



11 Número de publicación: 2 377 534

51 Int. Cl.: C09C 1/00 B42D 15/00

(2006.01) (2006.01)

12)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA
	INADOCCION DE L'ATENTE ECITOT EA

T3

96 Número de solicitud europea: 07021052 .1

96 Fecha de presentación: 16.01.2002

Número de publicación de la solicitud: 1921117
 Fecha de publicación de la solicitud: 14.05.2008

64 Título: Pigmentos magnéticos de multi-capas y papeles metalizados

30 Prioridad: 27.04.2001 US 844261

73 Titular/es:

JDS UNIPHASE CORPORATION 430 N. MCCARTHY BOULEVARD MILPITAS, CA 95035, US

Fecha de publicación de la mención BOPI: 28.03.2012

(72) Inventor/es:

Philips, Roger W.; Legallee, Charlotte R.; Markantes, Charles T. y Coombs, Paul G.

Fecha de la publicación del folleto de la patente: 28.03.2012

(74) Agente/Representante:

de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 377 534 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**

Pigmentos magnéticos de multi-capas y papeles metalizados

#### Campo de la invención

La invención se refiere de manera general a pigmentos y papeles metalizados. En particular, la presente invención se refiere a laminillas de pigmento de multi-capas y a papeles metalizados que presentan capas magnéticas, y a composiciones de pigmento que incorporan laminillas de pigmento de multi-capas que tienen capas magnéticas.

### La tecnología relevante

30

45

50

Se han desarrollado varios pigmentos, colorantes y papeles metalizados para una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se han desarrollado pigmentos magnéticos para su uso en aplicaciones tales como baterías de cocina decorativas, superficies que incorporan figuras geométricas y dispositivos de seguridad. De manera similar, se han desarrollado pi gmentos de c ambio de c olor para usos tales como co smética, t intas, materiales de revestimiento, adornos, materiales ce rámicos, pi nturas para a utomóvil, marcas calientes anti-imitaciones y tintas anti-imitaciones para documentos de seguridad y moneda legal.

Los pigmentos que cambian de color, los colorantes y los papeles metalizados exhiben la propiedad de cambiar de 15 color al producirse una variación del ángulo de la luz incidente, o al modificarse el ángulo de visión del observador. Se pueden controlar las propiedades de cambio de color de los pigmentos y de los papeles metalizados a través del propio diseño de las películas finas ópticas o de la orientación de las especies moleculares usadas para formar la laminilla o la estructura de revestimiento del papel metalizado. Se puede conseguir los efectos deseados por medio de la variación de parámetros tales como espesor de las capas que forman las laminillas y los papeles metalizados y 20 el índice de refracción de cada capa. Los cambios en el color percibido que ocurren para diferentes ángulos de visión o ángulos de luz incidente son el resultado de una combinación de absorción selectiva de los materiales que forman las capas y de los efectos de interferencia que dependen de la longitud de onda. Los efectos de interferencia, que surgen a partir de la superposición de ondas de luz que han experimentado reflexiones múltiples, son responsables de los cambios de color percibidos con ángulos diferentes. El máximo de reflexión cambia de posición 25 e intensidad, a medida que cambia el ángulo de visión, debido a la modificación de los efectos de interferencia que surgen a partir de las diferencias de longitud de trayectoria de la luz en las diferentes capas del material que se mejoran de selectiva a determinadas longitudes de onda.

Se han us ado va rios enfoques para co nseguir di chos efectos de ca mbio d e co lor. Por ej emplo, se di spersan pequeñas laminillas de multi-capas, típicamente formadas por capas múltiples de películas finas, por todo un medio tal como pintura o tinta que posteriormente se puede aplicar sobre la superficie de un objeto. De manera opcional, dichas laminillas se pueden so bre-revestir par a co nseguir l os colores y efectos ópticos deseados. Otro enfoque consiste en encapsular pequeños sustratos metálicos o silicáticos con capas variables y posteriormente dispersar los sustratos encapsulados por todo un medio tal co mo una pi ntura o t inta. De manera adi cional, se han fabricado papeles metálicos formados por capas múltiples de películas finas sobre un material de sustrato.

Una forma de producir una estructura de película fina de multi-capas es mediante conformando la misma sobre un material reticular flexible con una capa desprendible sobre el mismo. Se depositan las distintas capas sobre la red por medio de métodos bien conocidos en la técnica de conformación de estructuras finas de revestimiento, tal como PVD, metalizado por bombardeo atómico o similares. Posteriormente se retira la estructura de película fina de multicapas del material reticular como laminillas de película fina de cambio de color, que se pueden añadir a un medio polimérico tal como varios vehículos de pigmento para su uso como tinta o pintura. Además de las laminillas de cambio de color, se pueden añadir aditivos a las tintas o pinturas para obtener los resultados deseados de cambio de color.

Los pigmentos de cambio de color o los papeles metalizados se forman a partir de una estructura de película fina de multi-capas q ue i ncluye l as mi smas ca pas b ásicas. Est as incluyen una ca pa(s) ab sorbedora(s), una ca pa(s) dieléctrica(s) y de manera opcional una capa reflectora, con diferentes órdenes de las capas. Se puede conformar el revestimiento de manera que tenga una estructura de película fina de multi-capas simétrica, tal como;

absorbedor/dieléctrico/reflector/dieléctrico/absorbedor; o

absorbedor/dieléctrico/absorbedor.

Los revestimientos también se pueden formar de manera que presenten una estructura de película fina de multicapas asimétrica tal como:

# Absorbedor/dieléctrico/reflector

Por ejemplo, la patente de EE.UU. N°. 5.135.812 de Phillips et al., describe laminillas de películas finas de cambio de color que presentan diferentes configuraciones de capas tales como pilas en forma de capas dieléctricas transparentes y metálicas semi-transparentes. En la patente de EE.UU. N°. 5.278.590 de Phillips et al., se describe

un revestimiento de interferencia óptica de tres capas simétricas que comprende una primera y segunda capas de absorbedor de transmisión parcial, que son considerablemente del mismo material y espesor, y una capa espaciador de dieléctrico ubicada entre la primera y la segunda capas de absorbedor.

Las plaquetas de cambio de color para su uso en pinturas se describen en la patente de EE.UU. Nº. 5.571.624 de Phillips et al. Estas plaquetas se forman a partir de una estructura de película fina de multi-capas simétrica en la que se forma una primera capa semi-opaca tal como cromo sobre un sustrato, con una primera capa dieléctrica formada sobre la primera capa se mi-opaca. Se forma una capa de metal de r eflexión o paca tal como a luminio s obre la primera capa dieléctrica, seguido de una segunda capa dieléctrica del mismo material y espesor que la primera capa dieléctrica. Se forma una se gunda capa se mi-opaca del mismo material y espesor que la primera capa se mi-opaca sobre la segunda capa dieléctrica.

Con respecto a los pigmentos magnéticos, la patente de EE.UU. Nº 4.838.648 de Phillips et al. (en adelante "*Phillips* '648") describe una estructura de cambio de color magnética de película fina en la que el material magnético se puede usar como capa reflectora o absorbedora. Un material magnético descrito es una aleación de cobalto níquel. *Phillips* '648 describe laminillas y papeles metalizados con las siguientes estructuras:

superestrato coloreado/absorbedor/dieléctrico/capa magnética/sustrato;

15

superestrato coloreado/absorbedor/dieléctrico/capa magnética/dieléctrico/absorbedor/superestrato coloreado;

у

adhesivo/capa magnética/dieléctrico/absorbedor/revestimiento duro desprendible/sustrato.

