



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 817**

51 Int. Cl.:
C09C 1/00 (2006.01)
G02B 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07701926 .3**
96 Fecha de presentación : **08.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2024447**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.02.2009**

54 Título: **Matriz que comprende pigmentos difractivos de orden cero.**

30 Prioridad: **31.05.2006 US 809385 P**
31.05.2006 US 809417 P
12.12.2006 US 874277 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.10.2011

73 Titular/es: **CSEM Centre Suisse d'Electronique et
de Microtechnique S.A.**
Recherche et Developpement
rue Jaquet-Droz 1
2002 Neuchâtel, CH

72 Inventor/es: **Walter, Harald y**
Stuck, Alexander

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 365 817 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Matriz que comprende pigmentos difractivos de orden cero

5 La presente invención se refiere a pigmentos que muestran un efecto de color tras el giro y/o inclinación, en particular a pigmentos de efecto de color en los que el efecto de color se basa en la difracción de orden cero, a procesos para su fabricación y a su uso.

10 Color físico: se conoce obtener color físico ya sea por difracción de primer y mayor orden de una rejilla de superficie o por pilas de capas dieléctricas planas o pilas de capas de tipo Fabry-Perot (filtros de interferencia) que se describen en el documento US3858977. También se conoce que los colores físicos pueden obtenerse combinando rejillas de sub-longitud de onda muy finas con una o varias pilas dieléctricas y/o metálicas en las mismas. Dicho filtro difractivo de orden cero así denominado (filtro ZOD) o dispositivo difractivo de orden cero (dispositivo ZOD) usa difracción de orden cero para producir efectos de color muy pronunciados como se describe en el documento
15 US4484797. Las características y ventajas principales de los dispositivos ZOD son:

- Efecto óptico iridiscente, que varía con el ángulo de inclinación Θ y/o ángulo de giro
- El efecto óptico se reconoce fácilmente por personas no preparadas
- El efecto óptico es legible por una máquina
- Efecto de color fuerte, incluso en condiciones de luz difusa
- Están disponibles rentabilidad, técnica producible de masa
- Muy difícil de falsificar, ya que el efecto óptico depende de las propiedades del material, la deposición de material de alto índice en 2 niveles diferentes combinado con una rejilla de sub-longitud de onda extremadamente fina. Copiando solamente la rejilla o la pila de material no producirá el efecto deseado.

25 Dispositivos ZOD: Como se muestra en la figura 1.1, una estructura ZOD típica consiste en un material de bajo índice de refracción (LRI) (blanco, n_1 en el intervalo de 1,1-1,7) en la que los segmentos de un material (capa HRI) con un índice de refracción más alto (negro, $n_2 > n_1 + 0,25$) se disponen regularmente en una microestructura periódica, por ejemplo líneas de rejilla paralelas o cruzadas. Más general, la capa de guía de ondas se modula con las microestructuras difractivas o las micro-estructuras se colocan en la parte superior o por debajo de esta capa. El material por encima y por debajo de la guía de ondas puede tener un índice de refracción diferente. Uno puede ser incluso aire. Para que tenga lugar la difracción de orden cero tiene que ajustarse un número de parámetros incluyendo periodo de microestructura A , profundidad de microestructura t , espesor de la capa de guía de ondas c , el factor de captación o ciclo de trabajo $f.f. = p/$ y el perfil o forma de la micro-estructura (rectangular, sinusoidal, triangular o más complejo). El periodo de las microestructuras es más pequeño que la longitud de onda de la luz para la que el filtro se diseña. Si se ilumina por luz blanca, esta estructura ZOD refleja directamente un intervalo espectral o color particular muy eficientemente. Esto aparece a partir de un efecto de resonancia en la capa HRI de guía de ondas estructurada como rejilla de sub-longitud de onda. Esta capa actúa como una guía de ondas filtrante. Por consiguiente, los filtros ZOD se denominan algunas veces rejillas resonantes. Una parte de la luz incidente en un ángulo Θ se transmite directamente y una parte se difracta y atrapa en la capa de guía de ondas. Algo de la luz atrapada se vuelve a difractar fuera e interfiere con la parte transmitida. En una cierta longitud de onda y orientación angular de la microestructura periódica tiene lugar una resonancia que conduce a una interferencia destructiva completa. No se transmite dicha luz. Al contrario a los dispositivos de difracción de primer o mayor orden, en los dispositivos ZOD o filtros ZOD la luz se refleja en un ángulo de visión que es igual al ángulo de incidencia Θ . Mientras que los materiales usados no posean absorción del espectro de transmisión son el complemento de aquellos en la reflexión. Más detalles que conciernen a los filtros difractivos de orden cero pueden encontrarse en M.T. Gale, "Zero-Order Grating Microstructures" en R.L. van Renesse, Optical Document Security, 2ª Ed., págs. 267-287. El color reflejado y transmitido depende de la orientación de la rejilla con respecto al observador. Como se indica en la figura 1.2, el color cambia tras el giro en torno a la normal a la superficie ("cambio de color").
50 Dependiendo de la simetría de la rejilla, pueden conseguirse diferentes ángulos de giro. En las rejillas lineales, los espectros son idénticos, si la rejilla ZOD se hace girar 180° , pero tiene lugar un cambio de color fuerte tras el giro de 90° . En rejillas de 2-dimensiones, pueden realizarse fácilmente efectos de cambio de color simétricos de 60° y 90° , otros valores también son posibles. La reflectividad del 100% en longitudes de onda específicas es teóricamente posible; en la práctica se observan valores de hasta el 80-90%.

55 Fabricación de filtros ZOD: Se conoce fabricar filtros ZOD como hojas laminadas en procesos rollo a rollo con ZnS térmicamente evaporado como la capa HRI depositada en sustratos de hoja que se micro-estructuraron por grabado en relieve caliente.

60 Uso de filtros ZOD: Se conoce usar las hojas fabricadas como se ha descrito anteriormente como características de seguridad para protección de pasaportes y documentos, así como en billetes. Los filtros ZOD se consideran un sucesor natural de los hologramas usados ahora ampliamente para aplicaciones de seguridad. Una razón principal es que los filtros ZOD son más difíciles de falsificar, ya usan las mismas tecnologías de producción básicas, como hologramas. Además, los filtros ZOD son más visibles para el ojo humano y se pueden comprobarse fácilmente con máquinas simples.

