

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 964780 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **964780**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**D21H 21/40
B41M 3/14
C09C 1/00
C09D 7/12**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.05.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.11.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **29.11.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **17.05.1995 PCT/EP1995/001871**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

01.06.1994 DE 4419089

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Schmid, Raimund, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Mronga, Norbert, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Kaliba, Claus, Germany, SAKSA, (DE)

4 •Ostertag, Werner, BRD, SAKSA, (DE)

5 •Schmidt, Helmut, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Pelkistettyjen interferenssipigmenttien käyttö väärennyssuojattujen ar vopapereiden valmistamiseen

Användning av reducerade interferenspigment vid framställning av förfa Iskningssäkra värdepapper

Pelkistettyjen interferenssipigmenttien käyttö väärennys- suojattujen arvopapereiden valmistamiseen

Kuvaus

5 Tämä keksintö koskee sellaisten titaanidioksidilla
päällystettyihin levymäisiin silikaattihiukkasiin perustu-
vien erityisten interferenssipigmenttien käyttöä, joita on
kuumennettu pelkistävässä atmosfäärissä, yhdessä valoa si-
rottavien väripigmenttien tai valoa sirottavien valkopig-
10 menttien kanssa väärennyssuojattujen arvopapereiden ja
pakkausten valmistukseen.

Väärennyssuojattujen arvopapereiden, esimerkiksi
seteleiden, postimerkkien, sekkien, veromerkkien, sekkiti-
likorttien, juna- tai lentolippujen, luottokorttien, puhe-
15 linkorttien, arpalippujen, osakkeiden, lahjoitustodistus-
ten, todistusten tai henkilökorttien, valmistus on yhä
tehokkaampien värikopioikoneiden ja niihin liittyvien vää-
rennysmahdollisuuksien käyttööntulon valossa yhä tärkeäm-
pää. Sama koskee arvokkaita pakkauksia.

20 Väärennyssuojattujen arvopapereiden tai pakkausten
kysyntään on aiemmin vastattu monenlaisin tavoin. Alkupe-
räiskappaleen karakterisointiin on käytetty esimerkiksi
magneettipigmenttejä tai fluoresenssiväriaineita. Näiden
tunnusmerkintöjen epäkohtana on kuitenkin, että niiden
25 läsnäolo ei ole havaittavissa välittömästi visuaalisesti
vaan ainoastaan asianmukaisten, enemmän tai vähemmän kal-
liiden lukulaitteiden avulla. Sama pätee IR- tai UV-väri-
aineita tai -pigmenttejä sisältäviin tunnusmerkintöihin.

Kiinnostavampia ovat siksi tunnusmerkinnät, jotka
30 ovat havaittavissa ilman apuvälineitä paljain silmin riit-
tävän varmasti ja mahdollistavat alkuperäiskappaleen hel-
pon erottamisen kopiosta. Tähän tarkoitukseen on käytetty
vesileimoja, hopeanhohtoisia metallililiuskoja, jotka tois-
tuvat kopiossa mustina valon kokonaisheijastuksen vuoksi,
35 tai hologrammeja. Näiden tunnusmerkintöjen epäkohtana on

kuitenkin, että niitä on helppo jäljitellä tai ne ovat hologrammien tapauksessa kalliita ja vaurioitumisalttiita.

Aivan viime aikoina on lisäksi käytetty aitouden erityiseen tunnusmerkitsemiseen myös yksinkertaisia interferenssipigmenttejä. Vaalealle taustalle levitetyt interferenssipigmentit eivät suoraan katsottuina ole kuitenkaan käytännössä katsojan havaittavissa, hän pystyy löytämään tunnusmerkinnän tarkan sijaintikohdan vain vaivalloisesti, ja tunnusmerkintä jää häneltä siksi helposti huomaamatta.