Se han pr oporcionado las superficies que incorporan figuras geométricas exponiendo laminillas magnéticas a una fuerza magnética con el fin de llevar a c abo una alteración física de la estructura del pigmento. Por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº. 6.103.361 de Batzar et al. (en lo sucesivo "Batzar") usa pigmentos fabricados de materiales magnetizables para decorar baterías de cocina. En particular, Batzar va destinada a controlar la orientación de las laminillas de ace ro i noxidable en el revestimiento de liberación de fluoropolímero para realizar las figuras geométricas, en la que al menos algunas de las laminillas son más grandes que el espesor de r evestimiento. El sustrato que incorpora formas geométricas se forma mediante aplicación de fuerza magnética a través de los bordes de un troquel magnetizable colocado bajo la base del r evestimiento con el fin de alterar la orientación de las laminillas dentro del revestimiento, induciendo de esta forma un efectos de formación de imágenes o patrón. No obstante, Batzar no comenta el uso de pilas de película fina óptica o plaquetas que emplean una capa magnética. Además, aunque las laminillas de acero inoxidable usadas en Batzar resultan apropiadas para la decoración de la batería de cocina, son poco reflectoras.

La patente de E.E.UU. N°. 2.570.856 de P ratt et al. (en lo su cesivo *"Prat"*) está r elacionada con p igmentos de laminillas metálicas que están basados en plaquetas de metal ferromagnéticas. Igual que *Batzar*, no obstante, *Pratt* emplea materiales poco reflectores y no muestra el uso de pilas ópticas de películas finas.

- Las patentes de EE.UU. Nos. 5.364.689 y 5.630.877 de Kahiwagi et al. (en lo sucesivo de manera colectiva "las patentes de *Kahiwagi*") describen métodos y aparatos para crear patrones pintados formados magnéticamente. Las patentes de *Kashiwagi* muestran el uso de una capa de pintura magnética, que incluye partículas magnéticas no esféricas en un medio de pintura. Se aplica el campo magnético con las líneas de campo magnético en la forma del patrón deseado a la capa de pintura. Se crea el patrón final por medio de diferentes orientaciones de partícula magnética en la pintura endurecida.
- 40 Un intento de incorporar una capa magnética en una l'aminilla de multi-capas se d'escribe en l'a publicación d'e patente europea EP 68 6675B1 de S'chmid et al (en lo su cesivo *"Schmid"*), que d'escribe estructuras de cambio de color laminares que incluyen una capa magnética entre la capa de dieléctrico y la capa de aluminio central como se muestra a continuación:

#### Óxido/absorbedor/dieléctrico/imán/Al/imán/dieléctrico/absorbedor/óxido

- De est e m odo, *Schmid* usa pl aquetas de al uminio y posteriormente revestiste estas plaquetas con m ateriales magnéticos. No obstante, el material magnético que recubre degrada las propiedades reflectoras del pigmento ya que aluminio es el segundo metal más brillante (después de plata), lo que significa que cualquier material es menos reflectante. A demás, *Schmid* comienza con plaquetas de a luminio generadas a partir de molienda de bolas, un método que se encuentra limitado en términos de la suavidad de capa que se puede conseguir.
- La publicación de patente EP 710508A1 de Richter et al. (en lo sucesivo *"Richter"*) describe métodos para proporcionar tres efectos dimensionales mediante el dibujo con puntas magnéticas. *Richter* describe efectos en tres dimensiones que se consiguen alineando pigmentos magnéticamente activos en un campo magnético que varía espacialmente. *Richter* usa pigmentos estándar (ferrita de bario, ferrita de estroncio, samario/cobalto, aleaciones de Al/Co/Ni y óxidos metálicos preparados mediante sinterización e interrupción rápida, ninguna de las cuales está formada por pilas de película fina óptica. En lugar de ello, las partículas son del tipo magnético duro. *Richter* usa

piezas de polo electromagnético bien en la parte superior del revestimiento o en ambos lados del revestimiento. No obstante, *Richter* usa un sistema móvil y requiere el "dibujo" de la imagen. Este "dibujo" consume tiempo y no es conductor a los proceso de tipo producción.

- La pat ente de E E.UU. N°. 3.791.864 de S teingroever (en lo su cesivo "Steingroever") describe un método p ara 5 partículas magnéticas que formación de imágenes geométricas orientándolas con patrón geométrico generado en un revestimiento de capa de imprimación subyacente que previamente ha sido sometido a formación de imágenes por medio de un campo magnético. El revestimiento de capa de imprimación contiene partículas magnéticas de tipo MO x 6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las que M puede ser uno o más de los elementos Ba, Sr, Co o Pb. Tras revestir una lámina continua de revestimiento líquido de la capa de imprimación, se endurece y posteriormente zonas de la capa de imprimación se 10 magnetizan por medio de un campo magnético. A continuación, se aplica un vehículo de pigmento con partículas magnéticas suspendidas en el mismo. Finalmente, se orientan las partículas magnéticas suspendidas en el mismo por medio de una fuerza magnética a partir del patrón magnético de la capa de imprimación, creando el patrón final. No obstante, Steingroever da lugar a una imagen magnética difusa en el revestimiento de la capa de imprimación, que a su ve z pasa a u na i magen di fusa e n el revestimiento su perior. E sta reducción en cu anto a r esolución es 15 porque los campos magnéticos elevados se encuentran limitados en cuanto a la resolución que pueden crear. Esta limitación se debe a las líneas de campo magnético elevado que rodean la imagen magnética deseada, afectando de este modo a las partículas magnéticas que no son el objetivo del revestimiento de la capa de imprimación y dando lugar a una imagen borrosa.
- Por consiguiente, resultan necesarias laminillas de pigmento de multi-capas mejoradas y papeles metalizados con propiedades magnéticas que solucionen o eviten los problemas y las limitaciones anteriores.

#### Sumario de la invención

De acuerdo con la invención tal como queda incorporado y descrito ampliamente en la presente memoria, se proporcionan laminillas de pigmentos y papeles metalizados que presentan propiedades magnéticas. Las laminillas de pigmentos pueden presentar una est ructura de r evestimiento a pilado si métrico en l ados opuestos de una c apa magnética de núcleo, pueden presentar una estructura de revestimiento asimétrica con todas las capas en un lado de la capa magnética, o puede estar formada con uno o más revestimientos de encapsulado alrededor de un núcleo magnético. La estructura de revestimiento de las laminillas y los papeles metalizados incluye al menos una capa magnética y de manera opcional una o más de una capa reflectora, capa dieléctrica y capa absorbedora. En las realizaciones de cambio de color de la invención, la estructura de revestimiento incluye la capa dieléctrica que recubre las capas magnética y reflectora, y la capa absorbedora que recubre la capa dieléctrica. Las realizaciones de la invención que no implican cambio de color incluyen una capa magnética entre la dos capas reflectoras o encapsulada por una capa reflectora, una capa magnética entre dos capas dieléctrica o encapsulada por una capa magnética encapsulada por una capa capa colorante.

Las realizaciones de cambio de color exhiben un cambio de color discreto de forma que se muestre un primer color con un primer ángulo de luz incidente o de visión y un segundo color diferente del primer color con un se gundo ángulo de luz incidente o de visión. Se pueden inter-dispersar las laminillas de pigmento en un medio líquido tal como pi nturas o t intas para producir composiciones de colorante par a la post erior aplicación so bre ob jetos o papeles. Los papeles metalizados se pueden laminar sobre varios objetos o se pueden conformar sobre un sustrato portador.

Estas y otras características de la presente invención resultarán completamente evidentes a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas, o se pueden aprender a partir de la práctica de la invención como se explica a continuación.

