

(19)



(10) **LT 6393 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **6393** (51) Int. Cl. (2017.01): **B42D 15/00**

(21) Paraiškos numeris: **2015 051**

(22) Paraiškos padavimo data: **2015-07-03**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2017-02-27**

(45) Patent paskelbimo data: **2017-06-12**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Viktoras GRIGALIŪNAS, LT
Mindaugas ANDRULEVIČIUS, LT
Pranas NARMONTAS, LT
Šarūnas MEŠKINIS, LT
Tomas TAMULEVIČIUS, LT
Sigitas TAMULEVIČIUS, LT

(73) Patent savininkas:

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44249
Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Otilija KLIMAITIENĖ, AAA Law, J.Jasinskio g. 16A, LT-03163 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Kombinuotas holograminis lipdukas

(57) Referatas:

Išradimas yra susijęs su kombinuotu holografijos, mikro- ir nanolitografijos bei polimerinių nanokompozitų panaudojimu holograminiuose lipdukuose, kurie užtikrina padidintą prekių, dokumentų, vertybinių popierių bei intelektualinės nuosavybės apsaugos nuo klastojimo ir padirbinėjimo lygį. Kombinuoti holograminiai lipdukai gaminami, kaip daugiasluoksnė struktūra, sudaryta iš stabilizuojančio sluoksnio, kopolimerinio arba homopolimerinio sluoksnio su kompleksiniu holograminiu mikroreljefu ir įterptomis metalo nanodalelėmis, ant pagrindo tvirtinami klijais. Holograminį lipduką pritvirtinus prie pagrindo, skaidrus stabilizuojantis sluoksnis gali būti atskiriamas nuo kopolimerinio arba homopolimerinio sluoksnio, į kurį yra įterptos metalo nanodalelės, leidžiančios papildomai identifikuoti holograminius lipdukus pagal plazmonų rezonanso smailę matomos šviesos absorbcijos spektre, tokiu būdu užtikrinant padidintą apsaugos nuo klastojimo ir padirbinėjimo lygį.

Išradimo sritis

Išradimas yra susijęs su holograminiais lipdukais, o tiksliau su apsauginiais holograminiais lipdukais, apimančiais holografinius, mikro- ir nanolitografinius, bei polimerinių nanokompozitų elementus, padidintai prekių, dokumentų, vertybinių popierių bei intelektualinės nuosavybės apsaugai nuo klastojimo ir padirbinėjimo, ir tokių lipdukų gamybos būdu.

Technikos lygis

Hologramos ir kiti optiškai kintantys difrakciniai elementai plačiai naudojami prekių, dokumentų, banknotų, vertybinių popierių, intelektualinės nuosavybės apsaugai nuo klastojimo ir padirbinėjimo. Ilgą laiką jų kūrimui buvo naudojamos brangios ir sudėtingos aukštosios technologijos, kurios sunkiai prieinamos potencialiems klastotojams ir padirbinėtojams. Tačiau pastaruoju metu hologramų ir kitų optiškai kintančių difrakcinių elementų gamintojų ratas pasaulyje labai išsiplėtė (hologramas gamina šimtai firmų), holograminės technikos kaina sumažėjo ir potencialiai įvairūs gamintojai gali pagaminti analogiškas hologramas. Todėl, siekiant išlaikyti aukštą apsaugos nuo klastojimo ir padirbinėjimo lygį, turi būti naudojamos brangesnės ir unikalesnės technologijos bei identifikavimo metodai.

Įprastai apsauginių holograminių plėvelių ir lipdukų gamyboje yra taikoma elektroninės litografijos, optinės litografijos arba taškinės litografijos technologijos arba jų deriniai tam, kad būtų suformuotos didesnę apsaugą suteikiančios priemonės lyginant su kiekvienu iš šių būdų atskirai gaunamomis holograminėmis apsaugos priemonėmis.

JAV patente Nr. US 6,369,919 (B1) yra atskleidžiamas holografinis apsaugos įtaisas, apimantis hologramas formuojančią pirmą ir antrą struktūras. Formuojami vienas arba daugiau holograminių atvaizdų yra matomi iš skirtingų ir/arba persidengiančių krypčių. Pagrindinis šio įtaiso trūkumas yra, kad visi formuojami holograminiai atvaizdai gali būti matomi dienos šviesoje, be papildomų priemonių.

