn nó vào chất dẻo nóng chảy dưới dạng chế phẩm dung môi thích hợp.

Cụ thể là, thành phần hấp thụ hồng ngoại được sử dụng theo sáng chế được chọn từ các vật liệu vô cơ, và ưu tiên là các nhóm vật liệu oxit, sulfua, và selenua của thiếc, kẽm, antimon, indi, molypden, vonfram, bismut cũng như là hợp chất hỗn hợp của chúng.

Thiếc oxit pha tạp với indi, antimon hoặc flo được đặc biệt ưu tiên. Hàm lượng pha tạp ưu tiên nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,25% đến xấp xỉ 15% theo khối lượng so với khối lượng của thiếc oxit pha tạp.

Dẫn xuất cacbon là thành phần thứ hai trong hai thành phần của hợp phần đánh dấu theo sáng chế tốt hơn là được chọn từ các dạng thù hình của nguyên tố cacbon, chẳng hạn như bồ hóng, graphit, fulleren và chất được gọi là ống nano cacbon, dẫn xuất của chúng và hỗn hợp của các dẫn xuất cacbon nêu trên.

Cụ thể, tỷ lệ khối lượng của thành phần hấp thụ hồng ngoại so với dẫn xuất cacbon được thiết lập nằm trong khoảng từ xấp xỉ 25:1 đến xấp xỉ 10.000:1; tốt hơn là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 50:1 đến xấp xỉ 5.000:1; tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 80:1 đến xấp xỉ 2.000:1; và tốt nhất là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 100:1 đến xấp xỉ 2.000:1.

Cỡ hạt trong hợp phần đánh dấu theo sáng chế tốt hơn là được chọn theo cách sao cho giá trị đặc trưng của cỡ hạt d_{50} của thành phần hấp thụ hồng ngoại xấp xỉ 500 nm hoặc nhỏ hơn; cụ thể là xấp xỉ 100 nm hoặc nhỏ hơn; tốt hơn là xấp xỉ 70 nm hoặc nhỏ hơn; và tốt nhất là xấp xỉ 50 nm hoặc nhỏ hơn.

Dẫn xuất cacbon tốt hơn là có mặt dưới dạng hạt nano kéo dài theo ít nhất một hướng bằng xấp xỉ 100 nm hoặc nhỏ hơn.

Cụ thể là, như đã thảo luận, hợp phần đánh dấu theo sáng chế có thể được điều chế dưới dạng khối chất lỏng, trong trường hợp đó chất này có thành phần chất lỏng. Theo một phương án được ưu tiên của sáng chế, khối chất lỏng được điều chế dưới dạng gốc nước.

Theo cách khác, có thể điều chế hợp phần đánh dấu theo sáng chế có thành

phần chất lỏng dưới dạng bột nhão.

Chế phẩm được đặc biệt ưu tiên của khối chất lỏng có dạng dịch lỏng có độ nhớt thấp, cụ thể là có độ nhớt xấp xỉ 25 mPa-s hoặc nhỏ hơn; tốt hơn là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,5 mPa-s đến xấp xỉ 20 mPa-s, và tốt nhất là có độ nhớt nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,5 mPa-s đến xấp xỉ 5 mPa-s. Giá trị độ nhớt nêu trên tương quan với gradien trượt 1 s^{-1} .

Hợp phần đánh dấu theo sáng chế, dưới dạng khối chất lỏng, có chứa cụ thể là phần vật liệu rắn của thành phần hấp thụ hồng ngoại nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,01% đến xấp xỉ 10% theo khối lượng. Khoảng giá trị được ưu tiên hơn là từ xấp xỉ 0,05% đến xấp xỉ 1% theo khối lượng và khoảng giá trị được ưu tiên nhất là từ xấp xỉ 0,1% đến xấp xỉ 0,5% theo khối lượng.

Khi được điều chế dưới dạng khối chất lỏng, hợp phần đánh dấu có thể chứa thành phần lỏng ở dạng thành phần hữu cơ monome, oligome và/hoặc polyme, trong đó nồng độ của thành phần hữu cơ trong hợp phần đánh dấu nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,5% đến 30% theo khối lượng. Tốt hơn nếu nồng độ nằm trong khoảng từ xấp xỉ 1% đến xấp xỉ 20% theo khối lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 2% đến xấp xỉ 10% theo khối lượng.

Thành phần hữu cơ được sử dụng tùy ý trong hợp phần đánh dấu theo sáng chế dưới dạng bột nhão hoặc khối chất lỏng tốt hơn là chứa hợp chất có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ xấp xỉ 300 g/mol đến xấp xỉ 15.000 g/mol; tốt hơn là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 500 g/mol đến xấp xỉ 8.000 g/mol; và tốt nhất là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 800 g/mol đến xấp xỉ 6.000 g/mol.

Hợp phần đánh dấu theo sáng chế, khi được điều chế dưới dạng bột nhão hoặc khối chất lỏng, tốt hơn là chứa thành phần chất lỏng với một hoặc nhiều polyme và/hoặc copolyme được chọn từ các nhóm polyme là polyete, rượu polyvinyllic, polyacrylat, polystyren, polyuretan, polyvinyl caprolactam, xenluloza và/hoặc polyvinyl pyrrolidon.

Hợp phần đánh dấu được điều chế dưới dạng khối chất lỏng theo sáng chế tốt hơn là chứa thêm phụ gia làm ướt, phụ gia phân tán và/hoặc phụ gia làm láng phẳng bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,001% đến xấp xỉ 5% theo khối lượng; cụ thể là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,1% đến xấp xỉ 1% theo khối lượng; và tốt nhất là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,3% đến xấp xỉ 0,8% theo khối lượng.

Như đã đề cập ở trên, có thể sử dụng hợp phần đánh dấu theo sáng chế với nhiều cách khác nhau.

Một trong những ứng dụng quan trọng nhất của hợp phần đánh dấu theo sáng chế là việc sử dụng chúng làm chế phẩm phủ và mực, cụ thể là chế phẩm mực in phun, tốt hơn là gốc nước.

