



(12) PATENT

(19) NO

(11) 333693

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C09D 11/10 (2006.01)

B41M 3/14 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20020757	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2000.12.02 PCT/EP2000/12134
(22)	Inng.dag	2002.02.15	(85)	Videreføringsdag	2002.02.15
(24)	Løpedag	2000.12.02	(30)	Prioritet	2000.01.10, EP, 00810019
(41)	Alm.tilgj	2002.02.15			
(45)	Meddelt	2013.08.26			
(73)	Innehaver	SICPA HOLDING SA, Avenue de Florissant 41, CH-1008 PRILLY, Sveits			
(72)	Oppfinner	Edgar Müller, Avenue de Florimont 28, CH-1006 Lausanne, Sveits Philipp Egger, Avenue d'Echallens 41, CH-1004 Lausanne, Sveits			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Beleggsammensetning, fortrinnsvis trykkfarge for sikkerhetsapplikasjoner, sikkerhetsdokument, fremgangsmåte til fremstilling av en beleggsammensetning og anvendelse av glasskeramer			
(56)	Anførte publikasjoner	GB 2258659 A			
(57)	Sammendrag				

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører beleggsammensetninger, foretrukket trykkfarge for sikkerhetsapplikasjoner, som omfatter minst en organisk harpiks, minst et pigment og eventuelt minst et organisk løsningsmiddel. Pigmentet omfatter glasskeramkomposittpartikler, som inneholder minst en krystallinsk partikkel nedsunket i en glassmatriks. Glasskerampartiklene har en partikkelstørrelse i området på mellom 0,1 (μm til 50 μm . Fortrinnsvis er aktive ioner valgt fra gruppen sjeldne jordartelementer innbearbeidet i den krystallinske fasen av kompositten for å glasskeramene luminescerende opp- og nedomdannende karakteristika. Glasskeramluminescerende midler har fortreffelig fysikalsk og kjemisk stabilitet. Glassmatriksen tillater videre stabiliseringen av de fotofysikalske interessante halidvertskrystallene som har lave fononenergier. Slike materialer gir uvanlige eksisterings- og emisjonsegenskaper.

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører en beleggsammensetning, foretrukket en trykkfarge for sikkerhetsapplikasjoner, et sikkerhetsdokument, en fremgangsmåte til fremstilling av en beleggsammensetning og anvendelse av glasskeramer ifølge ingressene i de selvstendige kravene.

5

Pigmenter som har luminescerende/selvlysende egenskaper (fosforforbindelser) er velkjente og benyttet i vid utstrekning som merkematerialer ved sikkerhetsapplikasjoner. Luminescerende materialer kan absorbere visse typer energi som virker på dem og deretter utstråle denne absorberte energien som elektromagnetisk stråling. Nedomdannende luminescerende materialer absorberer elektromagnetisk stråling ved en høyere frekvens (kortere bølgelengde) og gjenutstråler dette ved en lavere frekvens (lengre bølgelengde). Oppomdannende luminescerende materialer absorberer elektromagnetisk stråling ved en lavere frekvens og nedutstråler deler av det ved en høyere frekvens. Luminescerende materialer benyttes for koding og merking av masseprodusert gods, høyverdimerkede artikler og sikkerhetsdokumenter. Ved disse tilfellene tilsettes et oppomdannende luminescerende middel som en skjult "tagg" til en transparent eller fargeløs beleggsammensetning eller trykkfarge, som påføres merket gods i form av strekkoder, firmaemblemer, merkelapper etc. Dette muliggjør en etterfølgende gjenkjenning av den genuine artikkelen i kampen mot forfalskere og produktpiratbruk.