JAV patente Nr. US 6,364,983 (B1) yra aprašoma holograminė plėvelė su difrakciniais optiniais elementais, skirta dokumentų apsaugai nuo klastojimo ir padirbinėjimo. Apsauginė plėvelė yra suformuojama kaip daugiasluoksnė struktūra, kurios difrakciniai optiniai elementai yra perkeliama ant pagrindo iš karto po jų terminio įspaudimo, padengiant apsauginiu laminato sluoksniu. Tokiu būdu

padidinas gamybos našumas ir sumažėja savikaina, tačiau kokių nors papildomų elementų, susijusių su apsaugos lygio padidinimu, šiame patente nėra aprašyta.

JAV patente Nr. US 6,821,592 (B2) yra aprašytas holograminių lipdukų, prisitaikančių prie kintančios pagrindo formos, formavimo metodas. Tokie lipdukai gali būti klijuojami ant plastikinių gėrimų, šampūno, losjono butelių, dantų pastos tūbelių ir kt. paviršių, kurie eksploatacijos metu gali keisti savo formą, o formos pokytis gali būti laikinas (pvz., plastikinių butelių) arba pastovus (pvz., dantų pastos tūbelių). Lipdukai prisitaiko prie išgaubto, įgaubto arba šiurkštaus paviršiaus formos ir holografinis vaizdas, o tuo pačiu ir apsauginė lipduko funkcija lieka nepakitusi. Tokius daugiasluoksnius lipdukus sudaro įvairių polimerinių sluoksnių kombinacija, suformuojamas holograminis sluoksnis su difrakciniais optiniais elementais ir atspindžio sluoksniu (tvirtinimui gali būti naudojamas tarpinis adhezyvo sluoksnis). Neskaitant tam tikriems gaminiams labai naudingos prisitaikymo prie kintančio paviršiaus funkcijos, kitos padidintos apsaugos priemonės, susijusios su originalaus difrakcinio sluoksnio kūrimu bei polimerinio sluoksnio modifikavimu ir atpažinimu, šiame patente taip pat nėra aprašytos.

Taip pat yra žinoma, kad tam, kad būtų padidintas holograminių apsaugos elementų apsaugos laipsnis, yra taikomas apjungtas, optinės litografijos ir taškinės holografijos technologijų būdas (Mindaugas ANDRULEVIČIUS 1, 2 *, Tomas TAMULEVIČIUS 1, „Hologram Origination Combining Rainbow and Dot-matrix Holograms“, ISSN 1392–1320 MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA). Vol. 16, No. 4. 2010).

Artimiausiais analogas yra atskleistas tarptautinėje paraiškoje Nr. PCT/GB2010/050475. Aprašomas holograminis apsaugos gaminys apima bent vieną holografinę medžiagą, turinčią ant jos suformuotą bent vieną holografinį atvaizdą. Ant minėtos holografinės medžiagos bent vienas atvaizdas yra atspausdintas naudojant fluorescencinį rašalą. Tačiau tai yra lengvai aptinkama ir padirbama papildoma apsaugos priemonė.

Šis išradimas išsprendžia holograminių priemonių apsaugos lygio problemą gaunant kombinuotą holograminę apsaugos priemonę, kurioje yra pašalinti analogų trūkumai ir padidintas holografinės priemonės apsaugos lygis panaudojant elektroninės litografijos, optinės litografijos ir taškinės holografijos technologijas su

papildomu plazmonų rezonanso efektu.

