

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 952830 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 952830

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B41M 3/14

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date 30.11.1993

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 08.06.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 08.06.1995

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 30.11.1993 PCT/EP1993/003351
Internationell ansökan - International
application

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

11.12.1992 DE 4241753

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Ostertag, Werner, BRD, SAKSA, (DE)

2 • 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

Interferenssipigmenttien käyttö väärentämisen suhteen turvallisten arv opaperien valmistukseen

Användning av interenspigment vid framställning av förfalsknings säkra v ärdepapper

Interferenssipigmenttien käyttö väärentämisen suhteen turvallisten arvopaperien valmistukseen

Selitysosa

5 Tämä keksintö koskee erityisten interferenssipigmenttien käyttöä yhdessä sellaisten sirottavien väripigmenttien kanssa, joilla on interferenssipigmenttien heijastaman värin komplementtiväri, väärentämisen kannalta turvallisten, erityisesti vaikeasti tai ei lainkaan kopioitavissa olevien arvopapereiden valmistukseen.

10 Väärentämisen kannalta turvallisten arvopaperien, esimerkiksi setelirahan, postimerkkien, sekkien, veromerkkien, sekkikorttien, juna- tai lentolippujen, luottokorttien, puhelinkorttien, arpalippujen, osakkeiden, lahjakorttien, henkilöllisyystodistusten tai ID-korttien, valmistuksella on yhä lisääntyvä merkitys, kun otetaan huomioon yhä suorituskykyisempien värikopiokoneiden ja niihin liittyvien väärennysmahdollisuuksien olemassaolo.

20 Toivetta väärentämisen suhteen turvallisista arvopapereista toteutettiin aiemmin monella tavalla. Esimerkiksi magneettipigmenttejä tai fluoresenssiväriaineita käytettiin alkuperäisten tuotteiden tunnistamiseen. Näillä tunnusmerkeillä on kuitenkin se haitta, että niiden mukanaolo ei ole havaittavissa välittömästi visuaalisesti, vaan vain vastaavien enemmän tai vähemmän kalliiden lukulaitteiden avulla. Sama pätee tunnusmerkintöjä IR- tai UV-väriaineita tai -pigmenttejä käyttäen.

30 Suurehkoa mielenkiintoa on sen vuoksi tunnusmerkinnöillä, jotka ovat havaittavissa ilman apuneuvoja paljaalla silmällä riittävän varmasti ja tekevät mahdolliseksi alkuperäisen erottamisen kopiosta helposti. Käytännössä tässä on käytetty vesileimoja - hopeanhohtoisia metalliliuskoja, jotka toistuvat kopiassa valon kokonaisheijastuksen vuoksi mustina - tai hologrammeja. Näiden tunnusmerkintöjen haittana on kuitenkin se, että niitä voidaan

jäljitellä helposti tai hologramminen tapauksessa ne ovat kalliita ja alttiita vahingoittumisille. Lähimenneisyydessä on käytetty sitä paitsi aitouden erityiseen merkitsemiseen myös yksinkertaisia interferenssipigmenttejä. Ylhäältä katsottaessa vaalealle alustalle kiinnitetyt interferenssipigmentit eivät kuitenkaan ole käytännössä havaittavissa, mikä on katsojalle haitta, koska hän voi selvittää tarkan tunnistuskentän vain vaivoin ja tunnusmerkintä sivuutetaan sen vuoksi helposti huomaamatta.

Interferenssipigmentit tavallisessa mielessä (kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 087 827) ovat levymäisiä kiiltopigmenttejä, jotka koostuvat pääasiassa kiillesubstraatista, joka on päällystetty kerroksella, joka on suuren taitekertoimen omaavasta materiaalista, esimerkiksi rutiillista, zirkonidioksidista tai tinadioksidista, jolloin kerroksella on tietty paksuus (tavallisesti > 50 nm), niin että syntyy "ohuiden levyjen värejä". Interferenssipigmenttejä täytyy käyttää tietyn suuntaisesti. Interferenssiväripigmenttien värivaikutelman intensiteetti on kuitenkin vähäinen verrattuna sirottavien väripigmenttien intensiteettiin. Niillä on kulmasta riippuva heijastusmaksimi. Sellaisia interferenssipigmenttejä on käytetty monien vuosien ajan kosmetiikassa ja muovialalla.

