(19) **RU** (11) **2 220 174** (13) **C2**

(51) МПК[7] **C 09 C 1/00, C 09 D 11/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2000118212/04, 08.10.1999

(24) Дата начала действия патента: 08.10.1999

(30) Приоритет: 08.10.1998 EP 98118992.1

(43) Дата публикации заявки: 10.09.2002

(46) Дата публикации: 27.12.2003

(56) Ссылки: EP 0717088 A, 19.06.1996. US 5570847 A, 05.11.1996. US 5545677 A, 13.08.1996. RU 2035314 C1, 20.05.1995.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 10.07.2000

(86) Заявка PCT:
EP 99/07572 (08.10.1999)

(87) Публикация PCT:
WO 00/22049 (20.04.2000)

(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО "Союзпатент", пат.пов. Н.Н.Высоцкой

(72) Изобретатель: БЛАЙКОЛЬМ Антон (CH), РОЗУМЕК Оливер (CH), МЮЛЛЕР Эдгар (CH)

(73) Патентообладатель:
СИКПА ХОЛДИНГ С.А. (CH)

(74) Патентный поверенный:
Высоцкая Нина Николаевна

## (54) СОСТАВ ПЕЧАТНОЙ КРАСКИ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ПЕРВЫЙ И ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЕМЫЕ ПИГМЕНТЫ

(57)

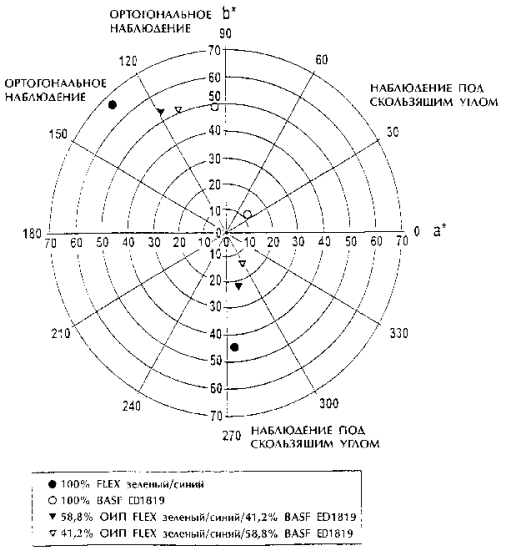
Изобретение относится к составу печатной краски, использующейся для защиты документов от копирования. Описываемый состав печатной краски включает полимерное связующее и чешуйки двух оптически изменяемых пигментов, имеющих цветовой сдвиг в зависимости от угла наблюдения, при массовом соотношении первого и второго оптически изменяемого дихроичного пигмента, составляющем от 1: 10 до 10:1. Предложенная краска обладает улучшенной устойчивостью к химическому воздействию. 4 с. и 9 з.п.ф-лы, 8 ил., 8 табл.

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

СМЕСИ ОИП FLEX зеленый/синий и BASF ED1819

CIELAB модель цветового пространства:
C* в зависимости от h
C* = sqrt(a*² + b*²)
h = arctg(a*/b*)




ФИГ. 1а

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

(19) **RU** (11) **2 220 174** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **C 09 C 1/00, C 09 D 11/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

# (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2000118212/04, 08.10.1999

(24) Effective date for property rights: 08.10.1999

(30) Priority: 08.10.1998 EP 98118992.1

(43) Application published: 10.09.2002

(46) Date of publication: 27.12.2003

(85) Commencement of national phase: 10.07.2000

(86) PCT application:
EP 99/07572 (08.10.1999)

(87) PCT publication:
WO 00/22049 (20.04.2000)

(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. N.N.Vysotskoj

(72) Inventor: BLAJKOL'M Anton (CH),
ROZUMEK Oliver (CH), MJuLLER Ehdgar (CH)

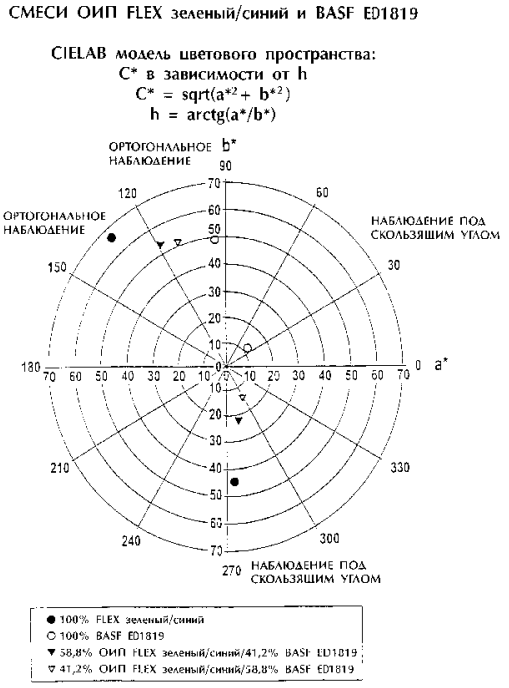
(73) Proprietor:
SIKPA KhOLDING S.A. (CH)

(74) Representative:
Vysotskaja Nina Nikolaevna

## (54) PRINTING DYE COMPOSITE INCLUDING FIRST AND SECOND OPTICALLY CHANGEABLE PIGMENTS

(57) Abstract:

FIELD: polymers, dyes. SUBSTANCE: invention relates to composite of printing dye used for protection documents against copying. Describing composite of printing dye involves polymeric binding agent and scales of two optically changeable pigments exhibiting color shift depending on the observation angle in the mass ratio of the first and the second optically changeable dichroic pigment from 1:10 to 10:1. Proposed dye shows improved stability against chemical effect. EFFECT: improved and valuable properties of printing dye composite. 13 cl, 8 dwg, 8 tbl, 1 ex




ФИГ. 1а

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть).

## Формула изобретения:

1. Состав печатной краски, включающий полимерное связующее и чешуйки первого оптически изменяемого дихроичного пигмента, состоящие из раздробленной многослойной тонкопленочной интерференционной структуры, включающей стопку полностью параллельных и плоских слоев, в которой, по крайней мере, один из слоев является полностью отражающим, имеющим первую и вторую плоские поверхности, параллельные друг другу, выбранные из группы, включающей металл или оксид металла, и при этом указанный слой является осажденным, по крайней мере, на одной из плоских поверхностей и, по крайней мере, один прозрачный диэлектрический слой, отличающийся тем, что состав краски дополнительно включает второй оптически изменяемый многослойный тонкопленочный дихроический пигмент, включающий отражающий пластино-подобный основной слой, и этот отражающий основной слой полностью окружен, по крайней мере, одним прозрачным диэлектрическим слоем и/или полупрозрачным слоем металла или оксида металла и первый и второй оптически дихроические пигменты выбирают так, чтобы они не были антагонистическими друг к другу, при массовом соотношении первого и второго оптически изменяемых дихроических пигментов 1:10-10:1.

2. Состав краски по п.1, отличающийся тем, что насыщенность цвета C* первого изменяемого дихроического пигмента при ортогональном угле наблюдения равна или выше 50 и насыщенность цвета C* второго оптически изменяемого дихроического пигмента при ортогональном угле наблюдения ниже 50.

3. Состав краски по п.1, отличающийся тем, что средние точки цветовых тонов между ортогональным и скользящим углами наблюдения указанного первого и указанного второго оптически изменяемых пигментов не отличаются друг от друга больше чем на 30°.

4. Состав краски, включающий полимерное связующее, представляющее собой полимерную смолу и чешуйки первого оптически изменяемого дихроического пигмента, которые окружены прозрачным диэлектрическим слоем, а также полупрозрачным слоем металла, состоящие из раздробленной многослойной тонкопленочной интерференционной структуры, включающей стопку полностью параллельных и плоских слоев, в которой, по крайней мере, один из слоев является полностью отражающим, имеющим первую и вторую плоские поверхности, параллельные друг другу, выбранные из группы, включающей металл или оксид металла, и является осажденным, по крайней мере, на одной из плоских поверхностей, и, по крайней мере, один прозрачный диэлектрический слой, отличающийся тем, что состав краски дополнительно включает второй оптически изменяемый многослойный тонкопленочный дихроический пигмент, включающий отражающий пластиноподобный основной слой, причем этот отражающий основной слой полностью окружен, по крайней мере, одним прозрачным диэлектрическим слоем и/или полупрозрачным слоем металла или оксида металла, посредством чего два дихроических цветовых тона первого оптически изменяемого дихроического пигмента и второго оптически изменяемого дихроического пигмента в основном одинаковы, при массовом соотношении первого и второго оптически изменяемых дихроических пигментов 1:10-10:1.

5. Состав краски по пп.1-4, отличающийся тем, что первая многослойная тонкопленочная интерференционная структура является симметричной, имеющей на обеих из указанных поверхностей отражающего слоя, по крайней мере, один прозрачный диэлектрический слой, имеющий показатель преломления не выше 1,65 в случае поверхностей, параллельных и плоских к поверхности отражающего слоя.