65

Pigmentos de cambio de color: también se conoce que los pigmentos de cambio de color pueden fabricarse por deposición multicapa de capas con índices de refracción altos y bajos alternativamente o una pila de capas de interferencia de tipo Fabry-Perot. El cambio de color se origina a partir de efectos de interferencia de película delgada en las pilas multicapa.

5 El documento US5135812 describe procesos para fabricar dichos pigmentos en base a la deposición al vacío. En una superficie de una banda flexible de material se forma un recubrimiento de película delgada ópticamente variable. El recubrimiento se separa de la banda para formar escamas de película delgada ópticamente variables. Las escamas se disponen en tinta y pintura de vehículos para proporcionar tintas ópticamente variables. Se considera
10 desventajoso que los pigmentos así obtenidos no muestren un efecto de color pronunciado tras el giro. Adicionalmente, deben depositarse al menos cinco capas, que es más costoso y conduce a pigmentos gruesos. Típicamente, dichos pigmentos son del orden de 1 μm de grosor.

15 El documento WO98/53012A1 describe métodos alternativos para fabricar pigmentos con dichas pilas multicapa basadas en la deposición de las capas a partir de fases gaseosas o líquidas. Se describen los pigmentos de interferencia multi-recubiertos que se obtienen por endurecimiento y por hidrólisis de una solución acuosa de un compuesto de titanio que pueden hidrolizarse térmicamente en una tira continua. La capa que surge de este modo se separa de la tira y se rompe para formar escamas. Las escamas así obtenidas se recubren alternativamente con un hidrato de óxido metálico con un índice refractivo alto y un hidrato de óxido metálico con un índice refractivo bajo,
20 hidrolizando los compuestos metálicos solubles en agua correspondientes después o sin secado intermedio en un proceso húmedo. De nuevo, se considera desventajoso que los pigmentos obtenidos de este modo no muestren un efecto de color pronunciado tras el giro. Adicionalmente, deben depositarse al menos cinco capas para obtener efectos de color razonables tras la inclinación que resulta en los pigmentos gruesos.

25 Pigmentos difractivos: el documento WO03/011980A1 describe escamas de pigmentos difractivos que incluyen una única capa o escamas multicapa. Las escamas comprenden una capa que tiene una superficie reflectante y una estructura difractiva formada en la superficie reflectante, en la que el cabeceo y la amplitud de la estructura se seleccionan para disminuir la intensidad de un rayo de luz difractado de orden cero para aumentar la intensidad y
30 contraste de color de un rayo de luz difractado de mayor orden. Se mencionan los métodos para fabricar dichos pigmentos mediante deposición al vacío. Ya que el efecto de color de dichos pigmentos se basa en la difracción de primer o mayor orden sólo puede conseguirse el efecto de color arco iris típico de hologramas.

35 El documento WO04/024836 describe pigmentos difractivos de primer y mayor orden, que separan la luz en los componentes espectrales, similar a un prisma, y que incluyen una capa magnética para alinear selectivamente los pigmentos. Este documento no describe o contempla pigmentos difractivos de orden cero.

El documento WO03/102084 describe todos los pigmentos difractivos ópticos dieléctricos, que muestran difracción de primer y mayor orden.

40 El documento FR2888491 describe composiciones fotoprotectoras que comprenden pigmentos difractivos con un periodo de rejilla menor de o igual a 270 nm.

45 Como consecuencia, existe una necesidad de pigmentos que muestren un efecto de color tras el giro y/o inclinación y de procesos de fabricación adecuados. Además, existe una necesidad de pigmentos de color físico más delgados comparados con los del estado de la técnica. El último permite el uso de más técnicas de impresión y recubrimiento para la deposición de lacas que contienen los pigmentos comparado con las lacas que contienen los pigmentos de color físico del estado de la técnica.

50 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención mitigar al menos alguno de estos inconvenientes del estado de la técnica. En particular, es un objetivo de la presente invención proporcionar pigmentos novedosos que muestren un efecto de color tras el giro y/o inclinación y proporcionar procesos de fabricación para obtener dichos pigmentos. Un objetivo adicional de esta invención es proporcionar pigmentos más delgados comparado con los pigmentos de color físico del estado de la técnica.

55 Estos objetivos se consiguen mediante una matriz que comprende un pigmento como se define en la reivindicación 1 y mediante un proceso de fabricación como se define en la reivindicación 5. Aspectos adicionales de la invención se describen en la memoria descriptiva y reivindicaciones independientes, las realizaciones preferidas se describen en la memoria descriptiva y las reivindicaciones dependientes.

60 La presente invención se describirá en más detalle a continuación. Se entiende que las diversas realizaciones, preferencias e intervalos como se proporciona/describe en esta memoria descriptiva pueden combinarse a discreción. Adicionalmente, dependiendo de la realización específica, pueden no aplicarse definiciones, realizaciones o intervalos seleccionados.

65 A no ser que se establezca lo contrario, las siguientes definiciones deben aplicarse en esta memoria descriptiva:

Pigmentos difractivos de orden cero ("pigmentos ZOD") son pigmentos que muestran un efecto de color (es decir, cambio de color) tras el giro y/o inclinación, en los que dicho efecto de color se basa en la difracción de orden cero.

- 5 Un material se considera "grabable en relieve" si mantiene la estructura de una herramienta de grabado en relieve en su superficie después de someterlo a una etapa de de grabado en relieve.

Una "microestructura periódica" es una estructura periódica que tiene un periodo entre 100 nm y 600 nm.

- 10 El término "pigmento" se conoce en el campo. Se refiere a partículas sólidas, cada partícula que muestra un color y/o un efecto de color. De forma ventajosa, dichas partículas tienen diámetros máximos por debajo de 100 micrómetros (μm), particularmente por debajo de 20 μm . De forma ventajosa, dichas partículas tienen forma de escama, es decir, son delgadas cuando se compara con su longitud y anchura.

- 15 La expresión "capa de alto índice de refracción" ("capa HRI"), se conoce en el campo. Por ejemplo, la capa HRI puede estar fabricada de ZnS, TiO₂, Cr₂O₃, AlN, Al₂O₃, HfO₂, Nb₂O₅, Si₃N₄, SnN, Ta₂O₅, V₂O₅, WO₃ o ZrO₂, o materiales inorgánicos similares o polímeros de alto índice como HRI721 y HRI751 (óptimo).

La presente invención se entenderá mejor por referencia a las figuras.

- 20 La Figura 1.1 muestra un dibujo de vista lateral esquemática de un dispositivo ZOD conocido. Negro indica material HRI, blanco material de bajo índice de refracción. A es el periodo y t la profundidad de la microestructura, p la anchura de la línea de la microestructura superior, α el ángulo de giro, θ el ángulo de visión y c el espesor de la capa HRI.