Trumpas išradimo aprašymas

Kombinuoti holograminiai lipdukai pagal išradimą gaminami, kaip daugiasluoksnė struktūra, sudaryta iš stabilizuojančio sluoksnio, kopolimerinio arba homopolimerinio sluoksnio su kompleksiniu holograminiu mikroreljefu ir įterptomis metalo nanodalelėmis, ant pagrindo tvirtinami lipniais, termoplastiniais arba termoreaktyviniais klijais. Kompleksinis holograminis mikroreljefas lipdukuose formuojamas terminio spaudimo, kietinimo ultravioletiniuose spinduliuose arba mikrokontaktinio spausdinimo metodu, naudojant metalinį, kvarcinio stiklo arba polidimetilsiloksano spaudą, kurio paviršiuje, kombinuojant elektroninės litografijos, optinės litografijos ir taškinės holografijos technologijas, suformuojamas difrakcinės grafikos vaizdas, kuris identifikuojamas pagal vaivorykštinį spalvų žaismą, vaizdo keitimąsi, tūrinius efektus bei mikro- ir nanotekstus. Holograminį lipduką pritvirtinus prie pagrindo lipniais, termoplastiniais arba termoreaktyviniais klijais, skaidrus stabilizuojantis sluoksnis gali būti atskiriamas nuo kopolimerinio arba homopolimerinio sluoksnio, į kurį yra įterptos metalo (Ag, Cu arba Au) 1-100 nm skersmens nanodalelės, leidžiančios papildomai identifikuoti holograminius lipdukus pagal plazmonų rezonanso smailę matomos šviesos absorbcijos spektre, tokiu būdu užtikrinant padidintą apsaugos nuo klastojimo ir padirbinėjimo lygį.

Trumpas brėžinių aprašymas

Kiti išradimo požymiai ir privalumai yra aprašomi detaliame išradimo aprašyme su nuoroda į žemiau pateiktus brėžinius:

Pav. 1 yra pavaizduotas holograminio lipduko skerspjūvis

Detalus išradimo aprašymas

Turėtų būti suprantama, kad daugybė konkrečių detalių yra išdėstytos, siekiant pateikti pilną ir suprantamą išradimo pavyzdinio įgyvendinimo aprašymą. Tačiau srities specialistui bus aišku, kad išradimo įgyvendinimo pavyzdžių detalumas neapriboja išradimo įgyvendinimo, kuris gali būti įgyvendintas ir be tokių konkrečių nurodymų. Gerai žinomi būdai, procedūros ir sudedamosios dalys nebuvo detaliai aprašyti, kad išradimo įgyvendinimo pavyzdžiai nebūtų klaidinantys. Be to, šis aprašymas neturi būti laikomas apribojančiu pateiktus įgyvendinimo pavyzdžius, o tik kaip jų įgyvendinimas.

Holograminis lipdukas pagal išradimą yra sudarytas iš stabilizuojančio sluoksnio (1), kopolimerinio arba homopolimerinio sluoksnio (2) su kombinuotu holograminiu mikroreljefu (3) ir įterptomis metalo nanodalelėmis (4), ir prie pagrindo (6) tvirtinamo sluoksnio (5).

Holograminio lipduko pirminis kombinuotas holograminis mikroreljefas (3) yra formuojamas viename ultravioletinei šviesai jautraus rezisto sluoksnyje, kombinuojant žinomus elektroninės litografijos, optinės litografijos ir taškinės holografijos būdus. Tokiu būdu minėtas mikroreljefas gali būti identifikuojamas pagal vaivorykštinį spalvų žaismą, difrakcinės grafikos elementus, vaizdo keitimąsi, tūrinius efektus, mikro- ir nanotekstus.

Į holograminio lipduko kopolimerinį arba homopolimerinį sluoksnį (2), kuriame formuojamas difrakcinis vaizdas, papildomai yra įterpiamos metalo, pavyzdžiui Ag, Cu arba Au, nanodalelės (4), kurių skersmuo gali būti nuo 1 iki 100 nm ir kurios gali būti įvairių formų. Įterptos metalo nanodalelės (4) gali būti identifikuojamos pagal plazmonų rezonanso smailę matomos šviesos absorbcijos spektre, o smailės padėtis gali būti keičiama, parenkant metalą (Ag, Cu arba Au) ir (arba) nanodalelių (4) skersmenį.

Stabilizuojantis sluoksnis (1) yra formuojamas iš skaidrių poliesterio grupės polimerų, polipropileno, polietileno arba polivinilchlorido, jo storis gali būti nuo 5 iki 300 μm . Stabilizuojančio sluoksnio (1) paviršiaus adhezinės savybės gali būti keičiamos, taikant joninius, plazminius ir (arba) cheminius metodus, padidinant (jeigu stabilizuojančio sluoksnio nereikia atskirti) arba sumažinant (jeigu stabilizuojantį sluoksnį reikia atskirti) adheziją su pagrindiniu kopolimeriniu arba homopolimeriniu sluoksniu (2).