Ứng dụng quan trọng khác của hợp phần đánh dấu theo sáng chế là sử dụng chúng làm hợp phần phủ và mực in hấp thụ hồng ngoại, trong suốt và không nhận thấy được bằng mắt thường.

Hợp phần đánh dấu theo sáng chế khi được điều chế dưới dạng bột nhão hoặc khối chất lỏng tốt hơn là được thiết kế để trở nên rắn nhiệt.

Cụ thể là, chúng được tạo ra dưới dạng hợp phần phủ và mực in hóa cứng do hồng ngoại, như được mô tả trong tài liệu WO 2004/003070 A1, hoặc hợp phần phủ và mực in hóa cứng do tử ngoại, như đã trình bày trong tài liệu EP 1 954 768 B1.

Chế phẩm rắn nhiệt được đặc biệt ưu tiên, vì chúng mang lại các ưu điểm bổ sung so với chế phẩm đông cứng bằng cách chiếu xạ (cực tím và hồng ngoại).

Trong trường hợp đóng rắn bằng cách chiếu hồng ngoại, mực gốc nước mà được ưu tiên hơn đối với hợp phần đánh dấu theo sáng chế thường bị giảm độ ẩm của chế phẩm kết dính được sử dụng để cố định dấu do tính tự hấp thụ của nước trong vùng bước sóng này. Điều này ảnh hưởng bất lợi tới độ bền của dấu, một vấn đề rất quan trọng ở đây.

Thông thường, chất pha loãng phản ứng được sử dụng làm thành phần lỏng cũng không lý tưởng cho chế phẩm có chứa hợp phần đánh dấu theo sáng chế, nhất là trong hệ thống đóng rắn bằng tia cực tím, vì hỗn hợp phân tán mịn được ưu tiên của chất hấp thụ hồng ngoại và dẫn xuất cacbon đã được chứng minh là không ổn định ở đây và cụ thể là thể hiện xu hướng đóng cục.

Nếu không thể đảm bảo trạng thái pha trộn phân tán mịn của thành phần cacbon và chất hấp thụ hồng ngoại, dấu được gắn sẽ mất độ tương phản, độ trong suốt và tính trung lập màu sắc và không còn có thể sử dụng rộng rãi làm dấu vô hình nữa.

Hệ thống đóng rắn tia cực tím có chất pha loãng phản ứng làm thành phần chế phẩm đặc biệt không phù hợp để đánh dấu cho vải dệt do thuộc tính của chất pha loãng phản ứng là gây mẫn cảm và kích ứng da.

Hợp phần đánh dấu theo sáng chế được ưu tiên hơn ở dạng chế phẩm mực nước

và như được đề xuất trong US 8,157,905 B2, không ở dạng hợp phần ưa dầu, vì khi cân nhắc tới vấn đề môi trường, cần tránh sử dụng dung môi này trên quy mô lớn.

Hợp phần đánh dấu theo sáng chế có thể phục vụ mục đích nhận dạng và đánh dấu, cũng như là để gắn dấu bảo mật lên loại đối tượng bất kỳ, cụ thể là đối với các dấu bảo mật trên mọi loại hàng hóa; có thể sử dụng hợp phần này cho các mục đích nhận dạng và hợp pháp hóa không nhận thấy được bằng mắt thường trên giấy bạc ngân hàng, giấy tờ tùy thân, và bất kỳ loại tài liệu nào, và cũng là phương án ưu tiên cho dấu bảo mật của vải dệt, đĩa compact, DVD, máy vi tính và mọi loại hàng tiêu dùng.

Có thể điều chế hợp phần đánh dấu theo sáng chế dưới dạng hỗn hợp của các vật liệu rắn, dưới dạng bột nhão hoặc dịch lỏng có độ nhớt đặc biệt thấp, làm dấu mà có thể phát hiện và giải mã được trong vùng hồng ngoại, vùng hồng ngoại gần với bước sóng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 800 nm đến xấp xỉ 2.500 nm, cũng như là trong vùng hồng ngoại xa với bước sóng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 2,5 μm đến xấp xỉ 14 μm .

Cụ thể là, cũng có thể nhúng hợp phần đánh dấu theo sáng chế vào vật liệu rắn, cụ thể là vật liệu rắn hữu cơ, và tốt hơn là trong nền polyme hoặc vật liệu dẻo.

Trong trường hợp này, tỷ lệ khối lượng được ưu tiên của hợp phần đánh dấu theo sáng chế nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,1% đến xấp xỉ 30% theo khối lượng; tốt hơn là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 1 đến xấp xỉ 20% theo khối lượng và tốt nhất là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 3 đến xấp xỉ 10% theo khối lượng.

Trong phần sau đây, các ưu điểm này cùng một số ưu điểm khác của sáng chế sẽ được giải thích bằng ví dụ và hình vẽ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dẫn xuất cacbon được sử dụng trong các ví dụ sau đây là muối đèn dưới dạng Printex® U của hãng Evonik Industries AG với cỡ hạt sơ cấp trung bình là 21 nm hay còn gọi là MWCNT (ống nano cacbon đa vách) dưới dạng Nanocyl™ NC 7000 của hãng Nanocyl S.A. với đường kính ống trung bình là 9,5 nm và độ dài sợi trung bình là 1,5 μm .

Chất hấp thụ hồng ngoại được sử dụng là bột nano thiếc oxit pha antimon (ATO) do hãng Sigma-Aldrich Co. sản xuất theo đơn hàng số 549541 dưới dạng "bột nano, thiếc oxit antimon", có cỡ hạt sơ cấp nhỏ hơn 50 nm và hàm lượng oxit antimon

nằm trong khoảng từ 7% đến 11% theo khối lượng.