Perinteiset interferenssipigmentit (joita kuvataan esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 087 827) ovat muodoltaan levymäisiä kiiltopigmenttejä, jotka koostuvat pääasiassa kiillesubstraatista, joka on päällystetty kerroksella valoa voimakkaasti taittavaa materiaalia, esimerkiksi rutiilia, zirkoniumdioksidia tai tinadioksidia, missä yhteydessä kerroksella on määrätty paksuus (yleensä > 50 nm), niin että muodostuu "ohuiden levyjen värejä". Interferenssipigmenttejä täytyy levittää suunnatusti. Interferenssiväripigmenttien värivaikutelman intensiteetti on kuitenkin heikko sirottaviin väripigmentteihin verrattuna. Niillä esiintyy kulmasta riippuva heijastusmaksimi. Mainittunlaisia interferenssipigmenttejä on käytetty monia vuosia kosmetiikassa ja muovialalla.

Lisäksi tunnetaan monikerrospigmenttejä, joissa esiintyy selvä, kulmasta riippuva värinvaihtelu ja joita valmistetaan saattamalla hyvin hienojakoiseen muotoon substraatista irrotettuja ohuita monikerroskalvoja (niin kutsutut Thin Film Security Devices, ohutkalvoturvallisuusvälineet; US-patenttijulkaisu 4 434 010 ja US-patenttijulkaisu 5 059 245). Mainittunlaisten pigmenttien optisen toimintaperiaatteen pohjana on läpäisysuodatinperiaate. Pigmenttien kerrosrakenne käsittää tyypillisesti 5 kerrosta; esimerkiksi piidioksidista koostuva heikosti taittava eristekerros, esimerkiksi titaanista, alumiinista tai kromista koostuva puoliläpäisevä heijastava metallikerros,

esimerkiksi piidioksidista koostuva heikosti taittava
eristekerros, esimerkiksi alumiinista tai titaanista koos-
tuva voimakkaasti heijastava läpinäkymätön metallikerros,
esimerkiksi piidioksidista koostuva heikosti taittava
5 eristekerros, esimerkiksi alumiinista, kromista tai titaa-
nista koostuva puoliläpäisevä heijastava metallikerros ja
esimerkiksi piidioksidista koostuva heikosti taittava
eristekerros.

Mainitunlaisten pigmenttien epäkohtana on kuiten-
10 kin, että ne ovat kalliita, niitä ei voida valmistaa suu-
ria määriä eikä niillä ole emäksenkestävyyttä eikä useim-
miten toivottua haponkestävyyttä.

Aiemmin julkaisemattomassa DE-hakemusjulkaisussa
4 241 753 kuvataan väärennyssuojattuihin arvopapereihin
15 tarkoitettuja interferenssipigmenttejä, joissa on vähin-
tään yksi väritön, voimakkaasti taittava metallioksidiker-
ros ja ei-selektiivisesti absorboiva metalli- ja/tai me-
tallioksiditai hiilikerros mutta ei pelkistettyä titaa-
nidioksidipäälytystä.

20 Tämän keksinnön päämääränä oli tarjota käyttöön
lisää ominaisuuksiltaan edullisia interferenssipigmenttejä
käytettäväksi arvopapereiden ja pakkausten väärennyssuo-
jausmerkintäalueella.

Siten löydettiin sellaisten titaanidioksidilla
25 päälytettyihin levymäisiin silikaattihiukkasiin perustu-
vien erityisten interferenssipigmenttien käyttö, joita on
kuumennettu pelkistävässä atmosfäärissä, yhdessä valoa
sirottavien väripigmenttien tai valoa sirottavien valko-
pigmenttien kanssa väärennyssuojattujen arvopapereiden ja
30 pakkauksien valmistukseen, erityisesti sellaisten, joita
on vaikea tai mahdoton kopioida.

Lisäksi on löydetty interferenssipigmenttien edul-
linen käyttö, jolle on tunnusmerkillistä, että niitä käy-
tetään yhdessä sellaisten valoa sirottavien väripigment-

tien kanssa, joiden väri on interferenssipigmenttien heijastusvärin komplementtiväri.

