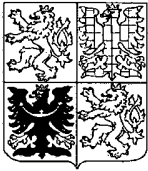


# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **08.10.1999**  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **08.10.1998**  
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/98118992**  
(33) Země priority: **EP**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.11.2000**  
(Věstník č. 11/2000)  
(86) PCT číslo: **PCT/EP99/07572**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/22049**

(21) Číslo dokumentu:

**2000 -2111**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 09 C 1/00**

**C 09 D 11/00**

(71) Přihlašovatel:  
SICPA HOLDING S. A., Prilly, CH;

(72) Původce:  
Bleikolm Anton, Ecublens, CH;  
Rozumek Olivier, St. Martin, CH;  
Müller Edgar, Lausanne, CH;

(74) Zástupce:  
Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kompozice barvy zahrnující první a druhé  
opticky variabilní pigmenty**

(57) Anotace:

Kompozice barvy zahrnující dva různé typy opticky  
variabilních pigmentů, majících barevný posun závislý na úhlu  
pohledu.

CZ 2000 - 2111 - A3

## Kompozice barvy zahrnující první a druhé opticky variabilní pigmenty

### Oblast techniky

Tento vynález se týká kompozice tiskařských barev zahrnující první a druhý vícevrstvý tenký film interferenčních pigmentů vykazujících barevný posun závisející na úhlu pohledu.

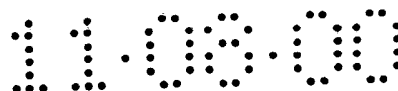
### Dosavadní stav techniky

Pigmenty sestávající z tenkých vícevrstevných filmových interferenčních struktur, které ukazují barevný posun závislý na úhlu pohledu popsány v různých publikacích, jako například L. Schmid, M. Mrona, V. Radtke, O. Seeger „Luster pigments with optically variable properties“, European Coatings Journal, 7-8/1997, a v patentech, např. US 4 434 010, US 5 059 245, US 5 084 351, US 5 281 480.

Obecným principem těchto typů interferenčních pigmentů je v zásadě sekvence střídavých navzájem paralelních tenkých vrstev sestávajících z částečně a/nebo zcela reflexních materiálů a z materiálu s nízkým indexem lomu. Odstín, barevný posun a sytost barvy těchto vícevrstevných interferenčních pigmentů, které budou níže zkracovány jako OVP (Optically Variable Pigments - opticky variabilní pigmenty), závisejí na materiálu vrstev, následnosti vrstev, počtu vrstev a tloušťkách vrstev, ale také na způsobu výroby. OVP mohou být vyrobeny způsoby výroby dvou odlišných kategorií:

1. Technologie fyzikálního ukládání z parní fáze (PVD - Physical vapour deposition):

Shrnuto, tento způsob spočívá ve vytváření vícevrstvého tenkého filmového povlaku pokročilými PVD postupy, jako jsou natírací stroje, rozprašovací postupy atd. na flexibilním pásu materiálu, který je s výhodou rozpustný v předem určeném rozpouštědle. Pás je typicky polymerní materiál, jako je polyvinylalkohol nebo polyethyltereftalát. Po oddělení pásu z mnoho-vrstevnatého tenkého filmového povlaku jsou z něj vyrobeny vločky jeho mletím nebo drcením na požadovanou velikost vloček. Separace může být dokončena stahováním vícevrstvého povlaku z pásu. Proto je stahovací vrstva s výhodou uložena na pásu před jinými vrstvami. Pro usnadnění procesu stahování může být použito teplo a/nebo rozpouštědlo. Místo stahování může být pás pro dosažení separace eventuelně rozpouštěn ve vhodném rozpouštědle. Povlečený pás může být krájen nebo drcen před krokem rozpouštění. Když je oddělen z pásu vícevrstvý tenký filmový povlak, typicky se láme na kusy nepravidelných tvarů a velikostí. Tyto kusy obvykle vyžadují další zpracování pro dosažení požadované velikosti vloček, která je vhodná pro jejich použití jako pigmentových vloček v povlékacích kompozicích a zejména v kompozicích barvyoustových kompozicích. Vločky mohou být rozmělněny na velikost v rozmezí 2-5 mikrometrů bez narušení rysů jejich barevných charakteristik. Průměrná velikost částic je s výhodou mezi 5 a 40 mikrometry, ale ne větší než 120 mikrometrů. Vyráběné vločky musejí mít poměr charakteristických rozměrů alespoň 2:1. Poměr charakteristických rozměrů se zjišťuje tak, že se vezme poměr největšího rozměru povrchu vločky paralelně s rovinou vrstev k rozměru tloušťky vločky (kolmo k rovině). Vločky je možno získat všemi hlavními druhy zpracování známými v této oblasti techniky, jako jsou mletí, drcení nebo



ultrazvukové míchání, možno v přítomnosti rozpouštědel a/nebo jiných pomocných materiálů.

OVP vyrobené tímto výrobním procesem jsou charakteristické tím, že pigmentové vločky sestávají ze svazku rovinných vrstev ležících navzájem paralelně s vnějšími povrchy pigmentového vločky paralelními se všemi rovinnými vrstvami. Prostřednictvím procesů mletí a drcení jsou povrchy pigmentové vločky kolmé k rovině vrstev nepravidelně tvarovány s vnitřními vrstvami nepokrytými vnějšími vrstvami. OVP mající tyto charakteristiky budou níže označovány jako OVP A.

2. Povlékání z roztoku s chemickou reakcí nebo chemické vylučování z parní fáze (CVD - Chemical Vapour Deposition) - US 4 328 042:

Principem chemických syntéz OVP je povléci komerčně výhodné plátkové reflexní pigmenty předem určeným počtem slabě lámajících a poloopakních tenkých filmů. Typický proces tohoto druhu může být přesněji popsán pomocí postupu při specifickém výrobním procesu:

V prvním kroku jsou plátkové pigmenty suspendovány v alkoholu s dispersními prostředky. Do tohoto roztoku je průběžně přidáván tetraethoxysilan a vodný roztok amoniaku. Za těchto podmínek je tetraethoxysilan hydrolyzován a výsledný produkt hydrolyzy, hypotetická kyselina křemičitá  $\text{Si(OH)}_4$ , kondenzuje a vytváří  $\text{SiO}_2$  jako hladký film na površích plátkových pigmentů. Povlékání  $\text{SiO}_2$  může být prováděno také v reaktoru s tekutým palivem. V tomto případě páry tetraethoxysilanu musí reagovat s vodními parami. Nicméně tetraethoxysilan při výhodných teplotách povlékání v plynové fázi (100 - 300 °C) nereaguje s uspokojivými výtěžky. Musejí být použity speciální

prekursory, které jsou reaktivnější. Vhodný typ prekursorů je  $\text{Si(OR)}_2(\text{OOCR})_2$ . Vypařují se při  $150\text{ }^\circ\text{C}$  a rozkládají se snadno s vodou při  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Následně v procesu chemického vylučování z parní fáze jsou oxidem křemičitým povlečené pigmenty povlékány oxidy kovu nebo kovovými filmy. Povlak je nanášen v reaktoru s tekutým palivem. Pigmenty povlečené  $\text{SiO}_2$  jsou fluidizovány inertními plyny, které jsou naplněny plynnými karbonyly kovu. Při  $200\text{ }^\circ\text{C}$  se karbonyly rozkládají. Když se použije karbonyl železa, může být zoxidován na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , který vytváří hladké tenké filmy na površích pigmentu. Jako alternativní způsob se může povlékání oxidem železa provádět sol-gel postupem známým pro běžnou slídu.

Rozkladem karbonylů chromu, molybdenu nebo wolframu za inertních podmínek mohou být získány kovové filmy. Protože nejsou stabilní při styku s vodou, jsou Mo filmy převedeny na siričák molybdenu.

OVP vyrobené tímto způsobem mají pouze jeden souvislý povrch. Vnější povlaky obklopují a zahrnují vnitřní povlaky a/nebo reflexní centrální vložku. Z tohoto důvodu nejsou vnější vrstvy roviny, ale jsou navzájem v postatě paralelní. Vnější povrch pigmentu není kontinuálně paralelní s prvním a druhým povrchem plátkového reflexního pigmentu. OVP vykazující tyto tvarové charakteristiky zde budou níže označovány jako OVP B.