Trước khi sử dụng, thành phần hấp thụ hồng ngoại và dẫn xuất cacbon được phân tán bằng máy nghiền nano. Tác nhân làm phân tán và tác nhân làm ướt được bổ sung vào chế phẩm lỏng (25% theo khối lượng của Disperbyk 190 từ hãng Byk-Chemie, so với hàm lượng vật liệu rắn của thành phần cacbon và thành phần hấp thụ hồng ngoại) cho đến khi đạt tới trạng thái phân tán mịn với cỡ hạt d_{50} xấp xỉ 70nm hoặc nhỏ hơn. Xác định cỡ hạt trong hỗn hợp phân tán và nhờ đó xác định trạng thái phân tán của hỗn hợp phân tán bằng cách sử dụng phương pháp khuếch tán ánh sáng.

Chất kết dính polyme được sử dụng trong Ví dụ 3 dưới dạng hỗn hợp của PVP K12 (polyvinyl pyrrolidon) của hãng Sigma-Aldrich Co. và WALOCEL™ MW3600 (hydroxyetyl metyl xenluloza) của hãng Dow Wolff Cellulosics GmbH với tỷ lệ khối lượng là 1:1, được điều chế dưới dạng dung dịch 0,02% theo khối lượng trong nước.

Chất kết dính polyme của chế phẩm mực trong Ví dụ 4 có sẵn trên thị trường ở dạng hỗn hợp phân tán chất kết dính trong nước. Để có kết quả này, hydrosol 900 (hỗn hợp phân tán copolyme của styren acrylat trong nước 35% theo khối lượng của hãng Lefatex-Chemie GmbH) được pha loãng với nước để đạt tới tỷ lệ vật liệu rắn xấp xỉ 10% theo khối lượng của chất kết dính polyme (copolyme của styren acrylat).

Ví dụ 1:

So sánh độ hấp thụ UV-VIS-NIR của thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano, bồ hóng và hỗn hợp phân tán CNT cũng như là hỗn hợp của chúng theo sáng chế, ở trong nước.

Hình 1 thể hiện sự so sánh độ hấp thụ UV-VIS-NIR A của thiếc oxit pha antimon nano, bồ hóng và hỗn hợp phân tán CNT cũng như là hỗn hợp của chúng theo sáng chế, ở trong nước.

Đường cong hấp thụ được thể hiện liên quan đến các hỗn hợp phân tán sau:

Đường cong hấp thụ (1): nước cất

Đường cong hấp thụ (2): hỗn hợp phân tán trong nước với xấp xỉ 0,001% theo khối lượng của muội đèn

Đường cong hấp thụ (3): hỗn hợp phân tán trong nước với xấp xỉ 0,001% theo khối lượng của MWCNT

Đường cong hấp thụ (4): hỗn hợp phân tán trong nước với xấp xỉ 0,05% theo khối lượng của thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano (ATO) (d_{50} xấp xỉ 66 nm)

Đường cong hấp thụ (5): hỗn hợp phân tán trong nước với xấp xỉ 0,001% theo khối lượng của muối đèn và xấp xỉ 0,05% theo khối lượng của thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano (ATO) (d_{50} xấp xỉ 66 nm)

Đường cong hấp thụ (6): hỗn hợp phân tán trong nước với xấp xỉ 0,001% theo khối lượng của MWCNT và xấp xỉ 0,05% theo khối lượng của thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano (ATO) (d_{50} xấp xỉ 66 nm)

Như có thể thấy, việc bổ sung thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano có tác động đáng kể lên đặc tính hấp thụ của hỗn hợp phân tán trong nước dưới UV-VIS-NIR, nhưng hai dẫn xuất cacbon là muối đèn và MWCNT chỉ ảnh hưởng nhẹ trong vùng bước sóng này.

Ví dụ 2:

So sánh độ hấp thụ UV-VIS-NIR của thiếc oxit pha antimon khô, bồ hóng và hỗn hợp phân tán CNT cũng như là hỗn hợp khô theo sáng chế.

Hình 2 thể hiện sự so sánh độ hấp thụ UV-VIS-NIR A của thiếc oxit pha antimon khô, bồ hóng và hỗn hợp phân tán CNT với hỗn hợp khô theo sáng chế. Ở đây, đường cong hấp thụ liên quan đến các vật liệu rắn và/hoặc các hợp phần vật liệu rắn sau đây:

Đường cong hấp thụ (1): xấp xỉ 50 μ l hỗn hợp phân tán muối đèn khô từ Ví dụ 1 trên thủy tinh thạch anh (độ dày lớp phủ xấp xỉ 700 nm)

Đường cong hấp thụ (2): xấp xỉ 50 μ l hỗn hợp phân tán MWCNT khô từ Ví dụ 1 trên thủy tinh thạch anh (độ dày lớp phủ xấp xỉ 700 nm)

Đường cong hấp thụ (3): xấp xỉ 50 μ l hỗn hợp phân tán thiếc oxit pha antimon (ATO) khô từ Ví dụ 1 trên thủy tinh thạch anh (độ dày lớp phủ xấp xỉ 700 nm)

Đường cong hấp thụ (4): xấp xỉ 50 μ l hỗn hợp khô theo sáng chế của muối đèn và hỗn hợp phân tán thiếc oxit pha antimon (ATO), cấp độ nano từ Ví dụ 1 trên thủy tinh thạch anh (độ dày lớp phủ xấp xỉ 700 nm)

Đường cong hấp thụ (5): xấp xỉ 50 μ l hỗn hợp khô theo sáng chế của MWCNT và hỗn hợp phân tán thiếc oxit pha antimon (ATO), cấp độ nano từ Ví dụ 1 trên thủy tinh thạch anh (độ dày lớp phủ xấp xỉ 700 nm)

Khi kiểm tra quang phổ UV-VIS-NIR của vật liệu rắn thu được bằng cách làm khô hỗn hợp phân tán từ Ví dụ 1, có thể thấy rằng, theo sáng chế, việc bổ sung thể phân tán mịn của dẫn xuất cacbon là muối đèn và MWCNT vào hỗn hợp phân tán

thiếc oxit pha antimon (ATO), cấp độ nano chỉ có tác động nhẹ tới đặc tính hấp thụ trong vùng cực tím và vùng ánh sáng nhìn thấy được bằng mắt thường, nhưng có thay đổi đáng kể về độ hấp thụ trong vùng hồng ngoại gần.

