UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

32 585

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

G06K 19/08	(2006.01)
G07D 7/1205	(2016.01)
G01N 23/223	(2006.01)

(19) ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-35585**
(22) Přihlášeno: **08.11.2018**
(47) Zapsáno: **19.02.2019**

(73) Majitel:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, Veveří, CZ
Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha 6, Lysolaje, CZ
Centrum organické chemie s.r.o., Rybitví, CZ
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6, Dejvice, CZ
Česká republika - Národní archiv, Praha 4, CZ

(72) Původce:
prof. Ing. Michal Veselý, CSc., Brno, Nový Lískovec, CZ
doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D., Brno, Líšeň, CZ
doc. Dr. Ing. Petr Klusoň, Praha 4, Michle, CZ
Ing. Pavel Krystyník, Ph.D., Praha 6, Lysolaje, CZ
Ing. Lubomír Kubáč, Ph.D., Rybitví, CZ
Ing. Jiří Akrman, CSc., Lázně Bohdaneč, CZ
doc. Ing. Michal Ďurovič, Praha 8, Bohnice, CZ
Ing. Klára Drábková, Roztoky, CZ
Ing. Barbora Benetková, Praha 6, Veleslavín, CZ
Ing. Jan Krejčí, Telč, Telč-Štěpnice, CZ
Ing. Kateřina Hricková, Nová Role, CZ
Ing. Benjamin Bartl, Ph.D., Praha 4, Nusle, CZ
Ing. Štěpán Urbánek, Praha 4, Podolí, CZ
Ing. Hana Paulusová, Praha 5, Stodůlky, CZ

(74) Zástupce:
PatentCentrum Sedlák & Partners s.r.o., Husova tř. 1847/5, 370 01 České Budějovice, České Budějovice 3

(54) Název užitného vzoru:

Identifikátor pro značení a identifikaci papírových dokumentů pomocí rentgenové fluorescence

CZ 32585 U1

Úřad průmyslového vlastnictví v zápisném řízení nezjišťuje, zda předmět užitného vzoru splňuje podmínky způsobilosti k ochraně podle § 1 zák. č. 478/1992 Sb.

Identifikátor pro značení a identifikaci papírových dokumentů pomocí rentgenové fluorescence

Oblast techniky

Technické řešení se týká identifikátoru pro značení a identifikaci archivních papírových dokumentů pomocí rentgenové fluorescence.

Dosavadní stav techniky

Dosavadní běžnou praxí v archivech a podobných institucích je, že dokumenty jsou při zařazení do archivních fondů značeny pomocí otisku klasického kovového nebo samobarvícího razítka s definovanými údaji, např. název instituce, název archivního fondu apod. Tímto způsobem bývají značeny vybrané dokumenty v konkrétním fondu, ale toto značení nebývá aplikované na všechny listy. Zjevnou a praxí prověřenou výhodou tohoto postupu je jeho celková jednoduchost a časová, technologická i investiční nenáročnost. Na druhé straně ale tento zavedený postup má své významné nevýhody, kterými jsou především vizuální dominance takového značení často vedoucí ke snížení estetické hodnoty dokumentu. Běžně užívané razítkové barvy lze poměrně snadno odstranit, což opět může být hodnoceno jako výhoda např. při restaurování hodnotných nešetrně označených archiválií, ale i nevýhoda při snadném odstranění otisku v případě krádeže cenného dokumentu.

S rozšířením digitálních technologií se stále častěji objevují identifikační prvky s elektronickým čtením, jako jsou čárové a šachovnicové QR kódy anebo čistě elektronické identifikační prvky, jako jsou RFID prvky a různé jiné čipy s bezkontaktním čtením. Zřejmě nejrozšířenější jsou systémy založené na čárových nebo QR kódech s optickým čtením. Tyto systémy jsou dnes masivně rozšířeny v celé řadě oborů. V archivní praxi je čárový kód dostatečný pro přesný popis typu dokumentu a jeho zařazení. Technické vybavení pro čtení a tisk kódů není investičně náročné, ale nevýhodou daného systému je opět viditelnost značky a její snadná kopírovatelnost. Velice jednoduchým způsobem lze okopírovat daný identifikační kód a znovu vytisknout. Kódy tak nemají prakticky žádnou ochrannou roli. RF tagy představují technologickou evoluci čárových kódů v podobě bezkontaktního čtení. Jsou také méně rušivé po vizuální stránce, běžná je forma bílé nálepky řádově centimetrových rozměrů.