Keksinnön mukaisesti käytettäviin interferenssipigmentteihin soveltuvia levymäisiä silikaattisubstraatteja ovat erityisesti vaaleat tai valkoiset kiilteet, jolloin edullisesti märkäjauhetusta muskoviitista koostuvat suomumaiset hiukkaset ovat erityisen edullisia. Muutkin luonnonkiilteet, kuten flogopiitti tai biotiitti, keinotekoiset kiilteet, ja suomumaiset talkki- ja lasihiukkaset ovat luonnollisesti myös soveltuvia.

Substraattihiukkaset on päällystetty olennaisilta osiltaan titaanidioksidista koostuvalla kerroksella, joka voi sisältää vähäisenä aineosana (< 5 paino-%) muita, edullisesti värittömiä metallioksideja, kuten zirkoniumdioksidia ja tinadioksidia.

Mainitut pigmentit ovat yleisesti tunnettuja, ja niitä kuvataan esimerkiksi julkaisuissa DE-A 1 467 468, DE-A 3 237 264 ja DE-A 2 009 566. Titaanidioksidilla päällystettyjä levymäisiä kiillehiukkasia myydään nimillä Iriodin[®] (E. Merck, Darmstadt), Flonac[®] (Kemira Oy, Pori, Suomi) tai Mearlin[®] (Mearl Corporation, Ossining, New York).

TiO₂-kerroksen paksuus määrää värisävyn ja on toivotun interferenssivärin mukaan yleensä 20 - 200 nm, edullisesti 40 - 160 nm.

Keksinnön mukaisesti käytettäviä interferenssipigmenttejä saadaan kuumentamalla titaanidioksidilla päällystettyjä levymäisiä silikaattihiukkasia yhden tai useamman pelkistävän kaasun läsnä ollessa.

Pelkistäviksi kaasuiksi soveltuvat erityisesti vety ja ennen kaikkea ammoniakki samoin kuin näiden kahden kaasun seokset, jotka on edullisesti laimennettu inerttikaa-sulla.

Tähän pelkistyskäsittelyyn sopivat lämpötilat ovat yleensä alueella 500 - 1 000 °C, edullisesti 600 - 800 °C.

Kulloistenkin reaktio-olosuhteiden (pelkistävän kaasun pitoisuus ja laji, lämpötila, käsittelyn kesto) saadaan joukko titaanioksidi- ja/tai -nitridiyhdisteitä, joissa titaanin hapetusluku on < 4 , esimerkiksi alempia
 5 titaanioksiedeja, kuten Ti_3O_5 ja Ti_2O_3 , aina TiO :iin, titaanioksinitridiin ja myös titaaninitridiin asti.

Mainitunlaisia interferenssipigmenttejä ja niiden valmistusta kuvataan julkaisuissa JP-A 164 653/1983, 126 468/1984 ja 184 570/1985 samoin kuin ennen kaikkea
 10 julkaisuissa DE-A 3 433 657 ja EP-A 332 071.

Keksinnön mukaisesti ovat käyttökelpoisia erityisesti sellaiset interferenssipigmentit, joissa TiO_2 -kerros ei ole pelkistynyt täydellisesti ja joissa on siis vielä jäljellä titaanidioksidia mainittujen pelkistettyjen ti-
 15 taanidihdisteiden ohella.

Erityisen edullisia ovat pigmentit, joissa pelkistettyjen titaanidihdisteiden osuus on 0,1 - 50 paino-%, ennen kaikkea 0,1 - 10 paino-%, vielä jäljellä olevan TiO_2 :n määrästä laskettuna ja jotka ovat siis vain "heikosti" tai "erityisen heikosti" pelkistyneitä.
 20

Pelkistysasteen kasvaessa pigmenttien varsinainen väri siirtyy titaanin pelkistystuotteen absorptiovärin suuntaan, mistä syystä voimakkaammin pelkistetyt pigmentit soveltuvat erityisesti siniselle - violetille värisävyalueelle.
 25

Heikommin pelkistetyillä pigmenteillä voidaan sitä vastoin kattaa koko värisävyalue. Saadaan väriltään pastellisävyisiä voimakkaasti kiiltäviä pigmenttejä, jotka antavat kopioitaessa tulokseksi silmään pistäviä vääriä
 30 värejä.