# Breve descripción de los dibujos

- Con el f in d e i lustrar l a m anera e n l a qu e se obt ienen l as ventajas y ca racterísticas de l a i nvención ci tadas anteriormente y otras, se obtiene una descripción más particular de la invención brevemente descrita anteriormente haciendo referencia a sus realizaciones específicas que se ilustran en los dibujos adjuntos. Considerando que estos dibujos únicamente muestran las realizaciones típicas de la invención y que, por tanto, no deben considerarse como limitantes de su alcance, se describe la invención y se explica con especificidad y detalle adicionales a través del uso de los dibujos adjuntos en los que:
  - La Figura 1 es una representación esquemática de una estructura de revestimiento de una laminilla magnética.
  - La Figura 2 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.
  - La Figura 3 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.
  - La Figura 4 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.
- La Figura 5 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.

# ES 2 377 534 T3

La Figura 6 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.

La Figura 7 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.

La Figura 8 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.

La Figura 9 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.

La Figura 10 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.

La Figura 11 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.

La Figura 12 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de una laminilla magnética.

La Figura 13 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de papel metalizado magnético.

La Figura 14 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de papel metalizado magnético.

10 La Figura 15 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de papel metalizado magnético.

La Figura 16 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de un producto óptico de acuerdo con una realización de la invención; y

La Figura 17 es una representación esquemática de la estructura de revestimiento de un producto óptico de acuerdo con otra realización de la invención.

# 15 Descripción detallada de la invención

5

20

25

30

35

40

45

50

La presente invención se refiere a l aminillas de pigmento de m ulti-capas y a papeles metalizados que presentan capas magnéticas, y a co mposiciones de pigmento que i ncorporan las laminillas magnéticas. Se pued en usar las laminillas y los papeles metalizados por un lado para crear características de se guridad que no son perceptibles a simple vista y por otro, para crear i mágenes de tipo tri-dimensional para di spositivos de se guridad o para a ñadir características decorativas al producto. Las características de seguridad no visuales se proporcionan intercalando la capa magnética entre otras capas dentro de la laminilla o el papel metalizado de manera que únicamente queden expuestas la capas de recubrimiento.

Se pueden proporciona los efectos de tipo tri-dimensional exponiendo la laminilla o el papel metalizado a una fuerza magnética externa, orientando de este modo el plano de algunos de los pigmentos en la dirección normal con respecto a la superficie del revestimiento. Los pigmentos no orientados se encuentran dispuestos con su superficie planta par alela a l a su perficie del revestimiento. El efecto de t ipo tri-dimensional se deb e al al ineamiento de l as partículas de tal manera que la proporción de aspecto se encuentra orientada con el campo magnético, es decir, la parte más larga del pigmento se alinea por sí misma a lo largo de las líneas de campo magnético. En tal caso, la cara del pigmento se desvía con respecto al observador, en cierto modo, dependiendo de la magnitud de la fuerza magnética. En el límite de orientación máxima, el revestimiento aparece de color negro. A medida que se produce el movimiento hacia fuera del negro, uno se mueve lentamente hacia el color de la superficie plana del pigmento, es decir, hacia el cambio de color, el cambio sin color, tal como el color azul o plateado por ejemplo, aluminio. El resultado es un efecto coloreado de tipo tri-dimensional, similar al del efecto holográfico, que parece que se mueve a medida que cambia el ángulo de visión. Los métodos de creación de imágenes de tipo tri-dimensional que emplean los pigmentos magnéticos descritos en la presente memoria se describen con más detalle en la solicitud relacionada de patente de EE.UU., de Nº. de expediente del mandatario 13676.167, y que lleva por título Methods For Producing Imaged Coated Articles by Using Magnetic Pigments.

A diferencia de muchas laminillas magnéticas anteriores, las laminillas que se describen actualmente no están formadas únicamente por materiales magnetizables, sino que incluyen por un lado materiales magnetizables y por otro, materiales no magnetizables. Por ejemplo, la invención en globa laminillas de pigmentos en las que la capa magnética se encuentra i ntercalada entre una o más capas reflectoras. En otra realización, las laminillas de pigmento comprenden un núcleo magnético rodeado por capas dieléctricas. En otra realización, las laminillas de pigmento incluyen un núcleo dieléctrico rodeado por capas magnéticas.

En el caso de capas magnéticas intercaladas entre o en el interior de capas reflectoras de recubrimiento, la presente invención aporta un a m ejora co nsiderable con r especto a l a t écnica a nterior l ogrando u na cr oma y un br illo considerablemente más intensos. Colocando el material magnético más mate en el interior del reflector, la presente invención consigue dos objetivos: 1) la reflectancia de la capa reflectora se mantiene; y 2) los pigmentos de cambio de color sin núcleo interno de material magnético no pueden ser distinguidos por el observador de los pigmentos que presentan núcleo de material magnético. Por ejemplo, dos objetos revestidos vistos lado a lado, uno con y otro sin material m agnético en el r evestimiento, se m uestran i guales frente al obse rvador. No obst ante, el pi gmento de cambio de color magnético proporciona una característica de seguridad encubierta además del efecto de cambio de color. De este modo, con un sistema de detección magnético, se puede leer la firma encubierta magnética del pigmento por medio de un detector rotatorio de Faraday, por ejemplo.

En va rias realizaciones de la presente i nvención, las laminillas de los pigmentos y de los papeles metalizados presentan cambios considerables en cuanto a croma y tonalidad con cambios en el ángulo de la luz incidente o en el ángulo de visión del observador. Dicho efecto óptico, conocido como gonio-cromaticidad o "cambio de color", permite que un color percibido cambie con el ángulo de iluminación o de observación. Por consiguiente, dichas laminillas de pigmentos y papeles metalizados exhiben un primer color a un primer ángulo de luz incidente o visión y un segundo color diferente de l primer color a un segundo ángulo de luz incidente o de visión. Las laminillas de pigmento se pueden inter-dispersar en el interior de un medio líquido tal como pinturas o tintas para producir varias composiciones colorantes de cambio de color para la posterior aplicación sobre objetos o papeles. Los papeles metalizados se pueden laminar sobre varios objetos o se pueden conformar sobre un sustrato portador.

10 De manera general, las laminillas de pigmento de cambio de color pueden presentar una estructura de revestimiento apilada si métrica en los lados opuestos de un a capa nuclear magnética, pue den presentar una estructura de revestimiento asimétrica con una mayoría de las capas sobre un lado de la capa magnética, o se pueden conformar con uno o más revestimientos de encapsulado que rodeen al núcleo magnético. De manera general, la estructura de revestimiento de las laminillas y de los papeles metalizados incluye un núcleo magnético, que incluye un na capa 15 magnética y otras capas opcionales, un capa dieléctrica que recubre el núcleo magnético, y una capa absorbedora que recubre la capa dieléctrica.

Las laminillas de cambio de color y los papeles metalizados de la invención se pueden conformar usando técnicas convencionales de deposición de película fina, que son bien conocidas en la técnica de conformación de estructuras de revestimiento finas. Ejemplos no limitantes de dichas técnicas de deposición de película fina incluyen la deposición física de va por (PVD), deposición química de va por (CVD), sus variaciones mejoradas de plasma (PE) tales como PECVD o PECVD aguas abajo, metalizado por bombardeo atómico, de posición por electrólisis y otros métodos similares de deposición que conducen a la formación de capas uniformes y discretas de película fina.

20

25

35

40

50

55

60

Las laminillas de pi gmento de cambio de color de la invención se pueden formar por medio de métodos de fabricación. Por ejemplo, las laminillas de pigmento se pueden formar por medio de un proceso de revestimiento de red en el que se depositan varias capas de forma secuencial sobre un material reticular por medio de técnicas convencionales de deposición para formar una estructura de película fina, que posteriormente se fractura y se retira de la red, tal como mediante el uso de un disolvente, para formar una pluralidad de laminillas de película fina.