6. Состав краски по пп.1-5, отличающийся тем, что первая многослойная тонкопленочная интерференционная структура дополнительно включает расположенный, по крайней мере, на одном из указанных диэлектрических слоев полупрозрачный слой металла или оксида металла.

7. Состав краски по пп.1-6, отличающийся тем, что вторая многослойная тонкопленочная интерференционная структура дополнительно включает расположенный на диэлектрическом слое полупрозрачный слой металла или оксида металла.

8. Состав краски по пп.1-7, отличающийся тем, что отражающим слоем первой и/или второй многослойной тонкопленочной интерференционной структуры является металл или оксид металла.

9. Состав краски по пп.1-8, отличающийся тем, что, по крайней мере, один слой второй многослойной интерференционной структуры получают химическим осаждением из паровой фазы.

10. Состав краски по пп.1-9, отличающийся тем, что отношение между указанным первым и указанным вторым оптически изменяемыми дихроическими пигментами 1:1,5-1:0,6.

11. Состав краски по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что цветовой сдвиг второй многослойной структуры при угле наблюдения меньше и насыщенность цвета слабее по сравнению с первой интерференционной структурой.

12. Смесь чешуек первого оптически изменяемого дихроического пигмента, окруженных прозрачным диэлектрическим слоем, а также полупрозрачным слоем металла, состоящая из раздробленной многослойной тонкопленочной интерференционной структуры, включающей стопку полностью параллельных и плоских слоев, в которой, по крайней мере, один из слоев является полностью отражающим, имеющим первую и вторую плоские поверхности, параллельные друг другу, и осажденным, по крайней мере, на одной из плоских поверхностей, по крайней мере, одного прозрачного диэлектрического слоя, отличающаяся тем, что смесь включает второй оптически изменяемый многослойный тонкопленочный дихроический пигмент, включающий отражающий пластино-подобный основной слой, причем



RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

отражающий основной слой полностью окружен, по крайней мере, одним прозрачным диэлектрическим слоем и/или полупрозрачным слоем металла или оксида металла, посредством чего первый и второй оптически дихроические пигменты выбирают так, что цветовой эффект не разрушается антагонистическим поведением.

13. Документ с защитой, имеющий первую и вторую поверхности, отличающийся тем, что, по крайней мере, часть площади одной из указанных поверхностей покрыта составом краски по любому из предшествующих пп.1-12.

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

## Область техники

Это изобретение относится к составу печатной краски, включающему первый и второй многослойные тонкопленочные интерференционные пигменты, показывающие цветовой сдвиг, который зависит от угла наблюдения.

## Предшествующий уровень техники

Пигменты, состоящие из тонких многослойных пленочных интерфереционных структур, которые показывают сдвиг цвета в зависимости от угла наблюдения, описаны в различных публикациях, как например, L. Schmid, M. Mronga, V. Radtke, 0. Seeger "Luster pigments with optically variable properties", European Coatings Journal, 7-8/1997, и патенты, например, США 4434010, США 5059245, США 5084351, США 5281480.

Общий принцип этих типов интерференционных пигментов представляет собой, в основном, последовательность чередующихся тонких слоев, параллельных друг другу, состоящих из частично и/или полностью отражающих веществ и вещества с низким показателем преломления. Цветовой тон, сдвиг цвета и насыщенность цвета этих многослойных интерференционных пигментов, которые в дальнейшем употребляются под аббревиатурой OVP (ОИП) (Оптически Изменяемые Пигменты), зависят от вещества слоев, последовательности слоев, числа слоев и толщины слоев, но также и от способа получения. ОИП можно получить двумя различными категориями процессов:

l. Технологии физического осаждения пара (PVD, ФОП): технологии конденсации из паровой фазы (PVD):

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

Суммируя, способ заключается в формировании многослойного, тонкопленочного покрытия при помощи передовых техник ФОП, таких как нанесения покрытия на валковой машине, техники распыления, и т.д., на гибкой сетке материала, который является предпочтительно растворимым в заранее определенном растворителе. Сетка обычно представляет полимерный материал, такой как поливиниловый спирт или полиэтилентерефталат. После отделения сетки от многослойного, тонкопленочного покрытия, оттуда получают чешуйки путем измельчения или дробления их до желаемого размера чешуек. Отделение может быть выполнено путем удаления (сдирания) многослойного покрытия с сетки. Для этого, предпочтительно удаляемый слой наносят на сетку до других слоев. Для облегчения процесса удаления можно использовать тепло и/или растворитель. Альтернативно, для осуществления отделения, вместо сдирания, сетку можно растворить в подходящем растворителе. Покрытая сетка может быть необязательно нарезана или измельчена до стадии растворения. По мере того, как многослойное тонкослойное покрытие отделяется от сетки, оно обычно распадается на кусочки неправильных форм и размеров. Эти кусочки обычно требуют дополнительной обработки для того, чтобы получить чешуйки желаемого размера, которые пригодны для использования в качестве чешуек пигмента в составах для покрытия и, в частности, составах печатных красок. Чешуйки могут быть измельчены до размера, находящегося в пределах от 2-5 микрон без нарушения их цветовых характеристик. Предпочтительно средний размер частиц находится между 5 и 40 микронами, но не больше, чем 120 микрон. Получают чешуйки, которые имеют характеристическое отношение (соотношение геометрических размеров), по крайней мере, 2:1. Характеристическое отношение устанавливают, принимая отношение самого большого размера поверхности чешуйки, параллельной плоскостям слоев, к размеру толщины в чешуйке (перпендикулярной к плоскости). Чешуйки можно получить всеми основными категориями обработки, из-

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

вестными в данной области техники, такими как, измельчение (размол), дробление или ультразвуковое перемешивание, необязательно в присутствии растворителей и/или дополнительных вспомогательных веществ.

ОИП, полученные этим способом получения, отличаются тем, что чешуйки пигмента состоят из стопки плоских слоев, лежащих параллельно друг другу, с внешними поверхностями чешуек пигмента, параллельными каждому плоскому слою. Вследствие способа измельчения и дробления, поверхности чешуйки пигмента, перпендикулярные плоскости слоев, беспорядочно формируются с внутренними слоями, не покрытыми внешними слоями. ОИП, имеющий эти характеристики, в дальнейшем называют ОИП А.

2. Путем химических реакций во влажном состоянии или Химическим осаждением из паровой фазы (CVD, ХОП) - США 4328042:

Принцип химического синтеза ОИП заключается в покрытии коммерчески доступных пластино-подобных отражающих пигментов заранее определенным числом слабо отражающих и полупрозрачных тонких пленок. Типичный способ этого типа может быть описан более точно посредством конкретного протекания процесса получения:

В первой стадии пластино-подобные пигменты суспендируют в спирте с дисперсионными добавками. Тетраэтоксисилан и водный раствор аммиака непрерывно добавляют к этому раствору. При этих условиях, тетраэтоксисилан гидролизуется и полученный продукт гидролиза, гипотетическая кремниевая кислота $Si(OH)_4$, конденсируется и образует $SiO_2$ в виде гладкой пленки на поверхностях пластино-подобных пигментов. Кроме того, $SiO_2$-покрытие может быть осуществлено в реакторе с псевдоожиженным слоем. В этом случае, пары тетраэтоксисилана должны взаимодействовать с водяным паром. Однако, при предпочтительных температурах газо-фазного осаждения

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

(100-300$^{O}$C), тетраэтоксисилан не реагирует с удовлетворительными выходами. Должны быть использованы специальные предшественники, которые являются более реакционно-способными. Подходящие предшественники представляют собой $Si(OR)_2(OOCR)_2$-тип. Они испаряются при 150$^{O}$C и легко разлагаются водой при 200$^{O}$C. В качестве предшественника используются различные соединения, которые указаны например, в патенте США 5,505,991. Наиболее предпочтительным соединением является ди-третбутоксидиацетоксисилан.

Впоследствии в способе химического осаждения из паровой фазы, покрытые оксидом кремния пигменты покрывают пленками оксидов металла или металлическими пленками. Покрытие происходит в реакторе с псевдоожиженным слоем. Покрытые $SiO_2$ пигменты псевдоожижаются инертными газами, которые вводят с газообразными карбонилами металлов. При 200$^{O}$C карбонилы разлагаются. Если используют карбонил железа, то он может окисляться до $Fe_2O_3$, который образует гладкие тонкие пленки на поверхностях пигмента. В качестве альтернативного способа, покрытие оксидом железа можно осуществить с использованием золь-гель техники, известной для обычных слюд.

Когда карбонилы хрома, молибдена или вольфрама разлагаются в инертных условиях, можно получить металлические пленки. Поскольку Мо пленки не устойчивы к агрессивному действию воды, их поэтому превращают в сульфид молибдена.

ОИП, полученные этим способом, обладают только одной устойчивой (когерентной) поверхностью. Внешние покрытия окружают и охватывают внутренние покрытия и/или отражающую основную чешуйку. Из-за этого, внешние слои не являются плоскостями, но, в основном, параллельны друг другу. Внешняя поверхность пигмента не является сплошь (непрерывно) параллельной первой и второй поверхности пластино-подобного отражающего пигмента. ОИП, показывающие эти характеристики формы, в дальнейшем называют ОИП В.

