

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2002-2784**
(22) Přihlášeno: **14.02.2001**
(30) Právo přednosti: **16.02.2000 EP 00103177**
(40) Zveřejněno: **18.06.2003**
(Věstník č. 6/2003)
(47) Uděleno: **17.05.2012**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **27.06.2012**
(Věstník č. 26/2012)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2001/001644**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2001/060924**

(11) Číslo dokumentu:

303 256

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C09C 1/00 (2006.01)
C09C 1/64 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
C09D 5/22 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
EP 927 749 A; CZ PV 2001-718 A.

(73) Majitel patentu:
SICPA HOLDING SA, 1008 Prilly, CH
(72) Původce:
Rozumek Olivier, St. Martin, CH
Müller Edgar, 1700 Fribourg, CH
(74) Zástupce:
Čermák a spol., JUDr. Karel Čermák, advokát, Národní
32, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:
**Pigment vykazující barevný posun závisející na
úhlu pohledu, způsoby jeho výroby a použití,
nátěrová kompozice a výrobky s jejím obsahem**

(57) Anotace:
Pigment obsahující interferenční strukturu mající alespoň dvě
tenké filmové vrstvy odlišných materiálů, přičemž struktura
obsahuje alespoň jednu světlo propouštějící dielektrickou
vrstvu s prvním a druhým povrchem, které jsou vzájemně v
podstatě rovnoběžné; a alespoň jednu semitransparentní,
částečně odrazivou vrstvu uspořádanou na prvním a/nebo
druhém povrchu dielektrické vrstvy, přičemž uvedený pigment
vykazuje barevný posun závisející na úhlu pohledu, kde
alespoň jedna světlo propouštějící dielektrická vrstva obsahuje
alespoň jeden luminiscenční materiál. Způsoby výroby tohoto
pigmentu zahrnují nanášení uvedené dielektrické vrstvy
obsahující luminiscenční materiál. Použití tohoto pigmentu
pro bezpečnostní aplikace. Nátěrová kompozice, zejména
tiskařská barva, obsahující tento pigment a výrobek, zejména
bezpečnostní dokument nebo hromadný materiál, obsahující
tuto nátěrovou kompozici nebo pigment.

CZ 303256 B6

Pigment vykazující barevný posun závislé na úhlu pohledu, způsoby jeho výroby a použití, nátěrová kompozice a výrobky s jejím obsahem

5 Oblast techniky

Vynález se týká pigmentu obsahujícího interferenční strukturu a vykazujícího barevný posun závislé na úhlu pohledu, způsobů jeho výroby a použití, zejména pro bezpečnostní aplikace, nátěrové kompozice, zejména tiskařské barvy, s jeho obsahem, a výrobků opatřených povlakem této nátěrové kompozice nebo obsahujících tento pigment.

Dosavadní stav techniky

15 Pigmenty vykazující barevný posun či změnu v závislosti na úhlu pohledu, tak zvané opticky proměnlivé pigmenty (dále rovněž OVP), jsou od roku 1987 používány u bankovek a cenných dokumentů jako účinný ochranný nástroj proti padělání, který se dá aplikovat tiskařskou technikou. Na celém světě se v současné době velká část tištěných cenin spoléhá na opticky proměnlivé ochranné nástroje, které mají znemožnit kopírování, mezi nimiž si našla nezastupitelné místo opticky proměnlivá tiskařská barva (optically variable ink – OVI).

Kopírovací stroje nejsou schopny reprodukovat posun barevného odstínu závislý na úhlu pohledu. Dnes je komerčně dostupné široké spektrum různých typů OVP materiálů, přičemž všechny tyto materiály jsou závislé na interferenci tenkovrstvých struktur. Nicméně odstín, barevný posun a sytost barvy struktur závisí na materiálu, který tyto vrstvy tvoří, na sledu a počtu vrstev, na tloušťce vrstvy a rovněž na způsobu výroby.

První typ OVP vyrobený fyzikálním napařováním poskytuje velmi jasné barvy, viz patent US 4 705 300, US 4 705 356, US 4 721 217, US 4 779 898, US 4 930 866, US 5 084 351 a jejich relace. Tento OVP je konstruován jako napařovaná tenkovrstvá Fabry–Perot rezonanční vrstvená struktura. V odborné literatuře byl popsán jednoduchý sendvičový sled vrstev kov–dielektrikum–kov, a stejně tak dvojitý sendvičový sled vrstev kov–dielektrikum–kov–dielektrikum–kov. Aby střední kovová vrstva poskytla maximální odrazivost dopadajícího světla, lze ji realizovat jako neprůsvitnou, zcela odrazivou vrstvu. Horní kovová vrstva(y) musí být částečně transparentní, takže světlo se může sdružovat uvnitř i mimo Fabry–Perot rezonátor.

Světlo, dopadající na opticky proměnlivou pigmentovou vložku uvedeného typu kov–dielektrikum–kov, je částečně odraženo horní kovovou vrstvou. Další část světla cestuje dielektrikem a je odraženo spodní kovovou vrstvou. Obě odražené části dopadajícího světla se nakonec zkombinují a vzájemně interferují. Konstrukční nebo destrukční interference závisí na tloušťce dielektrické vrstvy a na vlnové délce dopadajícího světla. V případě bílého dopadajícího světla se část složek světla majících určité vlnové délky odrazí, zatímco další složky mající jiné vlnové délky se neodrazí. To dává vzniknout spektrální selekci, a tedy barevnému vzhledu.

Dráhový rozdíl mezi částí světla odraženou horní vrstvou a částí světla odraženou spodní vrstvou pozoruhodně závisí na úhlu dopadu, a vede tak ke vzniku interferenční barvy.

Základem dalšího, druhého typu OVP vyrobeného podle EP 708 154; DE 195 25 503; US 5 624 468; US 5 401 306; US 4 978 394; US 4 344 987 a jejich relací, jsou potažené hliníkové vložky. Mechanicky vyhlazené hliníkové částice jsou potaženy za použití chemického napařování (CVD) nebo pomocí jiných chemických metod prováděných za mokra dielektrickou vrstvou a následně kovovou nebo druhou dielektrickou vrstvou. Interferenční barvy jsou dosaženy stejným způsobem jako ve výše popsaném případě.

Výroba tohoto typu OVP je sice méně nákladná než výroba prvního typu, ale na druhé straně vykazují méně jasné barvy a menší úhlově dependentní barevnou změnu než první typ.

Podstatou ještě dalšího třetího typu OVP jsou kapalné krystalické pigmenty. Základem těchto pigmentů, které se například vyrábí podle EP 601 483; EP 686 674 a jejich relací, jsou polymero-

5 vané cholesterové kapalné krystalické (LC) fáze. Cholesterové LC fáze vykazují šroubovicové uspořádání molekul vedoucí k periodické změně indexu odrazu materiálu ve směru kolmém k povrchu, což má zase podobný vliv na rozptyl světla a propustnost světla jako v případě Fabry-Perot interferenční vrstvené struktury. Díky šroubovicovému uspořádání cholesterových LC fází

10 se preferenčně odráží světlo jedné kruhové polarizace, zatímco druhá kruhová polarizační složka je výhodně propouštěna a musí být absorbována tmavým pozadím. Tento typ OVP vykazuje méně jasné barvy než OVP na bázi struktury kovová vrstva – odrazivá vrstva. Schopnost měnit barvu jsou u tohoto typu OVP vynikající, nicméně jsou dány spíše nízkým indexem odrazu organického materiálu.

Čtvrtý typ OVP na bázi potažených slídových vloček je popsán v patentech US 3 874 890; US 3 926 659; US 4 086 100; US 4 323 554; US 4 565 581; US 4 744 832; US 4 867 793; US 5 302 199; US 5 350 448; US 5 693 134 a jejich relacích. Vysoce odrazivý materiál, např. TiO_2 , aplikovaný chemickými metodami za mokra nebo pomocí CVD, se použije pro potažení a působí

20 jako částečně odrazivý povrch na obou stranách slídové vločky. Slída zde má roli dielektrika. Tento typ OVP, který je rovněž znám jako „duhu tvořící pigment“ poskytuje pouze nevýrazné barvy se slabou barevnou změnou.

Pátým typem OVP je kompletně polymerní vícevrstvá světlo odrážející/propouštějící fólie podle patentu US 3 711 176 (cf. W. J. Schrenk a kol. „Critical Reviews of Optical Science and Technology“, CR39, 1997, str. 35 až 49). Tato fólie je rovněž interferenčním prvkem, který vykazuje

25 úhlově dependentní spektrální odrazivost a průchodnost a který lze použít při výrobě pátého typu opticky proměnlivého pigmentu.

Velké množství opticky proměnlivých pigmentů se vyrábí pouze pro dekorativní účely (barvy, laky apod. v automobilovém průmyslu) a jsou tedy dostupné široké veřejnosti ve formě barev nebo sprejů. Ochranný potenciál znaků na bankovkách vytvořených pomocí opticky proměnlivé tiskařské barvy by se výrazně snížil, pokud by nebylo možné vytvořit rozdíl mezi „bezpečnostními OVP“ a „dekoračními OVP“. Padělatel by potom mohl reprodukovat bankovky na barevné

30 kopírce a chybějící opticky proměnlivé znaky doplnit pomocí komerčně dostupných dekoračních barev nebo sprejů.