En otro método de fabricación, se depositan una o más capas de película fina que incluyen al menos la capa magnética sobre una red para formar una película, que posteriormente se fractura y se retira de la red para formar 30 una pluralidad de pre-laminillas de pigmento. Las pre-laminillas se pueden fragmentar más mediante molienda si se desea. A continuación, las pre-laminillas se revisten con la capa o capas restantes en un proceso de encapsulado secuencial para formar una pluralidad de laminillas de pigmento. Se describe un proceso similar con más detalle en la solicitud relacionada de EE.UU. de Nº. de Serie 09/512.116, expedida el 24 de febrero de 2000.

Haciendo referencia ahora a los dibujos, en los que se proporcionan estructuras similares con designaciones de referencia similares, los dibujos únicamente muestran las estructuras necesarias para la comprensión de la presente invención. La Figura 1 muestra una laminilla 20 magnética reflectora ("RMF"). La RMF 20 es un diseño de tres capas que presenta una estructura de película fina generalmente simétrica con una capa 22 magnética central y al menos una capa reflectora sobre uno o ambos lados de las superficies principales opuestas de la capa magnética central. De este modo, RMF 20 co mprende u na capa magnética inter-dispuesta entre la capa reflectora 24 y la capa 26 reflectora opuesta. Insertando la capa magnética entre las capas reflectoras altamente reflectantes, tales como aluminio, no s e de gradan las propiedades ópticas de las capas reflectoras y la laminilla permanece al tamente reflectante. Se puede usar RMF 20 como laminilla de pigmento o se puede usar como sección nuclear con capas adicionales a plicadas sobre la misma, co mo en el ca so de pigmento de ca mbio de co lor. En el ca so de los pigmentos de cambio de color, el mantenimiento de la capa altamente reflectante es extremadamente importante 45 para conservar el brillo y croma intensos. A continuación, se describen con más detalles cada una de estas capas de la estructura de revestimiento de RMF 20.

La ca pa m agnética 22 puede est ar formada por cu alquier m aterial m agnético t al como ní quel, cobalto, hi erro, gadolinio, terbio, disprosio, erbio y sus aleaciones u óxidos. Por ejemplo, se puede emplear una aleación de cobalto níquel, presentando el cobalto y el níquel una proporción en peso de aproximadamente 80 % y aproximadamente 20 %, respectivamente. Se puede variar esta proporción de cada uno de estos metales en la aleación de cobalto níquel en más o menos que aproximadamente 10 % y todavía conseguir los resultados deseados. De este modo, el cobalto puede est ar presente en la a leación en u na cantidad de a proximadamente 70 % a a proximadamente 90 %, y el níquel puede estar presente en la aleación en una cantidad de aproximadamente 10 % a aproximadamente 30 % en peso. Otros ejemplos de aleaciones incluyen Fe/Si, Fe/Ni, FeCo, Fe/Ni/Mo, y sus combinaciones. También se pueden usar materiales magnéticos duros tales como  $SmCo_5$ ,  $NdCo_5$ ,  $Sm_2Co_{17}$ ,  $Nd_2Fe_{14}B$ ,  $Sr_6Fe_2O_3$ ,  $TbFe_2$ , Al-Ni-100Co y sus combinaciones, así como ferritas de espinela del tipo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o granates del tipo Y IG o G dIG y s us combinaciones. S e pue de escoger el material magnético, e n cuanto a su s propiedades reflectoras o a bsorbente, así como propiedades magnéticas. C uando se utiliza para funcionar como reflector, se deposita el material magnético con un espesor de forma que sea considerablemente opaco. Cuando se utiliza como absorbedor, se deposita el material magnético con un espesor de forma que no sea considerablemente opaco. Un espesor típico del material magnético cuando se usa como absorbedor es de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 20 nm.

5

10

15

20

25

30

45

60

Aunque se pu ede usar este intervalo amplio de m ateriales magnéticos, se prefieren imanes "blandos" en al gunas realizaciones de la invención. Según se usa en la presente memoria, la expresión "imanes blandos" se refiere a cualquier material que exhibe propiedades ferro-magnéticas pero que presente una remanencia magnética que sea considerablemente ce ro t ras la e xposición a una f uerza magnética. Los imanes blandos muestran un a rápida respuesta frente a un ca mpo magnético a plicado, per o que presenta firmas magnéticas muy pequeñas (campos coercitivos (Hc) = 0,05-300 Oersted (Oe)) o nulas, o conservan líneas de fuerza magnética muy pequeñas después de que se desaparece el campo magnético. De igual forma, según se usa en la presente memoria, la expresión "imanes duros" (también denominados imanes permanentes) se refiere a cualquier material que exhibe propiedades ferro-magnéticas y que presenta una remanencia magnética de larga dur ación t ras la exposición a una fuerza magnetizante. El material ferro-magnético es cualquier material que presenta una permeabilidad considerablemente mayor que 1 y que muestre propiedades de histéresis magnética.

Preferentemente, el material magnético usado para formar las capas magnéticas de las laminillas y de los papeles metalizados de la invención presenta una coercividad menor que aproximadamente 2000 Oe, más preferentemente menor que aproximadamente 300 Oe. La coercividad se refiere a la capacidad del material de ser des-magnetizado por un campo magnético externo. Cuanto mayor sea el valor de coercividad, mayor es el campo magnético que se requiere para des-magnetizar el material después de que se haya retirado el campo. En algunas realizaciones de la invención, I as capas magnéticas usadas con preferentemente materiales magnéticos "blandos" (fácilmente des-magnetizables), al contrario que I os materiales magnéticos "duros" (difíciles de des-magnetizar) que presentan valores de coercividad más elevados. Las coercividades de los papeles metalizados, pigmentos o colorantes de los diseños de cambio de color magnético de acuerdo con la invención se encuentran preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 50 Oe a aproximadamente 300 Oe. Estas coercividades son menores que las de los materiales de registro estándar. De este modo, las realizaciones preferidas de la invención que usan imanes blandos en pi gmentos magnéticos de ca mbio de color y en pi gmentos magnéticos que n o su ponen c ambio de co lor representan una mejora con respecto a las tecnologías convencionales. El uso de materiales magnéticos blandos en las laminillas de pigmento permite la dispersión más sencilla de las laminillas sin que se produzcan grumos.

Se puede formar la capa magnética 22 de manera que presenta un espesor físico apropiado de aproximadamente 200 an gstroms a aproximadamente 10.000 angstroms, y preferentemente de aproximadamente 500 angstroms a aproximadamente 1.500 angstroms. No obstante, los expertos en la técnica apreciarán, a la vista de la descripción de la presente memoria, que el espesor magnético óptimo va ría dependiendo del material magnético par ticular usado y de la finalidad de su uso. Por ejemplo, un a capa absorbedora magnética se rá más fina que un a capa reflectora magnética basada en los requisitos ópticos de dichas capas, mientras que la capa magnética de encubrimiento presentará un espesor basándose únicamente en sus propiedades magnéticas.

Las capas reflectoras 24 y 26 pueden estar formadas por varios materiales reflectores. Actualmente, los materiales preferidos son uno o más metales, uno o más aleaciones de metal, o sus combinaciones, debido a su elevada reflectancia y facilidad de us o, aunque también se podrían usar materiales reflectantes no metálicos. Ejemplos no limitantes de materiales metálicos apropiados para las capas reflectoras incluyen aluminio, plata, cobre, oro, platino, estaño, titanio, paladio, níquel, cobalto, rodio, niobio, cromo y sus combinaciones o sus aleaciones. Estas se pueden escoger basándose en el f deseado. Las capas reflectoras 24, 26 pueden estar formadas de manera que presenten un espesor físico apropiado de aproximadamente 400 angstroms a aproximadamente 2.000 angstroms, y preferentemente de aproximadamente 500 angstroms a aproximadamente 1.500 angstroms.