Pagrindinis kopolimerinis arba homopolimerinis sluoksnis (2) su kombinuotu holograminiu mikroreljefu (3) ir įterptomis metalo nanodalelėmis (4) yra formuojamas virš stabilizuojančio sluoksnio (1). Pagrindinio sluoksnio (2) storis gali būti nuo 5 iki 50 μm . Pagrindinis sluoksnis (2) gali būti kopolimerinis (termoplastiniai elastomerai) arba homopolimerinis (termoplastinis polietilenas, polistirenas, polipropilenas, politetrafluoroetilenas, polivinilchloridas), o difrakcinis vaizdas (mikro- ir nanoreljefas) pagrindiniame sluoksnyje (2) formuojamas terminio arba šalto įspaudimo metodu vakuume, inertinių dujų aplinkoje arba atmosferos sąlygomis, taikant plokščią arba ruloninį įspaudimą. Įspaudimo jėga priklauso nuo naudojamo polimero, difrakcinių

struktūrų reljefo aukščio bei formos ir gali būti keičiama plačiose ribose (1-100 kN), o temperatūra (naudojant terminio spaudimo metodą) turi būti didesnė už naudojamo polimero stiklėjimo temperatūrą (jeigu taikomas šalto įspaudimo metodas, naudojamas didesnis slėgis). Metalų (Ag, Cu arba Au) nanodalelės (4) gali būti įterptos į pagrindinį kopolimerinį arba homopolimerinį sluoksnį (2) arba šis sluoksnis gali būti padengtas dalelėmis iš suspensijos purškimo, panardinimo arba centrifugavimo metodais prieš įspaudimo procesą. Įspaudimui naudojamas metalinis (dažniausiai nikelio, nors gali būti naudojami ir kiti metalai) spaudas, kurio paviršiuje suformuotas kombinuotas holograminis mikroreljefas (3). Pagrindiniam sluoksniui (2) formuoti gali būti naudojamas ir ultravioletiniuose spinduliuose sukietinamas fotopolimeras, tokiu atveju metalo (Ag, Cu arba Au) nanodalelės (4) maišant tiesiogiai įterpiamos į skystą fotopolimerą. Taikant kietinimo ultravioletiniuose spinduliuose metodą, įspaudimui naudojamas skaidrus ultravioletinei šviesai (250 - 400 nm) kvarcinio stiklo spaudas, kurio paviršiuje suformuojamas kombinuotas holograminis mikroreljefas (3) ir naudojama žymiai mažesnė įspaudimo jėga (<1000 N). Kombinuotam holograminiam mikroreljefui (3) formuoti taip pat gali būti naudojamas ir mikrokontaktinis spausdinimas, naudojant PDMS (polidimetilsiloksano) spaudą, kai metalo (Ag, Cu arba Au) nanodalelės (4) įterpiamos į spausdinimui naudojamą tiolų (merkaptanų) tirpalą. Metalų (Ag, Cu arba Au) nanodalelės (4) sąveikaujant su šviesa ir krintančios šviesos dažniui sutampant su paviršiaus laidumo elektronų svyravimų dažniu, vyksta plazmonų rezonansas, kuris gali būti identifikuojamas pagal plazmonų rezonanso smailę matomos šviesos absorbcijos spektre, o smailės padėtis gali būti keičiama 400 – 550 nm intervale, parenkant metalą (Ag, Cu arba Au) ir (arba) nanodalelių (4) skersmenį.

Holograminis mikroreljefas (3) formuojamas viename ultravioletinei šviesai jautraus rezisto sluoksnyje, kombinuojant elektroninės litografijos, optinės litografijos ir taškinės holografijos metodus, o holograminio mikroreljefo (3) aukštis gali būti nuo 0,1 iki 5 μm . Taškinės holografijos metodu formuojama holograma sudaroma iš mažų taškų, o kiekvienas taškas, gaunamas dėka fokusuoto 405 nm bangos ilgio lazerio spindulių interferencijos, eksponuojant fotorezistą padengtą plokštelę, atitinka norimo periodo (0,4 – 2 μm) ir orientacijos (0 - 360°) difrakcijos gardelę. Taško plotas gali būti keičiamas nuo 10 iki 100 μm^2 . Komponuojant skirtingo periodo ir orientacijos taškus, sudaromas pilnas difrakcinės grafikos vaizdas. Tame pačiame fotorezisto