- 25 Figura 1.2: Dibujo esquemático de la vista superior en un dispositivo ZOD que describe el cambio de color tras el giro en torno a la normal a la superficie para una rejilla lineal. Por ejemplo, la luz verde se refleja en un cierto ángulo de visión si las líneas de rejilla son perpendiculares con respecto a la dirección de reflexión (parte izquierda). Girando 90° el dispositivo ZOD cambia el color desde verde hasta rojo. Las líneas de rejilla están ahora en línea con la dirección de reflexión (parte derecha). Otras simetrías de rejilla producen otros ángulos de giro.

- 30 Figura 1.3a: Formas de rejilla de pigmento ZOD alternativas: Sinusoidal (anterior) y triangular (a continuación). Combinaciones de estas dos formas y combinaciones con formas rectangulares también muestran difracción de orden cero.

- 35 Figura 1.3b: Posibles formas de rejilla de pigmento ZOD asimétricas: Triangular asimétrica (anterior) y rectangular asimétrica (a continuación).

Figura 1.4: pigmentos ZOD (rejilla negra) incluidos en una pasta, líquido, polvo o polímero.

Figura 1.5: pigmentos ZOD (rejilla negra) recubiertos con un polímero, azúcar etc. para fabricar una partícula en polvo pequeña mezclada en otras partículas en polvo (luz gris).

- 40 La Figura 2.1 muestra esquemáticamente un proceso para fabricar pigmentos ZOD como se describe en este documento.

- 45 Figura 2.2: muestra esquemáticamente un proceso alternativo para fabricar pigmentos ZOD como se describe en este documento. Es posible disponer las primeras 3 etapas en diferentes órdenes. La geometría de los separadores de cuchilla durante el grabado en relieve pueden ser diferentes, por ejemplo rectangular. También una reducción en lugar de un realce proporcionará la función de separador. Sin embargo, la altura del borde de la cuchilla es mayor que el espesor completo de la pila dieléctrica.

- 50 En términos más generales, en un primer aspecto, la invención se refiere a una matriz que comprende un pigmento, en particular un pigmento de difracción de orden cero ("pigmento ZOD"), en la que dicho pigmento consiste en partículas sólidas, cada una de dichas partículas que tiene un color y un efecto de color, y cada una de dichas partículas que consiste en una capa de guía de ondas óptica (capa HRI), en la que dicha capa está fabricada de un material con un índice de refracción que es mayor que el índice de refracción medio del material de la matriz adyacente por al menos 0,25; mientras que dicha capa tiene una estructura de rejilla resonante difractiva de orden cero con un periodo entre 100-600 nm (pero excluyendo un periodo menor de o igual a 270 nm), y una profundidad de rejilla entre 30-300 nm; y mientras que dicha capa tiene un espesor entre 50 nm y 500 nm.

- 55 En una realización ventajosa, la estructura de rejilla difractiva de orden cero posee un periodo que es más pequeño que la longitud de onda de la luz que debe reflejarse en el orden de reflexión de serie menor que uno.

- 60 En una realización ventajosa, la estructura de rejilla difractiva de orden cero tiene una profundidad de rejilla de 150 nm o menor.

- 65 En una realización adicional ventajosa, las partículas de dicho pigmento tienen un espesor entre 100 nm a 2 micrómetros y un tamaño lateral entre 1 y 100 micrómetros. La forma de dichas partículas puede ser arbitraria, las formas ventajosas son rectangular, triangular, hexagonal, o pentagonal. Aunque los efectos ZOD sobre grandes áreas ($> 2 \text{ mm}^2$) se conocen (por ejemplo el documento US04484797), el efecto tamaño de ZOD no se ha investigado hasta la fecha. Se encontró de forma sorprendente que los efectos ZOD aparecen si la rejilla se extiende