Všechny výše popsané systémy však nejsou primárně určeny pro ztotožnění archiválií v případě nálezu po ztrátě či záchytu zcizeného dokumentu, ale pro prosté řazení a identifikaci řady dokumentů seskupených např. v archivních krabicích. Pokud je archivní dokument předmětem zájmu nepoctivého jednání, je odstranění výše popisovaných značek pro pachatele triviální a následné určení původního vlastníka obtížné.

Obecným řešením tohoto problému je postup, kdy se archivovaný předmět označí způsobem, který není při běžném prohlížení zjevný a unikne tak pozornosti pachatele krádeže, ale při případném záchytu umožní přečtení kódu a prokázání původního vlastníka. Situace je do jisté míry podobná situaci při ochraně cenin a zboží proti padělání. Avšak v případě archivních materiálů není požadováno pouze rozlišení originál od padělku, ale značka na archivním dokumentu by měla nést alespoň krátkou informaci jednoznačně identifikující vlastníka.

Za tímto účelem bylo popsáno mnoho řešení pro tvorbu a čtení krátkých skrytých kódů založených na velmi široké škále technologických principů. Zdaleka nejpopulárnějším principem je využití fluorescence. Například dokumenty US 9836634 B2, US 8408468 B2 a US 6203069 B1 popisují různé modifikace konvenčních čárových kódů, které však jsou neviditelné při pozorování za běžných podmínek a zviditelní se fluorescencí při ozáření UV nebo

IR zdrojem. US 8895072 B2 popisuje sofistikovanější postup založený na tvorbě krátkých kódů pomocí kvantových teček s vrstevnatou strukturou tvořenou různě fluorescenčně se projevujícími materiály, přičemž vlastní kód se projevuje různými průběhy emisních fluorescenčních spekter.

Pro popisovaný účel mohou být využity také mikrotečky, jak je tomu v dokumentu US 4243734 A, jejichž umístění na archiváliích může být celoplošné, anebo lokální. V případě lokální aplikace je potom nutné systém označení doplnit o informaci vedoucí k nalezení mikrotečky. Principiálně podobný systém založený na směsích různě velkých a různě barevných mikrokuliček pak popisuje US 4767205 A.

US 5760394 A dále popisuje tvorbu krátkých kódů použitelných pro identifikaci fyzických objektů pomocí prvkových izotopů s dlouhou dobou života. Kódování informačního obsahu se provádí nastavením specifických poměrů vybraných isotopů, čtení probíhá s využitím hmotnostní spektrometrie, která ovšem většinou vyžaduje destruktivní přípravu vzorku pro analýzu a nehodí se proto pro archivní dokumenty.

Ze zjevných důvodů jsou pro popisovanou aplikaci použitelné pouze metody s nedestruktivním čtením. US 20030178561 A1 potom popisuje systém analogický k předchozímu, kde však nepřirozené poměry izotopů lehkých prvků slouží k pozměnění FTIR vibračních spekter chemických látek tvořících značku a těmito změnami je zakódována informace.

Pro bezkontaktní čtení kódů založených na prvkovém složení značky se velmi perspektivní jeví rentgenová fluorescence neboli XRF. Touto metodou sice nelze odlišovat izotopy prvků, ale pouze různé prvky, přesto může poskytnout dostatečnou kapacitu pro tvorbu krátkých kódů a jejich pohodlné nedestruktivní přečtení. Obecný postup pro vytvoření vztahu mezi XRF spektrem a kódovou hodnotou popisuje publikace „Digital Equivalent Data System for XRF Labeling of Objects“ (NASA). Publikace však je velmi obecná a nezahrnuje žádný popis skutečné realizace. Podrobnější realizace je popsaná např. v US 6477227 B1, popisující systém pro identifikaci a prokazování původu fyzických předmětů pomocí značky se specifickým prvkovým složením, které je identifikováno pomocí XRF analyzátoru. Identifikační značka neboli označovací element se specifickým prvkovým složením je rovnoměrně rozptýlena v celém objemu finálního výrobku, je tedy zapotřebí použití velkého množství identifikační značky do jeho celkového objemu. Pomocí prvkového složení a relativní četnosti zastoupení je potom vytvořen, resp. přečten kód. Nevýhoda uvedeného patentu spočívá v tom, že neřeší kompatibilitu značky s označovaným předmětem. Je tedy evidentní, že nelze tento systém použít pro všechny typy materiálů, neboť nezohledňuje možné interakce mezi značkou a označovaným předmětem, a to zejména z důvodu, že patent neřeší chemickou formu značky. Podobný princip s drobnými technickými odlišnostmi využívá celá řada dalších řešení popsaných např. v WO 2016014895 A1, WO 2016157185 A1, CA 2617843 A1 atd. Nevýhody těchto řešení spočívají zejména v tom, že zcela ignorují kvantitativně nelineární jevy doprovázející XRF měření.