Cílem tohoto vynálezu je výše popsané nedostatky eliminovat.

40

Podstata vynálezu

Vynález tedy zejména řeší problém poskytnutí libovolného druhu opticky proměnlivých pigmentů (OVP), které by vykazovaly kromě barevné změny závislé na úhlu pohledu další znaky,

45 které se objeví v odezvě na působení vnější energie.

Úkolem vynálezu je zejména vytvoření „bezpečnostních OVP“ materiálů odlišných od „dekoračních OVP“, které si zachovávají vysokou schopnost měnit barvu.

Další úkol vynálezu spočívá v „bezpečnostním OVP“, které jsou opatřeny prostředkem, jenž je snadno a spolehlivě odlišuje, zejména od „dekoračních OVP“.

50

Ještě dalším úkolem vynálezu je poskytnutí OVP, u kterého by bylo možné ověřovat pravost pomocí jednoduchého zařízení a rovněž pomocí strojového vybavení jak při nízké, tak při vysoké rychlosti.

55

Konečně úkolem vynálezu je dále poskytnutí způsobů výroby „bezpečnostních OVP“, zejména za použití stejného vybavení a stejného způsobu, jaké se používají pro výrobu „dekoračních OVP“, bez výrazného zvýšení výrobních nákladů.

5

Výše uvedené úkoly jsou vyřešeny předmětem vynálezu.

Prvním aspektem předmětu vynálezu v základním provedení

- 10 i) je pigment obsahující interferenční strukturu mající alespoň dvě tenké filmové vrstvy odlišných materiálů, přičemž struktura obsahuje alespoň jednu světlo propouštějící dielektrickou vrstvu s prvním a druhým povrchem, které jsou vzájemně v podstatě rovnoběžné; a alespoň jednu semi-transparentní, částečně odrazivou vrstvu uspořádanou na prvním a/nebo druhém povrchu dielektrické vrstvy, přičemž uvedený pigment vykazuje barevný posun závisející na úhlu pohledu, jehož podstata spočívá v tom, že alespoň jedna světlo propouštějící dielektrická vrstva obsahuje
- 15 alespoň jeden luminiscenční materiál.

Přednostní provedení tohoto aspektu vynálezu zahrnují zejména

- 20 ii) pigment podle provedení i), v němž struktura dodatečně obsahuje opakní, zcela odrazivou vrstvu mající první a druhý povrch, které jsou vzájemně v podstatě rovnoběžné, přičemž uvedená zcela odrazivá vrstva je přilehlá k uvedené dielektrické vrstvě;
- iii) pigment podle provedení ii), v němž struktura dodatečně obsahuje alespoň jednu elektricky vodivou vrstvu s vysokou výstupní prací, přilehlou k opakní zcela odrazivé vrstvě;
- iv) pigment podle kteréhokoliv z provedení i) až iii), v němž alespoň jedna z dielektrických vrstev obsahuje alespoň první a druhou podvrstvu, které jsou samotné dielektrickými vrstvami, přičemž v alespoň jedné z podvrstev je obsažen luminiscenční materiál;
- 25 v) pigment podle provedení iv), v němž první podvrstva je přilehlá k prvnímu a/nebo druhému povrchu opakní, zcela odrazivé vrstvy a obsahuje luminiscenční materiál a alespoň druhá podvrstva je tvořena materiálem majícím index lomu menší nebo rovný 1,50, přičemž je zejména tvořena MgF_2 nebo AlF_3 ;
- 30 vi) pigment podle provedení i) nebo ii), v němž struktura obsahuje alespoň jednu světlo propouštějící dielektrickou vrstvu s prvním a druhým povrchem a alespoň jednu semitransparentní, částečně odrazivou vrstvu tvořenou materiálem s vysokým indexem lomu, majícím index lomu alespoň rovný 2,00, a uspořádanou na prvním a/nebo druhém povrchu světlo propouštějící dielektrické vrstvy, přičemž luminiscenční materiál je dodatečně obsažen v materiálu s vysokým
- 35 indexem lomu;
- vii) pigment podle provedení i) nebo ii), v němž struktura obsahuje alespoň jednu opakní, zcela odrazivou vrstvu s prvním a druhým povrchem a alespoň jednu semitransparentní, částečně odrazivou vrstvu tvořenou materiálem s vysokým indexem lomu, majícím index lomu alespoň rovný 2,00, uspořádanou na prvním a/nebo druhém povrchu dielektrické vrstvy, přičemž luminiscenční
- 40 materiál je dodatečně obsažen v materiálu s vysokým indexem lomu;
- viii) pigment podle kteréhokoliv z provedení i) až vii), v němž alespoň jedna z dielektrických vrstev obsahujících luminiscenční materiál je zvolena ze souboru sestávajícího z trifluoridů kovů vzácných zemin, trifluoridů bismutu nebo jejich směsí, komplexních fluoridů trojmocných iontů kovů vzácných zemin nebo bismutu a jednomocných iontů kovů alkalických zemin nebo dvojmocných iontů kovů alkalických zemin nebo přechodových kovů, zejména zinku, a jejich směsí;
- 45 ix) pigment podle provedení viii), v němž kovy vzácných zemin jsou zvoleny ze souboru sestávajícího z yttria a lanthanoidů;
- x) pigment podle kteréhokoliv z provedení i) až vii), v němž alespoň jedna z dielektrických vrstev obsahujících uvedený luminiscenční materiál je zvolena ze souboru sestávajícího z trifluoridů
- 50 prvků třetí hlavní skupiny periodického systému nebo bismutu nebo trojmocného iontu přechodového kovu nebo jejich směsí, komplexních fluoridů prvků třetí hlavní skupiny periodického

systému nebo bismutu a alkalického iontu, iontu kovu alkalických zemin nebo zinku nebo jejich směsí;

xi) pigment podle kteréhokoliv z provedení i) až vii), v němž alespoň jedna z dielektrických vrstev obsahujících uvedený luminiscenční materiál je zvolena ze souboru sestávajícího z difluoridů druhé hlavní skupiny periodického systému nebo zinku nebo kadmia nebo jejich směsí;

xii) pigment podle kteréhokoliv z provedení i) až vii), v němž alespoň jedna dielektrická vrstva obsahující uvedený luminiscenční materiál je zvolena ze souboru sestávajícího z organických nebo organokovových sloučenin;

xiii) pigment podle kteréhokoliv z provedení i) až x), v němž uvedeným luminiscenčním materiálem je iont přechodového kovu;

xiv) pigment podle provedení xiii), v němž iontem přechodového kovu je iont kovu vzácných zemin;

xv) pigment podle kteréhokoliv z provedení i) až xii), v němž uvedeným luminiscenčním materiálem je luminiscenční organická sloučenina nebo luminiscenční organokovová sloučenina;

xvi) pigment podle provedení i) nebo ii), v němž alespoň dvě vrstvy mají organický termoplastický polymerní charakter a alespoň jedna z vrstev je dielektrickou vrstvou, která obsahuje luminiscenční materiál;

xvii) pigment podle provedení xvi), v němž uvedený luminiscenční materiál je zvolen ze souboru sestávajícího z luminiscenčních organických sloučenin, organokovových sloučenin a iontů přechodového kovu, zejména iontů kovů vzácných zemin; a

xviii) pigment podle kteréhokoliv z provedení i) až xvii), v němž 0,1 až 10 % dielektrického materiálu je nahrazeno luminiscenčním materiálem.

Předmětem vynálezu je dále také

xix) způsob výroby pigmentu obsahujícího interferenční strukturu mající alespoň dvě tenké filmové vrstvy odlišných materiálů, podle kteréhokoliv z provedení i) až xv), který zahrnuje krok nanášení uvedené dielektrické vrstvy obsahující luminiscenční materiál fyzikálním napařováním.

Přednostní provedení tohoto aspektu vynálezu zahrnuje zejména

xx) způsob podle provedení xix), při němž se fyzikální napařování provádí rozprašováním, magnetronovým rozprašováním, tepelným napařováním a napařováním za použití elektronového svazku;

Předmětem vynálezu je dále také

xxi) způsob výroby pigmentu podle kteréhokoliv z provedení i) až xv), který zahrnuje krok nanášení uvedené dielektrické vrstvy obsahující luminiscenční materiál chemickým napařováním.

Přednostní provedení tohoto aspektu vynálezu zahrnuje zejména

xxii) způsob podle provedení xxi), při němž se chemické napařování provádí reakčním nanášením za tepla, reaktivním rozprašováním nebo nanášením ve fluidním loži.