Bez ohledu na to, zda jde o typ OVP A nebo OVP B, OVP zahrnuje zcela reflexní vrstvu materiálu, který je ve většině případů kov jako je hliník, zlato, měď nebo stříbro, nebo oxid kovu, nebo dokonce nekovové materiály. První reflexní vrstva má vhodnou tloušťku v rozmezí 50-150 nm, ale může být až do

300 nm. Na zcela reflexní materiál je uložen materiál s nízkým indexem lomu; takový materiál je často nazýván dielektrický materiál. Tato vrstva dielektrického materiálu musí být transparentní s indexem lomu ne vyšším než 1,65. Výhodné dielektrické materiály jsou  $\text{SiO}_2$  nebo  $\text{MgF}_2$ . Následující poloopakní vrstva nebo vrstvy jsou z kovu, oxidů kovů nebo siričků, jako jsou například hliník, chrom,  $\text{MoS}_2$  nebo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Opacita kovu působí tloušťka vrstvy. Například hliník se stává opakním přibližně při 35 až 40 nanometrech. Tloušťka poloopakní vrstvy je typicky mezi 5 až 10 nanometry. Tloušťka dielektrické vrstvy závisí na požadované barvě. Je tlustší, pokud jsou vyžadovány větší vlnové délky. OVPA může mít symetrickou nebo nesymetrickou vícevrstvou strukturu, pokud se týče zcela reflexní vrstvy.

Kvantifikace kolorimetrických vlastností je možná pomocí CIELAB diagramu barevných oblastí. V CIELAB barevné oblasti  $L^*$  značí světelnost a  $a^*$  a  $b^*$  jsou souřadnice sytosti barvy. V diagramu je  $+a^*$  červený směr,  $-a^*$  je zelená,  $+b^*$  je žlutá a  $-b^*$  je modrá. Sytost barvy  $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$  stoupá ze středu kruhu ven. Úhel odstínu  $h = \arctg(a^*/b^*)$  je  $0^\circ$  podél osy  $+a^*$ ,  $90^\circ$  podél osy  $+b^*$ ,  $180^\circ$  podél osy  $-a^*$ ,  $270^\circ$  podél osy  $-b^*$  a  $360^\circ$  (totéž jako  $0^\circ$ ) podél osy  $+a^*$  (viz Römpp Chemie Lexikon, „Lacke und Druckfarben“, ed. U. Zorll, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1998).

Plochosť OVP A vloček dovoluje paralelní orientaci jak se spodním substrátem, tak také navzájem, při začlenění do kompozice barvy a při tištění. Tímto materiálem potažený povrch představuje v důsledku téměř ideální reflexní podmínky při charakteristických vlnových délkách OVP. V kombinaci s charakteristikami vloček, které jsou výsledkem PVD výrobního procesu (planparalelní vrstvy, absolutně rovinné a hladké povrchy jednotlivých vrstev, minimální odchylka tloušťek

vrstev proti předem stanovené požadované hodnotě), je dosaženo vysokého stupně sytosti barvy a nejvyššího možného stupně barevného posunu u OVP takovéto konstrukce.

Díky vysokému stupni barevného posunu OVP A našly široké uplatnění při použití jako ochrana proti kopírování pro bezpečnostní dokumenty, jako jsou bankovky, šeky, kreditní karty, pasy, občanské průkazy, řidičské průkazy, poštovní známky atd.

Navzdory vhodným vlastnostem pokud jde o použití na ochranu proti padělání, povlákací kompozice obsahující OVP A vykazují nevýhody.

Protože OVP A jsou získány rozmělnováním větších ploch vícevrstvého interferenčního filmu, výsledné vločky mají otevřené hrany, kde jsou přístupné vnitřní vrstvy chemickému působení okolního prostředí. To způsobuje poněkud menší chemickou stabilitu OVP-A, dokonce i když jsou vločky začleněny do vytvrzené barevné vrstvy. Zejména toto je hlavní nevýhoda při použití na oběživu jako jsou bankovky. Požadavky na chemickou odolnost potisku byly stanoveny Interpolem na páté Mezinárodní konferenci o oběživu a padělání v roce 1969 nebo Bureau of Engraving and Printing testovacími způsoby stanovenými v BEP-88-214 (TH) oddíl M5.

Jasně odstíny, intenzivní barvy a velká sytost barvy jsou velmi často neslučitelné s uměleckými aspekty designu oběživa; vlastnosti silného barevného posunu představují na druhé straně základní (chránící proti kopírování) rys ospravedlňující použití OVP. Proto již byly učiněny pokusy snížit dramatický vzhled povlaků zahrnujících OVP-A. OVP-A mohou být míchány s běžnými barvenými nebo černými pigmenty pro dosažení tohoto a jiných podobných cílů (srov.

„Counterfeit deterrent features for the next-generation currency design“, Publication NMAB-472, National Academy Press, Washington, 1993, str. 55-58, a odkazy zde citované). Nicméně směs s černou má za následek temnou a zastřenou barvu. Jiný způsob, podle návodu z EP 07 36 073, spočívá v míchání OVP-A s vhodnými slídivými pigmenty, pomocí čehož je vybrán takový odstín slídivého pigmentu, aby byl podobný buď barvě z normálního pohledu, nebo barvě z letmého pohledu, příslušných OVP-A. To nicméně způsobuje, že druhá barva OVP je v takových směsích silně narušena, což vede k neuspokojivě malému barevnému posunu, který je dokonce někdy i nepostižitelný lidským okem. Proto není kompozice vhodná pro protipadělatelské použití.

OVP A jsou navíc drahé kvůli drahým výrobním strojům a výrobnímu procesu.

OVP B jsou levnější, nicméně barevný posun kompozice povlaku zahrnující OVP B je slabý, někdy dokonce nepostižitelný lidským okem, např. v případě posunu v jednom odstínu, např. v červené. Proto tiskové barvy zahrnující OVP B nejsou vhodné pro použití jako ochrana proti kopírování na bezpečnostních dokumentech.

#### Podstata vynálezu

Cílem předloženého vynálezu je překonání nevýhod dřívější techniky.

Předmětem vynálezu je zejména zmenšení sytosti barvy barevné vrstvy zahrnující OVP A při zachování barevného posunu, který je dostačující pro použití na bezpečnostních dokumentech.

Dalším cílem je zvýšení chemické odolnosti vytvrzených vrstev zahrnujících OVP A.

Tento problém byl vyřešen kompozicí barvy zahrnující polymerní pryskyřicové pojivo a vločky prvního opticky variabilního dichroického pigmentu, sestávající z rozmělněné interferenční struktury vícevrstvého tenkého filmu zahrnující svazek zcela paralelních a rovinných vrstev, ve kterém je alespoň jedna z vrstev zcela reflexní, mající první a druhé rovinné povrchy navzájem paralelní a mající alespoň jednu transparentní dielektrickou vrstvu uloženou na alespoň jednom z těchto rovinných povrchů, kompozice barvy dále zahrnuje druhé opticky variabilní dichroické pigmenty z vícevrstvého tenkého filmu zahrnující reflexní plátkovou centrální vrstvu, přičemž je reflexní centrální vrstva zcela uzavřena alespoň jednou transparentní dielektrickou vrstvou a/nebo poloopakní vrstvou kovu nebo oxidu kovu. První a druhé opticky variabilní dichroické pigmenty jsou vybrány tak, že nejsou navzájem antagonistické. „Antagonistické“ v CIELAB systému měřícím barvy znamená, že odstíny (sytylost barvy + odstín) z obou pohledů, kolmého i letmého, prvního a druhého opticky variabilního dichroického pigmentu jsou v inverzním vztahu.

OVP-míchání se řídí pravidly mísení doplňkových barev, tj. mícháním červených a zelených OVP se získá žlutá. Odčítacím mísením barev, za použití červených a zelených běžných pigmentů, by se získala černá. Z tohoto důvodu lze získat velmi zajímavé výsledky mísením OVP párů s částečně „antagonistickými“ vlastnostmi (tj. majícími buď doplňkové barvy, nebo neutralizující barevné posuny).

Mícháním OVP A a OVP B je dosaženo snížení sytylosti barvy OVP A. Vedle snížení sytylosti barvy OVP A bylo neočekávaně zjištěno, že směs těchto dvou typů OVP udržuje jasný barevný

posun mezi dvěma odlišnými odstíny (postižitelné lidským okem), např. zelená až modrá, magenta (fuchsinové barvivo) až zelená, dokonce i když OVP B ve směsi kvantitativně dominuje. Toto činí OVP-směs vhodnou pro bezpečnostní použití.

Sytost barvy  $C^*$  (kolmý pohled) prvního opticky variabilního dichroického pigmentu je s výhodou rovný nebo větší než 50, výhodněji rovný nebo větší než 55 a ještě výhodněji rovný nebo větší než 60, přičemž sytost barvy  $C^*$  (kolmý pohled) druhého opticky variabilního pigmentu je pod 50, výhodně pod 40 a ještě výhodněji pod 30.

Neočekávaným synergickým účinkem je zlepšení chemické odolnosti vytvrzené barevné vrstvy dokonce i když množství pigmentů OVP A přesahuje množství OVP B. Chemická odolnost vytvrzených barevných vrstev zahrnujících směsi OVP A a OVP B místo pouze OVP A je zesílena zejména proti 2% roztoku hydroxidu sodného, sírníku sodnému a průmyslovým pracím prostředkům.