Praktickému nasazení XRF kódů ale dosud bránily četné problémy způsobené různými fyzikálními jevy uplatňujícími se při XRF měření, které následně omezují reprodukovatelnost naměřených spekter a zvyšují chybovost čtení kódů, resp. omezují počet spolehlivě realizovatelných kódů. Samotnou intenzitu rentgenového záření lze změřit velmi přesně a při rutinní práci lze bez většího úsilí obdržet chyby pod 1 %, avšak srovnatelnou správnost při kvantitativní analýze lze dosáhnout pouze s využitím nelineárních kalibračních funkcí. Negativní roli snižující správnost kvantitativní analýzy hrají např. meziprvkové interakce (DOI: 10.1021/ac60337a027), sekundární fluorescence (DOI: 10.1002/xrs.848), reabsorbce a rozptyl (DOI: 10.1118/1.598612), nehomogenita vzorku (DOI: 10.1002/xrs.1300070406) či jeho částicová povaha (DOI: 10.1002/xrs.534). Zatímco vědecká literatura, především ta s analytickým zaměřením, věnuje těmto problémům patřičnou pozornost, patentové zdroje – přinejmenším ty zaměřené na využití XRF kódování – jsou z pochopitelných důvodů optimističtější a problém vesměs ignorují.

Úkolem technického řešení je vytvoření takového identifikátoru pro identifikaci papírových dokumentů pomocí rentgenové fluorescence, který by napomáhal prokázat původ papírových dokumentů zejména při jejich odcizení, jejichž označení by vizuálně nezasahovalo do archivních dokumentů, nedocházelo by tedy k znehodnocení dokumentů, a které by bylo ve viditelné oblasti spektra nepostřehnutelné, kde by nehrozila interference mezi signálem identifikátoru se signálem pozadí papírového dokumentu.

Podstata technického řešení

Vytyčený úkol je vyřešen díky identifikátoru pro značení a identifikaci papírových dokumentů pomocí rentgenové fluorescence zahrnující označovací element se specifickým prvkovým složením se specifickou četností zastoupení jednotlivých prvků tvořící identifikační kód.

Vlastní kódování je založeno na proměnlivé relativní četnosti zastoupení několika vybraných chemických prvků, které nejsou přítomné v archiváliích a nehrozí tak interference s přirozeným pozadím označovaného papírového dokumentu. Čtení kódu potom probíhá pomocí XRF spektrometrie. V XRF spektru má každý kód, resp. označovací element unikátní projev kvalitativní, tedy značící přítomnost jednotlivých prvků projevující se přítomností signálu v charakteristické pozici, a kvantitativní, tedy značící četnost relativního zastoupení prvku projevující se intenzitou signálu.

Pro tvorbu kódů tedy označovacích elementů je nejprve nutné připravit kódovací směs ve formě koloidní disperze, pro jejíž přípravu se přednostně používají vzácné prvky běžně se nevyskytující v archivních papírových dokumentech, např. lanthanoidy a aktinoidy. Přednostně se používají stabilní sloučeniny, zejména oxidy, případně uhličitany, sírany, hlinitany či křemičitany vhodných prvků. Tyto stabilní sloučeniny jsou bílé nebo nevýrazné barvy, tedy nažloutlé, narůžovělé či světle modré. Kódovací směsi jsou přednostně upraveny do podoby koloidních disperzí, čímž se dále potlačí jejich barevný projev. Připravené koloidní disperze jednotlivých sloučenin se smíchají v určených poměrech, čímž vznikne surová kódovací směs nesoucí jednu určitou kódovou hodnotu z mnoha možných kombinací, vyjádřenou poměrem výšky píků v XRF spektru. Vzhledem k vysoké koncentraci kódující směsi je však XRF spektrum v této surové kódovací směsi odlišné od spektra budoucího označovacího elementu s pomocí této kódovací směsi vytvořeného. Dále se pro kódovací směs mohou využít i přechodné kovy.