Předmětem vynálezu je dále také

xxiii) způsob výroby pigmentu podle kteréhokoliv z provedení i) až xv), který zahrnuje krok nanášení uvedené dielektrické vrstvy obsahující luminiscenční materiál mokrým chemickým způsobem, zejména řízenou hydrolýzou prekurzorových materiálů v roztoku; a

xxiv) způsob výroby pigmentu podle kteréhokoliv z provedení xvi) nebo xvii), který zahrnuje krok nanášení uvedené dielektrické vrstvy obsahující luminiscenční materiál extrudováním nebo ko-extrudováním.

Předmětem vynálezu jsou zejména pigmenty obsahující interferenční strukturu alespoň dvou tenkých vrstev různých materiálů, přičemž tyto pigmenty vykazují úhlově dependentní barevný posun a alespoň jedna z uvedených vrstev obsahuje alespoň jeden luminiscenční materiál.

U prvního provedení má OVP strukturu, která obsahuje alespoň jednu světlo propouštějící dielektrickou vrstvu s prvním a druhým povrchem v podstatě vzájemně paralelním a alespoň jednou

poloprůsvitnou, částečně odrazivou vrstvu uspořádanou na každém z prvního a druhého povrchu dielektrické vrstvy, přičemž luminiscenční materiál je obsažen v alespoň jedné z dielektrických vrstev.

- 5 U druhého provedení má OVP strukturu obsahující neprůsvitnou (opakní), zcela odrazivou vrstvu mající první a druhý v podstatě vzájemně paralelní povrch a alespoň jednu sekvenci vrstev uspořádanou na alespoň jednom z prvního a druhého povrchu neprůsvitné, zcela odrazivé vrstvy, přičemž uvedená sekvence obsahuje alespoň jednu dielektrickou vrstvu a alespoň jednu semi-transparentní, částečně odrazivou vrstvu, přičemž dielektrická vrstva uvedené sekvence sousedí se zcela odrazivou vrstvou a v alespoň jedné dielektrické vrstvě je obsažen luminiscenční materiál.

- 15 Částečně odrazivá a částečně propouštějící horní vrstva má tloušťku v rozmezí od 5 nm do 25 nm. Výhodně se semitransparentní, částečně odrazivá vrstva zvolí z kovu, kovových oxidů nebo kovových sulfidů, jako například hliníku, chromu, MOS_2 , Fe_2O_3 .

- 20 Dielektrická vrstva je materiálem s nízkým indexem odrazu majícím index odrazu nepřesahující 1,50 za předpokladu, že materiál neobsahuje luminiscenční materiál. Výhodně se materiál zvolí z MgF_2 , SiO_2 a AlF_3 . Dielektrika s nízkým indexem odrazu vedou k velké úhlově dependentní změně. Tloušťka dielektrika závisí na požadované OVP barvě; a pohybuje se řádově od 200 nm do 600 nm. OVP s barevnou změnou od zlaté do zelené má například MgF_2 vrstvu o tloušťce 440 nm, zatímco OVP s barevnou změnou od zelené do modré má tloušťku 385 nm.

- 25 Opakní, tj. neprůsvitná, zcela odrazivá vrstva se zvolí z kovů nebo kovových slitin, například z hliníku, stříbra, mědi, slitiny kobaltu a niklu a slitin hliníku.

Nejvýhodnější je hliník s téměř 99% odrazivostí v celé sledované spektrální oblasti. Zcela odrazivá vrstva má tloušťku v rozmezí od 50 nm do 150 nm.

- 30 Pigmenty posledního typu mohou mít symetrickou $\text{Cr/MgF}_2/\text{Al/MgF}_2/\text{Cr}$ strukturu, čímž se získají reflexní vlastnosti pro obě strany. Středová hliníková vrstva působí jako celkový reflektor. V kontextu vynálezu je za dostačující považována polovina této OVP struktury, tj. základní $\text{Cr/MgF}_2/\text{Al}$ vrstvená struktura.

- 35 V kontextu vynálezu se výrazy „částečně odrazivá“, „semitransparentní“, „opakní“ či „neprůsvitná“, „zcela odrazivá“, „dielektrikum“, „odstín“, „barva“, „sytost barvy“ atd. týkají těch částí elektromagnetického spektra, které je člověk schopen rozpoznat.

- 40 Výrazy použité v textu této přihlášky vynálezu jsou definovány podle Rdmpp Chemie Lexikon, vydavatelé J. Falbe, M. Regitz, 9. vydání, Georg Thieme, Stuttgart New York, 1992.

Tyto pigmenty sestávají z vloček, které jsou řádově 20 μm až 30 μm velké a přibližně 1 μm tlusté.

- 45 U ještě dalšího provedení vynálezu jsou do dielektrického povlaku aplikovaného na hliníkové vločky zabudovány luminiscenční ionty, čímž se získá výše zmíněný druhý typ OVP. Uvedený dielektrický povlak lze opět aplikovat buď chemickým napařováním, např. za použití reaktoru s fluidním ložem, nebo alternativně chemickými metodami za mokra, jak popisuje dosavadní stav techniky.

- 50 Schopnost těchto typů OVP měnit barvu je značně závislá na spolehlivosti dráhového rozdílu v dielektrické vrstvě mezi kolmým dopadem a plochým úhlem dopadu. Dopadající paprsek se rozptýlí podle Snellova zákona, $n_1 \cdot \sin(\alpha) = n_2 \cdot \sin(\beta)$, kde n_1 a n_2 jsou příslušnými indiciemi odrazivosti materiálů 1 a 2 a α a β jsou úhly příslušných paprsků, vzhledem ke kolmici. Za předpokladu, že $n_1=1$ (vzduch) je plochý úhel dopadu ($\alpha=90^\circ$) popsán jako $\sin(\beta)=1/n_2$. Maximální

délka světelné dráhy L v dielektriku, ve smyslu dielektrické tloušťky d , je následně dán závislostí $L = d / \sqrt{1 - 1/n_2^2}$. Následující tabulka ilustruje tento vztah na příkladu několika reprezentativních materiálů (P = hustota struktury je naznačena tím, kde byla dostupná):

	n_2	$(L/d)_{\max}$	P
AlF_3	1,23	1,72	0,64
MgF_2	1,38	1,45	0,72
CaF_2	1,23	1,72	0,57
CaF_2	1,46	1,37	1,0
SiO_2	1,45	1,38	0,9
LaF_3	1,55	1,31	0,8
CeF_3	1,63	1,27	0,8
PbF_2	1,75	1,22	
Si_3N_4	2,00	1,15	
TiO_2	2,20	1,12	

Dielektrická vrstva OVP vločky může obsahovat alespoň jeden luminiscenční iont. Pro účely vynálezu jsou zvláště zajímavé trojvalné ionty určitých přechodných prvků, jakými jsou například chrom (Cr^{3+}), železo (Fe^{3+}) atd. Zvláště výhodné jsou ionty kovů vzácných zemin. Výhodně se ionty kovů vzácných zemin zvolí ze skupiny sestávající z yttria (Y^{3+}), praseodymu (Pr^{3+}), neodymu (Nd^{3+}), samaria (Sm^{3+}), europia (Eu^{3+}), terbia (Tb^{3+}), dysprosia (Dy^{3+}), holmia (Ho^{3+}), erbia (Er^{3+}), thulia (Tm^{3+}) a ytterbia (Yb^{3+}).

Takové dotování nelze snadno realizovat s MgF_2 jako dielektrikem, vzhledem k relativně malému iontovému poloměru Mg^{2+} iontu (72 pm) v porovnání s poloměry trojvalných iontů kovů vzácných zemin (86 pm až 102 pm), a současně vyžaduje potřebu nábojové kompenzace. Souběžné odpařování MgF_2 s trojvalnými fluoridy kovů vzácných zemin poskytuje sice chemicky dotované materiály, nicméně úzká MgF_2 hostitelská mřížka se nemůže přizpůsobit přímé indukci objemnými dotujícími ionty, což následně vede ke vzniku shluků. Shluky excitovaných iontů kovů vzácných zemin podléhají rychlé neradioaktivní deaktivaci a nedochází k žádné luminiscenci.

Dielektrická vrstva obsahující uvedený luminiscenční materiál se zvolí ze skupiny sestávající z difluoridů druhé hlavní skupiny periodické tabulky prvků nebo zinku nebo kadmia nebo jejich směsí. U výhodného provedení se jako dielektrický materiál použije CaF_2 , který je dotován trojvalnými kovy vzácných zemin, zejména lanthanoidy, díky srovnatelnému iontovému poloměru Ca^{2+} iontů (100 pm) a Ln^{3+} iontů. Nicméně kladný přebytečný náboj Ln^{3+} dopantu je třeba kompenzovat. Kompenzace náboje lze dosáhnout buď aniontovým způsobem, tj. náhradou fluoridového iontu (F^- , 133 pm) oxidovým iontem (O^{2-} , 140 pm), nebo kationtovým způsobem, tj. nahrazením vápenatého iontu (Ca^{2+} , 100 pm) sodným iontem (Na^+ , 102 pm). Aniontové kompenzace se snadno dosáhne žháním materiálu v kyslíku, ale to není realizovatelné v přítomnosti na teplo citlivé nosné sítě. Kationtová kompenzace vyžaduje pečlivě řízené současné dotování stejným množstvím Ln^{3+} a Na^+ iontů během rozprašovacího procesu.