Výhodné vytvoření předloženého vynálezu je kompozice barvy zahrnující polymerní pryskyřicové pojivo a první opticky variabilní dichroické pigmentové vločky z tenkého filmu sestávající z rozmělněné interferenční struktury vícevrstvého tenkého filmu zahrnující svazek paralelních a rovinných vrstev, ve kterém je alespoň jedna z vrstev z reflexního materiálu, mající první a druhé rovinné povrchy navzájem paralelní a mající alespoň jednu transparentní dielektrickou vrstvu uloženou na alespoň jednom z těchto rovinných povrchů, kompozice barvy dále zahrnující druhé opticky variabilní dichroické pigmenty z tenkého filmu zahrnující reflexní plátkovou centrální vrstvu, která je zcela uzavřena alespoň jednou transparentní dielektrickou vrstvou a/nebo polotransparentní vrstvou kovu nebo oxidu kovu, přičemž dva

dichroické odstíny prvních a druhých opticky variabilních, dichroických pigmentových vložek jsou v podstatě stejné. První interferenční struktura z vícevrstvého tenkého filmu odpovídá OVP A a druhá vícevrstvá interferenční struktura odpovídá OVP B.

Vnímání barvy je velmi subjektivní a to, co by jeden pozorovatel nazýval „červená“, by mohl jiný nazývat „oranžovočervená“. Nicméně jména barev používaná všude v této přihlášce a připojených nárocích jsou definována následujícím způsobem: červená je jakákoli propouštěná nebo odrážená barva vlnové délky mezi 610 a asi 700 nm; oranžová je jakákoli propouštěná nebo odrážená barva mezi asi 590 a 610 nm; žlutá je jakákoli propouštěná nebo odrážená barva mezi asi 570 a 590 nm; zelená je jakákoli propouštěná nebo odrážená barva mezi asi 500 a asi 570 nm; modrá je jakákoli propouštěná nebo odrážená barva mezi asi 460 a asi 500 nm; a fialová nebo nachová je jakákoli propouštěná nebo odrážená barva mezi asi 400 a asi 460 nm. Jinak definováno, vyjádření „v podstatě stejné odstíny“ znamená, že odstíny označené hodnotami  $a^*$  a  $b^*$  se jeden od druhého neliší více než 60 stupni v CIELAB systému měřícím barvy.

Dobré výsledky jsou s výhodou získány, pokud jsou hodnoty odstínu ve středu mezi kolmým a letným pohledem přibližně stejné pro oba, OVP A a OVP B.

„Přibližně stejný“ znamená, že rozdíl mezi středy není více než 30°.

Zejména dobré výsledky jsou získány, pokud má první interferenční struktura z vícevrstvého tenkého filmu (OVP A) symetrickou stavbu, vzhledem k první reflexní vrstvě. V tomto případě na obou, prvním a druhém povrchu reflexní vrstvy je

uložena alespoň jedna transparentní dielektrická vrstva s indexem lomu ne větším než 1,65 takovým způsobem, že výsledné dielektrické vrstvy jsou rovinné a paralelní s povrchem reflexní vrstvy.

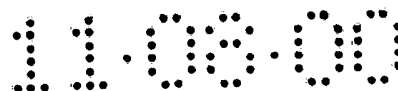
Vizuální efekty první interferenční struktury z vícevrstvého tenkého filmu, OVP A, jsou zvětšeny, pokud je poloopakní vrstva kovu nebo oxidu kovu uložena alespoň na jedné dielektrické vrstvě. Totéž platí i pro druhou interferenční strukturu z vícevrstvého tenkého filmu, OVP B, v případě, že je dielektrická vrstva obklopena poloopakní vrstvou kovu nebo oxidu kovu.

Výhodné materiály pro obě vícevrstvé interferenční struktury jsou chróm pro poloopakní vrstvu a hliník pro reflexní vrstvu.

V kompozici barvy podle předloženého vynálezu by měl být poměr směsi první a druhé interferenční struktury z vícevrstvého tenkého filmu (OVP A k OVP B) 1:10 až 10:1, s výhodou 1:1,5 až 1:0,6.

Kompozice barvy podle předloženého vynálezu může dále zahrnovat přídatné neinterferenční pigmenty.

Směsi OVP A a OVP B mohou být spojeny v jakémkoli vhodném nosném prostředí, pokud barevný nosný prostředek nemá škodlivý vliv na vzhled OVP. To zejména nesmí překrývat optické efekty pigmentu a nesmí být agresivní k materiálům vrstvy. Barevná pojidla zpravidla zahrnují alespoň jedno filmotvorné polymerní pojivo, rozpouštědla, volitelně vodu, nastavovačla a pomocná činidla, jako jsou nepěňivá, smáčecí, činidla pro úpravu reologických vlastností, antioxidanty atd.



Vrstva barvy může být aplikována na podkladový substrát jakoukoli známou technikou tisku, zejména tiskem z hloubky, gumotiskem, hlubotiskem a sítotiskem.

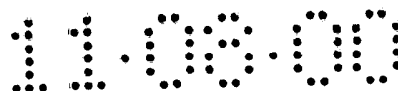
Kompozice barvy zahrnující první a druhou vícevrstvou interferenční strukturu je použita s výhodou pro tištění bezpečnostních dokumentů, jako jsou bankovky, šeky, kreditní karty atd. Vlastnosti barevného posunu obrázku tištěného za použití takové kompozice barvy nejsou reprodukovatelné fotokopírováním, a tím propůjčuje dokumentu silný bezpečnostní znak. Kromě použití na bezpečnostních dokumentech může být použita barva druhu popsaného předloženým vynálezem v jakémkoli komerčním využití, ve kterém je požadován tento speciální dekorativní efekt.

Vynález je dále popsán v příkladech.

#### Příklady provedení

##### Příklad 1

Tři odlišné OVP-A (magenta-až-zelená (Mg/Z), zelená-až-modrá (Z/M) a modrá-až-červená (M/Č)) (všechny od Flex Products Inc, Santa Rosa, USA) byly míchány s dvěma odlišnými OVP-B ED 1820 a ED 1821 (BASF AG) v různých poměrech. Navíc OVP A zelená-až-modrá byla smíchána s OVP B BASF ED 1819. Ve všech případech byla sytost barvy směsi účinně snížena a bylo shledáno, že směsi vykazují optické vlastnosti překvapivě velkého barevného posunu.



Směsi: vizuální efekty (barevný posun) za denního světla

	OVP A: inflexe Mg/Z	OVP A: inflexe Z/M	OVP A: inflexe M/Č
OVP B: ED 1819		dobré zelená/ocelověmodrá	
OVP B: ED 1820	dobré magenta/stří-brná zelená	střední stříbrná zelená/ocelověmodrá	střední fialová/khaki
OVP B: ED 1821	velmi dobré magenta/zelená	dobré zelená/modro-černá	dobré fialová/hnědá

Uvedené barvy a barevné posuny se týkají směsí přibližně 50:50. Odpovídající diagramy v CIELAB barevné oblasti pro devět sérií směsí obsahují obrázky 3a až 3i.

Jak je znázorněno v tabulce, užitečné vlastnosti barevného posunu směsi byly získány s OVP-A a OVP-B majícími srovnatelné odstíny (h hodnoty) z obou relevantních úhlů pohledu. V těchto případech (tj. směsi ED 1819 se Z/M, ED 1820 s Mg/Z a ED 1821 s Mg/Z) je barevný posun velmi uspokojivý vzhledem k ochraně proti fotokopii. Velmi dobré výsledky byly získány pokud byly hodnoty odstínu ve středu mezi kolmým a letným pohledem přibližně stejné pro oba, OVP-A a OVP-B. Toto je důvod např. ve směsi ED 1821 s Mg/Z.

Některé OVP směsi s částečně antagonistickým chováním konstituentů překvapivě ukázaly také pozoruhodné barevné posuny jako kompozice ED 1821 se Z/M (mění se ze zelené na téměř černou) nebo kompozice ED 1821 s M/Č (mění se z fialové na hnědou).

Sítotisková barva byla vyrobena připojením různého procenta OVP-A a/nebo OVP-B do vhodné barevné matrice. Odpovídající sytost barvy a barevné (odstínové) hodnoty h

podle CIELAB systému barev, byly měřeny na vytištěné a vytvrzené skvrně barvy (sítotisky vyrobené s Hand Coater č.3; měření provedena na přístroji PHYMA Penta Gonio PG-5, při použití úhlů osvětlení/detekce s ohledem na normální kolmý pohled  $22,5^{\circ}/0^{\circ}$  a letmý pohled  $45,0^{\circ}/67,5^{\circ}$ ) a byly poskytnuty jako funkce složení směsi v tabulkách 1a až 1g a v odpovídajících obrázcích 1a až 1g a obr.2.