Keksinnön mukaisille pigmenteille on lisäksi ominaista hyvä valonkestävyys.

Keksinnön mukaisesti käytettävillä interferenssipigmenteillä voi vielä olla värittömästä tai selektiivisesti absorboivasta metallioksidista koostuva peitekerros.
 35

Tähän kerrokseen soveltuvia metallioksiedeja ovat esimerkiksi titaani-, zirkonium-, tina-, kromi-, rauta-, alumiini-, pii- tai sinkkioksidi tai niiden seokset. Tällä kerroksella voidaan muuttaa edelleen pigmentin interferenssiväriä ja käytettäessä värillisiä oksiedeja lisäksi myös pigmentin varsinaista väriä.

On kuitenkin edullista käyttää interferenssipigmenttejä, joilla ei ole peitekerrosta.

Keksinnön mukaisesti käytettävien interferenssipigmenttien keskimääräinen hiukkaskoko (hiukkasen suurimman läpimitan mukaan laskettuna) on edullisesti 5 - 30 μm .

Niitä käytetään yhdistettyinä valoa sirottaviin väripigmentteihin tai valoa sirottaviin pigmentteihin.

Valoa sirottavilla pigmenteillä tarkoitetaan pigmenttiväriaineita, joiden toimintamekanismi perustuu pääasiassa selektiiviseen absorptioon tai diffuusiin sironnaan. Valoa sirottavina väripigmentteinä voivat tässä yhteydessä toimia myös läpinäkyvillä väriaineilla pintaväriä jätty valoa sirottavat valkopigmentit.

Käytettävien valoa sirottavien väripigmenttien väri on edullisesti interferenssipigmenttien heijastusvärin komplementtiväri.

Soveltuvia valoa sirottavia väripigmenttejä ovat sekä epäorgaaniset että orgaaniset pigmentit, joiden taitekerroin n on yli 1,65.

Esimerkkejä epäorgaanisista pigmenteistä ovat rautaoksidit, vismuttivanadaatti, värilliset spinellit ja nikkelititaanikeltainen.

Esimerkkejä orgaanisista pigmenteistä ovat monoatsopigmentit (esimerkiksi asetetikkahappoarylidijohdannaisista tai β -naftolijohdannaisista peräisin olevat tuotteet), monoatsolakkaväriaineet, kuten β -hydroksinaftoehapolakkaväriaineet, diatsopigmentit, kondensoidut diatsopigmentit, isoindoliinijohdannaiset, naftaleeni- tai peryleenitetrakarboksyylihapon johdannaiset, antrakininipig-

mentit, tioindigojohdannaiset, atsometiinijohdannaiset, kinakridoni, dioksatsiinit, pyratsolikinatsoloni, ftalosyaniinipigmentit ja emäksiset lakkaväriaineet, kuten triaryylimetaanilakkaväriaineet, mikäli niiden taitekerroin on yli 1,65. Muussa tapauksessa nämä pigmentit soveltuvat valoa sirottavien valkopigmenttien pintavärjäämiseen.

Sopivana valoa sirottavana valkopigmenttinä mainittakoon erityisesti titaanidioksidi.

Interferenssipigmenttien keksinnön mukaisesta käytöstä on visuaalisen havaitsemisen kannalta seuraavat edut: Pigmentoitu merkintäkenttä on havaittavissa vaivattomasti kaikissa kulmissa, myös läpinäkyvällä ja vaalealla taustalla, koska heijastunut interferenssiväri on keksinnön mukaisen päällysteen ansiosta havaittavissa olennaisesti selvempänä ja paljon voimakkaampana. Lisäksi kopiannissa muodostuu tehokkaillakin värikopiokoneilla väriä värejä.