Dielektrické materiály, které rovněž umožňují snadné zabudování luminiscenčního materiálu, zejména trojvalných iontů kovů vzácných zemin, nicméně bez nábojové kompenzace, se zvolí skupiny sestávající z trifluoridů kovů vzácných zemin, trifluoridů bismutu, nebo jejich směsí, komplexních fluoridů trojvalných iontů kovů vzácných zemin nebo bismutu a jednovazných iontů alkalických kovů nebo dvouvalných iontů kovů alkalických zemin nebo přechodných kovů,

zejména zinku, a jejich směsí. Zvláště výhodnými jsou trifluoridy yttria, a zejména neluminiscenční ionty, tj. YF_3 , LaF_3 , CeF_3 , GdF_3 , LuF_3 a BiF_3 nebo alternativně jejich komplexní fluoridy, např. ALnF_4 , AeLn_2F_8 , $\text{Aln}_3\text{F}_{10}$ atd., kde A znamená jednovazný iont alkalického kovu, výhodně zvolený z Li^+ , Na^+ , K^+ ; Ae znamená dvou vazný iont kovu alkalických zemin nebo iont přechodného kovu výhodně zvolený z Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} ; a Ln znamená trojvazný iont kovu vzácných zemin výhodně zvolený z Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} nebo Bi^{3+} . V kontextu vynálezu jsou čisté trifluoridy nebo jejich směsi výhodnější než uvedené komplexní fluoridy, protože odpařování čistých trifluoridů lze lépe řídit.

Pro zabudování luminiscenčního materiálu, zejména iontů trojvazného přechodného kovu, se dielektrické materiály zvolí ze skupiny sestávající z trifluoridy prvků třetí hlavní skupiny periodické tabulky prvků nebo z bismutu nebo iontů trojvazného přechodného kovu nebo jejich směsí, komplexních fluoridů prvků třetí hlavní skupiny nebo bismutu a iontu alkalického kovu, iontu kovu alkalických zemin nebo zinku nebo jejich směsí. Zvláště uzpůsobené jsou EF_3 materiály, kde E znamená Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Bi^{3+} nebo iont trojvazného přechodného kovu nebo Na_3AlF_6 .

Fluoridové materiály jsou výhodnými dielektrickými hostiteli uvedených luminiscenčních iontů. Fluoridy mají pozoruhodné nízkoeenergetické optické fononové spektrum, tj. jejich IR absorpční pásy jsou situovány do oblasti nízké energie. Za takových podmínek je vibrační deaktivace zapouzdřených excitovaných luminiscenčních iontů silně inhibována, což vede k získání vysoké luminiscence a k dlouho přetrvávajícím excitovaným stavům. Fluoridy jsou u komerčně dostupných luminiscencí kromě toho spíše neobvyklou hostitelskou maticí, což hovoří ve prospěch bezpečnostního potenciálu vynálezu. Luminiscenční ionty zabudované v OVP lze tímto způsobem odlišit, např. na základě pro ně specifické doby dosvitu luminiscence, od prostých směsí komerčních luminiscencí a opticky proměnlivé tiskařské barvy, která neslouží k ověření pravosti ceniny nebo výrobku, na který se aplikuje.

V každém případě lze OVP, který má luminiscenční centra zabudovaná v Fabry-Perot rezonanční dutině, odlišit od prostých směsí neluminiscenčního OVP a přidaného luminiscenčního materiálu na základě jejich úhlově dependentních excitačních spekter. OVP Rezananční dutina vnitřně zesiluje intenzitu dopadajícího světla při vlnové délce odpovídající minimálním odrazivým vlastnostem dutiny, tj. za $n \cdot d = k \cdot \lambda / 2$ podmínky laserového rezonátoru. Při těchto vlnových délkách si dutina výhodně bere energii z okolního prostředí a intenzita světla uvnitř dutiny dosahuje násobku vnější intenzity. Luminiscenční materiál umístěný do dutiny se takto silněji excituje v rezonančních podmínkách dutiny než mimo tyto podmínky. Vzhledem k tomu, že rezonanční vlnová délka dutiny je úhlově dependentní, budou intenzity luminiscence získané pro různé úhly dopadu stejného excitačního záření různé, což umožňuje určit, že je luminiscence lokalizována spíše do OVP dutiny než mimo ni.

Nanesení luminiscenční dielektrické vrstvy lze provádět za použití stejné metody, která byla použita pro nanesení MgF_2 vrstvy. MgF_2 lze nanášet z horké polotaveniny rozprašováním elektro novým svazkem. Fluoridy kovů vzácných zemin jsou více či méně srovnatelné, pokud jde o teplotu tavení a odpařovací charakteristiky, s MgF_2 , a lze je tedy nanášet velmi podobnou technikou. Dotující prvky lze přidat předem do fluoridu matrice; např. 2 % EuF_3 lze předem roztavit s 98 % LaF_3 za vzniku homogenní směsi a tuto směs lze použít jako materiál pro nanášení. Následující tabulka poskytuje přehled o teplotách tavení a teplotách varu některých typů dielektrických materiálů použitelných v rámci vynálezu:

	Teplota tavení	Teplota varu
NaF	993 °C	1695 °C
MgF ₂	1261 °C	2239 °C
CaF ₂	1423 °C	2500 °C
AlF ₃	1291 °C	sublimuje
YF ₃	1152 °C	2675 °C
LaF ₃	1504 °C	2359 °C
CeF ₃	1432 °C	2161 °C
GdF ₃	1229 °C	2427 °C
LuF ₃	1182 °C	2309 °C

Díky tomu, že jsou fyzikální a chemické vlastnosti, tj. výhodný náboj, iontový poloměr a chemická afinita iontů yttria a lanthanidů shodné nebo velmi podobné, odpařují se u směsných trifluoridů za podmínek rozprašování elektronovým svazkem ionty všech uvedených kovů v podstatě stejnou rychlostí. To je příznivá podmínka pro rozprašování směsných nebo dotovaných materiálů. Zvláště výhodným hostitelským materiálem v rámci vynálezu je fluorid lanthanity, protože všechny ostatní trifluoridy kovů vzácných zemin tvoří extenzivní pevné roztoky s LaF₃, takže po krystalizaci nedochází ke shlukování iontů, a lze téměř vyloučit koncentrační zhášení při nízkých koncentracích aktivních iontů.

Do stejné dielektrické hostitelské matrice lze zabudovat více než jeden účinný luminiscenční iont, a tím realizovat komplexní kódování. Bezpečnostní systém lze realizovat na bázi takového kódování za použití sady různých hostitelských matic a sady různých luminiscenčních iontů zabudovaných do uvedených hostitelských matic. Tímto způsobem lze získat pro spotřebitele specifické luminiscenčně kódované opticky proměnlivé pigmenty.

Celkové množství nahrazených iontů hostitelských matic luminiscenčními dotujícími ionty se zpravidla pohybuje řádově od 0,1 % do 10 %. Příliš vysoká koncentrace dotujících iontů vede k samozhášení luminiscence, zatímco příliš nízká koncentrace je obtížně detekovatelná a není vhodná pro vysokorychlostní ověřování (odečet).

U dalšího provedení je luminiscenčním materiálem organická nebo organokovová sloučenina.

U dalšího provedení dielektrická vrstva sestává ze dvou nebo více podvrstev, přičemž v alespoň jedné podvrstvě je obsažen luminiscenční materiál. Podvrstvy jsou jako takové dielektrickými vrstvami. Podvrstva, která obsahuje luminiscenční materiál, bude dále označována jako první podvrstva. První podvrstva sousedí s alespoň jedním z prvního nebo druhého povrchu neprůsvitné, zcela odrazivé vrstvy a alespoň druhá podvrstva je vyrobena z materiálu, který má index odrazu 1,50 nebo nižší, zejména z MgF₂ a AlF₃.

Dielektrikum MgF₂ konvenčních OVP prvního typu lze zcela nebo částečně nahradit jedním z dotovaných dielektrických materiálů, např. yttriem/fluoridem lanthanidu. Pokud je například celá MgF₂ vrstva nahrazena LnF₃ (L=Y, La ... Lu), potom vyšší index odrazu vede k současnému snížení úhlově dependentní barevné změny. Podle vynálezu se výhodně pouze část dielektrické vrstvy nahradí LnF₃, a tak se zachovají schopnosti OVP měnit barvu. Výhodně se dotovaný LnF₃ aplikuje jako vnitřní vrstva na horní povrch středové hliníkové odrazivé vrstvy. Zvláště příznivé podmínky pro zachování schopnosti OVP měnit barvu se vytvoří, pokud se tloušťka luminiscenci dotované vrstvy zvolí tak, aby představovala méně než 10 % celkové tloušťky dielektrika.