En una realización alternativa, se puede añadir de manera opcional capas dieléctricas opuestas a las capas reflectoras 24 y 26 que recubren. Estas capas dieléctricas opuestas añaden durabilidad, rigidez y resistencia frente a la corrosión a RMF 20. De manera alternativa, se puede conformar una capa dieléctrica de encapsulado para rodear considerablemente las capas reflectoras 24, 26 y la capa magnética 22. La capa(s) dieléctrica(s) puede ser de manera opcional transparente, o pue de absorber de forma selectiva de manera que contribuya al efecto de color de la laminilla de pigmento. Ejemplos de materiales dieléctricos apropiados para las capas dieléctricas se describen a continuación.

La Figura 2 m uestra una laminilla 40 magnética de pigmento de cambio de color basada en un RMF. De manera general, la laminilla 40 es una estructura de película fina de multi-capas simétrica que presenta capas en los lados opuestos de. RMF 42. De este modo, las capas dieléctricas 44 y 46 primera y segunda se encuentran dispuestas respectivamente sobre los lados opuestos de RMF 42, y unas capas absorbedoras 48 y 50 primera y segunda se encuentran dispuestas respectivamente sobre cada una de las capas dieléctricas 44 y 46. El RMF es como se ha descrito anteriormente en la Figura 1, mientras que las capas dieléctricas y absorbedoras son como se ha comentado anteriormente con más detalle.

Las capas dieléctricas 44 y 46 actúan como espaciadores en la estructura de pila de película fina de la laminilla 40. Estas capas están formadas de m anera que presentan un espesor óptico eficaz para conferir las propiedades deseadas de interferencia de color y de cambio de color. Las capas dieléctricas pue den ser ópticamente transparentes, o puede ser selectivamente absorbentes de manera que contribuyan al efecto de color del pigmento. El espesor óptico es un parámetro óptico bien conocido definido como el producto nd, en el que n es éndice de

refracción de la capa y d es el espesor físico de la capa. Típicamente, el espesor óptico de la capa se expresa en términos del espesor óptico de cuatro de onda (QWOT) que es igual a  $4\eta d/\lambda$ , en la que  $\lambda$  e s la longitud de onda a la cual tiene lugar la condición de QWOT. El espesor óptico de las capas dieléctricas puede variar de aproximadamente 2 QOWT con una longitud de onda de diseño de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 9 QWOT con una longitud de onda de diseño de aproximadamente 700 nm, y preferentemente de 2-6 QWOT a 400-700 nm, dependiendo del cambio de color deseado. Típicamente, las capas dieléctricas presentan un espesor físico de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 800 nm, dependiendo de las características deseadas de color.

Materiales apropiados para I as capas dieléctricas 44 y 46 i ncluyen I os que pr esentan un í ndice de r efracción "elevado", definido en la presente memoria como mayor que aproximadamente 1,65, así como los que presentan un índice de refracción "bajo", que se define en la presente memoria como aproximadamente 1,65 o menos. Cada una de I as capas dieléctricas puede est ar formada p or un m aterial se ncillo o co n un a va riedad de c ombinaciones de materiales y configuraciones. Por ejemplo, las capas dieléctricas pueden estar formadas únicamente por un material de bajo índice o únicamente un material de índice elevado, una mezcla o sub-capas múltiples de dos o más materiales de índice bajo, una m ezcla o sub-capas múltiples de dos o más materiales de índice elevado, o u na mezcla o sub-capas múltiples de materiales de índice bajo e índice elevado. Además, las capas dieléctricas pueden estar formadas par cial o completamente por pi las ópticas dieléctricas el evadas/bajas, que s e comentan con más detalle a continuación. Cuando una capa dieléctrica se encuentra formada parcialmente con una pila óptica dieléctrica, la parte restante de la capa dieléctrica puede estar formada con un material sencillo o con combinaciones de varios materiales y configuraciones como se ha descrito anteriormente.

10

15

30

35

40

Ejemplos de materiales apropiados de índice de refracción elevado para la capa dieléctrica incluyen sulfuro de cinc (ZnS), óxido de cinc (ZnO), óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), carbono de tipo diamante, óxido de indio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de indio-estaño (ITO), pentóxido de tantalio (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), óxido cérico (CeO<sub>2</sub>), óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de europio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de hierro tales como óxido de dihierro (II) (III) (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y óxido férrico (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nitruro de hafnio (HfN), carburo de hafnio (HfC), óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>), óxido de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de magnesio (MgO), óxido de neodimio (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de praseodimio (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), óxido de sa mario (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), trióxido de antimonio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), monóxido de silicio (SiO), trióxido de selenio (Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), trióxido de tungsteno (WO<sub>3</sub>) sus combinaciones y similares.

Materiales apropiados de índice de refracción bajo para la capa dieléctrica incluyen dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fluoruros metálicos tales como fluoruro de magnesio (MgF<sub>2</sub>), fluoruro de aluminio (AlF<sub>3</sub>), fluoruro de cerio (CeF<sub>3</sub>), fluoruro de lantano (LaF<sub>3</sub>), fluoruros de aluminio y sodio (por ejemplo, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> o Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>), fluoruro de neodimio ((NdF<sub>3</sub>), fluoruro de sa mario (SmF<sub>3</sub>), fluoruro de bario (BaF<sub>2</sub>), fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>), fluoruro de litio (LiF), su s combinaciones, o cu alquier otro m aterial d e í ndice bajo que presenta un í ndice de refracción d e aproximadamente 1,65 o m enos. Por ejemplo, se pueden utilizar monómeros orgánicos como materiales de índice bajo, incluyendo dienos o alquenos tales como acrilatos (por ejemplo, metacrilato), perfluoroalquenos, politetrafluoroetileno (Teflon), etileno propileno fluorado (FEP), sus combinaciones y similares.

Debe a preciarse qu e va rios de los materiales di eléctricos listados anteriormente s e enc uentran t ípicamente presentes en formas no estequiométricas, que con frecuencia dependen del método específico usado para depositar el material dieléctrico como capa de revestimiento, y que los nombres de los compuestos listados anteriormente indican una e stequiometría aproximada. P or ej emplo, m onóxido de silicio y dióxido de si licio pr esentan unas proporciones nominales de silicio:oxígeno de 1:1 y 1:2, respectivamente, pero la proporción actual de silicio:oxígeno de una capa de revestimiento dieléctrico particular varía en gran medida con respecto a estos valores nominales. Dichos materiales dieléctricos no est equiométricos también se enc uentran d entro del al cance de l a presente invención.

Como se ha mencionado anteriormente, las capas dieléctricas pueden estar formadas por pilas ópticas dieléctricas 45 altas/bajas, que presentan capas alternativas de materiales de índice bajo (L) o de índice elevado (H). Cuando se forma una capa dieléctrica de una pila dieléctrica alta/baja, el cambio de color en un ángulo depende del índice de refracción co mbinado de las capas de la pila. E jemplos de co nfiguraciones de pila apropiadas para las capas dieléctricas incluyen LH, HL, LHL, HLH, HLHL, LHLH, o en general (LHL)<sup>n</sup> o (HLH)<sup>n</sup>, en las que n = 1-100, así como varios múltiplos y su s combinaciones. En estas pilas, LH, por ej emplo, i ndica ca pas di scretas de un material de 50 índice bajo y un material de índice elevado. En una realización alternativa, las pilas dieléctricas altas/bajas están formadas con un í ndice de r efracción de gradiente. P or ej emplo, l a pila puede estar formada c on ca pas que presentan un índice graduado de bajo a elevado, un índice graduado de elevado a bajo, un índice graduado [de bajo a el evado y a baj oj<sup>n</sup>, un í ndice graduado [ de el evado a ba jo y a el evado]<sup>n</sup>, en el que n = 1-100, así co mo combinaciones y sus múltiplos. El índice graduado se produce por medio de un v ariación gradual en el índice de 55 refracción, tal como un índice de bajo a elevado o un índice de elevado a bajo, de las capas adyacentes. El índice graduado de las capas se puede producir modificando los gases durante la deposición o la co-deposición de dos materiales (por ejemplo, L y H) en diferentes proporciones. Se pueden usar varias pilas ópticas altas/bajas para mejorar el r endimiento d e c ambio de co lor, pr oporcionar pr opiedades anti-reflectantes a l a c apa d ieléctrica, y modificar el posible espacio de color de los pigmentos de la invención.