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

Независимо от того, имеется ли тип ОИП А или ОИП В, ОИП включает полностью отражающий слой вещества, которое в большинстве случаев представляет собой металл, такой как алюминий, золото, медь или серебро или оксид металла или даже неметаллические вещества. Первый отражающий слой имеет подходящую толщину в диапазоне 50-150 нм, но может иметь толщину вплоть до 300 нм. На полностью отражающее вещество осаждают вещество с низким показателем преломления; такое вещество часто называют диэлектрическим веществом. Этот слой диэлектрического вещества должен быть прозрачным, с показателем преломления не выше, чем 1,65. $SiO_2$ или $MgF_2$ являются предпочтительными диэлектрическими веществами. Последующий полупрозрачный слой или слои представляют собой металл, оксиды или сульфиды металлов, как, например, алюминий, хром, $MoS_2$ или $Fe_2O_3$. Непрозрачность металла является функцией толщины слоя. Алюминий, например, становится непрозрачным при приблизительно от 35 до 40 нанометров. Типично толщина полупрозрачного слоя находится в диапазоне от 5 до 10 нанометров. Толщина диэлектрического слоя зависит от требуемого цвета. Она толще, если требуются более длинноволновая область спектра. ОИП А могут иметь симметрическую или асимметричную многослойную структуру относительно полностью отражающего слоя.

Количественная оценка колориметрических свойств возможна посредством CIELAB диаграммы цветового пространства. В CIELAB цветовом пространстве, L* обозначает яркость света, и a* и b* представляют координату цветности. В диаграмме, +a* представляет красное направление, -a* представляет зеленое, +b* представляет желтое, и -b* представляет синее. Насыщенность цвета C* = квадратный корень($a^{*2}$ + $b^{*2}$) увеличивается от центра круга наружу. Угол цветового тона h = arctg(a*/b*) равен $0^O$ вдоль +a*-оси, $90^O$ вдоль +b*-оси, $180^O$ вдоль -a*-оси, $270^O$ вдоль -b*-оси и $360^O$ (тот

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

же самый как $0^{O}$) вдоль +a*-оси (см. Rompp Chemie Lexikon, "Lacke und Druckfarben", Ed. U. Zorll, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1998).

Плоская форма ОИП А чешуек допускает параллельную ориентацию как к лежащему в основании субстрату, так и к друг другу при включении в состав печатной краски и печатании. К тому же, покрытая поверхность обеспечивает в результате этого почти идеальные отражающие условия при характеристических длинах волн ОИП. В комбинации с характеристиками чешуек, которые являются результатом ФОП способа получения (плоско-параллельные слои, абсолютно плоские и гладкие поверхности индивидуальных слоев, минимальное отклонение в толщинах слоев по сравнению с предварительно определенным и требуемым значением), можно достичь высокой степени цветового насыщения (насыщенность цвета) и наибольшой величины цветового сдвига в случае ОИП такой конструкции.

Благодаря большой величине цветового сдвига, ОИП А нашел широкое применение в областях, связанных с предотвращением копирования документов, требуюших защиты, таких как банкноты, чеки, кредитные карточки, паспорта, удостоверения личности, водительские права, почтовые марки и т.д.

Несмотря на благоприятные свойства относительно применений, связанных с невозможностью подделки, состав покрытия, имеющий включенный ОИП А, демонстрирует недостатки.

Так как ОИП А получают путем измельчения (дробления) более крупных областей многослойной интерференционной пленки, полученные чешуйки имеют открытые края, где внутренние слои становились доступными для химической атаки окружающей средой. Это приводит к относительно более низкой химической стабильности ОИП-А даже, когда чешуйки включались в высушенный слой краски. Это является, в частности, основным недостатком для применения, связанного с денежным обращением, такого как банкноты. Требования стойкости к химическому воздействию в поли-

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

графии установлены Интерполом на 5th International Conference on Currency and Counterfeiting in 1969 или the Bureau of Engraving and Printing test methods as stated in BEP-88-214 (TH) section M5.

Яркие цветовые тона, интенсивные оттенки и высокая насыщенность цвета, очень часто несовместимы с художественными аспектами дизайна валюты (денежных единиц); свойства сильного цветового сдвига, с другой стороны, являются принципиальной (предотвращающей копирование) характерной особенностью, оправдывающей использование ОИП. Поэтому уже делались попытки уменьшить драматический (яркий) визуальный внешний вид покрытий, включающих ОИП-А. ОИП-А можно смешать с обычными красящими или черным пигментами, чтобы достичь и то и другое, связанные требуемые показатели (сравни "Counterfeit deterrent features for the next-generation currency design", Publication NMAB-472, National Academy Press, Washington, 1993, pp 55-58, и ссылки, цитируемые здесь). Однако, смесь с черным (пигментом) приводит к матовому и перекрывающему цвету. Другой способ, в соответствии с указанием ЕП 0736073, заключается в смешивании ОИП-А с подходящими пигментами-слюдой, посредством чего оттенок пигмента-слюды выбирают так, чтобы он был подобен цвету рассматриваемого ОИП А либо при нормальном угле наблюдения, либо при скользящем угле наблюдения. Однако это приводит к тому, что второй цвет ОИП сильно возмущается в таких смесях, приводя к неудовлетворительному маленькому цветовому сдвигу, который иногда даже не ощутим человеческим глазом. Поэтому эта смесь непригодна для применений, связанных с недопущением возможности фальсификации.

Кроме того, ОИП А является дорогим из-за стоимости машин для производства и способа получения.

ОИП В более дешевый, однако цветовой сдвиг состава покрытия, включающего ОИП В, слабый, иногда даже не ощутим человеческим глазом, например при сдвиге в пределах одного цветового тона, например, красного. Поэтому печатные краски, вклю-

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

чающие ОИП В, не пригодны для применений, предотвращающих копирование, на документах, требующих защиты.

Раскрытие сущности изобретения

Цель настоящего изобретения заключается в преодолении недостатков технических решений предшествующего уровня техники.

В частности, цель данного изобретения состоит в уменьшении насыщенности цвета слоя краски, включающего ОИП А, при сохранении цветового сдвига, который достаточен для применений в документах, требующих защиты.

Другая цель заключается в увеличении стойкости к химическому воздействию высушенных слоев, включающих ОИП А.

Задача решается с помощью разработки состава краски, включающего связующее-полимерную смолу и чешуйки первого оптически изменяемого дихроичного пигмента, состоящие из раздробленной многослойной тонкопленочной интерференционной структуры, включающей множество полностью параллельных и плоских слоев, в которых, по крайней мере, один из слоев является полностью отражающим, имеющим первую и вторую ровные поверхности, параллельные друг другу, и осажденный на, по крайней мере, одну из ровных поверхностей, по крайней мере, один прозрачный диэлектрический слой, состав краски дополнительно включает вторые оптически изменяемые многослойные тонкопленочные дихроические пигменты, включающие отражающий пластино-подобный основной слой, и этот отражающий основной слой полностью окружен, по крайней мере, одним прозрачным диэлектрическим слоем и/или полупрозрачным слоем металла или слоем оксида металла. Первый и второй оптически изменяемые дихроичные пигменты выбирают так, чтобы они не были антагонистическими друг другу. "Антагонистический" в CIELAB измеряющей цвет системе означает, что оттенки (насыщенность цвета + цветовой тон) как при ортогональном, так и сколь-

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

зящем угле наблюдения первого и второго оптически изменяемого дихроического пигмента связаны центром инверсии.

ОИП-смешение следует правилам аддитивного смешения цветов, то есть смешение красного и зеленого ОИП дает желтый. Субтрактивное смешение цветов, используя красный и зеленый обычные пигменты, обычно дает черный. По этой причине, смешение пар ОИП с частично "антагонистическими" свойствами (т.е., имеющими либо дополнительные цвета, либо противодействующие цветовые сдвиги) может дать очень интересные результаты.

При смешении ОИП А и ОИП В достигается уменьшение насыщенности цвета ОИП. Помимо уменьшения насыщенности цвета ОИП А, неожиданно было обнаружено, что смесь этих двух типов ОИП сохраняет четкий цветовой сдвиг между двумя различными оттенками (воспринимаемый человеческим глазом), например зеленый к синему, фуксин (margenta) к зеленому даже, когда ОИП В количественно доминирует в смеси. Это делает ОИП-смесь пригодной для применений, связанных с защищенностью.

Предпочтительно насыщенность цвета C* (ортогональное наблюдение) первого оптически изменяемого дихроичного пигмента равна или выше, чем 50, более предпочтительно равна или выше, чем 55 и еще более предпочтительно равна или выше 60, тогда как насыщенность цвета C* (ортогональное наблюдение) второго оптически изменяемого пигмента ниже 50, предпочтительно ниже 40 и еще более предпочтительно ниже 30.