Tabulka 1a zelená-až-modrá s ED 1819

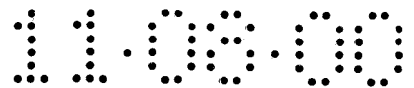
	kolmý pohled			letmý pohled	
	C*	h		C*	h
bod 1: 100 % Z/M střední odstín (h)	66,5	132,4°	203,2°	43,6	273,9°
bod 2: 100 % ED 1819 střední odstín (h)	49,1	95,8	67,1°	11,9	38,3
bod 3: 59 % Z/M 41 % ED 1819	53,5	118,6°		22,2	284,6°
bod 4: 41 % Z/M 59 % ED 1819	51,4	111,6°		13,9	298,2°

Tabulka 1b magenta-až-zelená s ED 1820

	<u>kolmý pohled</u>			<u>letmý pohled</u>	
	C*	h		C*	h
bod 1: 100 % Mg/Z střední odstín (h)	59,1	323,4°	39,1°	38,8	114,7°
bod 2: ;100 % ED 1820 střední odstín (h)	26,0	9,3°	44,1°	45,2	78,8
bod 3: 59 % Mg/Z 41 % ED 1820	39,1	333,7°		39,7	97,2°
bod 4: 41 % Mg/Z 59 % ED 1820	33,2	341,3°		40,5	91,1°

Tabulka 1c zelená-až-modrá s ED 1820

	kolmý pohled			letmý pohled	
	C*	h		C*	h
bod 1: 100 % Z/M střední odstín (h)	66,5	132,4°	203,2°	43,6	273,9°
bod 2: 100 % ED 1820 střední odstín (h)	26,0	9,3°	44,1°	45,2	78,8
bod 3: 59 % Z/M 41 % ED 1820	31,9	118,9°		11,2	296,9°
bod 4: 41 % Z/M 59 % ED 1820	20,1	98,7°		8,7	45,9°

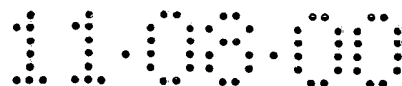


Tabulka 1d modrá-až-červená s ED 1820

	kolmý pohled			letmý pohled	
	C*	h		C*	h
bod 1: 100 % M/Č střední odstín (h)	63,3	282,8°	328,1°	24,7	13,3°
bod 2: 100 % ED 1820 střední odstín (h)	26	9,3°	44,1°	45,2	78,8
bod 3: 59 % M/Č 41 % ED 1820	38,1	299,0°		26,9	53,4°
bod 4: 41 % M/Č 59 % ED 1820	30,3	312,7°		31,3	65,1°

Tabulka 1e magenta-až-zelená s ED 1821

	kolmý pohled			letmý pohled	
	C*	h		C*	h
bod 1: 100 % Mg/Z střední odstín (h)	59,1	323,4°	39,1°	38,8	114,7°
bod 2: 100 % ED 1821 střední odstín (h)	34,4	7,2°	37,4°	31,6	67,5
bod 3: 59 % Mg/Z 41 % ED 1821	47,7	330,3°		33,1	102,4°
bod 4: 41 % Mg/Z 59 % ED 1821	40,6	336,8°		30,9	93,7°



Tabulka 1f zelená-až-modrá s ED 1821

	kolmý pohled			letmý pohled	
	C*	h		C*	h
bod 1: 100 % Z/M střední odstín (h)	66,5	132,4°	203,2°	43,6	273,9°
bod 2: 100 % ED 1820 střední odstín (h)	34,4	7,2°	37,4°	31,6	67,5
bod 3: 59 % Z/M 41 % ED 1820	38,0	125,6°		21,2	283,3°
bod 4: 41 % Z/M 59 % ED 1820	23,8	111,0°		10,0	308,5°



Tabulka 1g modrá-až-červená s ED 1821

	kolmý pohled			letmý pohled	
	C*	h		C*	h
bod 1: 100 % M/Č střední odstín (h)	63,3	282,8°	328,1°	24,7	13,3°
bod 2: 100 % ED 1821 střední odstín (h)	34,4	7,2°	37,4°	31,6	67,5
bod 3: 59 % M/Č 41 % ED 1821	47,7	293,9°		22,5	36,4°
bod 4: 41 % M/Č 59 % ED 1821	39,4	304,2°		23,3	47,7°

U směsí se dramaticky zvýšila chemická odolnost pokud jde o hydroxid sodný, (2% roztok ve vodě, 30 minut, 25 °C), o nasycený roztok sirníku sodného ve vodě, (30 minut, 25 °C) a o průmyslové prací prostředky (30 minut, 95 °C). Zatímco vrstva barvy s barvou ve shodě se 100 % OVP A se jednoduše stává černou a zcela ztrácí barevný posun, vrstva barvy s barvou ve shodě se směsmi se stává pouze o něco tmavší, ale udržuje si barvu a barevný posun.

## P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozice barvy zahrnující polymerní pryskyřicové pojivo a první opticky variabilní dichroické pigmentové vložky sestávající z rozmělněné interferenční struktury z vícevrstvého tenkého filmu zahrnující svazek zcela paralelních a rovinných vrstev, ve kterém je alespoň jedna z vrstev zcela reflexní, mající první a druhé rovinné povrchy navzájem paralelní a mající alespoň jednu transparentní dielektrickou vrstvu uloženou na alespoň jednom z těchto rovinných povrchů, přičemž kompozice barvy dále zahrnuje druhé opticky variabilní dichroické pigmenty z vícevrstvého tenkého filmu zahrnující reflexní plátkovou centrální vrstvu, přičemž je reflexní centrální vrstva zcela uzavřena alespoň jednou transparentní dielektrickou vrstvou a/nebo poloopakní vrstvou kovu nebo oxidu kovu a první a druhé opticky variabilní dichroické pigmenty jsou vybrány tak, že nejsou navzájem antagonistické.

2. Kompozice barvy podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je sytost barvy C\* prvního variabilního dichroického pigmentu z kolmého pohledu rovná nebo více než 50 a sytost barvy C\* druhého opticky variabilního dichroického variabilního pigmentu z kolmého pohledu je pod 50.

3. Kompozice barvy podle nároků 1 až 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že střední body odstínů mezi kolmým a letmým pohledem uvedených prvních a uvedených druhých opticky variabilních pigmentů se navzájem neliší více než o 30°.

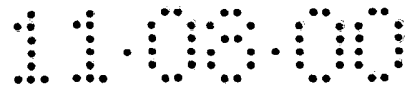
4. Kompozice barvy zahrnující polymerní pryskyřicové pojivo a první opticky variabilní dichroické pigmentové vložky sestávající z rozmělněné interferenční struktury z vícevrstvého tenkého filmu zahrnující svazek zcela paralelních a

rovinných vrstev, ve kterém je alespoň jedna z vrstev zcela reflexní, mající první a druhé rovinné povrchy navzájem paralelní a mající alespoň jednu transparentní dielektrickou vrstvu uloženou na alespoň jednom z rovinných povrchů, kompozice barvy dále zahrnuje druhé opticky variabilní dichroické pigmenty z vícevrstvého tenkého filmu zahrnující reflexní plátkovou centrální vrstvu, přičemž je reflexní centrální vrstva zcela uzavřena alespoň jednou transparentní dielektrickou vrstvou a/nebo poloopakní vrstvou kovu nebo oxidu kovu, přičemž dva dichroické odstíny prvního opticky variabilního dichroického pigmentu a druhého opticky variabilního dichroického pigmentu jsou v podstatě stejné.

5. Kompozice barvy podle jednoho z nároků 1 až 4, *v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e* první interferenční struktura z vícevrstvého tenkého filmu je symetrická a má na obou z uvedených povrchů reflexní vrstvy alespoň jednu transparentní dielektrickou vrstvu mající index lomu ne větší než 1,65 s povrchy paralelními a rovinnými s povrchem reflexní vrstvy.

6. Kompozice barvy podle jednoho z nároků 1 až 5, *v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e* první interferenční struktura z vícevrstvého tenkého filmu dále zahrnuje, poloopakní vrstvu kovu nebo oxidu kovu uspořádanou na alespoň jedné z uvedených dielektrických vrstev.

7. Kompozice barvy podle jednoho z nároků 1 až 6, *v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e* druhá interferenční struktura z vícevrstvého tenkého filmu dále zahrnuje, poloopakní vrstvu kovu nebo oxidu kovu uspořádanou na dielektrické vrstvě.



8. Kompozice barvy podle jednoho z nároků 1 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že reflexní vrstva první a/nebo druhé interferenční struktury z vícevrstvého tenkého filmu je kov nebo oxid kovu.

9. Kompozice barvy podle jednoho z nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že alespoň jedna vrstva druhé vícevrstvé interferenční struktury je vyrobena chemickým vylučováním z parní fáze.

10. Kompozice barvy podle jednoho z nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že poměr mezi uvedeným prvním a uvedeným druhým opticky variabilním dichroickým pigmentem je v rozmezí mezi 1:10 až 10:1, s výhodou v rozmezí mezi 1:1,5 až 1:0,6.

11. Kompozice barvy podle jednoho z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že barevný posun druhé vícevrstvé struktury pod úhlem pohledu je menší a sytost barvy je slabší ve srovnání s první interferenční strukturou.