Lysutstråling av luminescerende materialer oppstår fra eksiterte tilstander i atomer eller molekyler. Strålingssvekkelsen av slike eksiterte tilstander har en karakteristisk reduksjonstid, som avhenger av materialet og kan strekke seg fra 10^{-9} sekunder opp til flere timer. Kortlivet luminescerende utstråling blir vanligvis kalt fluorescens, mens langlivet utstråling kalles fosforescens. Materialer av begge typer utstråling er egnet for realiseringen av maskinlesbare koder. Maskinlesbarhet er en nødvendig forutsetning for massebehandling av gods, for eksempel ved automatisert produksjon, sortering, kvalitetskontroll, pakking eller pålitelighetskontrolloperasjoner. Maskinverifikasjon benyttes også utenfor produksjons- eller logistikkjeder for å oppdage forfalskning eller bedrageri.

De vanlige oppomdanningsmaterialene er av uorganisk natur og består i det alt vesentlige av et krystallgitter der sjeldne jordartsioner er til stede som aktivatorer og sensibiliseringsmidler. Eksitasjons- og emisjonskarakteristika for oppomdannende materialer er iboende egenskaper hos de sjeldne jordartsionene som benyttes. Deres tilsvarende optiske absorpsjons- og emisjonsprosesser skyldes elektronoverføringer

innenfor det ufullstendige fylte 4f-skallet hos det sjeldne jordartsionet. Dette elektronskallet er sterkt avskjernet fra det kjemiske miljøet av atomet, slik at variasjoner i krystallgitteret, termiske vibrasjoner etc. kun har en marginal innflytelse på det. Som en konsekvens av dette har sjeldne jordartsioner smale båndoptiske absorpsjons- og emisjonsspektra, som i en stor utstrekning er uavhengig av naturen av krystallgitteret. De skarpe, adskilte båndene og den lave interaksjonen med krystallgitteret resulterer vanligvis i en høy metning av den luminescerende fargen og et høyt luminescerende kvantumsutbytte.

Sjeldne jordartsionluminescerende aktivatorer har relativt langlivede eksiterte tilstander og en spesiell elektronstruktur. Dette tillater at energien av to eller flere fotoner på rad overføres til et enkelt luminescerende senter og hopper opp der. Et elektron flyttes således til et høyere energinivå enn det som tilsvarer den innkommende fotonenergien. Når dette elektronet returnerer fra sitt høyere nivå til grunntilstand, utstråles et foton med omtrent summen av energiene for de kumulerte eksiterende fotonene. På denne måten er det mulig å konvertere for eksempel IR-stråling til synlig lys. Alkali- og jordalkalimetallhalider, og halidene, oksihalidene og oksisulfidene av yttrium, lantan og gadolinium benyttes hovedsakelig som vertsmateriale, mens for eksempel Er^{3+} , Ho^{3+} og Tm^{3+} tjener som aktivatorene. I tillegg kan ytterbium (3+) og/eller andre ioner være tilstede i krystallgitteret som sensibiliseringsmidler for å øke kvantumsutbyttet.

Nedomdannende luminescerende midler er enten av uorganisk eller organisk (molekylær) natur. Bestråling av det luminescerende middelet med kortbølget lys opphøyer et elektron til en høyere eksitert tilstand. Svekkelsen av denne høyere eksiterte tilstanden følger vanligvis en kaskade til de nærmest lavereliggende eksiterte tilstander, og endelig til grunntilstanden, og produserer lysemisjoner med lengre bølgelengder enn den eksiterende strålingen. Typiske nedomdanningsluminescerende midler omdanner UV til synlig lys. Omdannelse av UV eller synlig lys til IR eller av lavere bølgelengde IR til høyere bølgelengde IR er også mulig. Vanligvis kan oppomdannende luminescerende midler også utnyttes i nedomdannende metoder.

Imidlertid er en mengde opp- og nedomdannende materialer ikke stabile når de utsettes for oksygen, fuktighet og spesielt for organiske løsningsmidler og/eller medier som inneholder kjemisk oksiderte eller reduserte midler. Således er valget av luminescerende materialer, spesielt av oppomdannere som er egnet for å blandes som pigmenter i polymere sammensetninger, slik som beleggsammensetninger eller trykkfarger, begrenset til kun et fåtall typer vertskrystaller.