Неожиданный синергический эффект состоит в улучшении стойкости к химическому воздействию высушенного слоя краски даже, если количество пигментов ОИП А превышает количество ОИП В. Стойкость к химическому воздействию высушенных слоев краски, включающих смеси ОИП А и ОИП В вместо только ОИП А, особенно

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

усиливается к 2% раствору каустической соды, сульфиду натрия и промышленной стирке.

Предпочтительным вариантом воплощения настоящего изобретения является состав краски, включающий полимерное связующее-смолу и чешуйки первого оптически изменяемого тонкопленочного дихроичного пигмента, состоящие из раздробленной многослойной тонкопленочной интерференционной структуры, включающей стопку (множество) параллельных и плоских слоев, в которой, по крайней мере, один из слоев представляет собой отражающее вещество, имеющее первую и вторую плоские поверхности, параллельные друг другу, и осажденный на, по крайней мере, одной из плоских поверхностей, по крайней мере, один прозрачный диэлектрический слой, причем состав краски дополнительно включает второй оптически изменяемые тонкопленочные дихроические пигменты, включающие отражающий пластино-подобный основной слой, который полностью окружен, по крайней мере, одним прозрачным диэлектрическим слоем и/или полупрозрачным слоем металла или оксида металла, посредством чего два дихроичных цветовых тона чешуек первого и второго, оптически изменяемых, тонкопленочных дихроичных пигментов являются, в основном, одинаковыми. Первая тонкопленочная многослойная интерференционная структура соответствут ОИП А и вторая многослойная интерференционная структура соответствует ОИП В.

Восприятие цвета очень субъективно, и то, что один наблюдатель мог бы назвать "красным", другой может назвать "оранжево-красным". Однако, используемые на протяжении этого описания и прилагаемой формулы изобретения, названия цветов определяют следующим образом: красный представляет любой проходящий или отраженный цвет с длиной волны между приблизительно 610 и приблизительно 700 нм; оранжевый представляет любой проходящий и отраженный цвет между приблизительно 590 и 610 нм; желтый представляет любой проходящий или отраженный цвет между

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

приблизительно 570 и 590 нм; зеленый представляет любой проходящий и отраженный цвет между приблизительно 500 и приблизительно 570 нм; синий представляет любой проходящий или отраженный цвет между приблизительно 460 и приблизительно 500 нм; и фиолетовый или пурпурный представляет любой проходящий цвет между приблизительно 400 и приблизительно 460 нм. В другом определении, выражение "в основном одинаковые цветовые тона" означают, что цветовые тона, обозначенные значениями a* и b*, не отличаются друг от друга больше, чем на 60 градусов в CIELAB измеряющей цвет системе.

Предпочтительно хорошие результаты получают, когда значения цветового тона в средней точке между ортогональным и скользящим углом наблюдения приблизительно равны для обоих, ОИП А и ОИП В.

"Приблизительно равный" означает, что разность между средними точками составляет не больше, чем $30^{O}$.

Особенно хорошие результаты получают, когда первая многослойная тонкопленочная интерференционная структура (ОИП А) имеет симметричную конструкцию относительно первого отражающего слоя. В этом случае на обе из указанных первой и второй поверхностей отражающего слоя осаждают, по крайней мере, один прозрачный диэлектрический слой с показателем преломления не выше, чем 1,65 таким способом, чтобы полученные диэлектрические слои были плоскими и параллельными поверхности отражающего слоя.

Визуальные эффекты первой многослойной тонкопленочной интерференционной структуры, ОИП А, увеличиваются, когда слой полупрозрачного металла или оксида металла наносят на, по крайней мере, один из диэлектрических слоев. То же самое справедливо для второй многослойной тонкопленочной интерференционной структу-

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

ры, ОИП В, в случае, если диэлектрический слой окружен полупрозрачным слоем металла или оксида металла.

Предпочтительными веществами для обоих многослойных интерференционных структур являются хром для полупрозрачного слоя и алюминий для отражающего слоя.

В составе краски настоящего изобретения, отношение в смеси первой и второй многослойной тонкопленочной интерференционной структуры (ОИП А к ОИП В) должно находиться в диапазоне от 1:10 до 10:1, предпочтительно от 1:1,5 до 1:0,6.

Состав краски настоящего изобретения может дополнительно включать дополнительные не-интерференционные пигменты.

Смеси ОИП А и ОИП В могут включаться в любой подходящий носитель для краски, пока носитель для краски не будет оказывать вредного влияния на визуальный внешний вид ОИП. В частности, он не должен перекрывать оптические эффекты пигмента и не должен быть агрессивным по отношению к веществам слоя. Обычно носители для краски включают, по крайней мере, одно пленкообразующее полимерное связующее, растворители, необязательно воду, наполнители и вспомогательные средства, такие как противовспенивающие средства, смачивающие средства, контролирующие реологию средства, антиоксиданты, и т.д.

Слой краски может наноситься на основной субстрат любым из известных печатных способов, в частности, таких как инталия, флексография, глубокая печать и трафаретная печать.

Состав краски, включающий первую и вторую многослойную интерференционные структуры, предпочтительно используют для печати документов, имеющих защиту, таких как банкноты, чеки, кредитные карточки и т.д. Свойства, связанные со сдвигом цвета, изображения, напечатанного с использованием такого состава краски, не воспроизводятся путем фотокопирования и, как таковые, обеспечивают документу

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

свойство надежной защиты. Помимо применения в документах, требующих защиты, краска типа, описанного настоящим изобретением, может быть использована при любом коммерческом применении, для которого этот специальный декоративный эффект желателен.

Далее данное изобретение описывается посредством примеров.

Пример 1:

Три различных ОИП-А (фуксин-в-зеленый (Ф/З, M/G), зеленый-в-синий (З/С, G/B) и синий-в-красный (С/К, B/R)) (все Flex Products Inc, Santa Rosa, USA), состоящие из фтора магния, алюминия и хрома смешивают с двумя различным ОИП-В ED 1820 и ED 1821 (BASF AG) при различных соотношениях, при этом ED 1821 состоит из окиси железа (3) и двуокиси кремния. Дополнительно ОИП А зеленый-в-синий смешивают с ОИП В BASF ED 1819. Во всех случаях, насыщенность цвета смеси эффективно снижается, и смеси, как установлено, демонстрируют неожиданно свойства большого оптического цветового сдвига.(см.табл.I).

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

**Смеси:** визуальные эффекты (цветовой сдвиг) при дневном свете

Таблица I

| | ОИП А : FLEX Ф/З | ОИП А: FLEX З/С | ОИП А: FLEX С/К |
|---|---|---|---|
| ОИП В: ED 1819 | | Хороший Зеленый/ Холодный синий | |
| ОИП В: ED 1820 | Хороший Фуксин/ Серебристо зеленый | Средний Серебристо зеленый/ Холодный синий | Средний Фиолетовый/ Хаки |
| ОИП В ED 1821 | Очень хороший Фуксин/ Зеленый | Хороший Зеленый/ Сине-черный | Хороший Фиолетовый/ Коричневый |

Указанные цвета и цветовые сдвиги относятся к смесям, имеющим состав приблизительно 50:50. Соответствующие диаграммы в CIELAB цветовом пространстве для девяти серий смесей представлены на Фигурах 3a-3i.

Как следует из таблицы, полезные свойства цветового сдвига смеси получают с ОИП-А и ОИП-В, имеющих сопоставимые цветовые тона (h значения) при обоих подходящих углах наблюдения. В этих случаях (т.е., смеси ED 1819 с З/С, ED 1820 с Ф/З и ED 1821 с Ф/З), цветовой сдвиг такой, что он является весьма удовлетворительным относительно предотвращения фотокопирования. Очень хорошие результаты получают, когда значения цветовых тонов в средней точке между ортогональным и скользящим углами наблюдения оказываются приблизительно равными для обоих, ОИП-А и ОИП-В. Это имеет место, например, в смеси ED 1821 с Ф/З).

Некоторые смеси ОИП с частично антагонистическим поведением составляющих, неожиданно, показывают поразительные цветовые сдвиги, также, как смесь ED

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

1821 с З/С (изменение от зеленого до почти черного) или смесь ED 1821 с С/К (изменение от фиолетового до коричневого).

Получают краску для шелкотрафаретной печати путем включения различных процентных содержаний ОИП-А и/или ОИП-В в подходящую матрицу краски. Соответствующую насыщенность цвета и значения цвета (цветового тона) h, в соответствии с CIELAB цветовой системой, измеряют на лоскуте с напечатанной и высушенной краской (шелкотрафаретные отпечатки, сделанные Hand Coater номер 3; измерения, выполненные на PHYMA Penta Gonio PG-5 приборе с использованием углов освещения/детектирования относительно нормали $22,5^{O}/0^{O}$ для ортогонального угла наблюдения, и $45,0^{O}/67,5^{O}$ для скользящего угла наблюдения), и представляют как функцию состава смеси в Таблицах 2 - 8 и на соответствующих Фигурах 1a-1g и Фиг. 2.