- lateralmente sobre al menos 3 periodos de rejilla, ya que los cálculos y experimentos implicados son difíciles. Por consiguiente no sólo los efectos de color ZOD en grandes áreas son posibles, sino que pueden fabricarse los pigmentos de color basados en difracción de orden cero, con un tamaño lateral de al menos 1 micrómetro. El espectro de reflexión de dichos pigmentos de color depende además de los parámetros que se han mencionado anteriormente en el tamaño y forma del pigmento. Sin quedar ligado a teoría alguna se cree que por ejemplo los pigmentos con un periodo de rejilla entre 300 nm y 500 nm o menor y un tamaño lateral de entre 1-2 micrómetros tienen picos de reflexión más anchos que los pigmentos con la misma rejilla pero un tamaño lateral de 10 micrómetros o más.
- En una realización de la invención, los siguientes parámetros tienen que cumplirse: El periodo de rejilla tiene que ser más pequeño que la longitud de onda de la luz difractada. Los periodos de rejilla típicos están en el intervalo entre 100-600 nm (pero excluyendo un periodo menor que o igual a 270 nm), particularmente 300-500 nm. Las profundidades de rejilla típicas están entre 30-300 nm, preferiblemente 150 nm o menor. Para materiales dieléctricos, el espesor útil t depende fuertemente de la rejilla y las propiedades del material, sin embargo, los espesores típicos están en el intervalo de 30 nm-250 nm. Un intervalo adecuado para el factor de captación $f.f. = p/t$ es 0,3-0,8, preferiblemente 0,4-0,7. El perfil de la rejilla también afecta al espectro de reflexión. Los posibles perfiles de rejilla son rectangular, curvado (por ejemplo sinusoidal), triangular y combinaciones de estas tres formas básicas. Ejemplos ventajosos de formas de rejilla se muestran en las figuras 1.1 y 1.3.
- En una realización ventajosa, los pigmentos ZOD anteriores consisten en partículas que tienen una forma lateral anisotrópica, en particular una forma lateral alargada. En general, los dispositivos ZOD cambian su color en diferentes ángulos polares (θ). Esto proporciona a los pigmentos ZOD una apariencia iridiscente cuando se aplican a una superficie, similar a los efectos de cambio de color observados con los pigmentos de interferencia de cambio de color bien establecidos (documento US5135812). Adicionalmente, los dispositivos ZOD con una rejilla dimensional lineal muestran un cambio de color distinto en un giro de 90° en torno a la normal a la superficie. En pigmentos ZOD, que se depositan con una orientación arbitraria, el cambio de color no se puede observar más por el ojo humano. Sólo permanecerá la dependencia del ángulo polar θ . Sin embargo, si la forma del pigmento es fuertemente anisotrópica, por ejemplo, rectangular y el método de deposición favorece el alineamiento de una dirección, después los pigmentos de color depositados mostrarán aún un efecto de cambio de color, es decir, la superficie cambiará el color cuando se gire en torno a la normal a la superficie. Los pigmentos adecuados comprenden partículas con forma de vástago, en particular partículas rectangulares, con una proporción de anchura con respecto a la longitud en el intervalo de 1:2 a 1:10, en particular 1:5 (por ejemplo 10 x 50 micrómetros). Esto puede conseguirse por ejemplo, depositando pigmentos largos, estrechos, rectangulares sobre una superficie en un proceso de recubrimiento húmedo con o sin un aglutinante polimérico. La impresión, especialmente flexo-impresión, impresión por chorro de tinta o serigrafía; recubrimiento por cortina o por inmersión y pulverización son técnicas adecuadas. Se encontró ventajoso, si la capa secada tiene un espesor menor de 2 veces la dimensión más larga del lado del pigmento, dando como resultado una capa que tiene como máximo unos pocos micrómetros de espesor.
- En una realización ventajosa adicional, uno o más de los pigmentos ZOD anteriores se incluyen en una gotita orgánica o inorgánica y se fijan dentro de esta gotita. Como se muestra en la figura 1.5, estas gotitas se usan después como cargas en un polvo, pasta o gel o también se incorporan en un líquido o plástico. Para aplicaciones farmacéuticas o aplicaciones en la industria alimentaria, los pigmentos ZOD como se describen en este documento deben recubrirse con o incluirse en azúcares.
- En una realización adicional, la invención se refiere a pigmentos ZOD que consisten en una capa fabricada de un material con un índice de refracción que es mayor que el índice de refracción del material adyacente mientras que la capa tiene una estructura de rejilla difractiva con un periodo que es más pequeño que la longitud de onda de la luz que debe reflejarse en el orden de reflexión de serie menor que uno, preferiblemente entre 100-600 nm, pero excluyendo un periodo menor que o igual a 270 nm. Las profundidades de rejilla típicas están entre 30-300 nm, preferiblemente 150 nm o menor, mientras que la capa actúa como una guía de ondas óptica y mientras que el espesor de la capa de guía de ondas está entre 50 nm y 500 nm.
- En una realización ventajosa adicional la invención se refiere a una matriz, particularmente un recubrimiento, vidriado o laca que comprende pigmentos ZOD como se ha descrito anteriormente. Una matriz adecuada posee un índice de refracción óptico medio de al menos 0,25 menor que el índice de refracción de la capa HRI del pigmento ZOD; consúltese la figura 1.4.
- En un segundo aspecto, la invención se refiere a procesos, en particular procesos de producción de masa, para fabricar una matriz como se describe en este documento en el que para fabricar dichas partículas dicho proceso comprende las etapas de i) depositar y opcionalmente micro-estructurar en un sustrato una primera capa que se puede disolver en un primer disolvente; ii) fabricar una capa de dicho pigmento mediante una o más etapas de deposición y opcionalmente una o más etapas de micro-estructuración en las que todas las capas adicionales son insolubles en dicho primer disolvente; iii) disolver dicha primera capa; y v) someter opcionalmente los pigmentos obtenidos a una o más etapas de selección para configurar y/o dar forma, en el que al menos una etapa de micro-estructuración tiene lugar en i) o ii). En el contexto de esta invención, las etapas de micro-estructuración son aquellas etapas de proceso que producen una micro-estructura a una de las capas fabricadas; etapas de grabado en

relieve son un ejemplo típico. En el contexto de esta invención, los procesos de producción de masa son aquellos procesos, que dan como resultado grandes cantidades de pigmentos ZOD; procesos rollo a rollo son un ejemplo típico.

5 De forma similar a los pigmentos de pila de capas de interferencia (analizados anteriormente), pueden obtenerse pigmentos ZOD escamando los recubrimientos de alto índice después de la micro-estructuración y deposición en una banda flexible. Esto puede realizarse por deposición al vacío y métodos de grabado en relieve en grandes áreas en procesos rollo-a-rollo ("R2R"). El equipo usado para procesos rollo-a-rollo se conoce en el campo y puede usarse también para los procesos de fabricación para pigmentos ZOD como se describe en este documento. Por lo tanto, en una realización ventajosa, todas las etapas del proceso de fabricación de filtro ZOD se adaptan para que ajusten en dicho proceso R2R. Dichos procesos R2R se consideran ventajosos debido a los costes de producción relativamente bajos y la velocidad de fabricación alta.

15 En una realización, un primer proceso de fabricación de un pigmento ZOD tendrá las siguientes etapas (consúltese la figura 2.2):

1. Grabado en relieve caliente o frío de una microestructura periódica ("la rejilla") en una hoja de polímero deformable o capa deformable en una hoja de polímero ("hoja transportadora"). Materiales adecuados para la hoja de polímero ("hoja transportadora") son polímeros termoplásticos. Por ejemplo, la hoja transportadora puede fabricarse de acrilonitrilo butadieno estireno ABS, policarbonato PC, polietileno PE, poliéterimida PEI, poliétercetona PEK, poli(etilen naftalato) PEN, poli(etilen tereftalato) PET, poliimida PI, poli(metil metacrilato) PMMA, polioxi-metilen POM, polipropileno mono orientado MOPP, poliestireno PS, cloruro de polivinilo PVC y similares. Materiales adecuados de la capa deformable polimérica son poli(vinil alcohol) PVA, poli(vinil pirolidona) PVP y otros polímeros termosplásticos y que se pueden recubrir adecuados. La herramienta maestra de rejilla usada para el grabado en relieve, puede ser metálica, por ejemplo una hoja o lámina o placa o rollo de Ni o Acero, con o sin acabado superficial de Cr. También puede fabricarse de MoC o WC y similares.

2. Deposición de al menos una capa HRI, típicamente por evaporación térmica, deposición de plasma, metalizado por bombardeo o impresión calcográfica. El espesor de cada capa es menor de 1 micrómetro, típicamente entre 50 nm-500 nm. Las capas de metal delgadas también pueden depositarse por evaporación térmica, deposición de plasma o metalizado por bombardeo. El espesor de estas capas está típicamente en el intervalo de 5 nm a 150 nm.

3. Los pigmentos pueden descascarillarse mecánicamente disolviendo la capa de grabado en relieve. Los pigmentos pueden disolverse en un líquido después de la deposición.