GB 2 258 659 og GB 2 258 660 beskriver oppomdannende materialer basert på yttriumoksisulfid (Y_2O_2S), dopet med erbium og ytterbium. Videre er anvendelsen av slike materialer som pigmenter i trykkfarger for sikkerhetsapplikasjoner beskrevet.

5

Siden sammensetninger, syntese og absorpsjon/emisjonsegenskaper hos de vanlige opp- og nedomdannende materialene som tilfredsstillende de nødvendige stabilitetskriteriene er i økende grad blir kjent også for forfalskere, er det et konstant behov for nye opp- og nedomdannelsesmidler med uvanlige sammensetninger og egenskaper, slik som
10 spesielle luminescerende svekkelseskarakteristika, og/eller spesiell luminescerende effektivitet og/eller, i dette tilfellet, spesielle forgreningsforhold mellom flere emisjonsmuligheter, hvorved alle disse er utnyttbare for sikkerhetsformål.

Det er et formål med den foreliggende oppfinnelsen å overvinne ulempene ved den
15 tidligere kjente teknikk.

Spesielt er det et formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe nye luminescerende pigmenter, spesielt slike med uvanlige eksitasjons-/emisjonskarakteristika. Det er et ytterligere formål ved oppfinnelsen å tilveiebringe opp- og nedomdannende pigmenter som er
20 resistente i forhold til miljøpåvirkninger, spesielt mot organiske harpikser og/eller løsningsmidler.

Disse formålene løses ved trekkene i de selvstendige kravene. Spesielt løses de ved en beleggsmensetning, foretrukket en trykkfarge for sikkerhetsapplikasjoner, som
25 omfatter minst en organisk harpiks, minst et pigment og eventuelt minst et organisk løsningsmiddel, kjennetegnet ved at det nevnte pigmentet omfatter glasskeramkomposittpartikler som inneholder minst en krystallinsk fase som er innesluttet i en glassmatriks, der pigmentet har en partikkelstørrelse som i det vesentlige er innenfor området fra mellom 0,1 μm til 50 μm . Foretrukket har de glasskeramiske
30 partiklene en partikkelstørrelse i området fra mellom 1 μm til 20 μm og enda mer foretrukket i området mellom 3 μm til 10 μm .

Glasskeramer er komposittfaststoffer, som dannes ved kontrollert devitrifikasjon av glass. (Se Römpp Chemie Lexikon, red. J. Felbe, M. Regitz, 9. utgave 1990, side 156.)
35 De kan fremstilles ved å varme (temperere) egnede glassforløpere for å muliggjøre delvis krystallisasjon av deler av glasssmensetningen. Glasskeramer omfatter således en viss mengde av en krystallinsk fase, innesluttet i en omgivende glassfase.

Ved en foretrukket utførelsesform ifølge den foreliggende oppfinnelsen omfatter den krystallinske fasen av glasskeramene et luminescerende materiale. Dette er av spesiell interesse og verdi for luminescerende materialer, som ikke er stabile i et ordinært miljø, og som på denne måten kan beskyttes mot ugunstig påvirkning av oksygen, fuktighet etc. Glassmatriksen beskytter den krystallinske fasen fra oppløsning i et ugunstig miljø, og tillater innarbeiding i en beleggsammensetning eller lignende. Nye typer av luminescerende materialer blir således anvendelige ved trykkeapplikasjoner ved denne fremgangsmåten.