Cada una de las capas dieléctricas puede estar formada por el mismo material o por un material diferente, y pueden presentar el mismo espesor físico u ópt ico o un espesor diferente para cada capa. Se apreciará que cuando las

capas dieléctricas están formadas por diferentes materiales o presentan espesores diferentes, las laminillas exhiben colores diferentes en cada uno de sus lados y la mezcla resultante de laminillas en el pigmento o en la mezcla de pintura muestra un nuevo color que es la combinación de los dos colores. El color resultante está basado en la teoría del color aditivo de los dos colores procedentes de los dos lados de las laminillas. En una multiplicidad de laminillas, el color resultante sería la suma aditiva de los dos colores procedentes de la distribución aleatoria de laminillas que presentan lados diferentes orientados hacia el observador.

5

10

15

20

25

30

40

55

Las capas absorbedoras 48 y 50 de l a laminilla 40 pu eden estar formadas por cualquier material ab sorbedor que presenta las propiedades de absorción deseadas, incluyendo materiales que se absorben de manera uniforme o que se absorben de manera no uniforme en l a parte visible del es pectro electromagnético. De este modo, se pu eden usar materiales absorbente selectivos o materiales absorbente no selectivos, dependiendo de las características deseadas de color. P or ejemplo, l as capas absorbedoras pueden es tar f ormadas por m ateriales m etálicos absorbentes no se lectivos depositados sobre u n esp esor a l o l argo d el cu al l a ca pa absorbedora es al m enos parcialmente a bsorbente, o s emi-opaca. E jemplos no l imitantes de m ateriales absorbedores apropiados incluyen absorbedores metálicos tales como cromo, aluminio, níquel, plata, cobre, paladio, platino, titanio, vanadio, cobalto, hierro, estaño, t ungsteno, m olibdeno, r odio y niobio, así como su s ó xidos, su lfuros y carburos correspondientes. Otros materiales absorbedores apropiados i ncluyen ca rbono, gr afito, si licio, g ermanio, ox ido m etálico si nterizado, óxido férrico u otros óxidos metálicos, metales mixtos en una matriz dieléctrica y otras sustancias que son capaces de actuar como absorbedor selectivo y uniforme en el espectro visible. Se pueden usar varias combinaciones, mezclas, compuestos o aleaciones de los materiales absorbedores anteriores para formar las capas absorbedoras de la laminilla 40.

Ejemplos de aleaciones apropiadas de los materiales abso rbedores anteriores Inconel ( Ni-Cr-Fe), ace ros inoxidables, al eaciones de n íquel-hierro-molibdeno ( por ej emplo, N i-Mo-Fe; N i-Mo-Fe-Cr; Ni -Si-Cu) y a leaciones basadas en titanio, tales como titanio mezclado con carbono (Ti/C), titano mezclado con tungsteno (Ti/W), titano mezclado con niobio (Ti/Nb) y titanio mezclado con silicio (Ti/Si) y sus combinaciones. Como se ha mencionado anteriormente, las capas absorbedoras también pueden estar formadas por un óxido de metal absorbente, sulfuro de metal, carburo de metal o sus combinaciones. Por ejemplo, un material de sulfuro absorbente preferido es sulfuro de plata. Otros ejemplos de compuestos apropiados para las capas absorbedoras incluyen compuestos basados en titanio tales como nitruro de titanio (TiN), oxinitruro de titanio ( $TiN_xO_y$ ), carburo de titanio (TiC), carburo nitruro de titanio ( $TiN_xC_z$ ), carburo o xinitruro de titanio ( $TiN_xO_yC_z$ ), s iliciuro de titanio ( $TiSi_2$ ), bor uro de titanio ( $TiB_2$ ) y sus combinaciones.

En el caso de  $TiN_xO_y$  y  $TiN_xO_yC_z$ , preferentemente x = de 0 a 1, y = de 0 a 1 y z = de 0 a 1, en el que x + y = 1 en  $TiN_xO_y$  y x + y + z = 1 en  $TiN_xO_yC_z$ . Para  $TiN_xC_z$ , preferentemente x = de 0 a 1 y z = de 0 a 1, en el que x + z = 1. De manera alternativa, las capas absorbedoras pueden estar formadas por un aleación de base de titanio dispuesta en una matriz de Ti, o puede estar formada por Ti dispuesto en una matriz de una aleación basada en titanio.

El experto en la técnica apreciará que la capa absorbedora también puede estar formada por un material magnético, tal como una aleación de cobalto níquel. Esto simplifica la fabricación de la estructura o del dispositivo magnético de cambio de color reduciendo el número de materiales que se requieren.

Las capas absorbedoras se forman de manera que presenten un espesor físico dentro del intervalo de aproximadamente 3 0 a ngstroms a a proximadamente 500 an gstroms, y preferentemente de a proximadamente 5 0 angstroms a a proximadamente 150 angstroms, de pendiendo de las constantes ópticas del material de la capa absorbedora y del cambio de pico deseado. Cada una de las capas absorbedoras puede estar formada por el mismo material o por un material diferente, y pueden presentar un espesor físico igual o diferente en cada capa.

En una realización alternativa de la laminilla 40, se puede proporciona una laminilla de cambio de co lor asimétrica que incluye una estructura de pila de película fina con las mismas capas que uno de los lados de RMF 42 que se muestra en la Figura 2. Por consiguiente, la laminilla de cambio de color asimétrica incluye RMF 42, una capa dieléctrica 44 que recubre a RMF 42 y una capa absorbedora 48 que recubre la capa dieléctrica 44. Cada una de estas capas está formada por los mismos materiales y presenta los mismos espesores que se han descrito anteriormente para las correspondientes capas de la laminilla 40. A demás, las laminilla de cambio de color asimétricas pueden estar formadas por medio de un proceso de revestimiento de red tal como y como se ha descrito anteriormente, en el que se depositan de forma secuencial varias capas sobre el material reticular para formar una estructura de película fina, que posteriormente se fractura y se retira de la red para formar una pluralidad de láminas.

En una realización alternativa, la laminilla 40 se puede formar sin las capas absorbedoras. En esta realización, las capas dieléctricas opuestas 44 y 46 están formadas por pilas ópticas dieléctricas altas/bajas (H/L) tal como se ha descrito anteriormente. De este modo, las capas dieléctricas 44 y 46 pueden estar configuradas de manera que la laminilla 40 p resenta l as e structuras de revestimiento: (HL)<sup>n</sup>/RMF/(LH)<sup>n</sup>, (LH)<sup>n</sup>/RMF/(HLH)<sup>n</sup>, (LHL)<sup>n</sup>/RMF/(HLH)<sup>n</sup>, u otras configuraciones similares, en las que n = 1-100 y las capas L y H son 1 cuarto de onda (QW) a la longitud de onda de diseño.