Ze surové kódovací směsi se připraví vhodná aplikační formulace přizpůsobená konkrétní depoziční technice. Obvyklým postupem je vnesení surové kódovací směsi do bezbarvého základu tiskové barvy na bázi polyakrylátů, nitrátů celulózy, polyurethanů, polyesterů či alkydových pryskyřic nebo do jiné vhodné matrice v koncentraci 1 až 10 % hmotn. Vhodnými tiskovými technikami mohou být tampónový tisk, sítotisk, flexotisk nebo inkoustový tisk. Použité matrice musí samozřejmě splňovat vyšší nároky na archivní stabilitu a musí být kompatibilní s použitou kódovací směsí. Zejména musí být zabráněno separaci složek z kódovací směsi v průběhu skladování nebo aplikace, čímž by docházelo k „rozladění“ nastavené hodnoty kódu. Disperze proto musí být dobře stabilizované. Tenké nánosy o tloušťce jednotek mikrometrů zhotovené takovýmito formulacemi jsou téměř bezbarvé a semitransparentní. Při nanesení na běžné papírové dokumenty nejsou vizuálně patrné. Jisté riziko zviditelnění přináší odlišný lesk potištěné plošky, který lze ale korigovat přídavkem běžných zmatňujících prostředků, jako je např. amorfní silika.

Při použití tiskových technik může být použitý i sofistikovanější postup nanášení, kdy je připraveno několik tiskových formulací obsahující jen jednu složku kódu a výsledný označovací element se sestaví opakovaným přetiskem několika jednosložkových formulací. Kromě tiskových technik je ale také možná zcela jednoduchá přístrojově nenáročná manuální aplikace přenosem

prefabrikovaného označovacího elementu tlakem z nosné podložky. Zvláštní možnosti aplikace přináší zejména inkjetová metoda tisku označovacích elementů, která v kombinaci s přístrojovým rozpoznáním předlohy umožňuje celou řadu sofistikovanějších postupů pro umístění označovacích elementů a umožňující v některých případech eliminovat lokační element. Například lze aplikovat malý koncentrovaný označovací element na selektivně vybraná místa předlohy, tzn. přetisknout první písmeno na stránce označovacím elementem apod. Inkjet dále umožňuje pokrýt celý papírový dokument maticí malých bodů obsahující dostatečné množství kódovací směsi, takže celý papírový dokument se stává jedním velkým označovacím elementem.

Aplikovaný označovací element je vizuálně nepostřehnutelný. Je proto vhodné ho doplnit o pomocný element s lokační funkcí, který umožní nalezení označovacího elementu. Lokační element může mít formu jednoduchého vhodně tvarovaného geometrického obrazce, jako je např. šipka, orámování, záměrný kříž apod. poskytujícího informaci o poloze označovacího elementu. Lokační element je vytvořen opět tiskem na povrch papírového dokumentu. Lokační element je také vizuálně nepostřehnutelný a zviditelní se fluorescenční emisí po excitaci. S výhodou se zde využívá tzv. up-konverzní fluorescence vyvolaná excitací infračerveným laserem. Up-konverzní pigment je chemická sloučenina, která po ozáření infračerveným zářením vysoké intenzity generuje fluorescenci ve viditelné oblasti spektra. Jedná se tedy o fotoluminiscenci generovanou zářením o nižší energii, než má záření generované. Kladem tohoto uspořádání je to, že lokační element není identifikovatelný v UV ozáření, které je běžně pro zviditelnění fluorescenčních ochranných prvků používáno. Označovací element a lokační element dohromady tvoří identifikátor, který je rovněž předmětem tohoto vynálezu.