10

Mange fotofysikalske interessante luminescerende vertsmaterialer er for eksempel vannløselige i en viss utstrekning, slik som fluoridene, kloridene eller bromidene av lantanideelementene. Løseligheten skyldes relativt svake elektrostatiske krystallgitterkrefter knyttet til mono-negative anioner. De samme materialene viser kun lavfrekvens-svingningsmoduser (fononmoduser) i deres krystallgitter på grunn av de samme årsakene og/eller på grunn av nærværet av tunge ioner. Fraværet av høyfrekvens-svingningsmoduser resulterer i svært økte levetider av eksisterte tilstands og luminescerende kvantumutbytter. Årsaken til dette er at sannsynligheten for svingningsdeseksitering av et elektronisk eksitert aktivatorion er lav dersom energigapet til det nærmeste laveliggende elektronnivå er mye større enn energien i den høyeste svingningsmodusen (fononenergi) hos krystallgitteret. Energioverføring til krystallgitteret blir neglisjerbart i slike tilfeller. Vertsmaterialer med lav fononenergi vil således være svært ønskelige, spesielt innenfor feltet med oppomdannende fosforforbindelser der langlivede eksisterende tilstander er nødvendige for å oppnå høye kvantumsutbytter. Vannløseligheten og fuktfølsomheten hos lantanidehalider og beslektede materialer har hittil forhindret tilsvarende tekniske applikasjoner.

25

Foretrukket har krystallkomponenten i glasskeramene en fononenergi som ikke overstiger 580 cm^{-1} , foretrukket ikke overstiger 400 cm^{-1} og enda mer foretrukket ikke overstiger 350 cm^{-1} . Disse verdiene står for relativt lav fononenergi, som er spesielt egnet som luminescerende verter fordi de gir emisjoner fra eksiterte energinivåer som ellers ville bli quenched til høyfononergifaststoffer, slik som oksider og lignende.

30

Fononer er, som nevnt, krystallgittervibrasjoner i et materiale. Den relevante fononenergien er knyttet ved Plancks forhold $E = hv$ til frekvensen v for det høyest målte MIR-absorpsjonsbåndet til forbindelsen. Dersom et eksitert sjeldent jordartsion har en overgangsmulighet mellom to energinivåer som er interessante, som kun tilsvarer

35

noen få ganger fononenergien hos vertsgitteret, vil energien være foretrukket og hurtig dissiperes til krystallgitteret, uten emisjon av elektromagnetisk stråling (stråleløs overgang). I et vertsgitter med langt lavere fononenergi vil den samme overgangen fortrinnsvis utstråles. I mellomtilfeller vil begge prosessene, strålende og stråleløs
5 deaktivering, konkurrere med hverandre.

I Pr^{3+} -ionet er $^1\text{G}_4$ -nivået av Pr^{3+} kun 3000 cm^{-1} over $^3\text{F}_4$ -nivået. I en oksidert matriks, slik som et praseodymglass, er kun få Si-O-vibrasjonsfononer (1100 cm^{-1}) nødvendig for å dekke dette gapet. Således vil et hvilket som helst eksitert elektron i $^1\text{G}_4$ -nivået
10 hurtig returnere til $^3\text{F}_4$ -nivået ved eksiterende krystallgitterfononer, og ingen elektromagnetisk stråling av den tilsvarende bølgelengden produseres. I en Pr^{3+} -dopet LaF_3 -matriks er fononenergien 350 cm^{-1} , og $^1\text{G}_4$ til $^3\text{F}_4$ -overgangen for Pr^{3+} -ionet foregår ved stråling. I tillegg økes levetiden av $^1\text{G}_4$ -tilstanden sterkt.

15 Siden fononenergi kontrolleres ved båndstyrkene og massene av ionene som danner krystallgitteret, vil tunge elementer med svak binding gi de laveste fononenergimaterialene. Tungmetallfluoridglass slik som for eksempel ZBLAN ($53\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$) har halvparten av den maksimale fononenergien til silikater og behøver således to ganger så mange fononer for å quenche $^1\text{G}_4$ -nivået hos
20 Pr^{3+} . ZBLAN-glass som er et velkjent vertsgitter for laser og fiberoptikkapplikasjoner, kan også benyttes som glasskomponenten i glasskeramkomposittene i forbindelse med den foreliggende oppfinnelsen.