4. Los pigmentos pueden seleccionarse por tamaño y forma, para reducir adicionalmente la distribución del tamaño. Diversos tamaños pueden fabricarse al menos una vez con esta técnica.

5. Los pigmentos ZOD- o HRI- se incluyen después en la pasta, polvo o se distribuyen en un líquido o pasta para que esté en una forma que se pueda procesar.

40 En una realización ventajosa, la herramienta de rejilla tiene pequeños parches de rejilla con bordes, que tienen la forma de los pigmentos ZOD. Los bordes de las rejillas se realzan o reducen de forma suficiente, de tal forma que cada rejilla en la herramienta se separe de forma adecuada. La región intermedia sirve como cuchilla para separar los pigmentos. Ya que el efecto de color de los pigmentos ZOD puede ser dependiente del tamaño, un control cercano de la forma del pigmento es necesario, para resultados reproducibles y espectros de color estrechos. Dicho control del tamaño puede conseguirse usando una herramienta de rejilla como se describe en este documento, ya que la forma de los pigmentos ZOD se controla en el estado en el que la rejilla se fabrica.

50 En una realización ventajosa, una capa de desprendimiento se deposita en la hoja o capa que se puede grabar en relieve o en la herramienta maestra, preferiblemente en la herramienta maestra. Estas capas de desprendimiento sirven como una capa anti-adhesión para el grabado en relieve o la capa HRI. Posibles ejemplos para capas de desprendimiento son Teflón, DLC, silanos y similares.

Las etapas y los materiales adecuados para ello se describen en más detalle a continuación. También se hace referencia a la figura 2.1, que ilustra esquemáticamente estas etapas.

55 Etapa a): En un sustrato flexible se deposita una primera capa que se puede grabar en relieve que puede disolverse en un primer disolvente. Esto puede realizarse por ejemplo mediante recubrimiento rollo-a-rollo por cortina o cascada o impresión calcográfica. La velocidad de deposición con estas técnicas puede ser de hasta varios cientos de metros por minuto en sustratos de banda flexible con una anchura de banda del orden de un metro. Materiales adecuados para los sustratos flexibles son hojas de polímero, por ejemplo PET, PEN, PP, PMMA, PS, MOPP, PE, PC y PVC. El espesor de los sustratos flexibles puede ser variado en un amplio intervalo, pero está preferiblemente entre 5 μm y 500 μm , especialmente de forma preferible entre 12 μm y 250 μm . Dichos materiales están disponibles en el mercado o se pueden obtener de acuerdo con los procesos conocidos. Materiales adecuados para la primera capa son polímeros que se pueden grabar en relieve y solubles en un disolvente, por ejemplo derivados de Poliéster o Nitrocelulosa. Ejemplos de polímeros solubles en agua y que se pueden grabar en relieve son poli(vinil piridina) PVP o poli(vinil alcohol) PVA. El espesor d_1 de la primera capa está típicamente entre 50 nm y 10 μm , preferido

entre 100 nm y 3 μm , especialmente preferido entre 300 nm y 2000 nm. Disolventes adecuados para esta etapa de proceso pueden escogerse de acuerdo con la selección de material para la primera capa. Se prefieren disolventes respetuosos con el medio ambiente. Típicamente, se usan agua, etanol, isopropanol y sus mezclas.

5 Etapa b1) Después la microestructura periódica se graba en relieve en la primera capa. Esto puede realizarse por ejemplo por grabado en relieve rollo-a-rollo caliente o frío, en el que la superficie de un rollo soporta la microestructura periódica. Típicamente, esto se realiza colocando una cuña de níquel en torno a un rollo. La microestructura periódica es como se ha definido anteriormente. Pueden usarse estructuras de borde de cuchilla que definen la forma del pigmento como se ha descrito en el primer método.

10 Etapa c1) A continuación, una segunda capa que es insoluble en el primer disolvente y transparente al menos en el intervalo espectral visible se deposita en la primera capa, en la que transparente significa que la transmisión media es $>75\%$, preferida $>90\%$. El espesor d_2 de esta segunda capa debe ser mayor que la profundidad t de la rejilla. Esto asegura obtener sustratos con forma de escama estables. El d_2 preferido está en el intervalo de 100 nm hasta 2000 nm. La deposición puede realizarse por procesos al vacío como por ejemplo evaporación, metalizado por bombardeo o deposición química de vapor (CVD). Materiales adecuados para esta segunda capa son polímeros tales como poli(p -xilileno) PPX, u óxidos de metales inorgánicos o halogenuros metálicos, por ejemplo MgF_2 , Al_2O_3 SiO_2 . Las técnicas de recubrimiento húmedo como recubrimiento rollo-a-rollo por cortina o cascada o impresión calcográfica son otras posibilidades para depositar la segunda capa. Ejemplos de materiales que pueden recubrirse en húmedo y que son insolubles en soluciones acuosas son nitrocelulosa NC o poliestireno PS. Si la segunda capa se deposita por deposición al vacío la segunda superficie de la segunda capa, que no está en contacto con la primera capa, puede poseer la estructura de rejilla de sub-longitud de onda. Esto se muestra en la figura 2.1 a). Dependiendo del material implicado y el espesor de la capa la profundidad de la rejilla y el perfil pueden diferir o no en ambas superficies. Si se usan técnicas de recubrimiento húmedo esta segunda superficie no estará en la mayoría de casos relacionada con la primera superficie (no mostrado en la figura 2.1 a).

Etapa d1): A continuación, la segunda capa se separa del sustrato flexible poniendo en contacto la primera capa con un primer disolvente. Dicho contacto puede dar como resultado una solución parcial o completa de la primera capa. La segunda capa se rompe en escamas durante la etapa de disolución.

30 En una realización ventajosa, la etapa d1) puede realizarse en un proceso rollo-a-rollo.

En una realización ventajosa, la etapa d1) puede estar soportada por tratamiento ultrasónico (US).

35 Etapa b2): Una segunda capa, que se puede grabar en relieve y que es insoluble en el primer disolvente que se ha identificado anteriormente, se deposita en la primera capa que se ha identificado anteriormente. El d_2 preferido está en el intervalo de 100 nm hasta 2000 nm. Pueden usarse las mismas técnicas de deposición que para la primera capa. La segunda capa puede depositarse a partir de micro esferas que contienen una dispersión acuosa. Posibles materiales son por ejemplo micro esferas Látex o PS.