US-patenttijulkaisussa 3 087 828 on kuvattu voimakkaasti absorboivalla hiilikerroksella päällystettyjä interferenssipigmenttejä, mutta näitä pigmenttejä ei ole milloinkaan käytetty arvopaperialalla.

EP-patenttihakemuksessa 353 544 kuvataan interferenssipigmenttejä, joissa on metallipäällyste, sopiviksi turvapainamiseen, mutta näitä interferenssipigmenttejä ei käytetä yhdessä tiettyjen väripigmenttien kanssa.

Tunnettuja ovat sitä paitsi monikerrospigmentit, joilla on selvä kulmasta riippuva värivaihtelu ja joita valmistetaan hienontamalla substraatista liuotettuja ohuita monikerroskalvoja, niin kutsutut Thin Film Security

Devices (US-patenttijulkaisu 4 434 010, US-patenttijulkaisu 5 059 245). Sellaisten pigmenttien optinen periaate perustuu läpäisysuodattimien periaatteeseen. Sellaisten pigmenttien kerrosjärjestys sisältää tyypillisessä tapauksessa vähän taittavan dielektrisen kerroksen, esimerkiksi piidioksidista, puolittain läpinäkyvän heijastavan metallikerroksen, esimerkiksi titaanista, alumiinista tai kromista, vähän taittavan dielektrisen kerroksen, esimerkiksi piidioksidista, voimakkaasti taittavan läpinäkymättömän kerroksen metallikerroksen, esimerkiksi alumiinista tai titaanista, vähän taittavan dielektrisen kerroksen, esimerkiksi piidioksidista, puolittain läpinäkyvän heijastavan metallikerroksen, esimerkiksi alumiinista, kromista tai titaanista, ja vähän taittavan dielektrisen kerroksen, esimerkiksi piidioksidista.

Sellaisilla pigmenteilla on kuitenkin se haitta, että ne ovat kalliita ja ne eivät ole stabiileja emästen suhteen eikä niillä ole useimmiten haluttua haponkestävyyttä.

Tämän keksinnön tehtävänä oli saada aikaan sopivia pigmenttejä tai pigmenttiyhdistelmiä väärentämisen suhteen turvalliseen arvopaperien merkitsemiseen, niin että ennen kaikkea näiden arvopaperien kopioiminen suorituskäytännöllä kopiokoneilla vaikeutuu tai tehdään mahdottomaksi värisävyn vääristymisen vuoksi.

Nyt keksittiin, että interferenssipigmenttejä, jotka perustuvat moninkertaisesti päällystettyihin, levymäisiin, silikaattisiin substraatteihin, joissa on

A) ensimmäinen kerros, joka on värittömästä tai selektiivisesti absorboivasta, runsaasti taittavasta metallioksidista,

B) toinen, ei selektiivisesti absorboiva, puolittain läpinäkyvä kerros, joka koostuu oleellisesti hiilestä, metallista ja/tai metallioksidista, ja mahdollisesti

C) kolmas kerros, joka on värittömästä tai selektiivisesti absorboivasta metallioksidista,

5 voidaan käyttää yhdessä sellaisten sirottavien väripigmenttien kanssa, joilla on interferenssipigmenttien heijastusvärin komplementtiväri, edullisesti väärentämisen suhteen turvallisten, erityisesti vaikeasti tai ei lainkaan kopioitavissa olevien arvopaperien valmistukseen.