Předmětem technického řešení je tedy komplexní identifikátor pro označení papírových archivovaných dokumentů vizuálně nepostřehnutelnými značkami nesoucími krátké několikabitové kódy. Identifikátor umožňuje snadno a efektivně umístit na papírový dokument či archiválii identifikační kód, konkrétně označovací element, který není vizuálně patrný pod viditelným nebo UV či IR zářením. Tento označovací element je semitransparentní, takže je možno ho umístit do kteréhokoliv místa papírového dokumentu, jeho pozice není jednoduše rozpoznatelná a neruší pozorování původního grafického obsahu. Lokalizace označovacího elementu pro účely změření a dekódování je pak vyřešena tzv. lokalizačním elementem umístěným v bezprostřední blízkosti označovacího elementu takovým způsobem, že po zviditelnění lokačního elementu fluorescenční emisí lze určit polohu označovacího elementu a ten je možno snadno změřit a následně interpretovat uložený kód. Po ozáření papírového dokumentu NIR zdrojem, tedy blízkou infračervenou oblastí je lokační element díky up-konverzním pigmentům lokalizován a následně je možno přiložit do určeného místa měřicí aperturu XRF spektrometru a změřit XRF spektrum.

Označovací element je založen na kombinaci minimálně dvou prvků ze skupiny lanthanoidů a/nebo aktinoidů a/nebo přechodných kovů. Jedná se např. niob, cer, praseodym, neodym, promethium, samarium, europium, gadolinium, therbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, yterbium, lutecium, lanthan, aktinium, thorium, ruthenium. Tyto prvky je možno přesně identifikovat a jejich obsah s jistými omezeními kvantifikovat pomocí rentgenové fluorescence neboli XRF. Jsou voleny takové prvky, u kterých je zajištěna přirozená absence v chráněném papírovém dokumentu, ať již daná nepřítomností v papírové hmotě, tak nepřítomností v inkoustu, barvách použitých v iluminacích atd. nebo případně v materiálech použitých pro povrchovou úpravu archivního papírového dokumentu. Použité prvky a jejich sloučeniny nejsou v koncentracích, ve kterých jsou aplikovány na dokument patrné vizuálním pozorováním, a to ani pod UV či IR ozářením. Kromě toho nemají v těchto nízkých množstvích žádný negativní vliv na samotný chráněný dokument.

Kódování je založeno na různých poměrech četnosti výskytu vybraných prvků v kódovacích směsích a jejich identifikaci jak kvalitativní, tak kvantitativní. Např. mějme pět různých prvků poskytující individuální nepřekrývající se emisní píky v XRF spektru. Prvky označíme A, B, C, D, E a tvoří jednotlivé proměnné popisovaného kódu, tedy pět proměnných. Množství

naneseného materiálu v označovacím elementu limituje počet signálových úrovní, které může každá proměnná nabývat. Dolní limit je šum doprovázející měření, resp. minimální signálová hodnota bezpečně rozlišitelná nad šumem. V souladu s obecně akceptovanými zvyklostmi předpokládáme trojnásobek intenzity šumu. Horní limit se odvíjí od optických vlastností označovacího elementu, neboť označovací element obsahující příliš velké množství kódovací směsi bude viditelný, a také od rozsahu lineární odezvy XRF na koncentraci, kde příliš velké množství kódovací směsi se začne navzájem ovlivňovat a signál nebude úměrný koncentraci. Níže uvedené příklady provedení jsou vizuálně nepostřehnutelné a poskytují dostatečný odstup signálu od šumu a dostatečný lineární rozsah závislosti intenzity signálu na koncentraci na to, aby byly spolehlivě rozlišeny až čtyři signálové úrovně. V takovém případě tedy máme k dispozici kód s pěti proměnnými nabývajícími čtyř hodnot, tedy $5^4 = 625$ kombinací.

Aby bylo možné od sebe odlišit tzv. ekvisignální kombinace neboli kombinace se stejnou relativní výškou jednotlivých píků, např. kód (A=1, B=1, C=1, D=1, E=1) od kódu (A=2, B=2, C=2, D=2, E=2), je nutné do systému zabudovat vnitřní standard, vůči kterému budou ostatní signálové hodnoty porovnávány. Pro výše popsaný kód to znamená, že jednu z pozic použijeme výhradně pro vnitřní standard, zbývá nám tedy $4^4 = 256$ kombinací. Výslednou kódovou hodnotu lze pak přesně přiřadit pracovišti či archivu, které dané papírové dokumenty takto označuje, aniž by toto bylo pro nepoučeného uživatele patrné. Tímto způsobem lze papírové dokumenty značit s cílem jejich následné identifikace, například po případném zcizení a při prokazování jejich původu při zachycení, aniž by jakýmkoliv způsobem byla narušena vizuální integrita papírového dokumentu. Papírový dokument není tedy poškozen z estetického hlediska, a především případný pachatel nemůže určit, zda a kde je tento označovací element, tedy identifikační kód umístěn.