Khi xem xét độ hấp thụ nói chung rất nhẹ của hỗn hợp phân tán khô của cả hai dẫn xuất cacbon, rõ ràng là nó không chỉ bao gồm độ hấp thụ cộng thêm đơn thuần, mà còn bao gồm độ hấp thụ tăng lên trong vùng ánh sáng hồng ngoại gần thể hiện tác dụng tăng cường hiệp đồng.

Ví dụ 3:

So sánh độ hấp thụ UV-VIS-NIR của chế phẩm chứa chất kết dính khô của các thành phần đơn lẻ và hỗn hợp không đồng nhất của các vật liệu theo sáng chế.

Hình 3 thể hiện độ hấp thụ UV-VIS-NIR A của chế phẩm chứa chất dính khô của các thành phần đơn lẻ và hỗn hợp không đồng nhất của các vật liệu theo sáng chế. Ở đây, đường cong hấp thụ thể hiện các chế phẩm chất kết dính sau đây:

Đường cong hấp thụ (1): Chất kết dính polyme trên thủy tinh thạch anh (độ dày lớp phủ xấp xỉ 1.800 nm)

Đường cong hấp thụ (2): Chất kết dính polyme với xấp xỉ 0,15% theo khối lượng của thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano trên thủy tinh thạch anh (độ dày lớp phủ xấp xỉ 1.800 nm)

Đường cong hấp thụ (3): Chất kết dính polyme với hỗn hợp theo sáng chế của xấp xỉ 0,006% theo khối lượng của MWCNT và xấp xỉ 0,15% theo khối lượng của thiếc oxit pha antimon ở cấp độ nano trên thủy tinh thạch anh (độ dày lớp phủ xấp xỉ 1.800 nm)

Đường cong hấp thụ (4): Chất kết dính polyme với hỗn hợp theo sáng chế của xấp xỉ 0,006% theo khối lượng của muối đèn và xấp xỉ 0,15% theo khối lượng của thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano trên thủy tinh thạch anh (độ dày lớp phủ xấp xỉ 1.800 nm)

Quang phổ hấp thụ, sau khi kết hợp các thành phần và hợp phần đánh dấu theo sáng chế với hỗn hợp phân tán chất kết dính polyme với lượng xấp xỉ 0,2% theo khối lượng dựa trên polyvinyl pyrrolidon và hydroxyetyl metyl xenluloza, được thu lấy sau khi làm khô trên thủy tinh thạch anh, và thể hiện rõ ràng rằng đối với hợp phần đánh dấu phân tán mịn theo sáng chế, thu được từ dẫn xuất cacbon muối đèn hoặc MWCNT với thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano làm thành phần hấp thụ hồng ngoại,

tính chất hấp thụ trong vùng ánh sáng cực tím và vùng ánh sáng nhìn thấy chỉ bị tác động nhẹ, trong khi chúng chịu ảnh hưởng mạnh trong vùng hồng ngoại gần. Cũng có thể thấy rằng, ở đây không chỉ có tác dụng cộng hợp đơn thuần, mà còn có tác dụng tăng cường hiệp đồng liên quan tới độ hấp thụ trong vùng ánh sáng hồng ngoại gần.

Ví dụ 4:

So sánh độ tương phản nhận biết bằng mắt thường và hồng ngoại ở các vết của các chế phẩm mực có chứa chất kết dính của các thành phần riêng lẻ và các chế phẩm mực có chứa chất kết dính sử dụng hỗn hợp không đồng nhất của các vật liệu theo sáng chế trên giấy in trắng.

Các chế phẩm mực trong ví dụ này được sản xuất từ hỗn hợp phân tán chất kết dính gốc nước đã mô tả ở trên dựa trên Hydrosol 900 và, trong ví dụ so sánh, 5% theo khối lượng của thành phần thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano được bổ sung vào đối với phần vật liệu rắn của chất kết dính polyme. Trong các ví dụ của sáng chế, ngoài 5% theo khối lượng của thành phần thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano, 50 ppm muối đèn (Printex U) và/hoặc 50 ppm MWCNT (Nanocyl NC 7000) được bổ sung vào, đối với phần vật liệu rắn của chất kết dính polyme.

Đối với các hợp phần đánh dấu được điều chế làm mực đánh dấu, cụ thể là, mối quan hệ khối lượng được đề nghị giữa thành phần hấp thụ hồng ngoại và dẫn xuất cacbon nằm trong khoảng từ 100:1 đến xấp xỉ 10.000:1. Ngay cả khi tỷ lệ dẫn xuất cacbon trong hợp phần đánh dấu là quá thấp, Ví dụ 4 nêu trên cho thấy tác dụng hiệp đồng rõ ràng.

Trên Hình 4, sự chênh lệch giữa các giá trị màu hữu sắc, được đo bằng thiết bị đo màu X-Rite MA68 (X-Rite, Inc.), của các vết của các chế phẩm mực chỉ chứa thành phần thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano (cột màu trắng) được so sánh với sự chênh lệch giữa các giá trị màu hữu sắc của các vết của mực với hỗn hợp phân tán mịn của các vật liệu theo sáng chế có chứa mẫu thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano trộn với muối đèn (cột gạch chéo) và/hoặc với MWCNT (cột màu đen) trên giấy trắng. Theo định nghĩa, các góc được đưa ra dưới dạng hình đo X-Rite bằng cách này phản ánh khoảng cách góc từ góc nhìn.