Foretrukket er glasskeramen i det alt vesentlige transparent i forhold til
25 elektromagnetisk stråling i området fra mellom 400 nm til 750 nm, dvs. det synlige området av det elektromagnetiske spekteret. Gjennomsiktighet av glasskeramer bestemmes ved de gjennomsnittlige dimensjonene i de innesluttede krystallene og/eller brytningsindeksforskjellen mellom krystallene og glassmatriksen.

30 I en foretrukket utførelsesform overstiger gjennomsnittlige dimensjonene hos krystallene ikke 50 nm, foretrukket ikke 40 nm. Krystallstørrelse som overstiger dette fører til ugjennomsiktighet av glasskeramen.

Foretrukket bør gjennomsnittsavstanden fra en innesluttet krystall til en annen i
35 glassmatriksen være av samme størrelsesorden som krystallstørrelsen, og for eksempel ikke overstige 50 nm og foretrukket ikke overstige 40 nm. Bortsett fra gjennomsiktighet er et annet viktig aspekt beskyttelsen av krystallene ved glassmatriksen. Disse

vertskrystallene som har dårlig stabilitet mot miljøpåvirkninger og som verken er fysikalsk eller kjemisk bestandige mot organiske harpikser, løsningsmidler, fuktighet etc. kan effektivt beskyttes ved en glassmatriks som har slik kjemisk og fysikalsk motstandskraft. Dersom størrelsen av de innesluttete krystallene er i samsvar den foretrukne utførelsesformen av oppfinnelsen, er knusing av glasskeramene til pigmentstørrelsespartikler overraskende mulig uten å ugunstig påvirke de luminescerende egenskapene hos glasskeramene. De fotoaktive krystallene forblir således beskyttet ved den omgivende glassmatriksen.

10 Ved en foretrukket utførelsesform omfatter minst en krystall i glassmatriksen et aktivt ion.

I sammenhengen med foreliggende oppfinnelse er det aktive ionet som er til stede i minst en av krystallene i glassmatriksen sjeldne jordartsioner med en passende elektronstruktur, spesielt egnede er sjeldne jordartsioner valgt fra gruppen bestående av Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} og Yb^{3+} .

Ved en foretrukket utførelsesform ifølge den foreliggende oppfinnelsen er glasskeramene oksifluoridglasskeramer. Oksifluorider har den lave fononenergien i en fluoridmatriks og holdbarheten og de mekaniske egenskapene av et oksidglass. Oksidglasset vil bestemme de mekaniske og fysikalske egenskapene av kompositten, mens de optiske egenskapene av det aktive ionet vil kontrolleres av den innesluttete fluoridkrystallfasen.

25 En foretrukket glassmatriks ved den foreliggende oppfinnelsen for oksifluorider består hovedsakelig av NAS-glass ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). NAS som vertsglass viser foretrukne egenskaper med hensyn til smelting og forming, god gjennomsiktighet og fortreffelig holdbarhet. Innholdet av SiO_2 er fortrinnsvis mellom 30 mol-% og 90 mol-% av molene av glasset, foretrukket mellom 50 mol-% og 80 mol-%. Jo høyere SiO_2 -innholdet i glassene er, jo mer viskøse blir de og jo lettere kan de formes til store blokker. Imidlertid er fluoridretensjonen mindre i glass som har et SiO_2 -innhold mot den lavere grensen. SiO_2 kan erstattes for eksempel med GeO_2 og Al_2O_3 med Ga_2O_3 . Alkaliinnholdet (Na_2O) kan erstattes fullstendig eller delvis med andre alkalier, blandinger av alkalier eller jordalkalier, slik som BaO . Mange andre ingredienser kan tilsettes til NAS-glasset for å modifisere og skreddersy brytningsindeksen, ekspansjonen, holdbarheten, tettheten og fargen av glassmatriksen.