40 Etapa c2): A continuación, tiene lugar el grabado en relieve de la microestructura periódica en la segunda capa. Esto puede realizarse como se describe junto con b1, por ejemplo por grabado en relieve caliente rollo-a-rollo. Si la segunda capa está fabricada de micro esferas poliméricas el grabado en relieve caliente, que se realiza de forma preferida por encima de la temperatura de transición vítrea del material polimérico, conduce a una fusión o sellado de la capa. Por lo tanto, después del grabado en relieve caliente dicha capa es insoluble en agua aunque se depositó a partir de una solución acuosa. Dependiendo de las propiedades elásticas y plásticas del material de la primera y la segunda capa la microestructura periódica se graba en relieve en la superficie superior de la segunda capa o en ambas superficies.

50 Etapa d2) La segunda capa se separa del sustrato flexible y forma los sustratos con forma de escama como se ha descrito anteriormente (d1).

En una realización ventajosa de este tercer proceso la deposición de dicha primera y dicha segunda capa tiene lugar de forma simultánea, por ejemplo por recubrimiento en cortina o cascada.

55 En una realización ventajosa de ambos procesos el tamaño y la forma de las escamas puede verse influenciado fabricando (por ejemplo grabado en relieve) puntos o líneas de rotura predeterminados en la primera o la segunda o en ambas capas. Estos puntos de rotura pueden ser por ejemplo líneas paralelas en la dirección x e y . El espesor preferido de las líneas es delgado, que significa menor de 3 μm , especialmente menor de 1,5 μm . El espacio entre las líneas se prefiere entre 1 μm y 100 μm , especialmente preferido entre 2 μm y 20 μm . Se encontró que una forma asimétrica de los pigmentos ayuda a alinear pigmentos durante el proceso de recubrimiento de pigmentos. Dicho alineamiento es necesario para conseguir un efecto de color tras el giro en los productos recubiertos con dichos pigmentos ZOD. Dichos puntos/líneas de rotura pueden fabricarse antes, después o de forma simultánea con el grabado en relieve de la micro-estructura ZOD. En una realización preferida, los puntos de rotura se graban en relieve junto con la microestructura periódica. En esta realización, la herramienta de grabado en relieve comprende la microestructura ZOD y la estructura de los pigmentos ZOD. Por lo tanto, no se necesita equipo adicional.

En muchas aplicaciones se incluyen pigmentos en una matriz polimérica con un índice de refracción del orden de 1,5 a una longitud de onda de 550 nm. Para dichas aplicaciones, la capa de guía de ondas debe fabricarse de un material con un índice de refracción de al menos >1,75.

5 En un tercer aspecto, la invención se refiere al uso de una matriz, como se describe en este documento y a una pintura, recubrimiento, vidriado o tinta que contiene una matriz como se describe en este documento. Preferiblemente, dicha matriz puede usarse en campos como identificación, autenticación y seguridad, catalogación de marcas y marketing así como decoración, pinturas, recubrimientos y cosméticos y formulaciones farmacéuticas.

10 Ejemplos de aplicaciones son dispositivos de seguridad en billetes, tarjetas de crédito, pasaportes o para anti-falsificación y protección de marcas. Otras posibles aplicaciones son pinturas o recubrimientos para automóviles o envasado.

15 Los pigmentos ZOD, en particular cuando se incluyen en una pasta, líquido, polvo o polímero pueden usarse en formulaciones farmacéuticas (por ejemplo comprimidos), comida, recubrimiento de color para coches, plásticos, metales, papel y similares.

20 Los pigmentos ZOD recubiertos con un polímero, azúcar etc. para fabricar una partícula en polvo pequeña mezclada en otras partículas en polvo, son útiles en comprimidos farmacéuticos, alimentos o crema solar y similares.

Para ilustrar adicionalmente la invención, se proporcionan los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan sin pretender limitar el alcance de la invención.

25 ej. 1: En una hoja de PET (grosor de 23 micrómetros) una capa de PVA soluble en agua (grosor de 1000 nm) se aplica por impresión calcográfica. A continuación, una microestructura ZOD se graba en relieve en esta capa de PVA con una cuña de Ni R2R a 100 °C. A continuación, la capa de ZnS (grosor de 190 nm) se deposita en una cámara de evaporación. Se obtienen pigmentos a partir de la hoja recubierta disolviendo la
30 capa de PVA en agua a temperatura ambiente, por lo que la capa de ZnS dura se quiebra en partículas pequeñas de algunos micrómetros en diámetro. El tamaño de estas partículas puede reducirse adicionalmente por tratamiento US; la distribución de tamaño puede reducirse por centrifugación o tamizado. Los pigmentos obtenidos muestran un efecto de color pronunciado.

35 ej. 2: Se sigue el procedimiento del ej. 1, con la excepción de que la cuña de Ni también aplica líneas de rotura predeterminadas de 10 * 50 micrómetros. Los pigmentos obtenidos muestran un efecto de color pronunciado, no se necesitan tratamiento US o etapas para corregir la distribución del tamaño.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Matriz que comprende un pigmento, en la que dicho pigmento consiste en partículas sólidas, teniendo cada una de dichas partículas un color y un efecto de color, y cada una de dichas partículas consiste en una capa de guía de ondas óptica, en la que dicha capa
- está fabricada de un material con un índice de refracción que es mayor que el índice de refracción medio del material de la matriz adyacente por al menos 0,25,
 - tiene una estructura de rejilla resonante difractiva de orden cero con un periodo entre 100-600 nm, pero excluyendo un periodo menor de o igual a 270 nm, y una profundidad de rejilla entre 30-300 nm y
 - tiene un espesor entre 50 nm y 500 nm.
- 10
- 15 2. Matriz de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la estructura de rejilla difractiva de orden cero posee un periodo que es más pequeño que la longitud de onda de la luz que debe reflejarse en el orden de reflexión de serie menor que uno.
- 20 3. Matriz de acuerdo con cualquiera de la reivindicaciones anteriores que comprende partículas con forma de vástago que tienen una forma lateral anisotrópica con una proporción de anchura con respecto a la longitud en el intervalo de 1:2 a 1:10.
- 25 4. Matriz de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha estructura de rejilla tiene un factor de captación $f.f. = p/\lambda$ en el intervalo de 0,3-0,8.
- 30 5. Proceso, en particular un proceso rollo-a-rollo, para fabricar una matriz de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que para fabricar dichas partículas dicho proceso comprende las etapas de
- depositar y opcionalmente micro-estructurar en un sustrato una primera capa que se puede disolver en un primer disolvente;
 - fabricar una capa de dichos pigmentos mediante una o más etapas de deposición y opcionalmente una o más etapas de micro-estructuración;
 - disolver dicha primera capa para obtener sustratos o pigmentos;
 - someter opcionalmente los sustratos o pigmentos obtenidos a una o más etapas de selección a fin de configurar y/o dar forma
- 35 en el que al menos tiene lugar una etapa de micro-estructuración.
- 40 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la primera capa consiste básicamente en PVA o PVP.
- 45 7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6, en el que el primer disolvente consiste básicamente en agua.
8. Uso de la matriz de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en los campos de la identificación, autenticación y seguridad, catalogación de marcas, marketing, decoración, formulaciones cosméticas, formulaciones farmacéuticas.
9. Pintura, recubrimiento, vidriado o tinta que contiene una matriz de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