Ačkoliv není schopnost OVP měnit barvu ovlivněna sledem MgF_2 a LnF_3 vrstev (v obou případech platí, že nejdelší možná optická dráha v dielektrické vrstvě je dána rovnicí $(L=(L_1+L_2)=(d_1/\sqrt{1-1/n_1^2}))+ (d_2/\sqrt{1-1/n_2^2})$); kde d_1 a d_2 označují tloušťku jednotlivých vrstev a n_1 a n_2 označují odrazivost jednotlivých vrstev), umožňuje uspořádání mající dotovanou LnF_3 vrstvu v blízkosti hliníkové odrazivé vrstvy izolovat tuto vrstvu společně s MgF_2 vrstvu od finálního chromového vrchního pláště. Chrom je poměrně známým zhášecem určitých luminiscenčních středů.

Aby se kompenzovalo konečné potlačení úhlově dependentní barevné změny způsobené přítomností LnF_3 vrstvy, měla by být MgF_2 část dielektrika podle vynálezu nahrazena AlF_3 vrstvou. AlF_3 Má nižší index odrazu ($n=1,23$) než MgF_2 ($n=1,38$) a může tedy snadno kompenzovat zavedení ekvivalentní vrstvy LaF_3 ($n=1,55$).

U dalšího provedení vynálezu OVP struktura obsahuje alespoň jednu světlo propouštějící dielektrickou vrstvu s prvním a druhým povrchem a alespoň jednu semitransparentní, částečně odrazivou vrstvu materiálu s vysokým indexem odrazu, konkrétně majícím index odrazu alespoň 2,00, které jsou uspořádané na alespoň jednom z prvního a druhého povrchu dielektrického materiálu, kde je luminiscenční materiál tvořen materiálem s vysokým indexem odrazu. Luminiscenční ionty lze zabudovat zejména do anorganického povlaku slídových vloček s vysokou odrazivostí, a získat tak OVP výše zmíněného čtvrtého typu. Anorganický povlak lze nanášet buď chemickým napařováním, např. za použití reaktoru s fluidním ložem, nebo alternativně chemickými metodami za mokra, které jsou popsány v odborné literatuře. U tohoto provedení se luminiscenční středy nenacházejí uvnitř OVP opticky rezonanční dutiny, a lze zde tedy pozorovat úhlově nezávislou excitační charakteristiku.

U dalšího provedení OVP struktura obsahuje neprůsvitnou, zcela odrazivou vrstvu, výhodně hliníkovou vložku, s prvním a druhým povrchem a alespoň jednu semi-transparentní, částečně odrazivou vrstvu s vysokým indexem odrazu, konkrétně majícím index odrazu alespoň 2,00, které jsou uspořádané na alespoň jednom z prvního a druhého povrchu dielektrického materiálu, kde je luminiscenční materiál tvořen materiálem s vysokým indexem odrazu.

Výhodné materiály s vysokým indexem odrazu jsou vyrobeny z Fe_2O_3 nebo TiO_2 .

Vynález se neomezuje pouze na OVP anorganického typu. U dalšího provedení je dielektrická vrstva tvořena organickým nebo organokovovým polymerem.

Výroba celopolymerní fólie schopné vykazovat barevnou změnu a třpytících se pigmentů je principiálně popsána ve WO 99/36478. Podstatou tohoto opticky proměnlivého prvku je množina na sobě ležících polymerních vrstev, kde se střídají vrstvy s vysokým indexem odrazu a s nízkým indexem odrazu. Koextrudací se například vyrobí střídající se dvěstědevitivrstvá struktura polyethylen-2,6-naftalátu (PEN) a polymethylmethakrylátu (PMMA), čímž se získá opticky proměnlivá polymerní fólie, která se barevně mění při průchodu od modré do červené a při odrazu od žluté do tyrkysové, pokud se postupuje ve směru od kolmého dopadu k zešíkmenému dopadu. Pro výrobu takových polymerních vícevrstevých struktur lze rovněž použít další polymery, jako například polyethyltereftalát (PET), polybutyltereftalát (PBT) atd., přičemž tyto struktury mohou rovněž obsahovat více než dva různé typy polymerů.

Do plastických materiálů lze difuzí nebo rozpouštěním v roztaveném stavu zabudovat širokou škálu různých organických a organokovových luminiscenčních materiálů. Jako vhodná matrice pro určité vysoce fotorezistentní fluorescenční materiály se osvědčil zejména polymethylmethakrylát (PMMA). U výhodného provedení podle vynálezu lze pro vytvoření fluorescenční odezvy výhodně použít deriváty perylenu, např. diimid kyseliny *N,N'*-bis(2,6-bisdiisopropyl)fenyl-perylentetrakarboxylové („perylimid“), zabudované do PMMA; což je fluorescenční barvivo mající vynikající dlouhodobou stabilitu.

Takový luminiscenční „perylimidem“ dotovaný PMMA je použit společně s PEN namísto nedotovaného PMMA z příkladu 1 WO 99 36 478 při výrobě vícevrstvé opticky proměnlivé fólie, která má další fluorescenční vlastnosti (perylimid: poslední absorpční maximum při 520 nm; emisní maximum při 555 nm). Takto získaná opticky proměnlivá fólie se následně rozemele na 5 trpytivý pigment. Takovou luminiscenční opticky proměnlivou fólii nebo pigment lze na základě jejich úhlové dependence luminiscenční excitace a emisního spektra rozlišit od luminiscencí, které se nacházejí pouze vně opticky proměnlivé vrstvené struktury.

Opticky proměnlivou polymerní vrstvenou strukturu lze podle WO 99/36478 navrhnout jako 10 optický filtr mající dobře definované úhlově dependentní filtrační vlastnosti. U provedení tohoto typu se luminiscence zvolí tak, aby byla nejen schopná excitace, ale aby byla pozorovatelná i při definovaných úhlech dopadu.

Luminiscenční barvivo může být přítomno buď v alespoň jedné z vrstev polymerní vícevrstvé 15 struktury, nebo v alespoň jedné z polymerních složek, nebo dokonce ve všech jejích složkách nebo vrstvách. Samozřejmě, že pro účely vynálezu lze použít i další typy luminiscenčních sloučenin a ne pouze „perylimid“, a stejně tak další typy polymerů.

Polymery lze rozválet na velmi tenké fólie s tloušťkou řádově 5 μm . Souběžně lze extrudovat 20 množinu fólií („koextrudace“), takže průměr jednotlivých složek fólie, která je použitelná pro opticky interferenční účinky, má tloušťku řádově 200 nm až 600 nm. Organické nebo organokovové luminiscenční materiály mohou být buď přidány do polymeru před vyrobením fólie, nebo alternativně mohou být vytištěny na složku fólie před koextrudací. Tiskařský způsob lze rovněž 25 použít pro udělení specifického vzoru (indicie) luminiscenčnímu znaku. Luminiscenční barviva natištěná na povrchu budou pod vlivem tepla během následných zpracovatelských kroků migrovat do polymeru. Po koextrudaci se získá vícevrstvá plastická fólie, kterou lze rozdrtit na pigment, a to výhodně za použití kryogenních podmínek.

Luminiscenční materiály by měly být výhodně rozpustné v polymerním substrátu nebo mísitelné 30 s tímto polymerním substrátem, aby se vyloučilo zneprůsvitnění polymerního substrátu v důsledku přítomnosti druhé fáze, která má odlišný index odrazu. Pro účely vynálezu jsou vhodné jak molekulové, tak polymerní luminiscenční materiály. Stejně tak jsou použitelné koloidní luminiscenční materiály organické, organokovové nebo anorganické povahy, ovšem pod podmínkou, že velikost jejich částic nepřesáhne 50 nm.

U ještě dalšího provedení jsou základem luminiscenční OVP struktury polymerní cholesterové 35 tekuté krystalické (LC) fáze. Luminiscence může být část molekulární krystalické fáze, tj. kovalentně navázaná na cholesterový tekutý krystal, nebo může být luminiscence zabudována ve formě komplex hostitel–host v tekuté krystalické fázi a navázána pomocí van der Waalsových sil.

U dalšího provedení podle vynálezu OVP vykazuje elektroluminiscenci.

U výhodného provedení struktura obsahuje neprůsvitnou, zcela odrazivou vrstvu mající první a 40 druhý povrch v podstatě vzájemně paralelní a alespoň jednu sekvenci uspořádanou na alespoň jednom z uvedeného prvního a druhého povrchu neprůsvitné, zcela odrazivé vrstvy, přičemž uvedená sekvence obsahuje alespoň jednu elektricky vodivou vrstvu s vysokou pracovní funkcí, alespoň jednu dielektrickou vrstvu a alespoň jednu semitransparentní, částečně odrazivou vrstvu, přičemž elektricky vodivá vrstva s vysokou pracovní funkcí uvedené sekvence sousedí se zcela odrazivou vrstvou a luminiscenční materiál je tvořen alespoň jednou z dielektrických vrstev.

Elektroluminiscenční zařízení, zejména organická elektroluminiscenční zařízení (organické 50 světlo emitující diody, OLED), jsou v daném oboru známa a popsána, viz např. patenty US 3 995 299; US 4 164 431; US 4 539 507; US 4 720 432; US 4 769 292; US 5 736 754; US 5 759 709; US 5 817 431 a v celé řadě dalších patentových publikací.