Foretrukket omfatter krystallfasen i oksifluoridene LaF_3 . LaF_3 -glasskeramer kan fremstilles ved å varmebehandle (temperere) Al_2O_3 rike NAS-glass mettet med LaF_3 . Løseligheten av LaF_3 bestemmes ved Al_2O_3 i glasset. LaF_3 -nivåer langt under løselighetsgrensen resulterer i stabile glass som ikke danner glasskeramer når de varmebehandles. Derfor må innholdet av LaF_3 i glasset være innenfor $\pm 15\%$, foretrukket 10% av løselighetsgrensen til LaF_3 . Dersom alkali-innholdet erstattes med jordalkalisammensetninger, økes løseligheten til LaF_3 . Derfor bør mengden LaF_3 økes. LaF_3 -glasskeramer viser en kjemisk bestandighet som i mange aspekter er bedre enn glasskeramer som tidligere er benyttet, for eksempel ZBLAN-glasskeramer.

10

LaF_3 -krystallfasen tillater fordeling av ethvert sjeldent jordartsmetall. Derfor kan et meget stort mangfold av opp- og nedomdannende materialer med svært uvanlige elektronstrukturer tilveiebringes, som er mottagelige for eksitasjonsstråling som vanligvis ikke benyttes ved produktsikkerhet. Således utvider disse glasskeramer i kombinasjon med minst en to-fotoneksitering ifølge det avanserte produktsikkerhetssystemet som kan oppnås ved foreliggende oppfinnelse applikasjonen av opp-omdannelsesmidler betraktelig. Ved en foretrukket utførelsesform er oksifluoridglasskeramene transparente og fargeløse for det menneskelige øyet.

20

Ved å kontrollere den korrekte mikrostrukturen kan gjennomsiktighet i oksifluorid-glasskeramene oppnås som er ekvivalent med de beste optiske glass. Generelt er mikrostrukturen av LaF_3 -glasskeramene en funksjon av varmebehandlingstemperaturen. Når de varmebehandles ved 750°C i 4 timer, er et stort antall av relativt små (ca. 7 nm) LaF_3 -krystaller synlig. Ved høyere temperatur blir krystallittene større. Ved 800°C har den gjennomsnittlige krystallen en dimensjon på 20 nm og ved 825°C er en gjennomsnittlig krystallittstørrelse på over 30 nm observert. Siden passende krystallittstørrelse er hovedinnflytelsesfaktoren på gjennomsiktighet, resulterte glasskeramene dannet ved 750°C i fire timer i de mest gjennomsiktige av alle. Selv med økningen av krystallittstørrelse relatert til varmebehandlingen opp til 775°C , var gjennomsiktigheten fremdeles større enn for ubehandlet materiale. Gjennomsiktigheten måles som en funksjon av ekstinksjonen som er summen av det totale tapet av lyssprednings- og absorpsjonseffekter. Over 850°C blir oksifluoridglasskeramene ugjennomsiktige.

35

De tempererte glasskeramene kan knuses til pigment. Optimal partikkelstørrelse for de fleste trykkeapplikasjoner er i størrelsesorden på 3 til 10 μm . Etter innarbeiding av slike gjennomsiktige oksifluoridglasskerampartikler i et transparent belegg- eller

blekkmedium, kan en usynlig produktkoding påføres et substrat. Siden oksifluoridglasskerampigmentene kan designes med emisjonsegenskaper som ikke reagerer på eksitasjonsstrålingen for vanlig benyttede bølgelengder, blir det vanskelig for en potensiell forfalsker å lokalisere og identifisere merkingen eller å konstruere seg
5 tilbake til pigmentet.

Beleggsammensetningen, foretrukket trykkfarge, ifølge den foreliggende oppfinnelsen omfatter videre bindemidler. Bindemidlene som benyttes i den foreliggende oppfinnelsen kan velges fra en hvilken som helst av polymerene som er kjent innenfor
10 fagområdet. Polymerer som er anvendelige i beleggsammensetninger, foretrukket trykkfarge inkluderer alkyder, polyuretaner, akryler, polyvinylalkoholer, epoksyharpikser, polykarbonater, polyestere etc. Polymerer kan være termoplastiske, oksidativt kryssbundede eller stråleherdbare for eksempel under UV-stråling. I det sistnevnte tilfellet omfatter harpiksen egnede funksjonelle grupper som kan kryssbindes.
15 Slike grupper kan være hydroksy, isocyanat, amin, epoksy, umettede C-C-bindinger etc. Disse gruppene kan maskeres eller blokkeres på en slik måte slik at de blir ublokkerte og tilgjengelige for kryssbindingsreaksjonen ved ønskede herdebetingelser, generelt forhøyede temperaturer.