Potlačení nežádoucích kvantitativně nelineárních jevů při XRF měření je klíčovou vlastností a výhodou tohoto vynálezu a je ho dosaženo několika způsoby. Klíčovou roli hraje zejména depozice označovacích elementů technikami materiálového tisku, které zaručí nejenom vlastní nanesení kódovací směsi v předepsaném poměru, ale také precizně odměří jejich celkové množství a zajistí předepsanou plošnou koncentraci, což jsou základní předpoklady pro zajištění stabilní a reprodukovatelné XRF odezvy. Dále jsou to především texturní vlastnosti, zejména velikost částic v kódovací směsi a agregace kódujících sloučenin, které jsou nastaveny ve fázi výroby surových kódovacích směsí semletím na požadovanou velikost technikami tzv. perlového mletí na velmi úzkou distribuci velikosti částic a stabilizací vzniklých disperzí vhodnými dispergátory. Při návrzích kapalných tiskových formulací pro různé tiskové techniky se pečlivě volí takové koncentrace, které poskytnou optimální plošnou i objemovou koncentraci kódující směsi v zaschlém označovacím elementu tak, aby byly dodrženy zamýšlené hodnoty kódových proměnných a aby označovací element obsahoval optimální množství kódující směsi, které poskytne dostatečný odstup signálu od šumu, ale neovlivní intenzitu signálu výše popsanými koncentračně-nelineárními jevy.

Výhody způsobu značení papírových dokumentů a jejich identifikace pomocí rentgenové fluorescence podle tohoto vynálezu spočívají v tom, že napomáhá prokázat původ papírových dokumentů zejména při jejich odcizení, jejich označení vizuálně nezasahuje do archivních dokumentů, takže nedochází k jejich znehodnocení. Díky vlastnostem identifikátoru podle tohoto vynálezu nehrozí interference mezi signálem identifikátoru se signálem pozadí papírového dokumentu.

Příklad uskutečnění technického řešení

Příklad 1 - příprava výchozí kódovací směsi

Pro vytvoření výchozí kódovací směsi se použijí následující oxidy lanthanoidů a přechodných kovů - La_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3 a Nb_2O_5. Hmotnostní poměr navážek je následující - 38,22 % hmotn. oxidu lanthanitého, 23,54 % hmotn. oxidu samaritého, 17,29 % hmotn. oxidu

gadolinitého, 16,42 % hmotn. oxidu dysprositého a 4,53 % hmotn. oxidu niobičného. Následně je třeba suchou směs dostatečně zhomogenizovat. Tato směs je tzv. „ekvisignální“, to znamená, že hlavní píky všech přítomných kovů mají stejnou (+/- 2 %) výšku. Snížením obsahu oxidů La, Sm Gd a Dy při zachování množství Nb lze potom připravit další kódy, které budou mít nižší píky v porovnání s Nb vystupujícím v roli vnitřního standardu.

V kádince se předloží 60 g rozpouštědla Dowanol PM (2-methoxypropanol) a za míchání se vnese 40 g výchozí kódovací směsi oxidů lanthanoidů, a přidají se 4 g dispergátoru Disperbyk 103, což je 50% roztok polymeru bez iontových skupin v 2-methoxypropyl acetátu. Potom se do kádinky přidá 30 g skleněné balotiny s průměrem 0,6 až 0,8 mm. Plochým skleněným míchadlem o průměru 5 cm se při rychlosti nejméně 2000 ot/min suspenze umele na stabilní disperzi. Skleněná balotina se odfiltruje přes polypropylenovou filtrační plachetku. Průměrná velikost částic je 190 až 200 nm a připravená disperze je stabilní pro použití jako kódovací směs.