sluoksnyje (iki ryškinimo) komponuojama papildoma grafika, kuriai sukurti naudojama didelės skyros elektronų pluošto litografijos sistema, turinti Šotki tipo lauko emisijos elektronų šaltinį, elektromagnetinę ir elektrostatinę Gauso pluoštelio formavimo ir valdymo sistemą su vektorinio skenavimo galimybe bei plačias elektronų pluoštelio energijos kitimo ribas (20 V - 30 kV). Pirminis elektroninės litografijos piešinys (difrakcinės grafikos elementai, mikro- ir nanotekstai ir kt.) formuojamas chromo sluoksnyje (storis 70 nm) ant kvarcinio stiklo padėklo, padengus jį elektronorezisto sluoksniu ir eksponuojant aštriai (skersmuo 2 nm) fokusuotu elektronų pluošteliu (pluoštelio srovė gali būti keičiama nuo 50 pA iki 20 nA, eksponavimo dozė – nuo 20 iki 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Po eksponavimo struktūros ryškinamos metilizobutilketono bei izopropilo spirito tirpale (MIBK:IPA - 1:3), o chromo sluoksnis išdėdinamas CR-14 tipo išdėdiklyje (9%CH₃COOH + 22%Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ + 69%H₂O). Po išdėdinimo plokštelės nuplaunamos dejonizuotu vandeniu, kurio savitoji varža didesnė, kaip 18 MΩ·cm. Transparentinis fotokaukės vaizdas perkeliamas į fotorezisto sluoksnį, kuriame jau atliktas (iki ryškinimo) eksponavimas taškinės holografijos metodu (galima naudoti ir priešingą eilės tvarką – pirma perkelti fotokaukės vaizdą, po to atlikti eksponavimą taškinės holografijos metodu). Fotokaukės vaizdo perkėlimas atliekamas tapdinimo ir eksponavimo įrenginyje, naudojant 350 – 450 nm bangos ilgio kolimuotą šviesą, kurią užtikrina gyvsidabrio lempa (lempos galia gali būti nuo 300 iki 1000 W, apšvietimo vienodumo nuokrypis ne didesnis, kaip 3%, skiriamoji geba ne blogesnė, kaip 0,5 μm , tapdinimo tikslumas ne blogesnis, kaip 0,5 μm). Gali būti naudojamas minkštas vakuuminis arba kietas kontaktas (su pneumatiniu slėgiu). Išryškintus kombinuotą holograminį mikroreljefą (3), gaunamas pirminis difrakcinės grafikos vaizdas, kuris naudojamas metalinio, kvarcinio stiklo ar polidimetilsiloksano spaudos gamybai, o pagamintas spaudas naudojamas daugkartiniam holograminio mikroreljefo (3) antrinumui. Holograminis mikroreljefas (3) gali būti skaidrus, pusiau skaidrus arba atspindintis, vakuuminio elektroninio garinimo ar katodinio dulkinimo metodu padengiant plonu metalo (pvz., aliuminio, aukso sidabro, platinos ar kt.) sluoksniu (storis 0,1 – 100 nm).

Holograminiai lipdukai baigiami formuoti, mikroreljefą (3) padengiant lipniais, termoplastiniais arba termoreaktyviniais klėjais (5) ir iš daugiasluoksnės plėvelės iškertant reikiamos formos lipdukus, kurie gali būti klijuojami ant įvairių medžiagų (popieriaus, kartono, plastiko ir kt.) pagrindo (6), užtikrinant padidintą apsaugos nuo

klastojimo ir padirbinėjimo lygį.

Išradimas yra skirtas holograminių lipdukų, kurie užtikrina padidintą prekių, dokumentų, vertybinių popierių bei intelektualinės nuosavybės apsaugos nuo klastojimo ir padirbinėjimo lygį, gamybai, kartu su išradimo struktūrinėmis detalėmis ir požymiais, aprašymas yra pateikiamas kaip pavyzdinis išradimo išpildymas. Gali būti atlikti pakeitimai detalėse, ypatingai medžiagų formoje, dydyje ir išdėstyme nenutolstant nuo išradimo principų, vadovaujantis plačiausiai suprantamomis apibrėžties punktuose naudojamų sąvokų reikšmėmis.