20 De ovenfor beskrevne polymerene kan være selvkryssbindbare eller beleggsammensetningen kan inkludere et separat kryssbindingsmiddel som er reaktivt med de funksjonelle gruppene i polymeren.

Oppfinnelsen omfatter videre et sikkerhetsdokument som er kjennetegnet ved at det
25 omfatter minst ett lag fremstilt ved beleggsammensetningen, foretrukket en trykkfarge som omtalt ovenfor.

Oppfinnelsen omfatter videre anvendelse av minst et glasskerampartikkelmateriale med luminescerende egenskaper, hvori glasskeramkomposittpartikkelmaterialet inneholder
30 minst én krystallinsk fase innesluttet i en glassmatriks, som et pigment.

Beleggsammensetningen, foretrukket trykkfarge, ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan være løsningsmiddel- eller vannbårede. Selv om trykkfargen eller beleggsammensetningen ifølge den foreliggende oppfinnelsen kan benyttes på formen
35 av hovedsakelig fast pulver eller dispersjon, er relativt flytende tilstand foretrukket. De organiske løsningsmidlene kan være av den polare eller apolare typen avhengig av de bindende polymerene som benyttes.

Andre pigmenter og/eller fyllstoffer kan være tilstede. Betegnelsen "fyllstoff" defineres ifølge DIN 55943:1993-11 og DIN EN 971-1:1996-09. Fyllstoff er en substans på granulær eller pulverform som er uløselig i de andre komponentene i

5 beleggsammensetningen, foretrukket trykkfargen, og benyttes for å tilveiebringe og påvirke visse fysiske egenskaper i den samlede sammensetningen.

Betegnelsen "pigment" skal forstås ifølge definisjonen som er gitt i DIN 55943:1999-11 og DIN EN 971.1:1966-09. Pigmenter er fargematerialer av pulver- eller platelignende

10 dimensjoner som – i motsetning til farger – ikke er løselige det omgivende medium. Funktionelle pigmenter, slik som magnetiske, korrosjonshemmende- og/eller elektroledende pigmenter kan også benyttes.

Beleggsammensetningen, foretrukket trykkfargen, kan omfatte andre additiver slik som

15 reologikontrollerende midler, voks, passive harpikser, dvs. harpikser som ikke bidrar til filmdanningsprosesser, surfaktanter, løselige farger, synergigivende midler, foto-initiatorer etc.

Ifølge oppfinnelsen fremstilles beleggsammensetningen, foretrukket trykkfargen, som

20 omfatter glasskerampartikler som pigment, ved en fremgangsmåte som omfatter trinnene:

- å tilveiebringe glasskerampigment ved å tilpasse et glasskeramkompositemateriale til den nødvendige partikkelstørrelsen, hvori glasskeramkomposittpartikkelmaterialet inneholder minst én krystallinsk fase

25 innesluttet i en glassmatriks,

- å innarbeide glasskerampigmentet i en beleggsammensetning eller fargeformulering, som omfatter minst én organisk harpiks, minst ett annet pigment og eventuelt minst ett organisk løsningsmiddel.

30 Beleggsammensetningen, foretrukket trykkfargen, kan påføres det underliggende substratet ved enhver av de kjente avsetningsprosessene slik som spraying, børsting, dypping. Foretrukket påføres den med trykketeknikker slik som fleksotrykk-, dyptrykk-, silketrykk, intagliotrykk, bokstavtrykk og offset-trykking.