10 Interferenssipigmenttien tapauksessa kyseessä ovat sinänsä tunnetut tuotteet. Niitä on kuvattu yhdessä valmistusohjeiden kanssa esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3 087 827, 3 087 828 tai vanhemmassa saksalaisessa patenttihakemuksessa DE-A-41 41 069.

15 Sopivia levymäisiä, silikaattisia substraatteja ovat erityisesti vaaleat tai valkoiset kiilteet, jolloin suomut erityisesti märkänä jauhetusta muskoviitista ovat erityisen edullisia. On itsestään selvää, että sopivia ovat myös muut luonnolliset kiilteet kuten flogopiitti tai biotiitti, keinotekoiset kiilteet tai talkki- tai lasisuo-

20 Nämä substraatit on jo päällystetty ensimmäisellä kerroksella, joka on runsaasti taittavasta, värittömästä tai selektiivisesti absorboivasta (eli ei mustasta) metallioksidista, esimerkiksi titaani-, zirkoni-, tina-, kromi-, rauta-, alumiini-, pii- tai sinkkioksidista, vismutioksidikloridista tai niiden seoksesta. Edullisia ovat täl-

25 löin päällystämiset rauta(III)oksidilla tai zirkonidioksidilla ja erityisen edullista titaanidioksidilla.

30 Nämä yksinkertaisesti päällystetyt pigmentit ovat yleisesti tunnettuja ja niitä on kuvattu esimerkiksi julkaisuissa DE-C-1 467 468, EP-A-45 851, DE-A-3 237 264 tai DE-A-3 617 430. Metallioksideilla päällystettyjä kiillelevyjä on saatavissa myös kaupallisesti nimellä Iriodin^R (E. Merck, Darmstadt), Flonac^R (Kemira Oy, Pori, Suomi) tai Mearlin^R (Mearl Corporation, Ossing, New York).

Toinen, ei selektiivisesti absorboiva, läpinäkyvä kerros voi koostua hiilestä, metalleista, esimerkiksi sellaisista, jotka voidaan levittää käyttäen haihtuvien yhdisteiden kaasufaasihajotusta, kuten rauta, koboltti, nikkeli, kromi, molybdeeni tai volframi, tai mustista metallioksidoista kuten rautaoksidi, magnetiitti, nikkelioksidi, kobolttioksidi (CoO , Co_3O_4), vanadiinioksidit (VO_2 , V_2O_3), tai niiden seoksista, erityisesti rauta ja magnetiitti. Oleellisesti hiilellä päällystettyjen interferenssipigmenttien käyttö on edullista.

Käytettäviksi tulevat interferenssipigmentit voivat sisältää vielä kolmannen kerroksen värittömästä tai selektiivisesti absorboivasta metallioksidista. Tähän kerrokseen sopivia metallioksidoja ovat esimerkiksi titaani-, zirkoni-, tina-, kromi-, rauta-, alumiini-, pii- tai sinkkioksidi tai niiden seokset. Erityisen edullisia ovat rauta(III)oksidi, titaani- tai zirkonidioksidi tai niiden seokset. Erikoistapauksessa oksidista oleva kolmas kerros on tarkoituksenmukaista yhdistää toiseen, mustaan kerrokseen.

Edullisesti käytetään sellaisia interferenssipigmenttejä, joissa on kaksi kerrosta.

Lisäksi edullisesti käytetään sellaisia interferenssipigmenttejä, joissa on kiiltopigmentin massan suhteen 0,03 - 5 massa-%, edullisesti 0,1 - 0,6 massa-% toista ei selektiivisesti absorboivaa kerrosta. Tämä vastaa toisen kerroksen kerrospaksuutta 1 - 30 nm.

Lisäksi edullisesti käytetään sellaisia interferenssipigmenttejä, joiden keskimääräinen hiukkaskoko (suurimman hiukkasten halkaisijan suhteen) on 5 - 30 μm .