Išradimo apibrėžtis

1. Holograminio lipduko apimančio stabilizuojantį sluoksnį (1), pagrindinį sluoksnį (2), kompleksinį holograminį mikroreljefą (3) ir tvirtinimo prie pagrindo (6) sluoksnį (5) gamybos būdas, apimantis elektroninės litografijos, optinės litografijos ir taškinės holografijos taikymą **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad holograminio lipduko kompleksinis holograminis mikroreljefas (3) yra formuojamas viename sluoksnyje, kur po taškinės holografijos taikymo papildoma grafika yra komponuojama iki ryškinimo, ir apima nanodalelių (4) įterpimą į minėtą kompleksinį holografinį mikroreljefą (3), kur pagrindinis sluoksnis (2) su kombinuotu holograminiu mikroreljefu (3) ir įterptomis metalo nanodalelėmis (4) yra formuojamas virš stabilizuojančio sluoksnio (1).

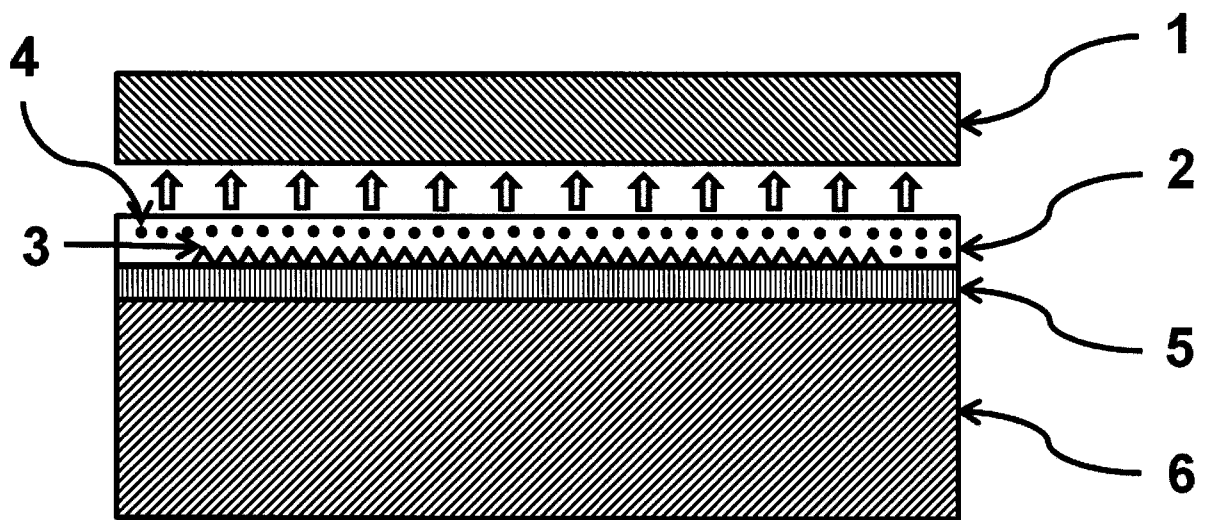
2. Holograminis lipdukas, pagamintas būdu pagal 1 punktą ir apimantis stabilizuojantį sluoksnį (1), pagrindinį sluoksnį (2), kompleksinį holograminį mikroreljefą (3) ir tvirtinimo prie pagrindo (6) sluoksnį (5) **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad pagrindiniame sluoksnyje (2) esantis kompleksinis holograminis mikroreljefas (3) apima metalo daleles (4).

3. Holograminis lipdukas pagal 2 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad pagrindinis sluoksnis (2), į kurį yra įterptos metalo nanodalelės (4) yra kopolimerinis arba homopolimerinis sluoksnis (2).

4. Holograminis lipdukas pagal 2 arba 3 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad minėtos metalo nanodalelės (4) yra Ag arba Cu arba Au nanodalelės (4).

5. Holograminio lipduko pagal bet kurį vieną 2-4 punktą panaudojimas gaminio autentiškumui nustatyti, apimantis vaivorykštinį spalvų žaismo, difrakcinės grafikos elementų nustatymą, vaizdo keitimąsi, tūrinius efektus, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad papildomai apima plazmonų rezonanso smailės nustatymą matomos šviesos absorbcijos spektre.

6. Holograminio lipduko panaudojimas pagal 5 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad plazmonų rezonanso smailės padėtis matomos šviesos absorbcijos spektre yra keičiama keičiant nanodalelių (4) medžiagą ir/arba jų išmatavimus.



Pav. 1