P a t e n t k r a v

1.

Beleggsammensetning, foretrukket trykkfarge for sikkerhetsapplikasjoner, som omfatter
5 minst én organisk harpiks, minst ett pigment og eventuelt minst ett organisk
løsningsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at pigmentet
omfatter glasskeramkomposittpartikler som inneholder minst én krystallinsk fase som er
innesluttet i en glassmatriks, der pigmentet har en partikkelstørrelse som i det vesentlige
er innenfor området mellom 0,1 μm til 50 μm .

10

2.

Beleggsammensetning ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d
at pigmentene har en partikkelstørrelse i området fra mellom 1 μm til 20 μm , mer
foretrukket i området fra 3 μm til 10 μm .

15

3.

Beleggsammensetning ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den krystallinske fasen i glasskerampartikkelen omfatter et luminescerende
materiale.

20

4.

Beleggsammensetning ifølge ett av kravene 1 til 3, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den krystallinske fasen i glasskerampartikkelen har en
fononenergi som ikke overskrider 580 cm^{-1} , foretrukket ikke overskrider 400 cm^{-1} og
25 enda mer foretrukket ikke overskrider 350 cm^{-1} .

5.

Beleggsammensetning ifølge ett av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at glasskerampartikkelen er transparent for elektromagnetisk
30 stråling i området mellom 400 til 750 nm.

6.

Beleggsammensetning ifølge ett av kravene 1 til 5, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den krystallinske fasen i glasskerampartikkelen har
35 gjennomsnittlige dimensjoner som ikke overskrider 50 nm, foretrukket ikke overskrider
40 nm.

7.

Beleggsammensetning ifølge ett av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den krystallinske fasen i glasskerampartikkelen inneholder
minst ett aktiv ion for å tilveiebringe langbølge- til kortbølgelysommannende
5 egenskaper.

8.

Beleggsammensetning ifølge ett av kravene 1 til 7, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at den krystallinske fasen av glasskeramkompositten inneholder
10 minst ett aktivt ion for å tilveiebringe kortbølge- til langbølgelysommannende
egenskaper.

9.

Beleggsammensetning ifølge krav 7 til 8, k a r a k t e r i s e r t
15 v e d at det aktive ionet er et sjeldent jordartsmetallion, foretrukket valgt blant
gruppen bestående av Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} og Yb^{3+} .

10.

Beleggsammensetning ifølge ett av kravene 1 til 9, k a r a k t e r i -
20 s e r t v e d at glasskerampartikkelen er et oksifluoridglasskeram.

11.

Beleggsammensetning ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den krystallinske komponenten i glasskerampartikkelen omfatter LaF_3 .

25

12.

Beleggsammensetning ifølge ett av kravene 10 eller 11, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at glassmatriksen hovedsakelig består av $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

30 13.

Sikkerhetsdokument, k a r a k t e r i s e r t v e d at det omfatter
minst ett lag fremstilt ved beleggsammensetningen, foretrukket en trykkfarge, ifølge ett
av kravene 1 til 12.

35 14.

Anvendelse av minst et glasskerampartikkelmateriale med luminescerende egenskaper,

hvor i glasskeramkomposittpartikkelmaterialet inneholder minst én krystallinsk fase innesluttet i en glassmatriks, som et pigment.

15.

- 5 Fremgangsmåte for fremstilling av en beleggsammensetning, foretrukket trykkfarge, som omfatter glasskerampartikler som pigment, idet fremgangsmåten omfatter trinnene:
- å tilveiebringe glasskerampigment ved å tilpasse et glasskeramkomposittmateriale til den nødvendige partikkelstørrelsen, hvor i glasskeramkomposittpartikkel-
 - 10 materialet inneholder minst én krystallinsk fase innesluttet i en glassmatriks,
 - å innarbeide glasskerampigmentet i en beleggsammensetning eller fargeformulering, som omfatter minst én organisk harpiks, minst ett annet pigment og eventuelt minst ett organisk løsningsmiddel.