La Figura 3 muestra una l'aminilla 60 magnética reflectora o partícula ("RMP"). La RMP 60 es un diseño de dos capas con una capa reflectora 62 que rodea considerablemente y encapsula una capa 64 magnética de núcleo.

# ES 2 377 534 T3

Insertando la capa m agnética d entro de la capa r eflectora n o s e d egradan las propiedades ópticas de la capa reflectora y ésta permanece altamente reflectante. La RMP 60 se puede usar como partícula de pigmento o se puede usar como sección de núcleo con capas adicionales aplicadas sobre la misma. La capa magnética y la capa reflectora pueden estar formadas por los mismos materiales que se han comentado para RMF 20.

- En un a realización alternativa, se puede a ñadir de forma opci onal la capa dieléctrica a la capa 62 reflectora de recubrimiento, con el fin de añadir durabilidad, rigidez y resistencia frente a la corrosión a RMP 60. De manera opcional, la capa dieléctrica pue de ser transparente, o pu ede ser absorbente de manera se lectiva de forma que contribuya al efecto de color de la laminilla de pigmento.
- La Figura 4 muestra estructuras de revestimiento alternativas (con líneas fantasma) para una laminilla 80 magnética de pigmento de cambio de color en forma de un encapsulado basado bien en RMF o bien en RMP de acuerdo con las otras realizaciones de la invención. La laminilla 80 presenta una sección 82 nuclear magnética, que es bien una RMF o RMP, que se puede sobre-revestir con una capa 84 dieléctrica de encapsulado que rodea considerablemente a la sección 82 nuclear magnética. La capa absorbedora 86, que sobre-reviste la capa dieléctrica 84, proporciona un encapsulado externo de la laminilla 80. Las líneas discontinuas hemiesféricas de un lado de la laminilla 80 de la Figura 4 indican que la capa dieléctrica 84 y la capa absorbedora 86 pueden estar formadas como capas contiguas alrededor de la sección 82 nuclear magnética.
- De manera al ternativa, la sección 82 n uclear magnética y la capa di eléctrica pu eden est ar en forma de pi la de laminillas nucleares de película fina, en el que las capas dieléctricas 84 a y 84b opuestas se pre-conforman sobre las superficies superior e i nferior per o no sobre al menos una su perficie lateral de la sección 82 nuclear magnética (RMF), con una capa absorbedora 86 que encapsula la pila de película fina. También se puede usar un proceso de encapsulado para formar capas adicionales sobre la laminilla 80 tal como una capa de protección (no mostrada). La laminilla de p igmento 80 exhibe un ca mbio de co lor discreto de manera que la laminilla de pigmento presenta un color a un primer ángulo de luz incidente o de visión y un segundo color diferente del primer color a un segundo ángulo de luz incidente o de visión.
- En otra realización alternativa, se puede formar la laminilla 80 sin capa absorbedora. En esta realización, la capa dieléctrica 84 está formada por r evestimientos ópticos dieléctricos altos/bajos (H/L) similares a los de l as pilas ópticas dieléctricas descritas anteriormente. De este modo, la capa dieléctrica 84 pueden presentar la estructura de revestimiento (HL)n, (LH)n, (LHL)n u otras configuraciones similares, en las que n = 1-100 y las capas L y H son 1 QW a una longitud de onda de diseño.
- La Figura 5 muestra otra estructura alternativa de revestimiento para una laminilla 100 de pigmento de cambio de color. La laminilla 100 incluye una sección 82 nuclear magnética y una capa 84 dieléctrica sencilla, que se extiende sobre las superficies superior e inferior de la sección 82 nuclear magnética para formar una pre-laminilla 86 revestida de dieléctrico. La sección nuclear 82 puede ser una RMF, RMP o una capa magnética. La pre-laminilla 86 revestida de di eléctrico presenta dos superficies laterales 88 y 9 0. A unque I a superficie I ateral 90 es homogénea y s e encuentran formada únicamente por el material dieléctrico de la capa dieléctrica 84, la superficie lateral 88 presenta distintas zonas superficiales 88a, 88b, 88c de dieléctrico, sección nuclear magnética y dieléctrico, respectivamente. La pr e-laminilla 86 r evestida de di eléctrico se enc uentra adem ás revestida por ambos lados con un a ca pa absorbedora 92. La ca pa absorbedora 92 se enc uentran en co ntacto c on la ca pa dieléctrica 84 y la sección 82 nuclear magnética en al superficie lateral 88.
- 40 Típicamente la estructura de la laminilla de pigmento 100 tiene lugar debido a un proceso de revestimiento de prelaminilla similar al descrito en la solicitud de EE.UU. Nº. de Serie 09/512.116 descrita previamente. Las pre-laminillas pueden ser una laminilla revestida de dieléctrico, en la que un revestimiento dieléctrico encapsula completamente una RMF o RMP (véase Figura 4), o u na capa magnética (véase Figura 10). Las pre-laminillas se rompen en prelaminillas de tamaño concreto usando cualquier proceso convencional de fragmentación, tal como molienda. La pre-45 laminillas de tamaño concreto incluyen algunas pre-laminillas de tamaño concreto que presentan capas dieléctricas superior e inferior sin revestimiento dieléctrico sobre las superficies laterales de la pre-laminilla, tal como se muestra para la realización de la laminilla 40 en la Figura 2 en la que RMF 42 se encuentra revestida con capas 44 y 46 dieléctricas superior e i nferior. Otras pre-laminillas de tamaño concreto presentan una capa dieléctrica sencilla que se extiende sobre las superficies tanto superior como inferior de la sección de laminilla nuclear magnética, dejando 50 expuesto una superficie lateral de la sección de laminilla nuclear magnética, tal como se muestra para la prelaminilla 85 revestida de dieléctrico en la Figura 5. Debido al proceso de fragmentación, considerablemente todas las pre-laminillas de tamaño concreto presentan al menos una parte de una superficie lateral expuesta. Posteriormente, las pre-laminillas de tamaño concreto se revisten por todos los lados con una capa absorbente, tal como se muestra en las laminillas de las Figuras 4 y 5.
- La Figura 6 muestra una laminilla 120 magnética de material compuesto ("CMF") que comprende una capa 122 de soporte d ieléctrica ce ntral co n ca pas 124, 126 m agnéticas primera y s egunda so bre sus superficies principales opuestas. Insertando la capa dieléctrica entre las capas magnéticas, la CMF 120 se estabiliza en gran medida y se fortalece, presentando una mayor rigidez. De manera opcional, se pueden añadir capas dieléctricas adicionales (no mostradas) a l as capas magnéticas 124 y 1 26 d e r ecubrimiento. E stas capas dieléctricas adicionales añaden durabilidad, rigidez y r esistencia f rente a l a co rrosión a C MF 120. S e p ueden usar C MF 120 co mo l aminilla de

# ES 2 377 534 T3

pigmento por si misma o se puede usar como sección nuclear magnética con capas adicionales sobre la misma. Las capas magnéticas 124 y 126 pueden estar formadas por cualesquiera materiales magnéticos descritos anteriormente.