Sirottavilla väripigmenteillä tarkoitetaan pigmenttisiä väriaineita, joiden vaikutusmekanismi perustuu pääasiassa selektiiviseen absorptioon tai diffuusiin sironnaan. Sirottavina väripigmentteinä voivat tällöin toimia

myös läpinäkyvillä väriaineilla ylivärjättyt sirottavat valkopigmentit.

Sopivia sirottavia väripigmenttejä ovat sekä epäorgaaniset että orgaaniset pigmentit, joilla on taitekerroin n , joka on suurempi kuin 1,65.

Epäorgaanisia pigmenttejä ovat esimerkiksi rautaoksidit, vismuttivanadaatti, värilliset spinellit tai nikkelititaanikeltainen.

Orgaanisia pigmenttejä ovat esimerkiksi sellaiset, jotka kuuluvat ryhmään monoatsopigmentit (esimerkiksi tuotteet, jotka ovat peräisin asetetikka-aryyli johdoksista tai β -naftolijohdoksista), lakatut monoatsoväriaineet, kuten lakatut β -hydroksinaftoehappoväriaineet, diatsopigmentit, kondensoidut diatsopigmentit, isoindolijohdokset, naftaliini- tai peryleenitetrakarboksyylihapon johdokset, antrakinonipigmentit, tioindigojohdokset, atsometiinijohdokset, kinakridonit, dioksatsiinit, pyratsolokinatsolonit, ftalosyaniinipigmentit tai lakatut emäksiset väriaineet, kuten lakatut triaryylimetaaniväriaineet, mikäli niiden taitekerroin n on suurempi kuin 1,65. Muuten nämä pigmentit sopivat sirottavien valkopigmenttien ylivärjäykseen.

Ylivärjäykseen sopivana sirottavana valkopigmenttinä mainittakoon erityisesti titaanidioksidi.

Interferenssipigmenttien keksinnön mukaisella käytöllä on visuaaliselle havainnoitsijalle kaksi etua. Ensiksikin pigmentoitu merkattu alue voidaan helposti tunnistaa kaikista kulmista, myös läpinäkyvällä ja vaalealla alustalla. Toiseksi päällystys saa aikaan sen, että heijastunut interferenssiväri voidaan havaita oleellisesti selvemmin ja paljon tehokkaammin. Lisäksi arvopaperien päällystys keksinnön mukaisesti käytettävillä interferenssipigmenteillä saa aikaan sen, että kopioitaessa jopa suorituskäytöisillä värikopiokoneilla syntyy virhevärejä, jot-

ka yhdessä keksinnön mukaisten väripigmenttien kanssa tulevat näkymättömiksi.

Jos kopioidaan esimerkiksi violetilla interferenssipigmentillä ja sirottavalla valkopigmentillä merkattua arvopaperia (interferenssipigmentin rakenne: kiillesubstraatti/115 nm rutiilia/20 nm hiiltä; sirottava valkopigmentti: rutiili), violettia heijastava interferenssipigmentti valkealla sirottavalla alustalla toistuu keltaisena. Jos tausta pigmentoidaan titaaniidioksidin sijasta rautapunaaisella, kobolttispinellisinisellä tai halogenoidulla ftalosyaaniinilla, värikopioon syntyy ruskehtavia, vihertäviä tai kellanvihreitä virhevärejä. Sama tulos saavutetaan, jos sirottava valkopigmentti ylivärjätään väriaineilla, esimerkiksi paperiväriaineilla, punaiseksi, siniseksi tai keltaiseksi.

Erityisen edullisesti voidaan käyttää interferenssipigmenttien keksinnön mukaista yhdistelmää sirottavien väripigmenttien kanssa, joilla on interferenssipigmenttien heijastusvärien komplementtiväri, jos interferenssivärejä käytetään väripigmenttipohjalle. Jos esimerkiksi sinivioletin heijastusvärin omaavaa interferenssipigmenttiä levitetään keltaista sirottavalla pigmentillä värjätylle pohjalle, värikopiossa ei ole nähtävissä keltaisen lisäksi käytännöllisesti katsoen mitään, eli sinivioletti interferenssipigmentti on tavallaan näkymätön.