Příklad 2 - nanášení označovacího elementu sítotiskem

V 10 g čirého základu pro sítotiskový lak na polyakrylátové bázi se rozptýlí 3 g zásobní kódovací směsi oxidů kovů tvořící identifikační kód označovacího elementu dle příkladu 1. Výsledná formulace se důkladně zhomogenizuje a nanáší se sítotiskem na papírové dokumenty archiválií určené k označení. Tištěný obrazec označovacího elementu má tvar kruhu o průměru 8 mm a po odpaření rozpouštědel není vizuálně postřehnutelný. Toto množství postačuje k označení minimálně 500 listů, přičemž XRF spektra všech výtisků naměřená přístrojem ručním ED-XRF spektrometrem DELTA Professional vykazují vysokou míru shody – celkový integrál plochy pod spektry kolísá nejvýše ± 10 % od střední hodnoty a relativní odchylky výšky jednotlivých píků nepřesahují 5 %, což umožňuje spolehlivé rozlišení čtyř úrovní signálu v každé proměnné takto vytištěného kódu.

Příklad 3 - nanášení lokačního elementu sítotiskem a tvorba identifikátoru

10 g 4% hmotn. polyvinylbutyralu v ethanolu se smísí se 300 mg up-konverzního fluorescenčního pigmentu, tedy libovolného pigmentu s IR excitací 950 až 1000 nm a střední velikostí částic v rozsahu 20 až 200 mikrometrů. Výsledná formulace se důkladně zhomogenizuje a nanáší se sítotiskem na papírové dokumenty archiválií dříve označené označovacím elementem takovým způsobem, že lokační element má tvar mezikruží šířky 2 mm obklopující dříve deponovaný označovací element a vzájemně tvoří identifikátor. Lokační element se zviditelní emisí zeleného světla po excitaci výkonným zdrojem emitujícím blízké IR záření, typicky laser 980 nm, 500 mW, a slouží k přesnému zacílení měřicí apertury XRF analyzátoru.

Příklad 4 - nanášení označovacího elementu tampónovým tiskem

V 10 g čirého základu pro tampónový lak na polyakrylátové bázi se rozptýlí 3 g zásobní kódovací směsi oxidů kovů tvořící identifikační kód označovacího elementu dle příkladu 1. Výsledná formulace se důkladně zhomogenizuje a nanáší se tampónovým tiskem na papírové dokumenty archiválií určené k označení. Tištěný obrazec označovacího elementu má tvar kruhu o průměru 8 mm a po odpaření rozpouštědel není vizuálně postřehnutelný. Toto množství postačuje k označení minimálně 1000 listů, přičemž XRF spektra všech výtisků vykazují vysokou míru shody – celkový integrál spekter kolísá nejvýše ± 10 % od střední hodnoty a relativní odchylky výšky jednotlivých píků nepřesahují 5 %, což umožňuje spolehlivé rozlišení čtyř úrovní signálu v každé proměnné takto vytištěného kódu.

Příklad 5 - kombinované nanášení označovacího elementu a lokačního elementu tampónovým tiskem

V 10 g čirého základu pro tampónový lak na polyakrylátové se rozptýlí 3 g zásobní kódovací směsi oxidů kovů tvořící identifikační kód označovacího elementu dle příkladu 1. Dále se

připraví suspenze up-konverzního fluorescenčního pigmentu, tedy libovolného pigmentu s IR excitací 950 až 1000 nm a střední velikostí částic v rozsahu 20 až 200 mikrometrů v množství 300 mg v 10 g stejného lakového bezbarvého základu tiskové barvy. Obě směsi se nanáší technikou tamponového tisku na papírový dokument. S výhodou je možné použít dvoubarvový stroj pro přímý tisk obou komponent. Označovací element má tvar kruhu s průměrem 8 mm, lokační element má tvar mezikruží šířky 2 mm obklopující označovací element. Lokační element se zviditelní emisí zeleného světla po excitaci výkonným zdrojem emitujícím blízké IR záření, typicky laser 980 nm, 500 mW. Po zviditelnění lokačního elementu je možno přiložit ruční XRF přístroj a změřit odezvu označovacího elementu umístěného uvnitř lokačního elementu. Kvantitativní i kvalitativní parametry označovacího elementu jsou shodné s předchozím případem.