12. Směs prvních opticky variabilních dichroických pigmentových vloček sestávající z rozmělněné interferenční struktury z vícevrstvého tenkého filmu zahrnující svazek zcela paralelních a rovinných vrstev, ve kterém je alespoň jedna z vrstev zcela reflexní, mající první a druhé rovinné povrchy navzájem paralelní a mající alespoň jednu transparentní dielektrickou vrstvu uloženou na alespoň jednom z rovinných povrchů, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kompozice zahrnuje druhé opticky variabilní dichroické pigmenty z vícevrstvého tenkého filmu zahrnující reflexní plátkovou centrální vrstvu, přičemž je reflexní centrální vrstva zcela uzavřena alespoň jednou transparentní dielektrickou vrstvou a/nebo poloopakní vrstvou kovu nebo oxidu kovu, **příčemž** jsou

11.09.00

první a druhé opticky dichroické pigmenty vybrány tak, že barevný účinek není rušen antagonistickým chováním.

13. Bezpečnostní dokument mající první a druhý povrch, přičemž alespoň část plochy jednoho z uvedených povrchů je povlečena kompozicí barvy podle jednoho z předcházejících nároků.

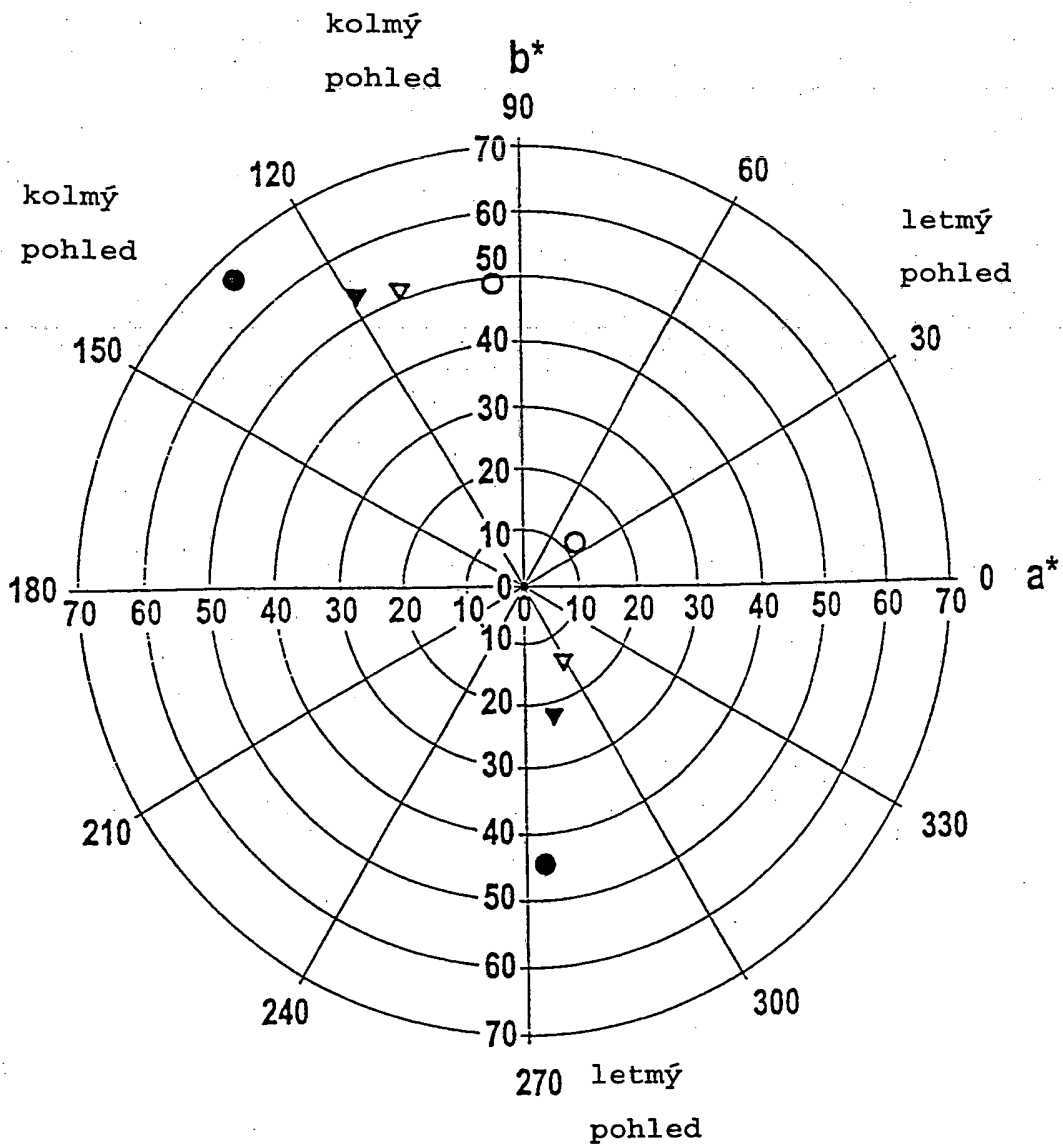
obr. 1a

SMĚSI of OVP FLEX zelená/modrá a BASF ED1819

CIELAB barevná oblast: C\* versus h

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

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



- |   |  |
|---|--|
| ● | 100 % FLEX zelená/modrá                        |
| ○ | 100 % BASF ED1819                              |
| ▼ | 58.8 % OVP FLEX zelená/modr 41.2 % BASF ED1819 |
| ▽ | 41.2 % OVP FLEX zelená/modr 58.8 % BASF ED1819 |

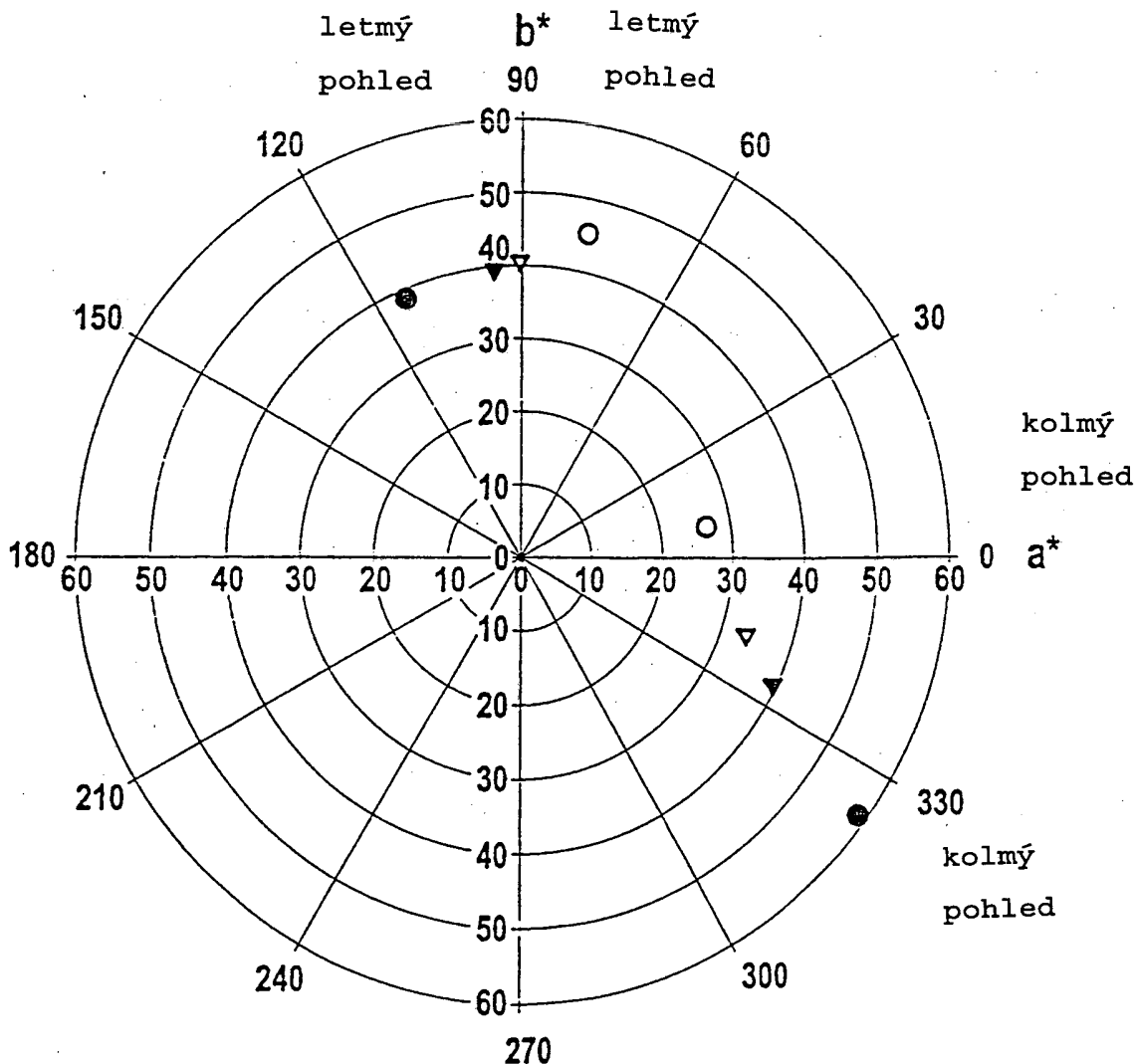
Obr. 1b

SMĚSI OVP FLEX magenta/zelená a BASF ED1820

CIELAB barevná oblast: C\* versus h

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

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



- 100 % OVP FLEX magenta/zelená
- 100 % BASF ED1820
- ▼ 58.8 % OVP FLEX magenta/zelená 41.2 % BASF ED1820
- ▽ 41.2 % OVP FLEX magenta/zelená 58.8 % BASF ED1820