Таблица 2 Зеленый-в-синий с ED 1819

| | ортогональное наблюдение | | | наблюдение под скользящим углом | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C* | h | | C* | h |
| **Точка 1 :** | | | | | |
| 100% З/С | 66,5 | 132,4° | | 43,6 | 273,9° |
| среднее цветового тона < h> | | | 203,2° | | |
| **Точка 2 :** | | | | | |
| 100% ED 1819 | 49,1 | 95,8° | | 11,9 | 38,3° |
| среднее цветового тона <h> | | | 67,1° | | |
| **Точка 3 :** | | | | | |
| 59% З/С<br>41% ED 1819 | 53,5 | 118,6° | | 22,2 | 284,6° |
| **Точка 4 :** | | | | | |
| 41% З/С<br>59% ED 1819 | 51,4 | 111,6° | | 13,9 | 298,2° |

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

Таблица 3. Фуксин-в-Зеленый с ED 1820

| | ортогональное наблюдение | | | наблюдение под скользящим углом | |
|---|---|---|---|---|---|
| | c* | h | | C* | h |
| **Точка 1:** | | | | | |
| 100% Ф/З | 59,1 | 323,4° | | 38,8 | 114,7° |
| среднее цветового тона < h> | | | 39,1° | | |
| **Точка 2:** | | | | | |
| 100% ED 1820 | 26,0 | 9,3° | | 45,2° | 78,8° |
| среднее оттенка<h> | | | 44,1° | | |
| Точка 3: | | | | | |
| 59% Ф/З | 39,1 | 333,7° | | 39,7 | 97,2° |
| 41% ED 1820 | | | | | |
| Точка 4: | | | | | |
| 41% Ф/З | 33,2 | 341,3° | | 40,5 | 91,1° |
| 59% ED 1820 | | | | | |

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

Таблица 4 Зеленый-в-Синий с ED 1820

| | ортогональное наблюдение | | | наблюдение под скользящим углом | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C* | h | | C* | h |
| **Точка 1:** | | | | | |
| 100% 3/C | 66,5 | 132,4° | | 43,6 | 273,9° |
| среднее цветового тона < h> | | | 203,2° | | |
| **Точка 2:** | | | | | |
| 100% ED 1820 | 26,0 | 9,3° | | 45,2 | 78,8° |
| среднее цветового тона < h> | | | 44,1° | | |
| **Точка 3:** | | | | | |
| 59% 3/C | 31,9 | 118,9° | | 11,2 | 296,9° |
| 41% ED 1820 | | | | | |
| **Точка 4:** | | | | | |
| 41% 3/C | 20,1 | 98,7° | | 8,7 | 45,9° |
| 59% ED 1820 | | | | | |

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

Таблица 5 Синий-в-Красный с ED 1820

| | ортогональное наблюдение | | | наблюдение под скользящим углом | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C* | h | | C* | h |
| **Точка 1:** | | | | | |
| 100% C/K | 63,3 | 282,8° | | 24,7 | 13,3° |
| среднее цветового тона < h> | | | 328,1° | | |
| **Точка 2:** | | | | | |
| 100% ED 1820 | 26,0 | 9,3° | | 45,2 | 78,8° |
| среднее цветового тона < h> | | | 44,1° | | |
| **Точка 3:** | | | | | |
| 59% C/K<br>41% ED 1820 | 38,1 | 299,0° | | 26,9 | 53,4° |
| **Точка 4:** | | | | | |
| 41% C/K<br>59% ED 1820 | 30,3 | 312,7° | | 31,3 | 65,1° |

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

Таблица 6 Фуксин-в-Зеленый с ED 1821

| | ортогональное наблюдение | | | наблюдение под скользящим углом | |
|---|---|---|---|---|---|
| | C* | h | | C* | h |
| **Точка 1:** | | | | | |
| 100% Ф/З | 59,1 | 323,4° | | 38,8 | 114,7° |
| среднее цветового тона < h> | | | 39,1° | | |
| **Точка 2:** | | | | | |
| 100% ED 1821 | 34,4 | 7,2° | | 31,6 | 67,5° |
| среднее цветового тона < h> | | | 37,4° | | |
| **Точка 3:** | | | | | |
| 59% Ф/З | 47,7 | 330,3° | | 33,1 | 102,4° |
| 41% ED 1821 | | | | | |
| **Точка 4:** | | | | | |
| 41% Ф/З | 40,6 | 336,8° | | 30,9 | 93,7° |
| 59% ED 1821 | | | | | |

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

Таблица 7 Зеленый-в-Синий с ED 1821

| | ортогональное наблюдение | | | наблюдение под скользящим углом | |
|---|---|---|---|---|---|
| | c* | h | | C* | h |
| **Точка 1:** | | | | | |
| 100% З/С | 66,5 | 132,4° | | 43,6 | 273,9° |
| среднее цветового тона < h> | | | 203,2° | | |
| **Точка 2:** | | | | | |
| 100% ED 1821 | 34,4 | 7,2° | | 31,6 | 67,5° |
| среднее цветового тона < h> | | | 37,4° | | |
| **Точка 3:** | | | | | |
| 59% З/С | 38,0 | 125,6° | | 21,1 | 283,3° |
| 41% ED 1821 | | | | | |
| **Точка 4:** | | | | | |
| 41% З/С | 23,8 | 111,0° | | 10,0 | 308,5° |
| 59% ED 1821 | | | | | |

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

Таблица 8. Синий-в-Красный с ED 1821

| | ортогональное наблюдение | | наблюдение под скользящим углом | |
|---|---|---|---|---|
| | C* | h | C* | h |
| **Точка 1:** | | | | |
| 100% C/K | 63,3 | 282,8° | 24,7 | 13,3° |
| среднее цветового тона < h> | | 328,1° | | |
| **Точка 2:** | | | | |
| 100% ED 1821 | 34,4 | 7,2° | 31,6 | 67,5° |
| среднее цветового тона < h> | | 37,4° | | |
| **Точка 3:** | | | | |
| 59% C/K | 47,7 | 293,9° | 22,5 | 36,4° |
| 41% ED 1821 | | | | |
| **Точка 4:** | | | | |
| 41% C/K | 39,4 | 304,2° | 23,3 | 47,7° |
| 59% ED 1821 | | | | |

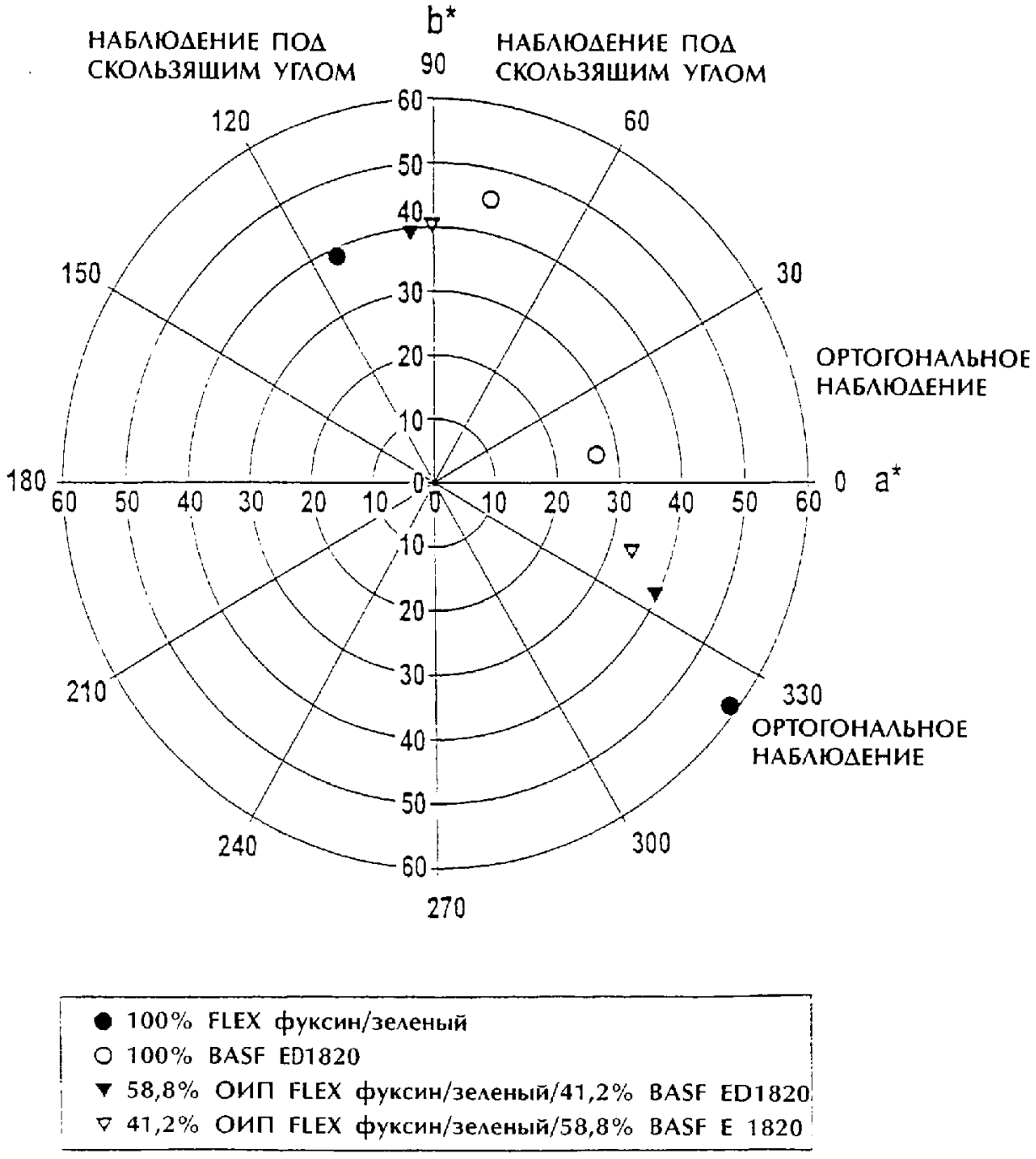
Химическая устойчивость по отношению к каустической соде, (2% раствор в воде, 30 минут, 25°C), насыщенному раствору сульфата натрия в воде, (30 минут, 25°C) и промышленной стирке (30 минут, 95°C) драматически повышается для смесей. Тогда как слой краски с краской согласно 100% ОИП А просто становится черным и теряет полностью цветовой сдвиг, слой краски с краской согласно смесям становится лишь немного темнее по цвету, но сохраняет цвет и цветовой сдвиг.