55

OLED Zařízení, spadající do dosavadního stavu techniky, představuje tenkovrstvá vrstvená struktura obsahující alespoň tři různé vrstvy: první je elektricky vodivá vrstva charakteristická první vyšší elektrickou pracovní funkcí, například oxid india a cínu (ITO); potom následně dielektrická vrstva charakteristická schopností emitovat světlo, například polyparafenylynyliden (PPV); dále následuje druhá elektricky vodivá vrstva charakteristická druhou nižší elektrickou pracovní funkcí, například slitina hořčíku a stříbra. Pokud se na zařízení aplikuje elektrické napětí tak, že se kladný pól elektrického zdroje připojí k první vodivé vrstvě mající vyšší elektrickou pracovní funkci a záporný pól elektrického zdroje se připojí ke druhé vodivé vrstvě mající nižší elektrickou pracovní funkci, potom jsou do uvedené dielektrické vrstvy skrze uvedenou první a druhou vodivou vrstvu současně vstřikovány nosiče elektronových děr, resp. elektronových nábojů. Uvedené nosiče elektronových děr a elektronových nábojů se nakonec rekombinují v uvedené dielektrické vrstvě, přičemž dojde k vytvoření excitovaných stavů molekul a odpovídající emise světla (elektroluminiscence).

Sofistikovanější OLED zařízení, spadající do dosavadního stavu techniky, obsahují dvě dielektrické vrstvy, přičemž první vrstva je vyrobena z elektronové díry obsahujícího – (p–) vodivého polymeru, například z polyvinylkarbazolu, a druhá vrstva je vyrobena z elektrony obsahujícího – (n–) vodivého polymeru, například polythiofenu, a dielektrické vrstvy jsou vloženy mezi uvedené dvě vodivé vrstvy, takže je p–vodivý polymer orientovaný k elektricky vodivé vrstvě mající vyšší elektrickou pracovní funkci a n–vodivý polymer je orientován k elektricky vodivé vrstvě mající nižší elektrickou pracovní funkci. V tomto případě musí být jedna ze dvou polymerních vrstev rovněž emitorem světla.

U dalších zařízení se polymery dielektrické vrstvy nepodílejí na emisi světla, ale namísto toho se mezi p– a n–vodivé polymerní vrstvy zavede tenká vrstva vysoce účinného barviva emitujícího světlo, jakou je například porfyrinová sloučenina, která zařízení umožní emitovat světlo.

U ještě dalších zařízení se jako p– a n–vodivé materiály použijí molekulové sloučeniny, jako například triarylaminy nebo naftafenylbenzidin (NPB), resp. oligo (hexa)–thiofeny nebo aluminiumhydroxychinolin (Alq).

Podle existujícího stavu techniky se OLED vyrábí pro osvětlovací nebo zobrazovací účely a jsou navrhovány tak, aby poskytovaly maximální množství emitovaného světla. Z těchto důvodů jsou dielektrická vrstva, a stejně tak alespoň jedna z uvedených elektricky vodivých vrstev vyrobeny tak, že jsou opticky co možná neprůsvitnější.

Organické zařízení emitující světlo podle vynálezu je navrženo tak, aby současně vykazovalo optickou variabilitu a emisi světla, pokud je excitováno elektrickým proudem. Pro získání optické variability je třeba zvolit dielektrickou vrstvu nebo kombinaci dielektrických vrstev tak, aby měly celkovou tloušťku přibližně 200 nm až 800 nm. Zadní elektrodou uvedeného zařízení je zcela odrazivá vrstva a přední elektrodou uvedeného zařízení je částečně odrazivá a částečně propouštějící vrstva, takže tvoří společně s dielektrickou vrstvou Fabry–Perot dutinu, známou z dalších opticky proměnlivých zařízení popsaných v dosavadním stavu techniky. Výhodně má částečně odrazivá a částečně propouštějící vrstva koeficient odrazivosti blízký se 0,38, což bude mít za následek přibližně stejné intenzity paprsku odraženého čelní elektrodou a paprsku propuštěného a odraženého zadní elektrodou.

Zcela odrazivou elektrodou může být hliníková vrstva potažená tenkou vrstvou oxidu india a cínu (ITO), jako elektroda s vysokou pracovní funkcí (vstřikující díry). Částečně odrazivou/částečně propouštějící elektrodou může být tenká (3 nm až 4 nm) chromová vrstva vystupující jako elektroda s nízkou pracovní funkcí (vstřikující elektrony). Dielektrikum lze vyrobit z polyparafenylynylidenu (PPV), jako světlo emitujícího materiálu. Odborník v daném oboru může snadno odvodit další vhodné kombinace materiálů na základě známých popisů OLED technologie.

- Podle vynálezu tedy stejná vícevrstvá vrstvená struktura kombinuje funkce elektroluminiscenčního (OLED) zařízení a opticky proměnlivého zařízení (OVD). Toho se dosáhne kombinací dielektrické vrstvy nebo množiny vrstev struktury se světlo emitujícími vlastnostmi, přičemž uvedená dielektrická vrstva nebo množina vrstev, které mají vhodnou tloušťku, aby umožnily optické interference mezi prvním a druhým povrchem, přičemž první a druhá, alespoň částečně odrazivé, elektrody se nacházejí na uvedeném prvním, resp. druhém povrchu uvedené dielektrické vrstvy nebo množiny vrstev, takže uvedená první a druhá elektroda mají schopnost injektovat nosič děr, resp. elektronů.
- Na základě kombinace současného popisu s popisem dosavadního stavu techniky, který se zabývá OLED technologií, může odborník v daném oboru realizovat celou řadu alternativních provedení OLED opticky proměnlivého zařízení (OLED–OVD). Rovněž může zvolit použití anorganického světlo emitujícího dielektrika, jak to bylo uvedeno v dřívějších popisech elektroluminiscenčních zařízení. Alternativně se může pro výrobu dielektrické světlo emitující vrstvy zvolit použití kombinací organických a anorganických materiálů.

- OLED–OVD Podle vynálezu lze použít například ve formě opticky proměnlivé světlo emitující fólie. Tato fólie může být použita při výrobě bankovek, dokumentů, výrobků obecně apod., a metodami, jakými jsou potisk za tepla („hot–stamp“) nebo za studena („cold–stamp“) apod., ji lze aplikovat jako bezpečnostní prvek. Lze ji opatřit elektrickými spoji s elektrodami, aby mohla být zkoumána světlo emitující schopnost aplikované bezpečnostní fólie.

- Alternativně lze OLED–OVD podle vynálezu rozemlít na pigmentové vločky a použít v tiskařské barvě nebo nátěrové barvě pro natištění indicie na bezpečnostní dokumenty nebo výrobky nebo pro natření výrobků. V tomto případě lze poskytnout testovací zařízení emitující elektrony pro excitaci elektroluminiscenčních OVP vloček v tiskařské barvě nebo nátěrové barvě při ověřování pravosti bezpečnostního znaku.

- Pravost uvedeného luminiscenci kódovaného optického proměnlivého pigmentu lze ověřovat za prvé na základní úrovni pozorováním jeho úhlově dependentní změny barvy pouhým okem. Na pokročilejší úrovni, například na prodejních místech, lze pro posílení kontroly pravosti použít jednoduchý přídavný prostředek, jakým je například UV lampa nebo malé zařízení detekující fotoelektrickou luminiscenci. Pro kontrolu luminiscence jednotlivých pigmentových vloček lze rovněž použít 50násobný až 100násobný zvětšovač s dlouhovlnným UV osvětlením. A konečně lze na úrovni centrálních bank provádět kvantitativní charakterizaci barevné změny, a stejně tak kvantitativní ověření OVP luminiscence, ve smyslu emise vlnové délky, intenzity a doby dosvitu. Luminiscenční OVP podle vynálezu je rovněž velmi vhodný pro vysokorychlostní detekci ve strojích, které ověřují pravost bankovek.

40 Příklady provedení vynálezu

- Vynález bude dále ilustrován pomocí následujících příkladů. Je třeba zdůraznit, že tyto příklady mají pouze ilustrativní charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen přiloženými patentovými nároky.

Příklad 1

- 50 Zlaté až zelené OVP se zelenou luminiscencí

- Sodíkem kompenzovaný $\text{CaF}_2\text{:Tb,Na}$ fosfor se připravil společným roztavením směsi fluoridů vápenatého (92 dílů hmotn.), fluoridu terbia (6,7 dílů hmotn.) a fluoridu sodného (1,3 dílů hmotn.) při 1500 °C.

55

Na nosič se pomocí PVD nanese pět vrstev v následujícím sledu:

chrom kov, 4 nm silný;

$\text{CaF}_2\text{:Tb,Na}$ (2,5% TbF_3 v CaF_2), 480 nm silný;

hliník kov, 40 nm silný;

5 $\text{CaF}_2\text{:Tb,Na}$ (2,5% TbF_3 v CaF_2), 480 nm silný;

chrom kov, 4 nm silný.