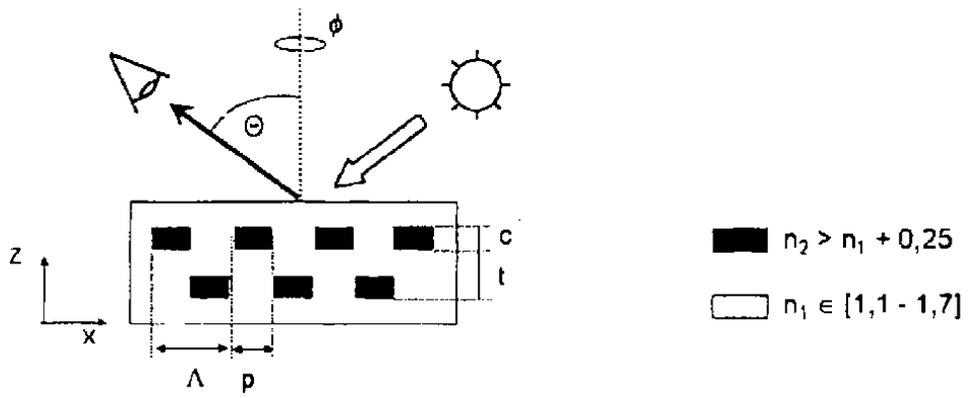


Fig.1.1

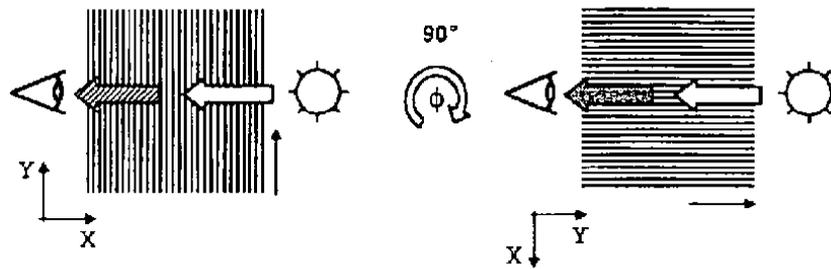


Fig.1.2

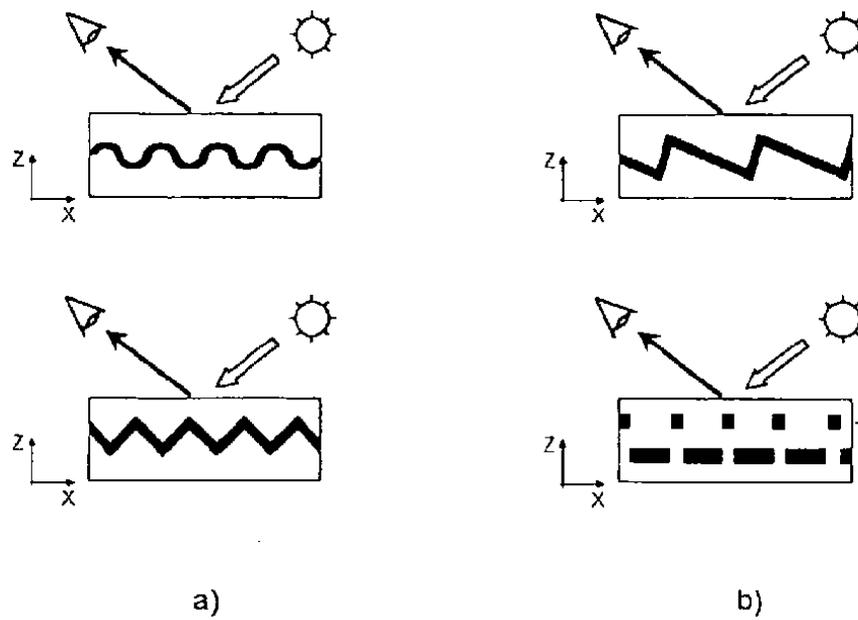


Fig. 1.3

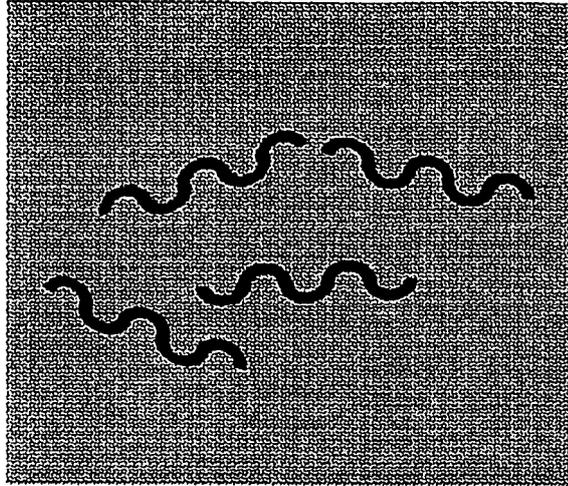