17.8. 2000 *[Signature]*

3/8

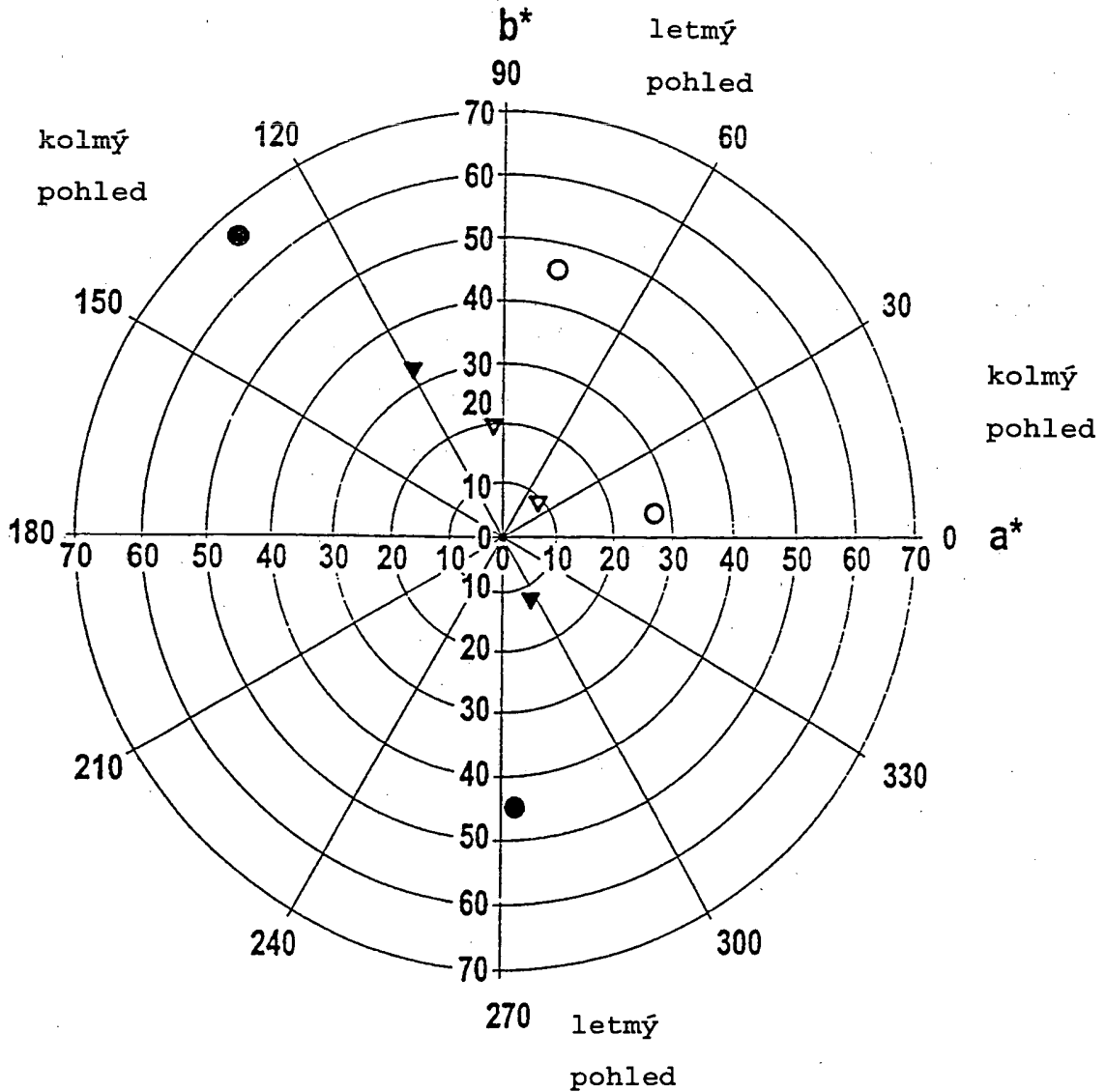
Obr. 1c

SMĚSI OVP FLEX zelená/modrá a BASF ED1820

CIELAB barevná oblast: C\* versus h

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

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



- 100 % FLEX zelená/modrá
- 100 % BASF ED1820
- ▼ 58.8 % OVP FLEXzelená/modr 41.2 % BASF ED1820
- ▽ 41.2 % OVP FLEXzelená/modr 58.8 % BASF ED1820

17.8.2000 *[Signature]*

4/8

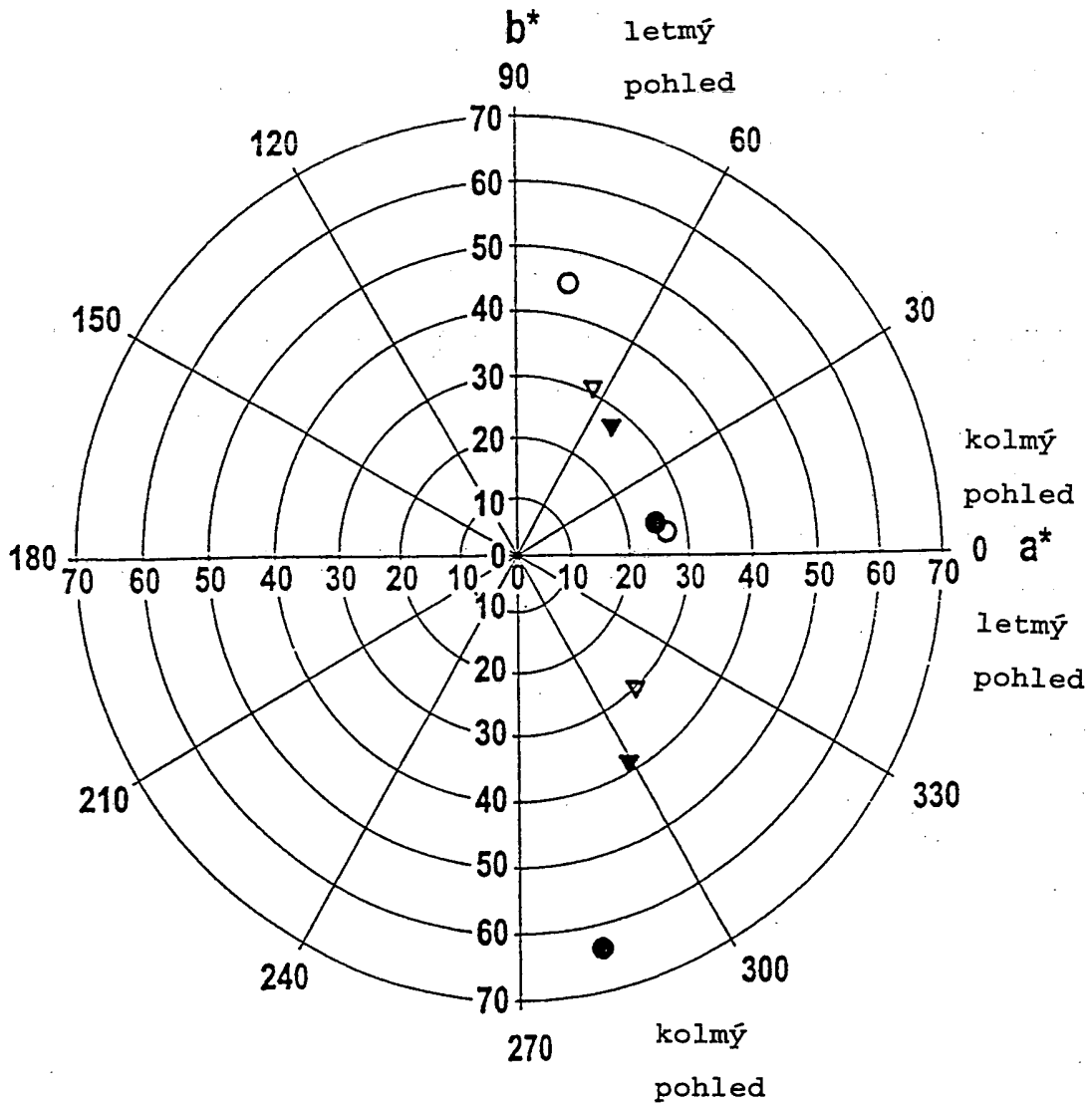
Obr. 1d

SMĚSI OVP FLEX modrá/červená a BASF ED1820

CIELAB barevná oblast: C\* versus h

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

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



- 100 % OVP Flex modrá/červená
- 100 % BASF ED1820
- ▼ 58.8 % OVP FLEX modrá/čer41.2 % BASF ED1820
- ▽ 41.2 % OVP FLEX modrá/čer58.8 % BASF ED1820