Jotta edellä kuvattuja vaikutuksia voitaisiin käyttää hyväksi, interferenssipigmentin musta absorboiva kerros ei saa olla liian paksu. Sen täytyy olla tulevalle valolle puolittain läpinäkyvä. Pigmentit, joilla on suuret, tulevaa valoa täysin absorboivat kerrospaksuudet, toistuvat värikopioinnissa mustina. Kopiossa sellaisen pigmentin musta toisto, jolla on punainen, sininen tai vihreä heijastusväri, on järjestettävissä myös virheväriksi.

Väärentämisen kannalta turvallisten arvopapereiden valmistukseen käytetään edullisesti sellaisia interferens-

sipigmenttejä, joilla on violetti tai sininen heijastusväri. Niitä käytetään yhdessä sellaisten sirottavien väripigmenttien kanssa, joilla on vihreänkeltainen tai keltainen värisävy.

5 Edellä kuvattujen väriaineiden käyttö tapahtuu painovärin valmistuksen yhteydessä ja sen jälkeen tapahtuvassa painamisessa tavallisten teollisten painomenetelmien mukaan, esimerkiksi seulapainon, syväpainon, pronssipainon, fleksopainon tai offsetpainon avulla.

10 Vaikka sellaisten kopiointivarmojen arvopapereiden valmistus, joissa on interferenssipigmenttejä ja sirottavia väripigmenttejä, on aina silloin edullisimmillaan, kun interferenssipigmentit tulevat olemaan aivan ylhäällä, eli ne painetaan sirottavalla väripigmentillä painetun pohjan
15 päälle, haluttu värisävynvääristymisvaikutus voidaan todeta myös silloin, kun interferenssipigmentti ja sirottava väripigmentti ovat sekaisin. Tosin vaikutus ei ole silloin niin selvä.

Seuraavien esimerkkien tarkoituksena on selventää
20 keksintöä lähemmin.

Esimerkki 1

100 g kaupallista kiillepigmenttiä Iriodin^R 9225 Rutil Perlblau (E. Merck, Darmstadt; keskimääräinen hiukkaskoko 19 µm, ominaispinta-ala 3 m²/g, muskoviitti, rutiilipäällyste) laitettiin samalla sekoittaen liuokseen, joka
25 sisälsi 4 g sorbiittia 100 ml:ssa vettä. Puuromaista massaa kuivattiin 10 tuntia kuivauskaapissa lämpötilassa 160 °C, sitten suoritettiin karkeahienonnus ja kuumennettiin 70 min pyörivässä kuulauunissa typpiatmosfäärissä
30 lämpötilassa 460 °C. Sen jälkeen tuotetta pidettiin 3 tuntia tässä lämpötilassa ja sitten jäähdytettiin typessä.

Saatu pigmentti on väriltään voimakkaan sininen. Sen hiilipitoisuus on 0,5 massa-%. Elektronimikroskooppikuvat osoittavat, että kiillehiukkaset ovat tasaisesti

hiillellä peitettyjä. Hiilipäällysteestä arvioidaan kerrospaksuudeksi 2,5 nm.

Pigmentti levitettiin sen jälkeen pronssimenetelmällä keltaiselle, vismuttivanadaattipigmenttipitoisella painovärillä pintapainetulle paperille. Tällöin keltainen, vismuttivanadaattipigmentillä päällystetty paperi painettiin kaupallisella pigmenttoimattomalla offsetsideaineella (koostumus: maleinaattihartsipellavaöljy/mineraaliöljy) ja sen jälkeen pölytettiin edellä valmistetulla sinisellä kiiltopigmentillä. Kun pigmentti tarttuu kiinni sideaineella painettuihin kohtiin, painamattomista kohdista pigmentti voidaan poistaa helposti nukkalavalssilla.