Fig. 1.4

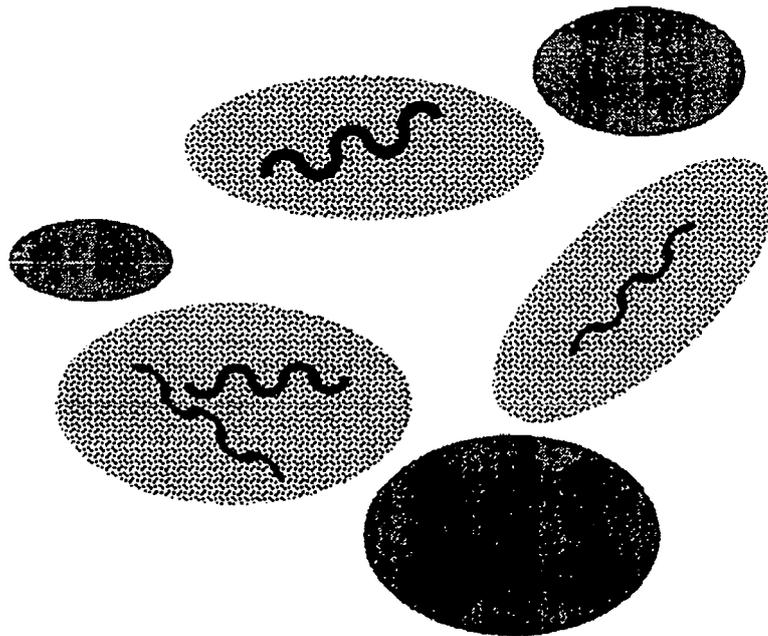


Fig. 1.5

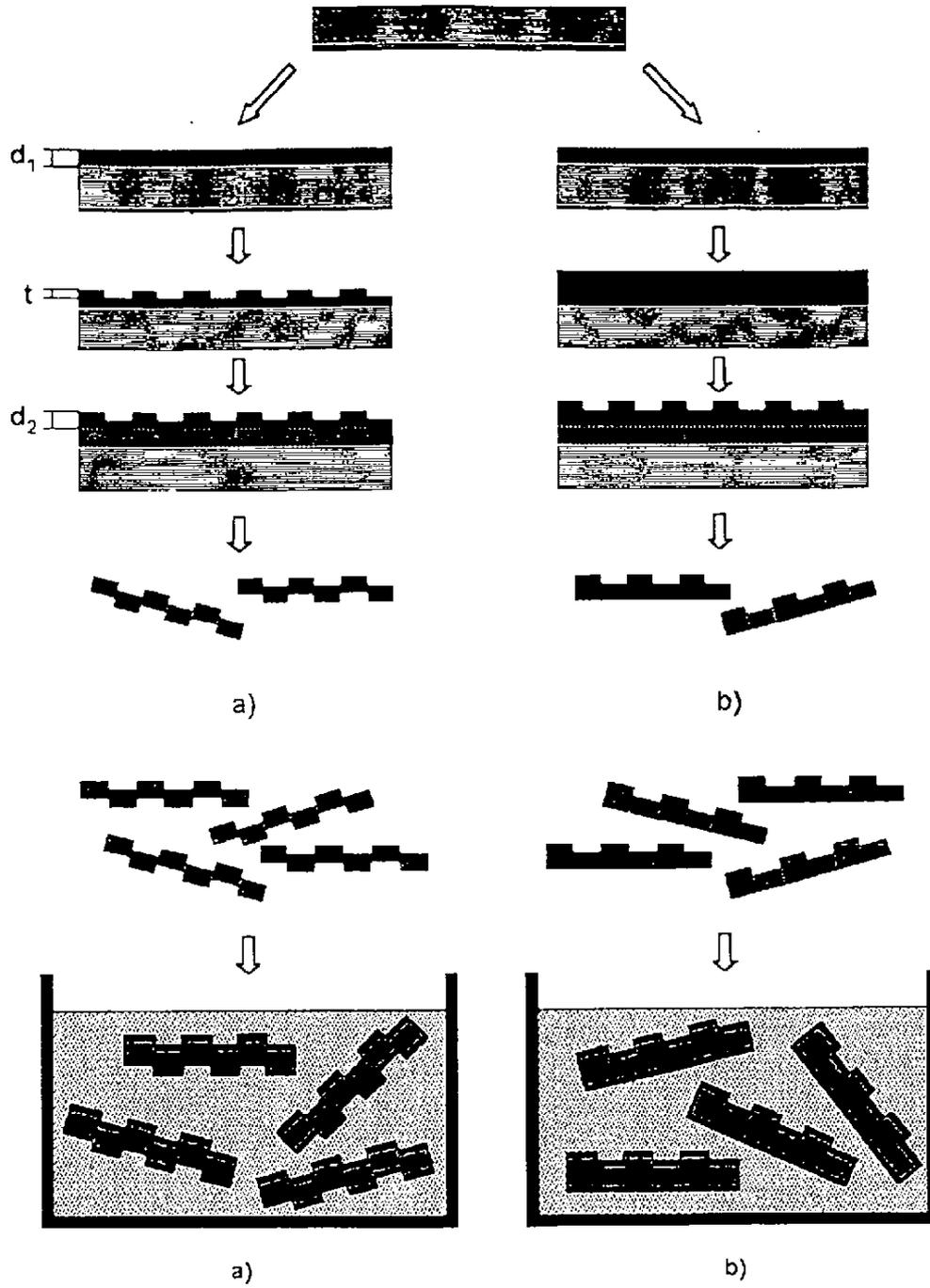


Figura 2.1

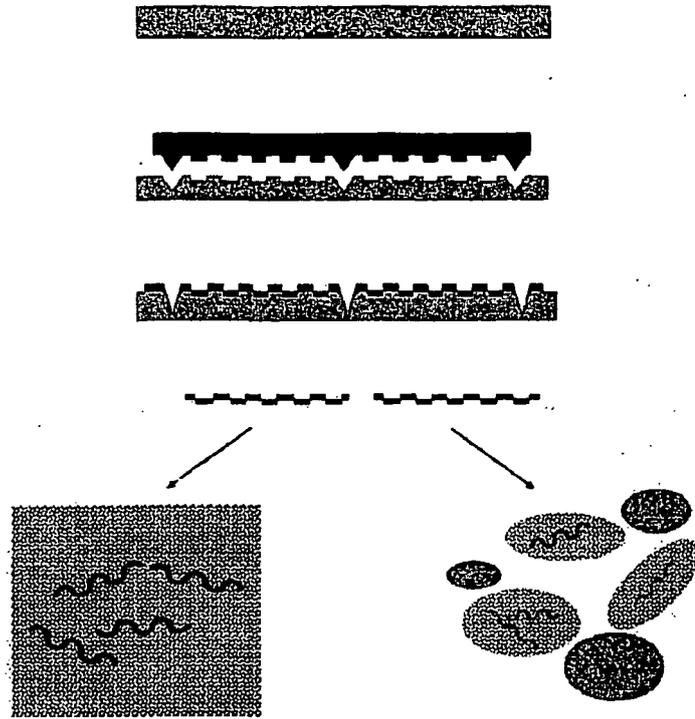


Fig. 2.2