Jos esimerkiksi kopioidaan violetilla interferenssipigmentillä ja valoa sirottavalla valkopigmentillä (esimerkiksi rutiililla) merkitty arvopaperi, toistuu valkoisella sirottavalla taustalla oleva violettiä väriä heijastava interferenssipigmentti väärän värisenä, keltaisena. Jos tausta pigmentoidaan titaanidioksidin sijasta rautapunaishalla, kobolttispinellisinisellä tai halogenoidulla ftalosyaniinilla, syntyy värikopioon ruskehtavia, vihertäviä tai kellanvihreitä väriä värejä. Sama tulos saavutetaan, jos valoa sirottava valkopigmentti pintavärjätään väriaineilla, esimerkiksi paperin väriaineilla, punaisella, sinisellä tai keltaisella.

Erityisen edullista on yhdistää keksinnön mukainen interferenssipigmentti sellaisiin valoa sirottaviin väripigmentteihin, joiden väri on interferenssipigmenttien heijastusvärin komplementtiväri. Jos esimerkiksi sinivioletilla interferenssipigmentillä muodostetaan kuvio keltaista sirottavalla pigmentillä värjätylle taustalle, ku-

vio häviää värikopiossa, koska se toistuu vihertävänkel-
taisena vääränä värinä.

Mainitut vaikutukset ovat erityisen silmiinpistäviä
ja suojaavat siten parhaiten väärentämiseltä, jos interfe-
5 renssipigmentit tulevat arvopapreiden valmistuksen yhtey-
dessä aivan pinnalle, ts. ne painetaan valoa sirottavalla
väri- tai valkopigmentillä painetulle taustalle, mutta
ovat kuitenkin täysin havaittavissa, vaikkakaan ei yhtä
selvästi, jos interferenssipigmentti ja valoa sirottava
10 väri- tai valkopigmentti sekoitetaan ja käytetään sitten
yhdessä painamiseen.

Keksinnön mukaisia interferenssipigmenttejä on tar-
koituksenmukaista käyttää valmistamalla painoväri ja teke-
mällä sitten painatus teollisuudessa tavanaomaisilla pai-
15 nomenetelmillä, esimerkiksi seri-, syvä-, pronssi-, flek-
so- tai offsetpainomenetelmillä.

Näitä pigmenttejä voidaan sisällyttää erityisen
edullisesti myös lakkoihin, joita käytetään painotuottei-
den pintalakkaukseen.

20 Yhtenä muuna edullisena käyttönä mainittakoon myös
sisällyttäminen muovikalvoihin, jotka voidaan haluttaessa
laminoida paperille.

Esimerkkejä

Keksinnön mukaisten interferenssipigmenttien val-
25 mistus ja käyttö

Esimerkki 1

Yksikaulaisessa pyöreässä kvartsikolvissa, jota
voitiin pyörittää moottorilla, jonka vetoakseli oli varus-
tettu kaasun syöttö- ja poistoputkella, ja joka oli kuu-
30 mennusta varten kaksiseinäisen saranauunin ympäröimänä,
tehtiin 15 g TiO_2 :lla päällystettyä kiillepigmenttiä, jonka
interferenssiväri oli violetti (Iriodin^R 219 Rutil Perl-
lila; Merck), ensin inertiksi johtamalla sille 2 tunnin
ajan tyypeä nopeudella 15 l/h ja kuumennettiin se sitten
35 lämpötilaan 700 °C. Sen jälkeen inerttikaasun joukkoon

sekoitettiin ammoniakkia virtausnopeudella 2 l/h. Ammonia-
kin syöttö lopetettiin 2 tunnin kuluttua ja kuumnus kyt-
kettiin pois. Huoneenlämpötilaan jäähtytyksen aikana jat-
kettiin huuhtomista typellä.