17.8.2000 *[signature]*

5/8

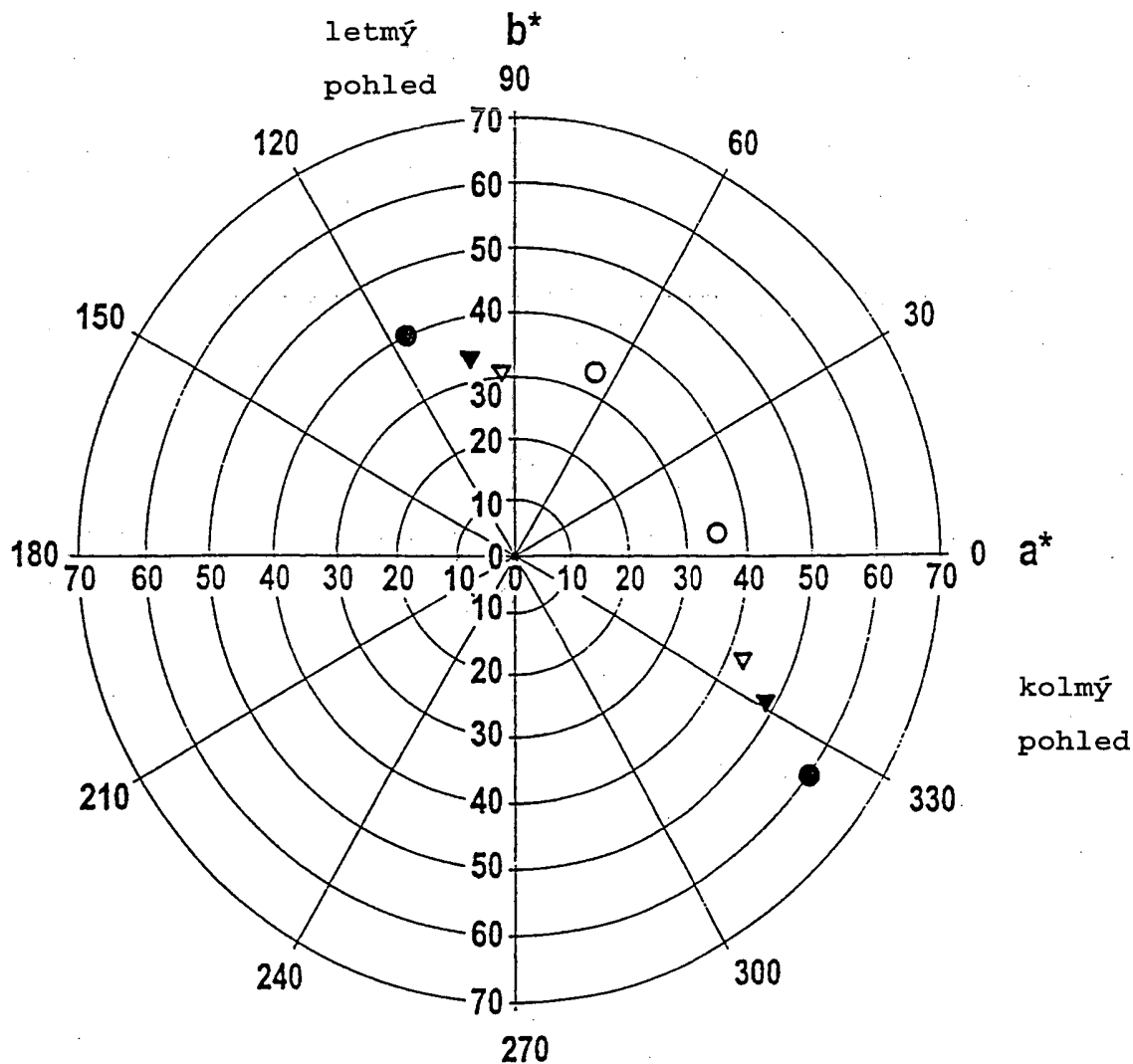
Obr. 1e

SMĚSI OVP FLEX magenta/zelená a BASF ED1821

CIELAB barevná oblast: C\* versus h

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

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



17.8.2000

6 / 8

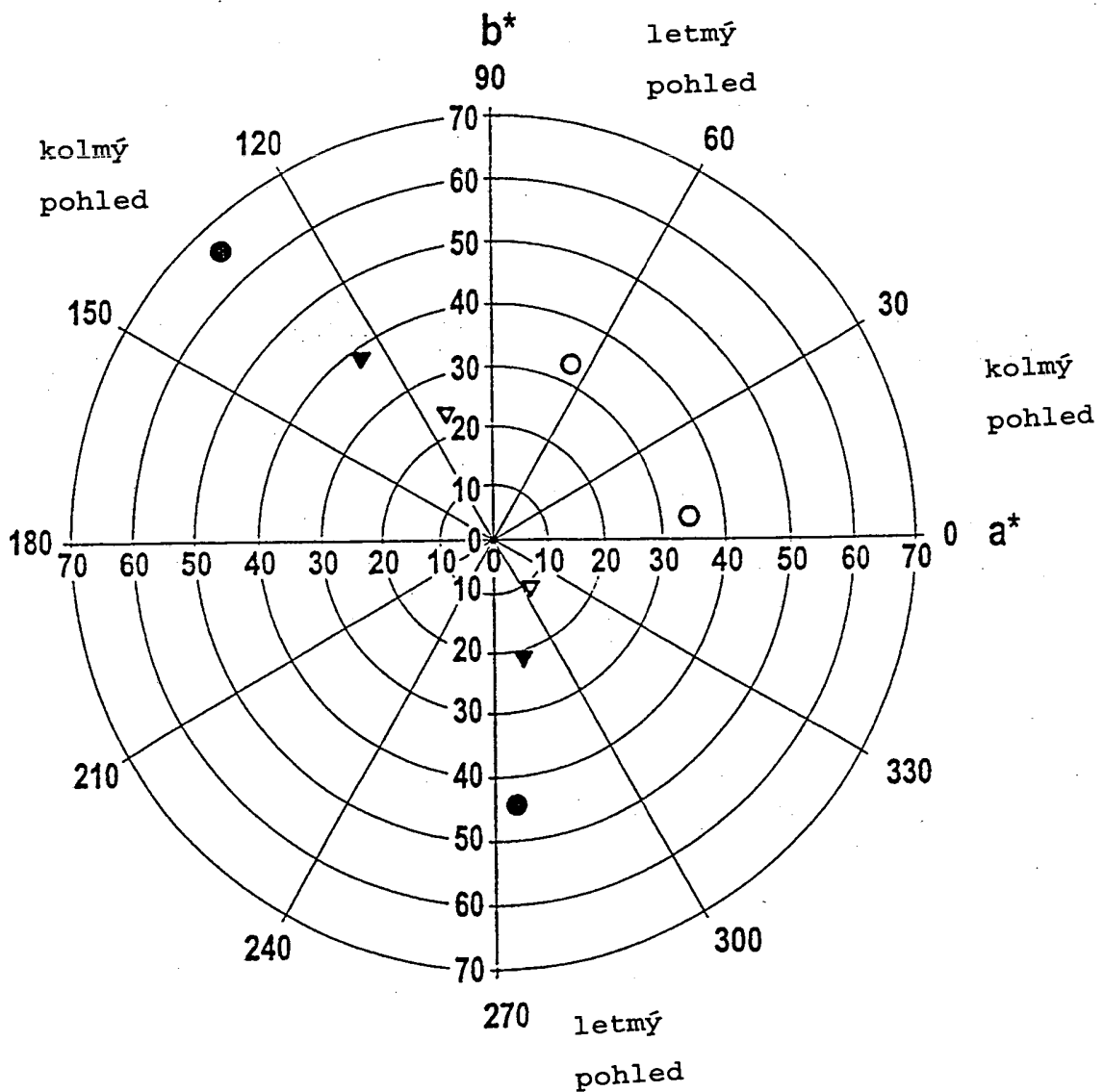
Obr. 1f

SMĚSI **OVP FLEX zelená/modrá a BASF ED1821**

CIELAB barevná oblast:  $C^*$  versus  $h$

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

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



- |   |   |
|---|---|
| ● | 100 % FLEX zelená/modrá                       |
| ○ | 100 % BASF ED1821                             |
| ▼ | 58.8 % OVP FLEXzelená/modr41.2 % BASF ED1821  |
| ▽ | 41.2 % OVP FLEXzelená/modr 58.8 % BASF ED1821 |