Trong điều kiện in bình thường, các vết của các chế phẩm nêu trong các ví dụ là trong suốt và có màu sắc trung tính. Để cho phép kiểm tra trực quan và đánh giá bằng

phương pháp đo màu, trong ví dụ cụ thể này, trong mỗi trường hợp liên quan đến kết quả thể hiện ở Hình 4 và Hình 5, các vết theo số lần in đè và mật độ in (dpi) được thực hiện bằng cách sao cho các vết từ chế phẩm mực, chỉ chứa thành phần thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano thông thường (trong ví dụ so sánh, cột màu trắng), thu được sự chênh lệch giá trị màu hữu sắc ΔE xấp xỉ bằng 1 trên giấy trắng, ở góc đo X-Rite bằng 45°. Sau đó, các vết này khó nhìn thấy và do đó dễ dàng phân biệt hơn.

Đối với các vết của mực với hỗn hợp phân tán mịn của các vật liệu theo sáng chế (trong các ví dụ theo sáng chế là cột gạch chéo và cột màu đen), các vết thích hợp được thực hiện bằng cách sử dụng các thông số in tương tự, tức là, số lượng in đè và mật độ in (dpi) cũng giống như đối với ví dụ so sánh mà chỉ chứa ATO.

Sự chênh lệch giá trị màu hữu sắc ΔE được thể hiện trên Hình 4 trong vùng bước sóng nhìn thấy được từ 400nm đến 720nm. Như có thể thấy, vết từ mực có chứa hỗn hợp phân tán mịn theo sáng chế của thiếc oxit làm thành phần hấp thụ hồng ngoại và dẫn xuất cacbon, chỉ làm thay đổi màu sắc ở mức độ thấp khi quan sát ở một số góc độ.

Trên Hình 5, dựa trên các vết được mô tả trên Hình 4, tỷ lệ phần trăm của sự thay đổi màu sắc trong vùng nhìn thấy (VIS: 400-720 nm; góc đo X-Rite 110°) được so sánh với tỷ lệ phần trăm của sự thay đổi độ tương phản trong vùng phát hiện hồng ngoại gần (NIR: từ 720 nm đến 2.500 nm), thu được khi kích thích trong vùng hồng ngoại gần, và vùng phát hiện hồng ngoại xa (FIR: từ 2,5 đến 14 μ m).

Các giá trị được đo lần lượt đối với các vết sau đây bằng camera hồng ngoại thích hợp:

- Chế phẩm mực với thành phần thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano (cột màu trắng),
- Chế phẩm mực có chứa hỗn hợp phân tán mịn của vật liệu của mẫu thiếc oxit pha antimon (ATO) ở cấp độ nano theo sáng chế
 - với muối đèn (cột gạch chéo), và/hoặc
 - với MWCNT (cột màu đen).

Sự thay đổi độ tương phản được tính toán dựa trên các giá trị cường độ, được xác định trước bằng camera hồng ngoại gần và hồng ngoại xa, bằng cách sử dụng công thức sau đây:

$$\text{Độ tương phản} = \frac{I_{\text{Nền}} - I_{\text{Dấu}}}{I_{\text{Nền}} + I_{\text{Dấu}}} \cdot 100\%$$

Như có thể thấy, trong vùng phát hiện nhìn thấy được, sự thay đổi màu sắc và theo đó là khả năng nhận thấy bằng mắt của các dấu vết, xét theo tỷ lệ phần trăm, tương tự như độ tương phản có thể đạt được trong vùng hồng ngoại gần, nhưng trong vùng phát hiện hồng ngoại xa, độ tương phản thu được đối với các hợp phần đánh dấu chứa thiếc oxit pha antimon và các dẫn xuất cacbon bồ hóng và CNT theo sáng chế cao hơn rất nhiều.

Riêng đối với mực có chứa hỗn hợp của CNT theo sáng chế, thu được độ tương phản hồng ngoại xa tăng lên cực mạnh so với sự thay đổi màu sắc có thể nhận thấy bằng mắt thường. Khi so sánh độ hấp thụ hồng ngoại gần có liên quan của các hỗn hợp theo sáng chế có chứa bồ hóng và CNT trên Hình 3 với độ tương phản hồng ngoại xa thu được trên Hình 5, nhận thấy rõ ràng là, do độ hấp thụ tăng lên của các hỗn hợp theo sáng chế có chứa bồ hóng hoặc CNT (xem Hình 3), sự hấp thụ năng lượng bởi độ hấp thụ không phải là nguyên nhân duy nhất tạo ra sự tăng lên đáng kể của độ tương phản hồng ngoại xa. Thay vào đó, ảnh hưởng của độ dẫn nhiệt và độ phát xạ, gây ra bởi các thành phần bồ hóng hoặc CNT, rõ ràng là đã đóng góp vào độ tương phản hồng ngoại xa tăng cường.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp phần đánh dấu chứa:

thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt, trong đó thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt này được chọn từ oxit của thiếc, kẽm, antimon, indi, molypden, vonfram, bismut, và các hợp chất được trộn lẫn của chúng, và trong đó giá trị đặc trưng của cỡ hạt d_{50} của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt trong hỗn hợp dạng hạt là 100nm hoặc nhỏ hơn; và

dẫn xuất cacbon, trong đó dẫn xuất cacbon này được chọn từ bồ hóng, than chì, fulleren, graphen, và ống nano cacbon, các dẫn xuất của chúng và các hợp chất của chúng,

trong đó hợp phần đánh dấu này chứa hỗn hợp dạng hạt được phân tán mịn của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt và dẫn xuất cacbon,

trong đó hợp phần đánh dấu này chứa thành phần lỏng và được điều chế thành khối chất lỏng có tỷ lệ vật liệu rắn của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt khoảng 0,05 đến khoảng 1% khối lượng,

trong đó tỷ lệ khối lượng của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt này so với dẫn xuất cacbon nằm trong khoảng xấp xỉ 100:1 đến xấp xỉ 10.000:1, và

trong đó hợp phần đánh dấu này thể hiện sự phát xạ hiệp đồng trong vùng hồng ngoại do sự kết hợp của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt và dẫn xuất cacbon.