5 Siten valmistettu pigmentti oli väriltään heikosti
violetti.

 Seripainovärin valmistamiseksi sekoitettiin 7,5 g
pigmenttiä 92,5 g:aan tavanomaista sideaineliuosta [koos-
tumus: vinyylidikloridi- ja vinyyli-isobutyylieetteripohjai-
10 nen kopopyleeri (vastaa tuotetta Laroflex[®] MP 45), asetaat-
ti, alifaattiset hiilivedyt].

 Tätä väriä levitettiin sitten tavanomaisella seri-
painokoneella (seulan silmäkoko 112 µm) päällystetylle,
keltaiselle, vismuttivanadaattia sisältävällä painovärillä
15 etupuoleltaan painetulle paperille kerrospaksuudeksi 45 µm
ja annettiin sen kuivua ilmassa.

 Painettu merkki oli myös ohuiden viivojen ollessa
kyseessä selvästi havaittavissa keltaisella taustalla.

 Merkki hävisi värikopiossa, vain keltainen tausta
20 oli nähtävissä.

 Jos merkki painettiin pelkistämätöntä lähtöainepig-
menttiä sisältävällä painovärillä keltaiselle paperille,
se oli käytännöllisesti katsoen näkymätön jo alkuperäis-
kappaleessa.

25 Merkki painettiin lisäksi keksinnön mukaisella pai-
novärillä valkoiselle, TiO₂:lla päällystetylle paperille.
Merkillä oli kiiltokulmassa violetti heijastusväri ja
kiiltokulman ulkopuolella keltaiseen vivahtava harmaa vä-
ri.

30 Värikopiossa merkki toistui sitruunankeltaisena.

Esimerkki 2

 Esimerkkiä 1 vastaavalla tavalla tehtiin 15 g
TiO₂:lla päällystettyä kiillepigmenttiä, jonka interferens-
siväri oli sininen (Iriodin 221 Rutil Feinblau; Merck),
35 ensin inertiksi johtamalla sille typpeä nopeudella 10 l/h

ja kuumennettiin se sitten lämpötilaan 700 °C. Sen jälkeen seuraava samoin 2 tuntia kestävä pelkistys tehtiin typen (5 l/h) ja ammoniakkin (5 l/h) seoksella.

5 Saatu pigmentti oli väriltään heikosti violetti, ja siitä valmistettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 seripainoväri ja tehtiin tällä painatus.

 Merkillä oli valkoisella, TiO_2 :lla päällystetyllä paperilla kiiltokulmassa sininen heijastusväri ja kiiltokulman ulkopuolella keltaiseen vivahtava harmaa väri.

10 Värikopiossa merkki toistui väriltään vääränä, voimakkaan keltaisena.

 Jos painatus tehtiin keltaiselle paperille, painettu merkki oli myös ohuiden viivojen ollessa kyseessä selvästi havaittavissa, kun taas värikopiossa se muuttui näkymättömäksi.

15

Patenttivaatimukset

1. Sellaisten titaanidioksidilla päällystettyihin
levymäisiin silikaattihiukkasiin perustuvien interferens-
5 sipigmenttien käyttö, joita on kuumennettu pelkistävässä
atmosfäärissä, yhdessä valoa sirottavien väripigmenttien
tai valoa sirottavien valkopigmenttien kanssa väärennys-
suojattujen arvopapereiden ja pakkausten valmistukseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, t u n -
10 n e t t u siitä, että titaanidioksidilla päällystettyjä
levymäisiä silikaattihiukkasia on kuumennettu ammoniakin
ja/tai vedyn läsnä ollessa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen käyttö,
t u n n e t t u siitä, että titaanidioksidilla päällyste-
15 tyt levymäiset silikaattihiukkaset on kuumennettu lämpöti-
laan 500 - 1 000 °C.

4. Patenttivaatimusten 1 - 3 mukainen käyttö,
t u n n e t t u siitä, että valoa sirottavien väripig-
menttien väri on interferenssipigmenttien heijastusvärin
20 komplementtiväri.