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

# СМЕСИ ОИП FLEX фуксин/зеленый и BASF ED1820

## CIELAB модель цветового пространства:
## C* в зависимости от h
## $C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$
## $h = \operatorname{arctg}(a^*/b^*)$



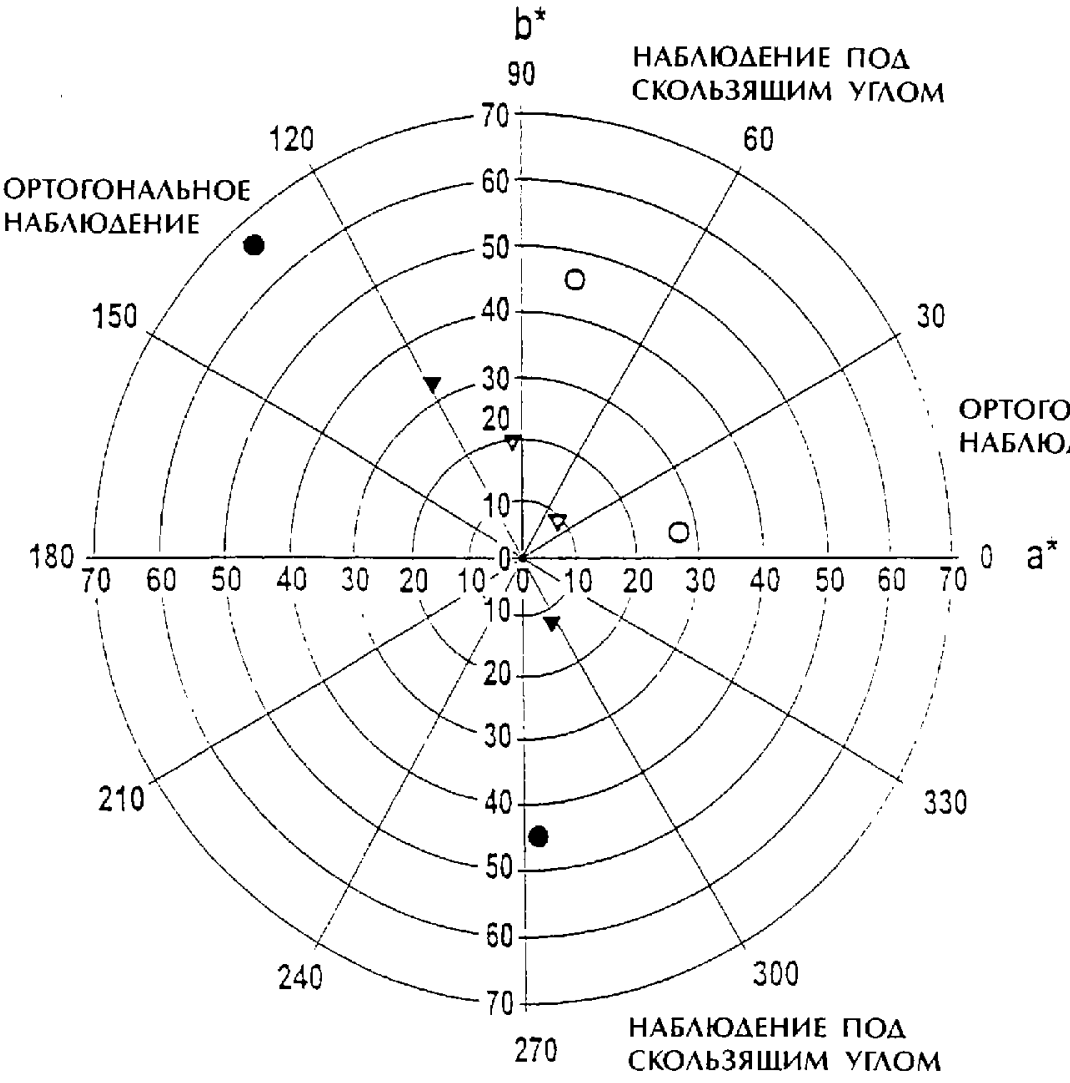

ФИГ. 1b

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

СМЕСИ ОИП FLEX зеленый/синий и BASF ED1820

CIELAB модель цветового пространства:
C* в зависимости от h
$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$
$h = \operatorname{arctg}(a^*/b^*)$




● 100% FLEX зеленый/синий
○ 100% BASF ED1820
▼ 58,8% ОИП FLEX зеленый/синий/41,2% BASF ED1820
▽ 41,2% ОИП FLEX зеленый/синий/58,8% BASF ED1820

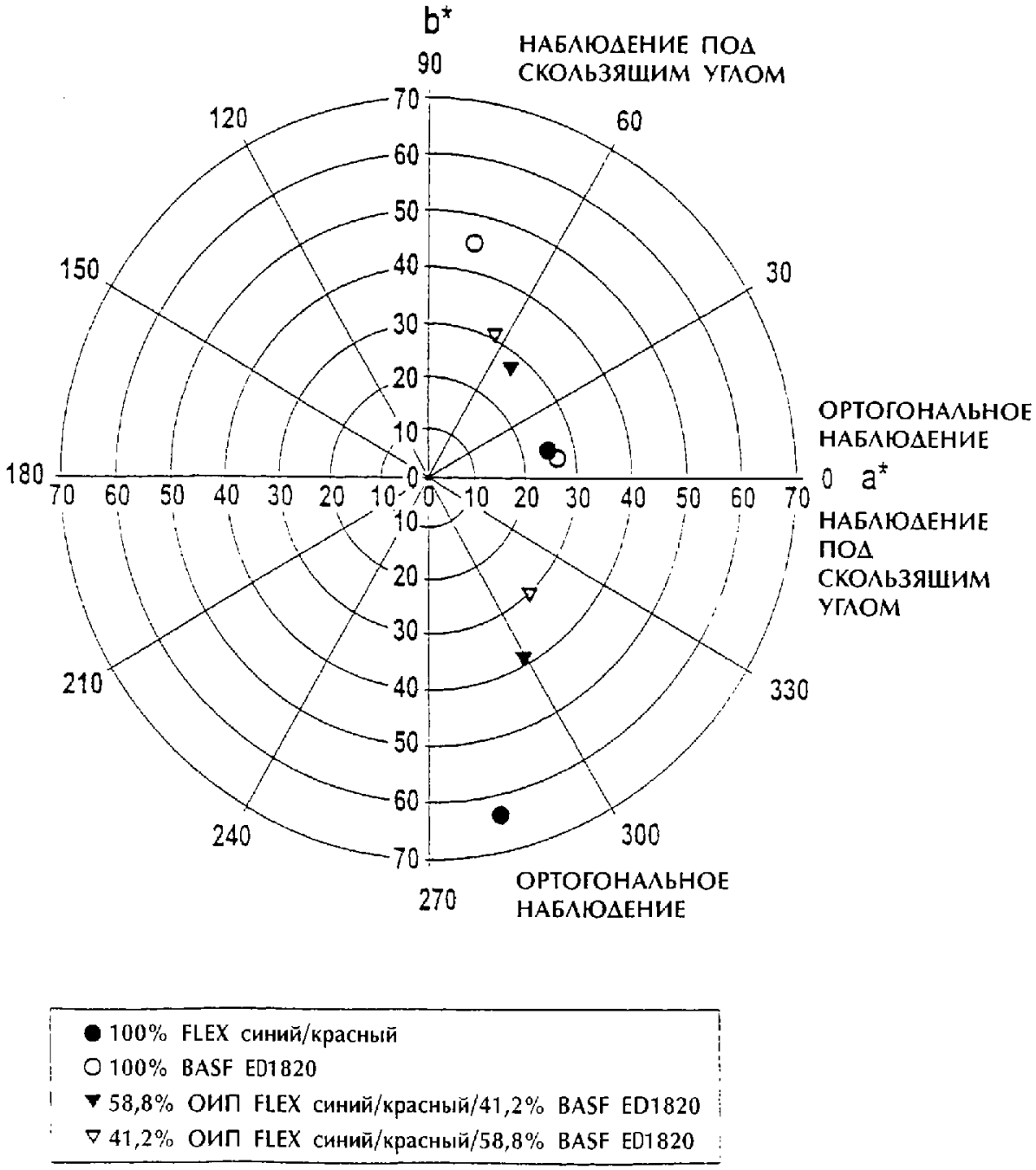
ФИГ. 1c

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

СМЕСИ ОИП FLEX синий/красный и BASF ED1820

CIELAB модель цветового пространства:
C* в зависимости от h
$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$
$h = \operatorname{arctg}(a^*/b^*)$