2. Hợp phần đánh dấu theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, thành phần hấp thụ hồng ngoại chứa thiếc oxit pha tạp với indi, antimon hoặc flo, trong đó hàm lượng pha tạp của thiếc oxit là từ xấp xỉ 0,25 đến xấp xỉ 15% theo khối lượng so với khối lượng của thiếc oxit được pha tạp này.

3. Hợp phần đánh dấu theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, tỷ lệ khối lượng của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt so với dẫn xuất cacbon nằm trong khoảng từ xấp xỉ 100:1 tới xấp xỉ 2.000:1.

4. Hợp phần đánh dấu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó giá trị đặc trưng của cỡ hạt d_{50} của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt trong hỗn hợp dạng hạt là xấp xỉ 50 nm hoặc nhỏ hơn.

5. Hợp phần đánh dấu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, khác biệt ở chỗ, dẫn xuất cacbon có mặt ở dạng hạt nano mà kéo dài xấp xỉ 100 nm hoặc nhỏ hơn theo ít nhất một hướng.
6. Hợp phần đánh dấu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, khác biệt ở chỗ, hợp phần này chứa thành phần lỏng và được điều chế dưới dạng dịch lỏng có độ nhớt thấp, tốt hơn là có độ nhớt bằng xấp xỉ 25 mPa-s hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,5 mPa-s đến xấp xỉ 20 mPa-s, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,5 mPa-s đến xấp xỉ 5 mPa-s, được đo ở gradien trượt 1 s^{-1} .
7. Hợp phần đánh dấu theo điểm 6, khác biệt ở chỗ, hợp phần này ở dạng khối chất lỏng có tỷ lệ vật liệu rắn của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,1% đến xấp xỉ 0,5% theo khối lượng.
8. Hợp phần đánh dấu theo điểm 6 hoặc 7, khác biệt ở chỗ, thành phần lỏng này có thành phần hữu cơ monome, oligome và/hoặc polyme, trong đó nồng độ của thành phần hữu cơ tốt hơn là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,5% đến xấp xỉ 30% theo khối lượng, cụ thể là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 1% đến xấp xỉ 20% theo khối lượng, và tốt nhất là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 2% đến xấp xỉ 10% theo khối lượng.
9. Hợp phần đánh dấu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8, khác biệt ở chỗ, thành phần hữu cơ là hợp chất có khối lượng phân tử nằm trong khoảng từ xấp xỉ 300 g/mol đến xấp xỉ 15.000 g/mol, cụ thể là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 500 g/mol đến xấp xỉ 8.000 g/mol, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 800 g/mol đến xấp xỉ 6.000 g/mol.
10. Hợp phần đánh dấu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 9, khác biệt ở chỗ, thành phần lỏng chứa một hoặc nhiều polyme và/hoặc copolyme, được chọn từ các nhóm polyme gồm có polyete, rượu polyvinyllic, polyacrylat, polystyren, polyuretan, polyvinyl caprolactam, xenluloza, và/hoặc polyvinyl pyrrolidon.
11. Hợp phần đánh dấu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 10, khác biệt ở chỗ, hợp phần này còn chứa phụ gia làm ướt, phụ gia phân tán, và/hoặc phụ gia làm láng phẳng bề mặt với lượng nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,001% đến xấp xỉ 5% theo khối lượng, cụ thể là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,1% đến xấp xỉ 1% theo khối lượng, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,3% đến xấp xỉ 0,8% theo khối lượng.

12. Hợp phần vật liệu rắn chứa hợp phần đánh dấu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, cùng với vật liệu nền, trong đó vật liệu nền này được chọn từ vật liệu rắn hữu cơ và vật liệu rắn vô cơ.

13. Hợp phần vật liệu rắn theo điểm 12, khác biệt ở chỗ, tỉ lệ khối lượng của hợp phần đánh dấu cụ thể nằm trong khoảng từ xấp xỉ 0,1% đến xấp xỉ 30% theo khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 1% đến xấp xỉ 20% theo khối lượng, và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ xấp xỉ 3% đến xấp xỉ 10% theo khối lượng.

14. Nền chứa dấu hiệu, cụ thể là ở dạng mã ma trận dữ liệu, được sản xuất từ hợp phần đánh dấu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11.

15. Nền theo điểm 14, khác biệt ở chỗ, dấu hiệu là chất phủ bề mặt.

16. Sản phẩm chứa một hoặc nhiều dấu hiệu nhận dạng phát hiện được bằng hồng ngoại chứa:

thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt, trong đó thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt này được chọn từ oxit của thiếc, kẽm, antimon, indi, molybden, vonfram, bismut, và các hợp chất được trộn lẫn của chúng, và trong đó giá trị đặc trưng của cỡ hạt d_{50} của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt trong hỗn hợp dạng hạt là 100nm hoặc nhỏ hơn; và

dẫn xuất cacbon, trong đó dẫn xuất cacbon này được chọn từ bồ hóng, than chì, fulleren, graphen, và ống nano cacbon, các dẫn xuất của chúng và các hợp chất của chúng,

trong đó tỷ lệ khối lượng của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt so với dẫn xuất cacbon nằm trong khoảng từ 100:1 đến xấp xỉ 10.000:1 và