17.8.2000 *Handwritten signature*

7/8

Obr. 1g

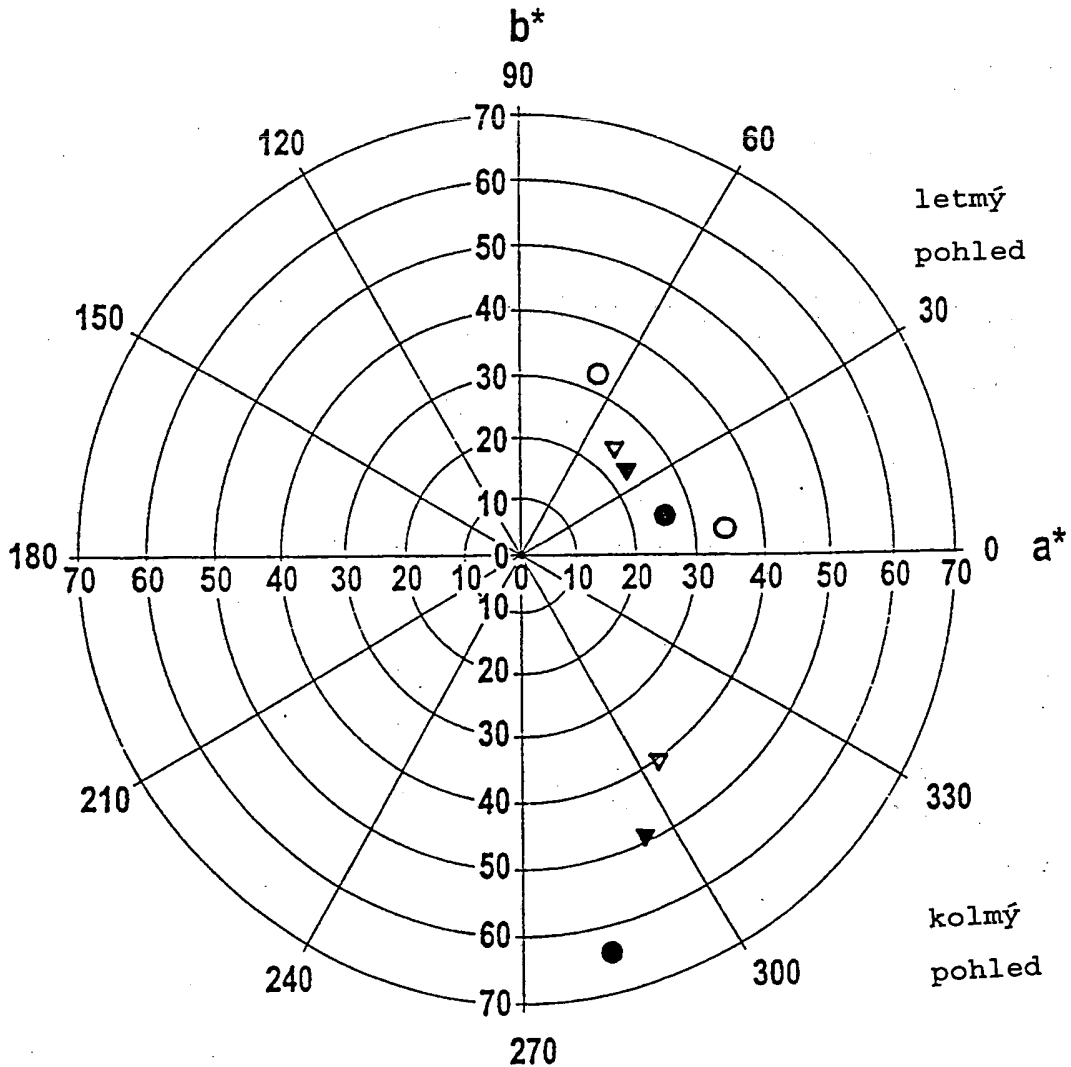
SMĚSI

OVP FLEX modrá/červená a BASF ED1821

CIELAB barevná oblast: C\* versus h

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

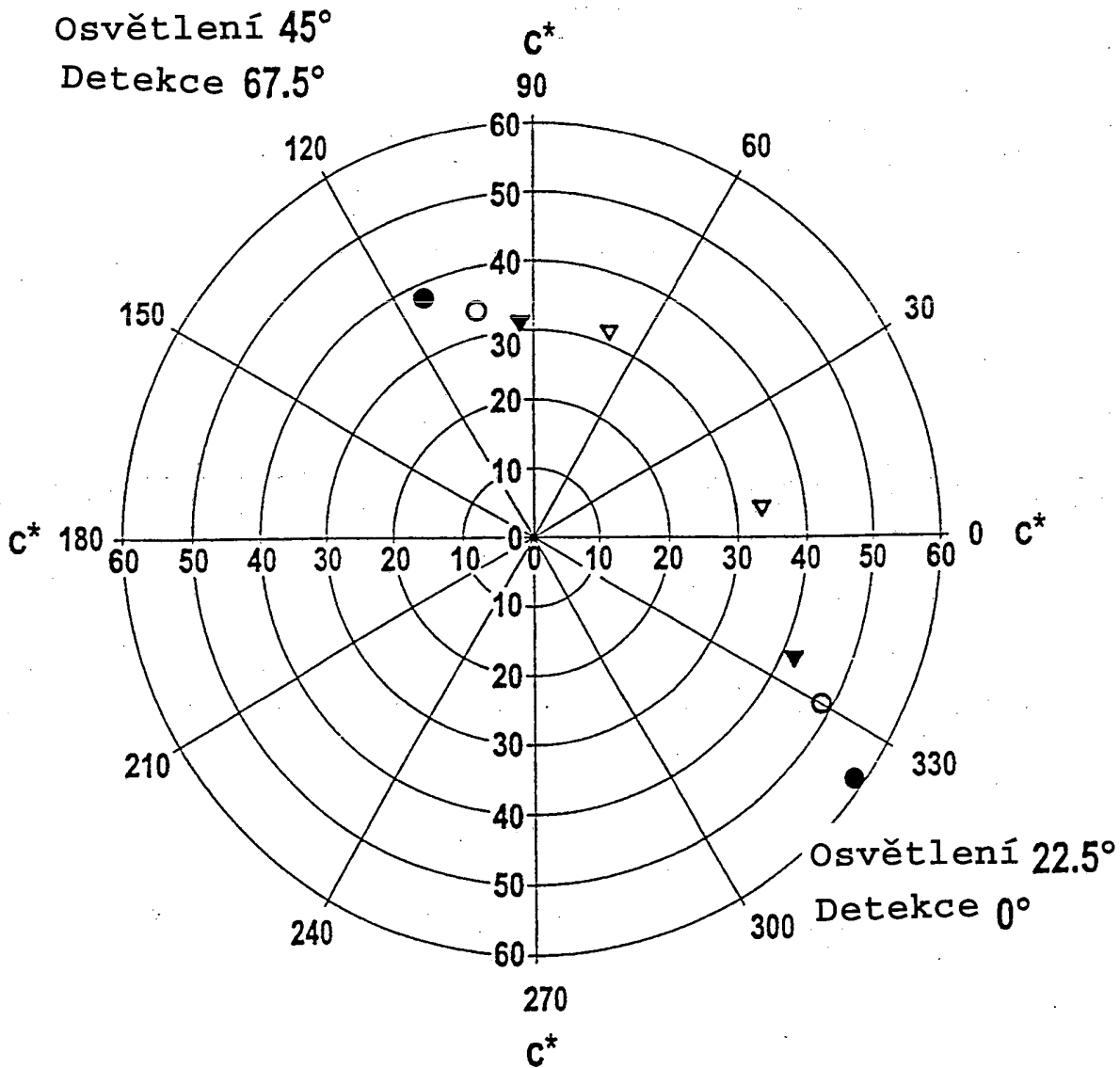
$$h = \arctg(a^* / b^*)$$



- 100 % OVP FLEX modrá/červená
- 100 % BASF ED1821
- ▼ 58.8 % OVP FLEX modrá/čer 41.2 % BASF ED1821
- ▽ 41.2 % OVP FLEX modrá/čer 58.8 % BASF ED1821

19.8.2000 *[Signature]*

Obr. 2 Koloristická měření  
 Polární diagram C\* a h



- |   |                         |
|---|-------------------------|
| ● | 100 % OVP A             |
| ○ | 59 % OVP A / 41 % OVP B |
| ▼ | 41 % OVP A / 59 % OVP B |
| ▽ | 100 % OVP B             |

Měření byla prováděna na PHYMA Penta Gonio PG-5.  
 Síťotisky byly vytvořeny s Hand Coater n° 3

17.8.2000 *[Signature]*