● 100% FLEX синий/красный
○ 100% BASF ED1820
▼ 58,8% ОИП FLEX синий/красный/41,2% BASF ED1820
▽ 41,2% ОИП FLEX синий/красный/58,8% BASF ED1820

ФИГ. 1d

RU 2220174 C2

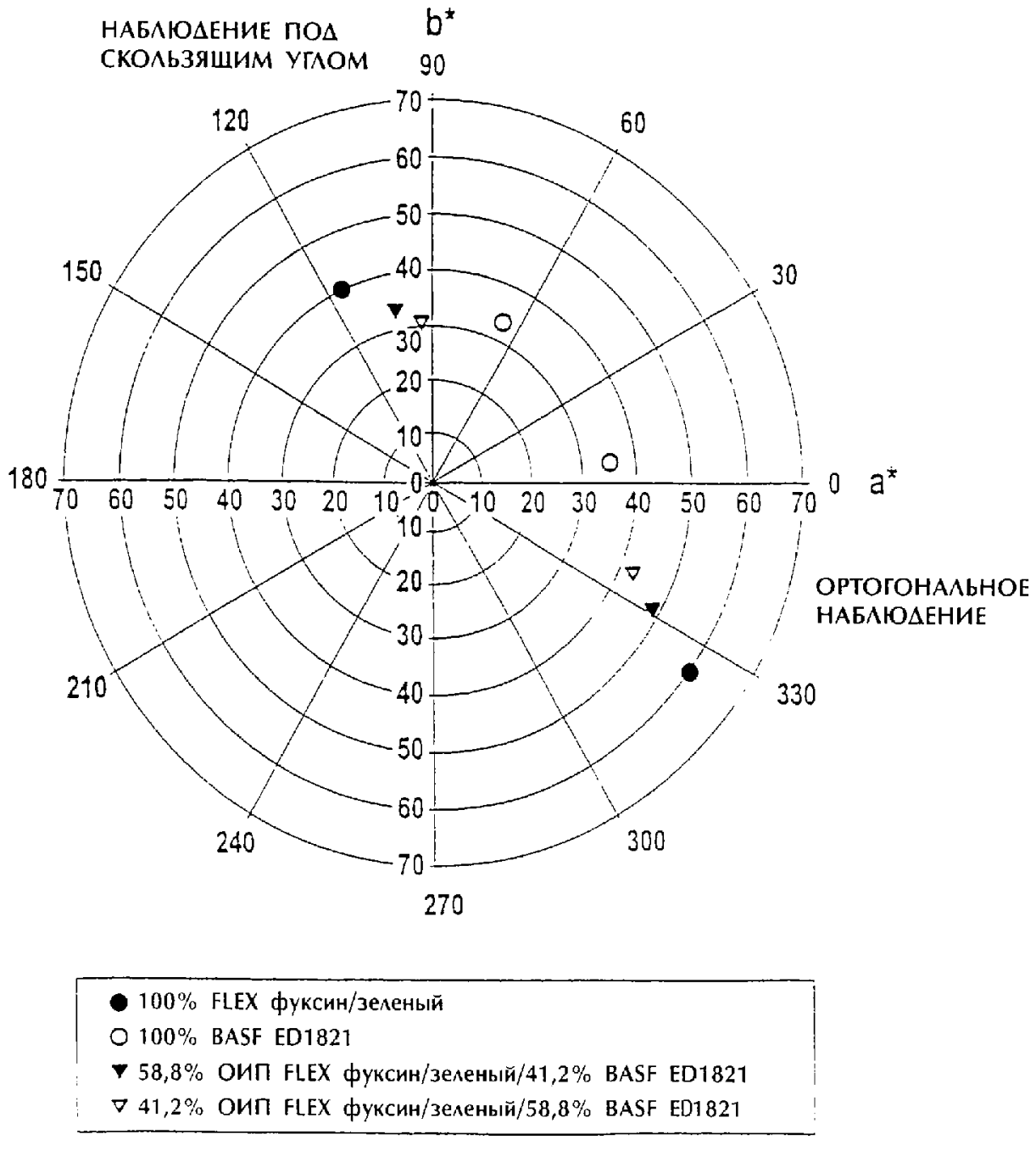
RU 2220174 C2

# СМЕСИ ОИП FLEX фуксин/зеленый и BASF ED1821

## CIELAB модель цветового пространства: C* в зависимости от h

$C^* = \mathrm{sqrt}(a^{*2} + b^{*2})$

$h = \mathrm{arctg}(a^*/b^*)$




ФИГ. 1e

RU 2220174 C2

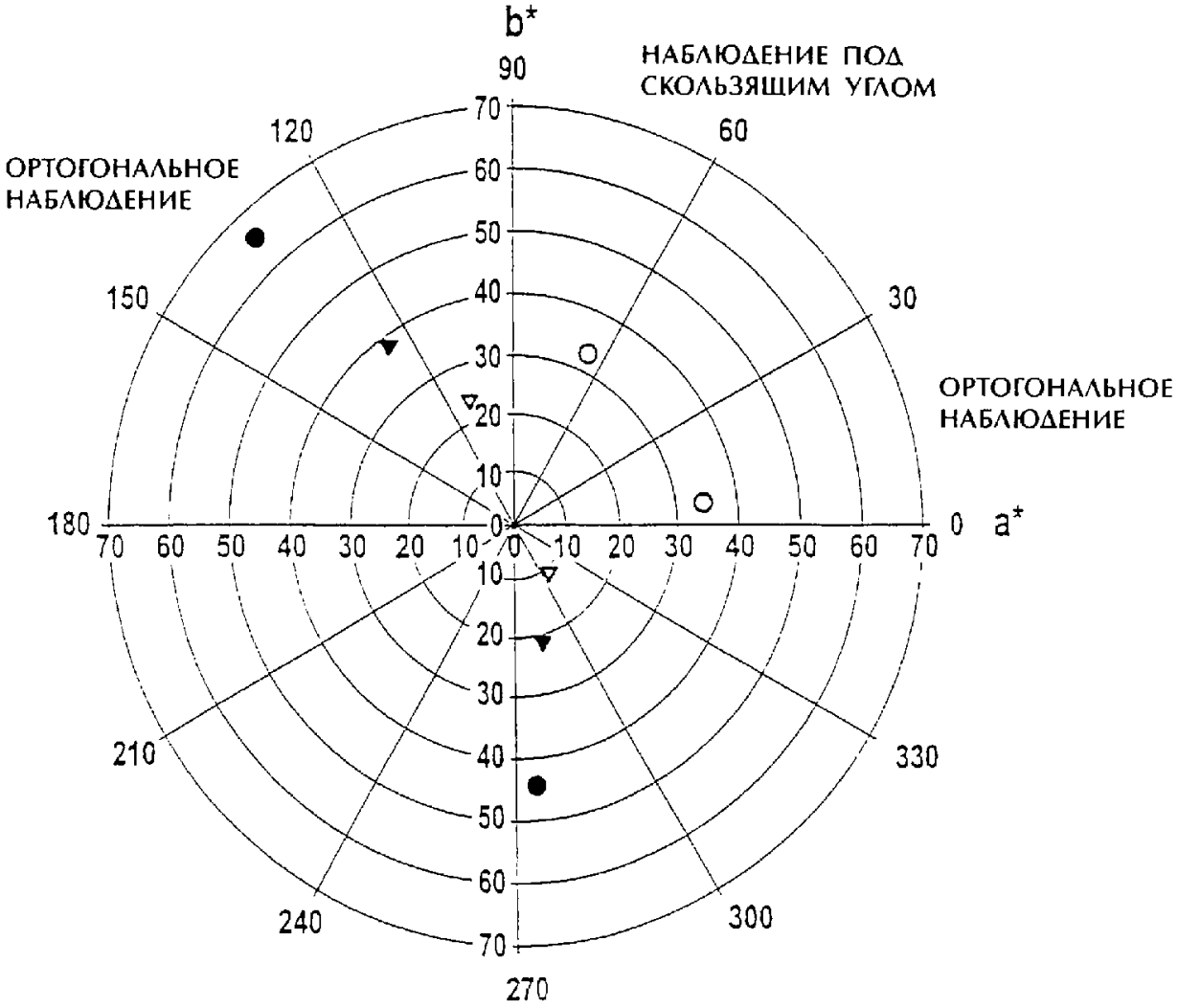
RU 2220174 C2

# СМЕСИ ОИП FLEX зеленый/синий и BASF ED1821

## CIELAB модель цветового пространства: C* в зависимости от h

$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$

$h = \arctg(a^*/b^*)$



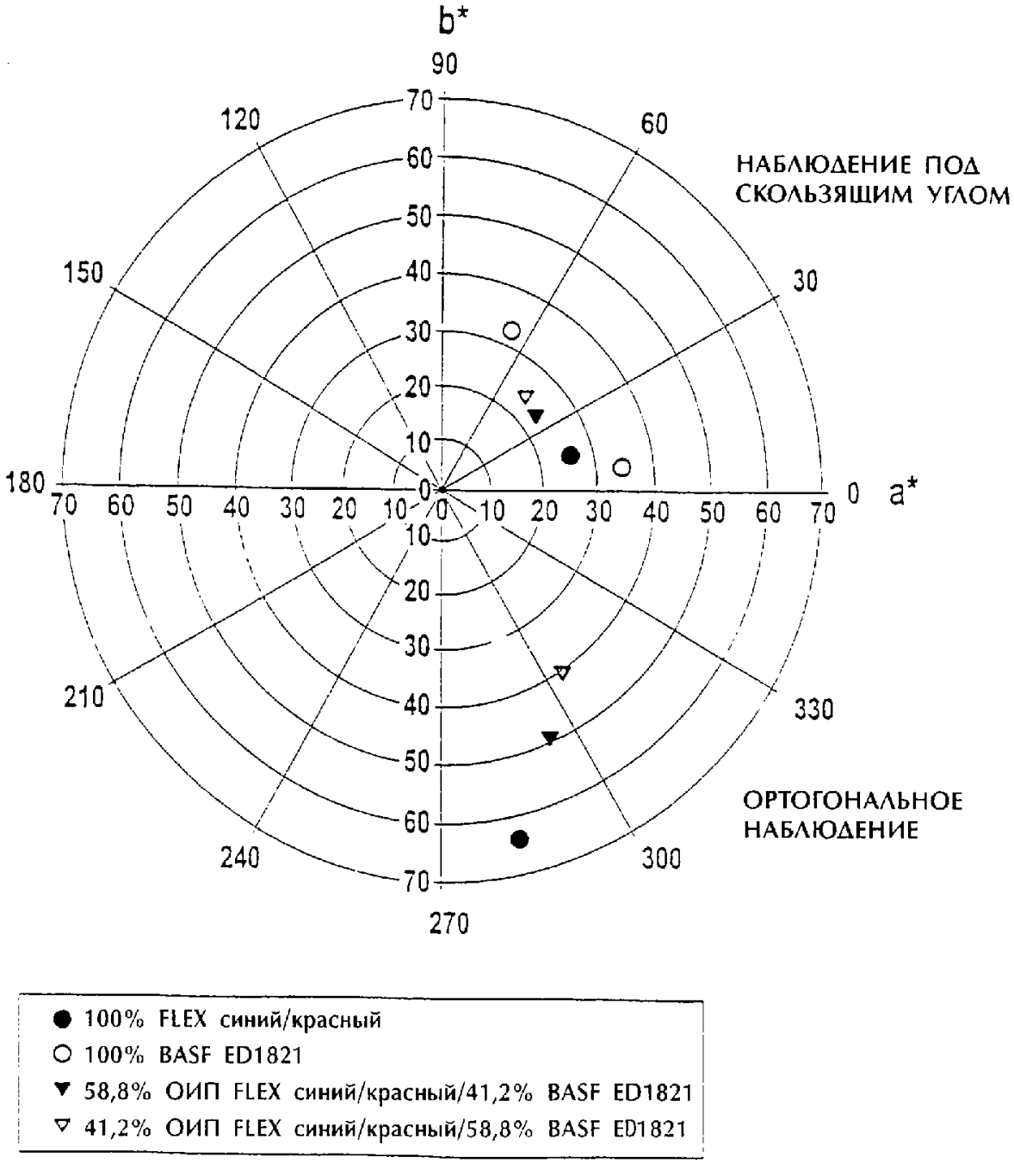