Kiiltopigmentin avulla aikaan saatu painojälki näyttää kiiltävän siniseltä. Jos sitä kopioidaan värikopio-koneella merkiltään Canon CLC 500, keltaisuuden lisäksi ei voida havaita mitään muita värejä. Kiiltopigmentillä painetut paperin kohdat ovat kopiossa käytännöllisesti katsoen näkymättömiä.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaan 100 g kaupallista kiillepigmenttiä Iriodin 9219 Rutil Perllila WR päällystettiin hiillellä, jolloin saatiin voimakkaan lilan värinen pigmentti ja se levitettiin pronssimenetelmällä keltaiselle, vismuttivanadaatilla painetulle paperille.

Tällä kiiltopigmentillä valmistettu painojälki näyttää kiiltävän lilalta. Värikopio-koneessa (Canon CLC 500) valmistetussa kopiossa ei voida tunnistaa keltaisen lisäksi mitään muuta väriä. Myös tässä ovat kiiltopigmentillä painetut kohdat käytännöllisesti katsoen näkymättömiä.

Esimerkki 3

100 g kaupallista kiillepigmenttiä Iriodin 231 Rutil Feingrün laitettiin samalla sekoittaen liuokseen, joka sisälsi 8 g sorbiittia 100 ml:ssa vettä. Seos kuivattiin kuivauskaapissa lämpötilassa 155 °C, sen jälkeen hajotet-

tiin spaattelilla, kuumennettiin pyörivässä kuulauunissa 80 min typpiatmosfäärissä lämpötilassa 450 °C ja jäähdytettiin työssä 4 tuntia huoneenlämpötilaan.

5 Saadulla pigmentillä on voimakkaan vihreä heijastusväri. Sen hiilipitoisuus on 0,8 massa-%. Hiilipäällyste on havaittavissa elektronimikroskoopilla.

10 Pigmentti muutettiin sekoittamalla kaupallisessa alkoholipitoisessa sideaineliuoksessa syväpainoväriksi, joka sisälsi 52 massa-% nitroselluloosaa/etanolia/diokstyyliftalaattia ja 8,5 massa-% pigmenttiä.

Tällä värillä painettiin sen jälkeen punaista, Fe₂O₃-pitoisella offsetpainovärillä pinnoitettua, päällystettyä paperia (rasteri 54 viivaa/cm 120°, syövytyssyvyys 400 - 45 µm.

Patenttivaatimukset:

1. Sellaisten interferenssipigmenttien käyttö, jotka perustuvat moninkertaisesti päällystettyihin, levymäisiin, silikaattisiin substraatteihin, joissa on

A) ensimmäinen kerros, joka on värittömästä tai selektiivisesti absorboivasta, runsaasti taittavasta metallioksidista,

B) toinen, ei selektiivisesti absorboiva, puolittain läpinäkyvä kerros, joka koostuu oleellisesti hiilestä, metallista ja/tai metallioksidista, ja mahdollisesti

C) kolmas kerros, joka on värittömästä tai selektiivisesti absorboivasta metallioksidista,

yhdessä sellaisten sirottavien väripigmenttien kanssa, joilla on interferenssipigmenttien heijastusvärin komplementtiväri, väärentämisen suhteen turvallisten arvo-paperien valmistukseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen interferenssipigmenttien käyttö, t u n n e t t u siitä, että interferenssipigmenttien toinen kerros koostuu oleellisesti hiilestä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen interferenssipigmenttien käyttö, t u n n e t t u siitä, että toisen kerroksen paksuus on 1 - 30 nm.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen interferenssipigmenttien käyttö, t u n n e t t u siitä, että interferenssipigmentissä on 2 kerrosta.