Optická dráha při kolmém dopadu: 600 nm ($n=1,25$). Luminiscence terbia se aktivovala dlouho-
vlnným UV zářením.

10

Příklad 2

Zlaté až zelené OVP se červenou luminiscencí

15

Na nosič se pomocí PVD nanese sedm vrstev v následujícím sledu:

chrom kov, 4 nm silný;

MgF_2 , 208 nm silný;

$\text{LaF}_3\text{:Eu}$ (1% EuF_3 v LaF_3), 205 nm silný;

20 hliník kov, 40 nm silný;

$\text{LaF}_3\text{:Eu}$ (1% EuF_3 v LaF_3), 205 nm silný;

MgF_2 , 208 nm silný;

chrom kov, 4 nm silný.

25 Celková optická dráha při kolmém dopadu: 605 nm. Luminiscence europia se aktivovala dlouho-
vlnným UV zářením.

Příklad 3

30

Zlaté až zelené OVP s kompenzovanou barevnou změnou a s IR luminiscencí

Na nosič se pomocí PVD nanese sedm vrstev v následujícím sledu:

chrom kov, 4 nm silný;

35 AlF_3 , 240 nm silný;

$\text{LaF}_3\text{:Nd}$ (3% NdF_3 v LaF_3), 200 nm silný;

hliník kov, 40 nm silný;

$\text{LaF}_3\text{:Nd}$ (3% NdF_3 v LaF_3), 200 nm silný;

AlF_3 , 240 nm silný;

40 chrom kov, 4 nm silný.

Celková optická dráha při kolmém dopadu: 605 nm. Luminiscence neodumu se aktivovala dlouho-
vlnným UV zářením nebo alternativně při zvolené Nd absorpční vlnové délce ve viditelném
nebo v blízkém infračerveném spektru.

45

Příklad 4

Zlaté až zelené OVP s kompenzovanou barevnou změnou a s IR luminiscencí

50

Na nosič se pomocí PVD nanese sedm vrstev v následujícím sledu:

chrom kov, 4 nm silný;
 MgF_2 , 395 nm silný;
 $\text{LaF}_3:\text{Yb}$ (5% YbF_3 v LaF_3), 40 nm silný;
 hliník kov, 40 nm silný;
 5 $\text{LaF}_3:\text{Yb}$ (5% YbF_3 v LaF_3), 40 nm silný;
 MgF_2 , 395 nm silný;
 chrom kov, 4 nm silný.

10 Celková optická dráha při kolmém dopadu: 607 nm. Luminiscence ytterbia se aktivovala 950nm IR zářením a pozoroval v spektrálním rozmezí 980 nm až 1000 nm.

Příklad 5

15 Luminiscencí kódované zelené až modré OVP

Na nosič se pomocí PVD nanoslo sedm vrstev v následujícím sledu:

chrom kov, 5 nm silný;
 MgF_2 , 200 nm silný;
 20 $\text{LaF}_3:\text{Pr,Tb,Tm}$ (1% PrF_3 +0,5% TbF_3 +0,5% TmF_3 v LaF_3), 166 nm silný;
 hliník kov, 40 nm silný;
 $\text{LaF}_3:\text{Pr,Tb,Tm}$ (1% PrF_3 +0,5% TbF_3 +0,5% TmF_3 v LaF_3), 166 nm silný;
 MgF_2 , 200 nm silný;
 chrom kov, 4 nm silný.

25 Celková optická dráha při kolmém dopadu: 535 nm. Luminiscence se aktivovala dlouhovlnným UV zářením.

30 Příklad 6

Vzestupně se měnící luminiscenční opticky proměnlivý slídový pigment

35 Luminiscenční oxidovou, vanadátovou nebo oxysulfidovou fólii lze připravit na skleněných substrátech chemickým napařováním (CVD) za použití způsobu a zařízení podle patentu US 3 894 164. Tento způsob lze přizpůsobit potahování částic v reaktoru s fluidním ložem:

Komerční nepotažený slídový pigment se suspendoval v reaktoru s fluidním ložem vyhřátém na teplotu 480 °C až 500 °C. Proud argonového nosného plynu se vedl rychlostí přibližně 400 ml/min skrze odpařovací pec vyhřátou přibližně na 220 °C obsahující dokonale promísenou směs 92 % mol. yttrium-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionátu, 3 % mol. erbium-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionátu a 5 % mol. ytterbium-2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionátu a zavedl se jako první reakční plyn do reaktoru s fluidním ložem. Směs plynného argonu (500 ml/min) a plynného sirovodíku (200 ml/min) se zavedla jako druhý reakční plyn do uvedeného reaktoru s fluidním ložem. Po nanesení konvenčně silné vrstvy $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er,Yb}$ vzestupně se měnící luminiscence na povrchu slídových vloček se proud prvního reakčního plynu přeruší a pigment se žihá při 800 °C.

50 Luminiscenční povlak s vysokým indexem lomu působí jako zrcadlová složka tohoto OVP na obou stranách slídového dielektrika. Tento typ luminiscenčního OVP nevykazuje úhlově dependentní excitační charakteristiky.

Příklad 7

Luminiscenční opticky proměnlivý pigment na bázi hliníkových vloček

- 5 Luminiscenční fólie na skleněných substrátech za mokra podle patentu US 4 965 091. Úpravu této metody lze použít pro potažení částic.

10 Jeden díl hmotn. komerčního neošetřeného pigmentu na bázi hliníkových vloček (tj. majícího čistý oxidový povrch) se suspendoval v 5 dílech isopropanolu. Po přidání 1 dílu tetraethoxysilanu se přidalo 0,1 dílu 10% roztoku dusičnanu terbia ve vodě, 1 díl 5% vodného roztoku amoniaku. Směs se za stálého míchání postupně ohřála na 80 °C. Během 8 h se ochladila a přefiltrovala. Nanesený pigment se sušil a žíhal při 450 °C, načež vykazoval za dlouhovlnné UV excitace zele-

- 15 Na luminiscenční povlak se známými metodami nanese druhý povlak kovového molybdenu, čímž se vytvořila Fabry–Perot optická dutina, a dosáhlo se tak barvy měnícího účinku OVP.

Příklad 8

- 20 Luminiscenční opticky proměnlivý organický pigment

„Organický“ luminiscenční OVP se připravil následujícím způsobem:

- 25 Luminiscenčním barvivem byl *N,N'*-bis(2,5-diterc-butylfenyl)-3-4-9-10-perylendikarboximid, barvivo známé jako solární koncentráty.

Fóliovým materiálem byl polyethyltereftalát (PET), mající index odrazu $n=1,57$. Jako výchozí materiály se použily připravené celé PET fólie o tloušťce 5 μm a o tloušťce 20 μm .

- 30 5 μm PET fólie se potáhla *N,N'*-bis(2,5-diterc-butylfenyl)-3-4-9-10-perylendikarboximidem jeho protažením skrze 0,1% roztok luminiscenčního barviva v isopropanolu. Takto potažená a vysušená fólie se za vakua potáhla hliníkem, 40 nm na jedné straně a 140 nm stran druhé (bylo zapotřebí několika průchodů).

- 35 Následně se zkombinovala pětivrstvá kompozitní fólie, která obsahovala:

krycí vrstvu čiré 20 μm PET fólie;

první vrstvu vysušené a aluminizované 5 μm PET fólie se 140nm hliníkovým povlakem orientovaným směrem ke středu struktury;

- 40 střední vrstvu čiré 20 μm PET fólie;

druhou vrstvu vysušené a aluminizované 5 μm PET fólie se 140nm hliníkovým povlakem orientovaným směrem ke středu struktury; a

krycí vrstvu čiré 20 μm PET fólie.

- 45 Tato sestava mající celkovou tloušťku 70 μm se následně rozválela (koextrudovala) při teplotě válce přibližně 100 °C až 120 °C na novou celkovou tloušťku 5 μm . Celková délka fólie se tímto znásobila 14x a příslušná tloušťka jednotlivých složek se 14x zmenšila. Výsledná vícevrstvá fólie má následující strukturu:

PET (1,45 μm);

- 50 hliník (3 nm);

PET s luminiscencí (350 nm);

hliník (10 nm);

PET (1,45 μm);
 hliník (10 nm);
 PET s luminiscencí (350 nm);
 hliník (3 nm);
 5 PET (1,45 μm).

Celková optická dráha mezi vnější a vnitřní hliníkovou vrstvou, tj. optická délka Fabry–Perot rezonátoru, v tomto případě $n \cdot d = 550 \text{ nm}$, poskytne OVP s barevnou změnou od zelené do modré.

10

Mezilehlé a krycí PET vrstvy jsou v podstatě zapotřebí pro rozšíření celkové tloušťky primární vrstvené struktury, aby se umožnila koextrudace na požadovanou velikost. V tomto případě by bylo rovněž možné zabudovat luminiscenci do krycích vrstev, namísto do Fabry–Perot dielektrických vrstev. Výhody luminiscenčního znaku „v dutině“, zejména možnost strojové detekce
 15 takového znaku s ohledem na jednoduchou kombinaci konvenčního OVP a luminiscence, hovoří výrazně ve prospěch značení „v dutině“.