Příklad 6 - nanášení označovacího elementu inkjetem

Tisková formulace se připraví smísením 4 mL zásobního roztoku polysiloxanové pryskyřice v xylenu o koncentraci 50 % hmotn. s 4 mL zásobní kódovací směsi oxidů kovů tvořící identifikační kód označovacího elementu připravené dle příkladu 1 a 2 mL alfa-terpineolu. Tisk se provádí piezoelektrickou tiskovou hlavou a kapky o objemu 10 pL se umisťují v pravidelném čtvercovém rastru s roztečí 100 mikrometrů, vytištěný obrazec má tvar čtverce o straně 1 cm. Při nánosu jedné takové vrstvy jsou v XRF spektru právě rozlišitelné emisní píky označovacího elementu proto tři vrstvy poskytnou nejnižší bezpečně odlišitelnou úroveň signálu. Pro kód pracující se čtyřmi signálovými úrovněmi se tedy aplikuje dvanáct přetisků, případně více, a tím lze navýšit počet rozlišitelných signálových úrovní. XRF spektra všech výtisků vykazují velmi vysokou míru shody – celkový integrál plochy pod spektry kolísá nejvýše ± 5 % od střední hodnoty a relativní odchylky výšky jednotlivých píků nepřesahují 2 %, což umožňuje využití až dvacet úrovní signálu v každé proměnné takto vytištěného kódu, aniž by množství naneseného materiálu kódovací směsi bylo příliš velké a viditelné, a aniž by byly pozorovány odchylky XRF signálu od linearity.

Příklad 7 - transferová fólie

Označovací element se připraví vnesením 3 g zásobní kódovací směsi oxidů kovů tvořící identifikační kód označovacího elementu dle příkladu 1 do média tvořeného 5 g mikrokrystalického vosku a 15 mL směsi alifatických uhlovodíků o bodu varu 178 až 191 °C. Na nepřilnavý papír, např. neporézní hlazený papír nebo silikonizovaný papír, je metodou sítotisku nanesen označovací element kruhovitého tvaru o průměru 8 mm a vysušen odpařením rozpouštědel. K transferu vytištěného motivu na označovaný materiál dochází lokálním vyvinutím tlaku na přiloženou fólii, například pomocí kovového hladítka nebo knihařské kostky.

XRF spektra všech přenesených označovacích elementů naměřená ručním ED-XRF spektrometrem DELTA Professional vykazují vysokou míru shody – celkový integrál plochy pod spektry kolísá nejvýše +- 10 % od střední hodnoty a relativní odchylky výšky jednotlivých píků nepřesahují 5 %, což umožňuje spolehlivé rozlišení čtyř úrovní signálu v každé proměnné takto vytištěného kódu.

Průmyslová využitelnost

Identifikátor pro značení a identifikaci papírových dokumentů pomocí rentgenové fluorescence podle tohoto technického řešení lze využít zejména pro neviditelné a nedestruktivní označení archivních papírových dokumentů využitelných zejména při odcizení.

NÁROKY NA OCHRANU

1. Identifikátor pro značení a identifikaci papírových dokumentů pomocí rentgenové fluorescence zahrnující označovací element se specifickým prvkovým složením se specifickou četností zastoupení jednotlivých prvků tvořící identifikační kód, **vyznačující se tím**, že označovací element je tvořen kódovací směsí ve formě koloidní disperze alespoň dvou chemicky inertních sloučenin lanthanoidů a/nebo aktinoidů a/nebo přechodných kovů nevyskytujících se v papírových dokumentech a bezbarvým základem tiskové barvy na polyakrylátové bázi obsažené v poměru 1 až 10 % hmotn., po nanesení na papírový dokument je označovací element bezbarvý, semitransparentní a identifikovatelný rentgenovou fluorescencí, a identifikátor dále zahrnuje lokační element, uspořádaný vedle označovacího elementu, který je tvořen pigmentem generujícím fluorescenci po ozáření infračerveným zářením nebo laserem o vlnové délce 800 až 1000 m.

2. Identifikátor podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučeniny lanthanoidů a/nebo aktinoidů a/nebo přechodných kovů jsou oxidy a/nebo uhličitany a/nebo sírany a/nebo hlinitany a/nebo křemičitany.

3. Identifikátor podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že lanthanoidy jsou vybrány ze skupiny: lanthan, cer, praseodym, neodym, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, yterbium, lutecium, aktinoidy jsou vybrány ze skupiny: aktinium, thorium a přechodné kovy jsou vybrány ze skupiny: niob a ruthenium.