ФИГ. 1f

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

СМЕСИ ОИП FLEX синий/красный и BASF ED1821

CIELAB модель цветового пространства:
C* в зависимости от h
$C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$
$h = \operatorname{arctg}(a^*/b^*)$



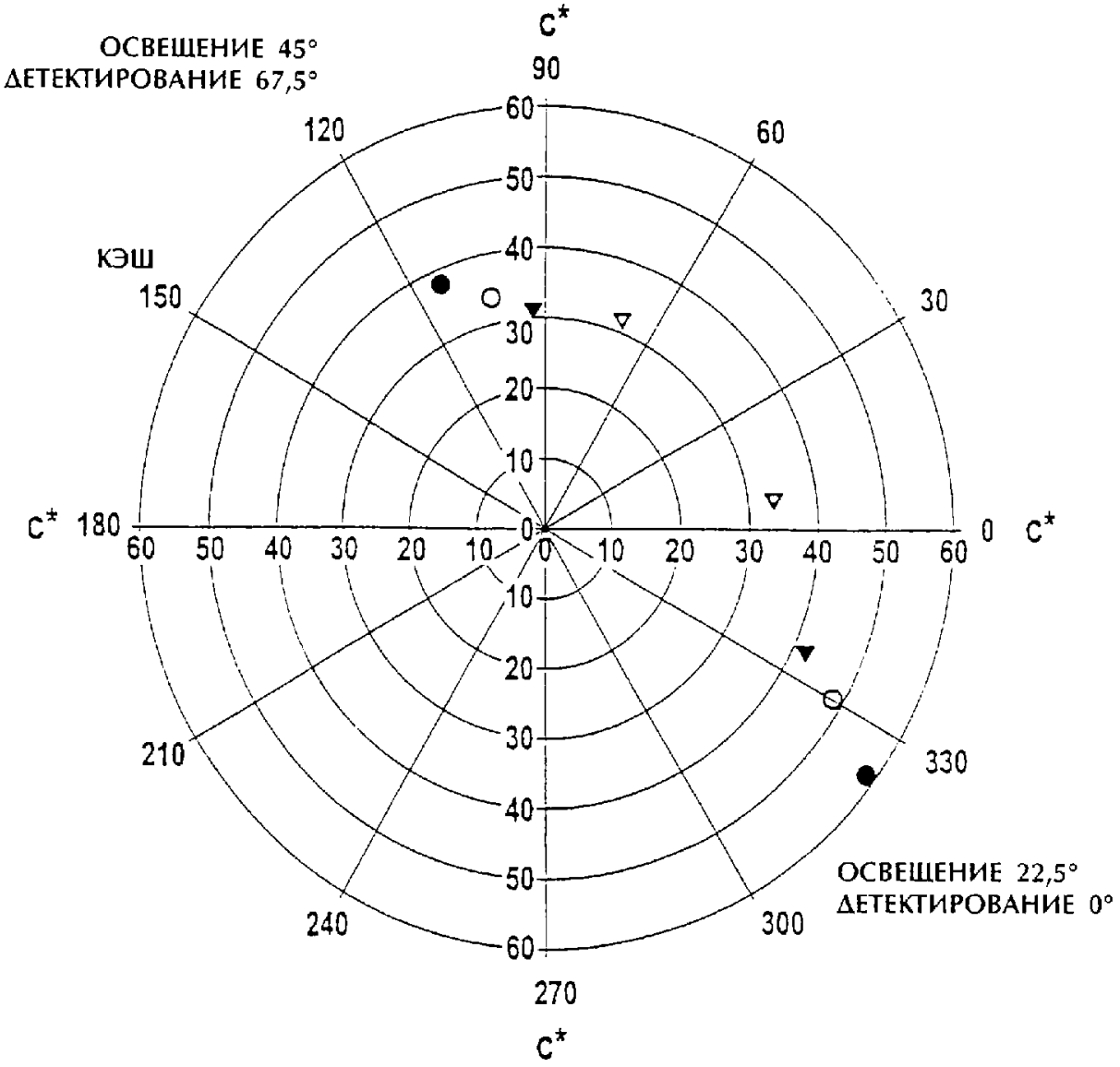

● 100% FLEX синий/красный
○ 100% BASF ED1821
▼ 58,8% ОИП FLEX синий/красный/41,2% BASF ED1821
▽ 41,2% ОИП FLEX синий/красный/58,8% BASF ED1821

ФИГ. 1g

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2

## Колористические измерения.
## Диаграмма в полярных координатах C* и h




Измерения, проводимые на PHYMA Penta Gonio PG-5
Трафаретные оттиски, сделанные Hand Coater n° 3

**ФИГ. 2**

RU 2220174 C2

RU 2220174 C2