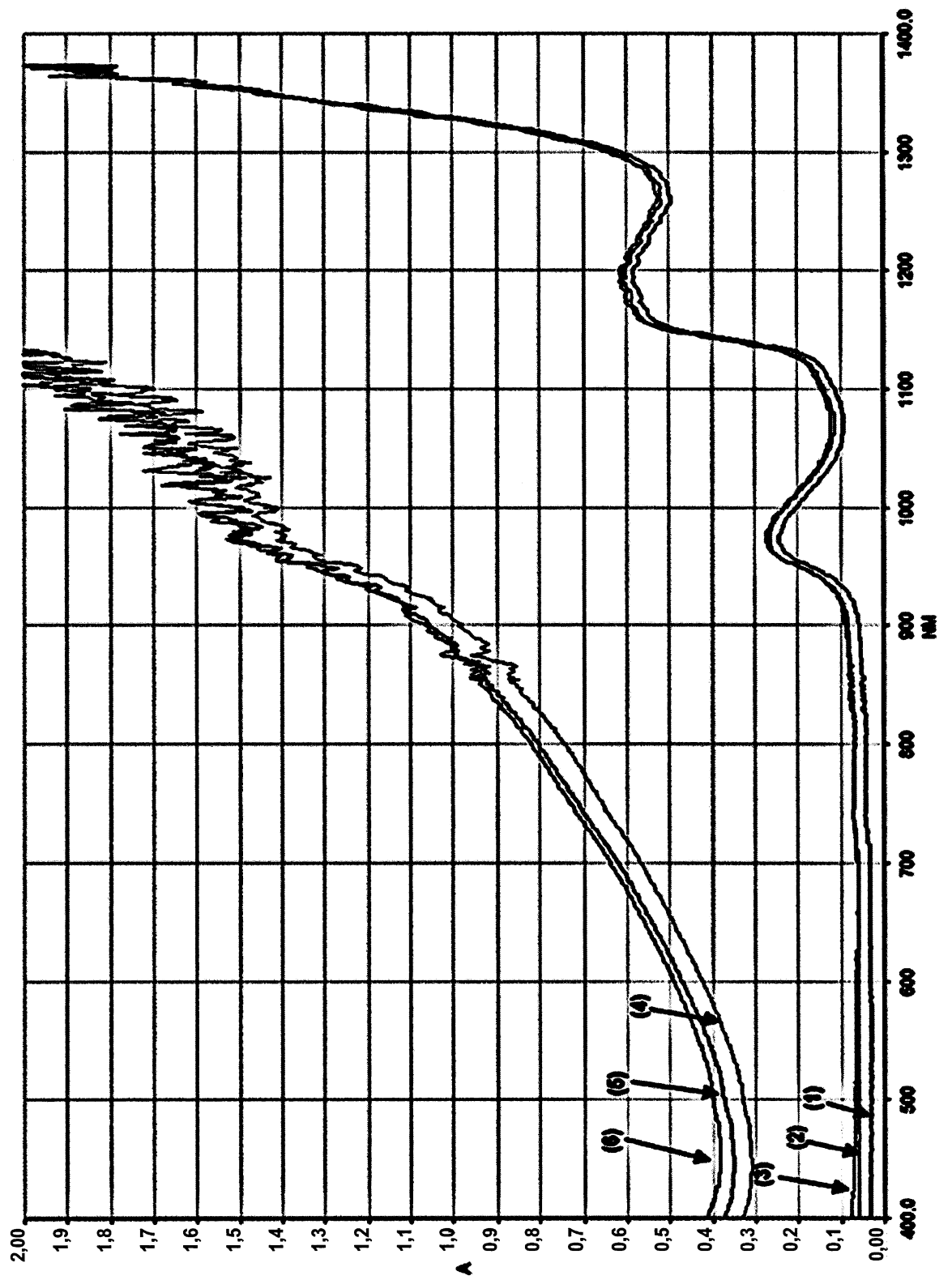
trong đó một hoặc nhiều dấu hiệu nhận dạng phát hiện được bằng hồng ngoại này thể hiện sự phát xạ hiệp đồng trong vùng hồng ngoại do sự kết hợp của thành phần hấp thụ hồng ngoại dạng hạt và dẫn xuất cacbon.

17. Sản phẩm theo điểm 16, trong đó sản phẩm này chứa bề mặt và một hoặc nhiều dấu hiệu nhận dạng này nằm trên bề mặt này của sản phẩm.

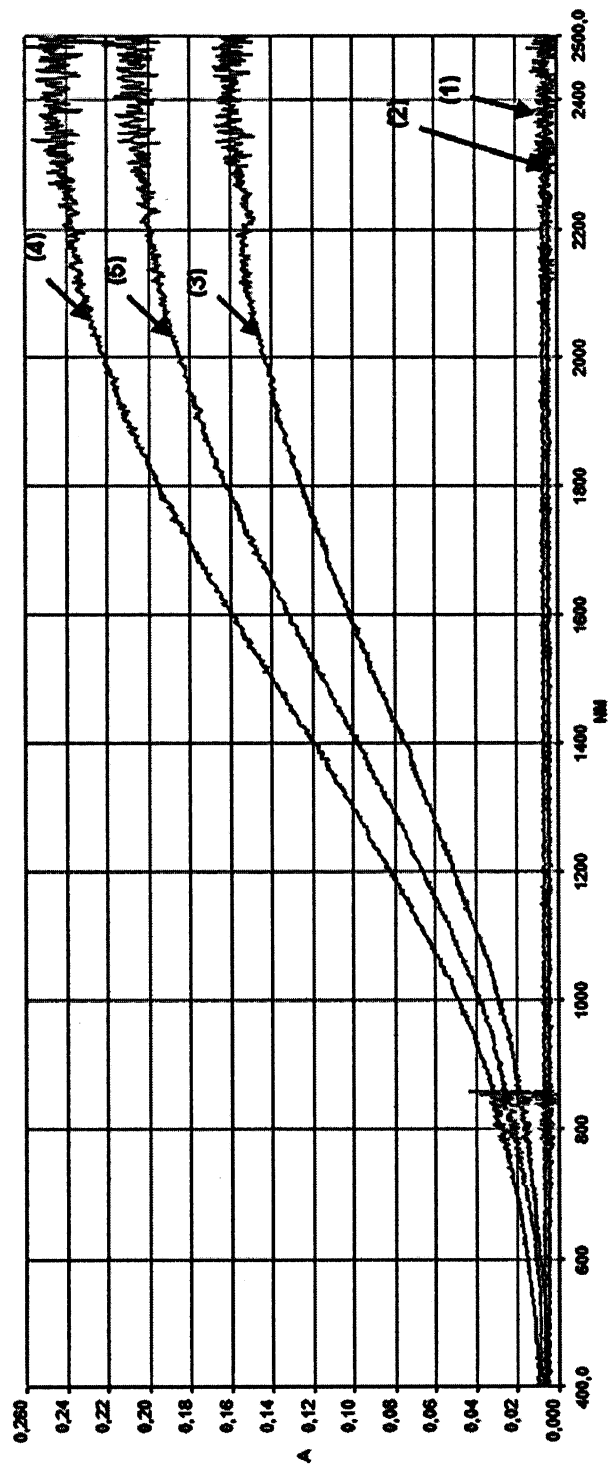
18. Sản phẩm theo điểm 16, trong đó một hoặc nhiều dấu hiệu này tạo ra mã bảo mật hoặc mã ma trận dữ liệu.