Příklad 9

20

Elektroluminiscenční opticky proměnlivý pigment

Elektroluminiscenční OVP se připravil následujícím způsobem:

25

Na PET nosnou fólii opatřenou ve vodě rozpustným uvolnitelným povlakem se napařila následná sekvence vrstev:

1. chrom (3,5 nm) (elektrony vstřikující vrstva);
2. oligoparafenylynyliden (350 nm);
3. oxid india a cínu (5 nm) (díry vstřikující vrstva);
- 30 4. hliník (40 nm) (čítač–elektroda);
5. oxid india a cínu (5 nm) (díry vstřikující vrstva);
6. oligoparafenylynyliden (350 nm);
7. chrom (3,5 nm) (elektrony vstřikující vrstva).

35

Chromová vrstva, vrstva tvořená oxidem india a cínu a vrstva hliníku se napařily technikou svazku elektronů; oligoparafenylynylidenové vrstvy se napařily tepelně.

40

Oligoparafenylynyliden se získal jako samovazný produkt 1,4–dimethoxy–2,5–bischlormethylbenzenu získaný reakcí s kálium*tert*-butoxylátem v tetrahydrofuranu, přičemž získaný produkt má střední molekulovou hmotnost řádově 1000.

Takto vyrobená vrstva se přichytila k nosiči pomocí vody a rozemlela na pigment. Takto vyrobený OVP měl barevnou změnu od zelené do modré a vykazoval žlutozelenou luminiscenci, pokud se vystavil zápornému koronovému výboji.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Pigment obsahující interferenční strukturu mající alespoň dvě tenké filmové vrstvy odlišných materiálů, přičemž struktura obsahuje alespoň jednu světlo propouštějící dielektrickou vrstvu s prvním a druhým povrchem, které jsou vzájemně v podstatě rovnoběžné; a alespoň jednu semitransparentní, částečně odrazivou vrstvu uspořádanou na prvním a/nebo druhém povrchu dielektrické vrstvy, přičemž uvedený pigment vykazuje barevný posun závisející na úhlu pohle-
- 10 du, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna světlo propouštějící dielektrická vrstva obsahuje alespoň jeden luminiscenční materiál.
2. Pigment podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že struktura dodatečně obsahuje opakní, zcela odrazivou vrstvu mající první a druhý povrch, které jsou vzájemně v podstatě rovnoběžné, přičemž uvedená zcela odrazivá vrstva je přilehlá k uvedené dielektrické vrstvě.
- 15 3. Pigment podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že struktura dodatečně obsahuje alespoň jednu elektricky vodivou vrstvu s vysokou výstupní prací, přilehlou k opakní zcela odrazivé vrstvě.
- 20 4. Pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna z dielektrických vrstev obsahuje alespoň první a druhou podvrstvu, které jsou samotné dielektrickými vrstvami, přičemž alespoň v jedné z podvrstev je obsažen luminiscenční materiál.
- 25 5. Pigment podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že první podvrstva je přilehlá k prvnímu a/nebo druhému povrchu opakní, zcela odrazivé vrstvy a obsahuje luminiscenční materiál a alespoň druhá podvrstva je tvořena materiálem majícím index lomu menší nebo rovný 1,50, přičemž je zejména tvořena MgF_2 nebo AlF_3 .
- 30 6. Pigment podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že struktura obsahuje alespoň jednu světlo propouštějící dielektrickou vrstvu s prvním a druhým povrchem a alespoň jednu semitransparentní, částečně odrazivou vrstvu tvořenou materiálem s vysokým indexem lomu, majícím index lomu alespoň rovný 2,00, a uspořádanou na prvním a/nebo druhém povrchu světlo propouštějící dielektrické vrstvy, přičemž luminiscenční materiál je dodatečně obsažen v mate-
- 35 riálu s vysokým indexem lomu.
7. Pigment podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že struktura obsahuje alespoň jednu opakní, zcela odrazivou vrstvu s prvním a druhým povrchem a alespoň jednu semitransparentní, částečně odrazivou vrstvu tvořenou materiálem s vysokým indexem lomu, majícím index lomu alespoň rovný 2,00, uspořádanou na prvním a/nebo druhém povrchu dielektrické vrstvy, přičemž luminiscenční materiál je dodatečně obsažen v materiálu s vysokým indexem lomu.
- 40 8. Pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna z dielektrických vrstev obsahujících luminiscenční materiál je zvolena ze souboru sestávajícího z trifluoridů kovů vzácných zemin, trifluoridů bismutu nebo jejich směsí, komplexních fluoridů trojmocných iontů kovů vzácných zemin nebo bismutu a jednomocných iontů kovů alkalických zemin nebo dvojmocných iontů kovů alkalických zemin nebo přechodových kovů, zejména zinku, a jejich směsí.
- 45 9. Pigment podle nároku 8, **vyznačující se tím**, že kovy vzácných zemin jsou zvoleny ze souboru sestávajícího z yttria a lanthanoidů.
- 50 10. Pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna z dielektrických vrstev obsahujících uvedený luminiscenční materiál je zvolena ze souboru
- 55

sestávajícího z trifluoridů prvků třetí hlavní skupiny periodického systému nebo bismutu nebo trojmocného iontu přechodového kovu nebo jejich směsí, komplexních fluoridů prvků třetí hlavní skupiny periodického systému nebo bismutu a alkalického iontu, iontu kovu alkalických zemin nebo zinku nebo jejich směsí.

- 5 11. Pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna z dielektrických vrstev obsahující uvedený luminiscenční materiál je zvolena ze souboru sestávajícího z difluoridů druhé hlavní skupiny periodického systému nebo zinku nebo kadmia nebo jejich směsí.
- 10 12. Pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že alespoň jedna dielektrická vrstva obsahující uvedený luminiscenční materiál je zvolena ze souboru sestávajícího z organických nebo organokovových sloučenin.
- 15 13. Pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že uvedeným luminiscenčním materiálem je iont přechodového kovu.
- 20 14. Pigment podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že iontem přechodového kovu je iont kovu vzácných zemin.
- 25 15. Pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 12, **vyznačující se tím**, že uvedeným luminiscenčním materiálem je luminiscenční organická sloučenina nebo luminiscenční organokovová sloučenina.
- 30 16. Pigment podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že alespoň dvě vrstvy mají organický termoplastický polymerní charakter a alespoň jedna z vrstev je dielektrickou vrstvou, která obsahuje luminiscenční materiál.
- 35 17. Pigment podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že uvedený luminiscenční materiál je zvolen ze souboru sestávajícího z luminiscenčních organických sloučenin, organokovových sloučenin a iontů přechodového kovu, zejména iontů kovů vzácných zemin.
- 40 18. Pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 17, **vyznačující se tím**, že 0,1 až 10 % dielektrického materiálu je nahrazeno luminiscenčním materiálem.
- 45 19. Způsob výroby pigmentu obsahujícího interferenční strukturu mající alespoň dvě tenké filmové vrstvy odlišných materiálů, podle kteréhokoliv z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že zahrnuje krok nanášení uvedené dielektrické vrstvy obsahující luminiscenční materiál fyzikálním napařováním.
- 50 20. Způsob podle nároku 19, **vyznačující se tím**, že se fyzikální napařování provádí rozprašováním, magnetronovým rozprašováním, tepelným napařováním nebo napařováním za použití elektronového svazku.
- 55 21. Způsob výroby pigmentu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že zahrnuje krok nanášení uvedené dielektrické vrstvy obsahující luminiscenční materiál chemickým napařováním.
22. Způsob podle nároku 21, **vyznačující se tím**, že se chemické napařování provádí reakčním nanášením za tepla, reaktivním rozprašováním nebo nanášením ve fluidním loži.
23. Způsob výroby pigmentu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 15, **vyznačující se tím**, že zahrnuje krok nanášení uvedené dielektrické vrstvy obsahující luminiscenční materiál mokřím chemickým způsobem, zejména řízenou hydrolýzou prekurzorových materiálů. v roztoku.

24. Způsob výroby pigmentu podle kteréhokoliv z nároků 16 nebo 17, **vyznačující se tím**, že zahrnuje krok nanášení uvedené dielektrické vrstvy obsahující luminiscenční materiál extrudováním nebo ko-extrudováním.

5

25. Použití pigmentu podle kteréhokoliv z nároků 1 až 17 pro bezpečnostní aplikace.

26. Nátěrová kompozice, zejména tiskařská barva, **vyznačující se tím**, že obsahuje pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 17.

10

27. Výrobek, zejména bezpečnostní dokument, **vyznačující se tím**, že obsahuje vrstvu nátěrové kompozice, zejména tiskařské barvy, podle nároku 26.

15 28. Hromadný materiál, **vyznačující se tím**, že obsahuje pigment podle kteréhokoliv z nároků 1 až 18.

20

Konec dokumentu