19. Phương pháp đánh dấu sản phẩm bao gồm bước phủ hợp phần theo điểm bất kỳ trong các điểm từ 1 đến 11 lên sản phẩm này ở dạng một hoặc nhiều dấu hiệu nhận dạng.

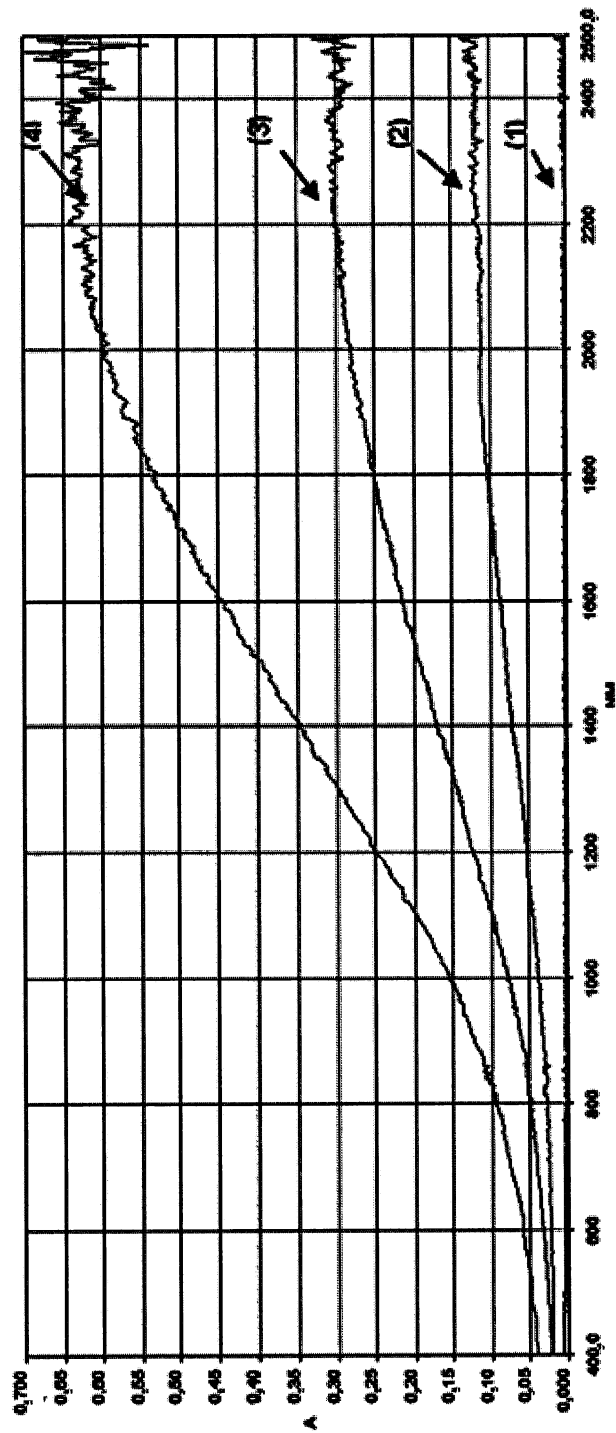
HÌNH 1



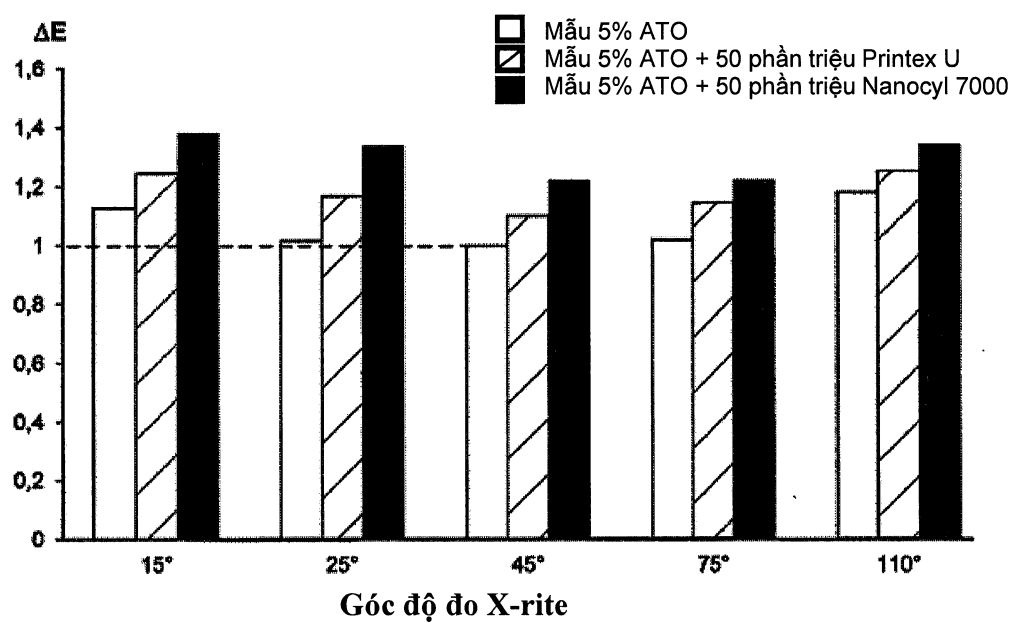
HÌNH 2



HÌNH 3



HÌNH 4



HÌNH 5