- Preferentemente, el material dieléctrico usado para la capa de soporte 122 es inorgánico, va que se ha comprobado 5 que los materiales dieléctricos inorgánicos presentan buenas características de fragilidad y rigidez. Varios materiales dieléctricos que se pueden usar incluyen fluoruros de metal, óxidos de metal, sulfuros de metal, nitruros de metal, carburos de metal, su s combinaciones y similares. Lo s materiales dieléctricos pueden e ncontrarse en est ado cristalino, amorfo o semi-cristalino. Estos materiales se encuentran fácilmente disponibles y se aplican de manera sencilla por medio de procesos de deposición física o química de vapor. Ejemplos de materiales dieléctricos 10 apropiados incluyen fluoruro de magnesio, monóxido de silicio, di óxido de silicio, ó xido de aluminio, di óxido de titanio, óxido de tungsteno, nitruro de a luminio, nitruro de boro, carburo de boro, carburo de tungsteno, carburo de titanio, nitruro de titanio, nitruro de silicio, su lfuro de ci nc, l aminillas de vidrio, ca rbono de tipo diamante, sus combinaciones y similares. De manera alternativa, la capa de soporte 122 puede estar formada por un material de pre-laminilla c erámico o dieléctrico pre-conformado que presenta un a proporción de as pecto elevada tal como un 15 mineral de plaqueta natural (por ejemplo, perovsquita de mica o talco), o plaquetas sintéticas formadas a partir de vidrio, al úmina, di óxido d e s ilicio, ca rbono, ó xido de h ierro que co ntiene m ica, m ica revestida, n itruro d e boro, carburo de boro, grafito, oxicloruro de bismuto, varias de sus combinaciones y similares.
- En una realización alternativa, en lugar de una capa 122 de soporte dieléctrica, varios materiales semi-conductores y conductores que pr esentan la pr oporción suficiente de r esistencia a l a t racción c on r especto a r esistencia l a compresión p ueden funcionar co mo capa de so porte. E jemplos de di chos materiales incluyen si licio, si liciuros de metal, co mpuestos se mi-conductores formados partir de c ualesquiera de los elementos de l os grupos III, IV ó V, metales que presentan una estructura de cristal cúbica centrada en el cuerpo, composiciones o compuestos de óxidos metálicos sinterizados, vidrios semi-conductores, varias de sus combinaciones y si milares. No obstante, se apreciará a partir de los contenidos de la presente memoria, que cualquier material que proporcione la funcionalidad descrita en la presente memoria y que sea capaz de actuar como capa rígida con calidades similares al vidrio sería un sustituto aceptable para uno de estos materiales.
  - El esp esor d e l a ca pa d e so porte 1 22 pued e est ar dent ro d el i ntervalo de a proximadamente 10 nm a aproximadamente 1.000 nm, preferentemente de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 200 nm, a unque estos intervalos no deberían interpretarse como restrictivos.
- La Figura 7 muestra una partícula 140 magnética de material compuesto ("CMP"). La CMP 140 es un diseño de dos capas con una capa magnética 142 que rodea considerablemente y encapsula una capa 144 de soporte central tal como una ca pa di eléctrica. I nsertando la capa de so porte e n e l i nterior de la ca pa magnética, l a CMP 140 s e estabiliza considerablemente y es rígida. La capa magnética 142 puede estar formada por cualesquiera materiales magnéticos descritos previamente. La capa de soporte 144 puede estar formada por los mismos materiales descritos anteriormente para la capa de soporte 122 de CMF 120. La CMP 140 se puede usar como partícula de pigmento en sí misma o se puede usar como sección nuclear magnética con capas adicionales a plicadas sobre la misma. Por ejemplo, se puede añadir una capa dieléctrica externa para recubrir y encapsular la capa magnética 142. Esta capa dieléctrica externa añade durabilidad, rigidez y resistencia a la corrosión a CMP 140.
- La Figura 8 muestra una estructura de revestimiento de una laminilla de pigmento de cambio de color 160 en forma de un encapsulado. La laminilla 160 presenta una capa 162 nuclear fina, que puede estar formada por un dieléctrico u otro material como se ha mostrado anteriormente para la capa de soporte 122. La capa nuclear 162 se encuentra sobre-revestida por todos lados con una capa magnética 164, que puede estar formada por los mismos materiales que se han descrito anteriormente para la capa magnética 22 de RMF 20. De manera opcional, se puede aplicar una capa r eflectora 1 68 s obre l a ca pa m agnética 164. M ateriales apropiados para l a capa r eflectora 16 8 i ncluyen aquellos descritos para la capa reflectora 24 de RMF 20. La capa reflectora proporciona eficazmente la función reflectora de la laminilla 160, estando ópticamente presente la capa 164 magnética protectora. La capa nuclear 162 y la capa magnética 164 se pueden proporcionar como CMP 166 que se encuentra sobre-revestida con las otras capas. De manera alternativa, CMP 166 se puede sustituir por CMF tal y como se muestra en la Figura 6. Una capa 170 dieléctrica de encapsulado rodea considerablemente la capa reflectora 168 y la capa magnética 164. Una capa absorbedora 172, que recubre la capa dieléctrica 170 proporciona un encapsulado externo para la laminilla 160.
- Se pueden utilizar varios procesos de revestimiento para conformar las capas de revestimiento dieléctricas y absorbedoras mediante e ncapsulado. Por ejemplo, los métodos preferidos apropiados para la conformación de la capa dieléctrica incluyen deposición de vapor a vacío, hidrólisis de sol-gel, CVD en lecho fluidizado, plasma a gua abajo so bre b andejas vibrantes rellenas de par tículas y deposición el ectroquímica. La pat ente de E E.UU. Nº. 5.858.078 de Andes et al. describe un proceso apropiado de sol-gel de SiO<sub>2</sub>, cuya descripción se incorpora a modo de referencia en la presente memoria. Otros ejemplos de técnicas apropiadas de revestimiento de sol-gel útiles la presente invención se describen en la patente de EE.UU. No. 4.756.771 de Brodalla; Zink et al., *Optical Probes and Properties of Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Method*, Polym, Mater. Sci. Eng., 61, pp. 204-208 (1989); y MaKiernan et al., *Luminiscence and Laser Action of Coumarin Dyes Doped in Silicate and Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Technique*, J. Inorg. Organomet. Polym., 1(1), pp. 87-103 (1991); cuyas descripciones se incorporan a modo de referencia en la presente memoria.

Métodos preferidos apropiados para conformar las capas absorbedoras incluyen deposición de vapor a vacío, y metalizado por bom bardeo at ómico s obre un lecho de partículas en vibración mecánica, como se describe en la solicitud de patente relacionada transferida legalmente de Nº. de Serie 09/389.962, expedida el 3 de septiembre de 1999, que lleva por título "Methods and Apparatus for Producing Enhanced Interference Pigments", que se incorpora en su totalidad a modo de referencia en la presente memoria. De manera alternativa, el revestimiento absorbedor se puede depositar mediante descomposición por medio de pirólisis de compuestos organo-metálicos o procesos CVD relacionados que se pueden llevar a cabo en un lecho fluidizado como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.364.467 y 5.763.086 de Schmid et al., cuyas descripciones se incorporan a modo de referencia en la presente memoria. S i n o se I leva a c abo molienda adicional, est os métodos dan l ugar a u na sección de l aminilla nuclear encapsulada con materiales dieléctricos y absorbedores que rodean. Se pueden utilizar varias combinaciones de los procesos de r evestimiento a nteriores durante l a f abricación de l as laminillas de p igmento co n r evestimientos de encapsulado múltiples.

10

35

50

En un método de formación del revestimiento absorbedor, se colocan las laminillas en forma de polvo u otras prelaminillas revestidas sobre un dispositivo de revestimiento de cinta vibratoria con forma cuadrada en una cámara de
revestimiento de va cío co mo se describe en la patente de E E.UU. de N º. d e S erie 0 9/389.962, co mentada
anteriormente. E l di spositivo de r evestimiento de ci nta vi bratoria i ncluye ban dejas de ci nta que s e encu entran
configuradas adoptando un a disposición i nclinada s uperpuesta de m anera que l as laminillas en forma de polvo
viajan a lo largo de la trayectoria circulante dentro de la cámara de vacío. Al tiempo que las laminillas circulan a lo
largo de esta trayectoria, se mezclan de forma eficaz por medio de agitación constante de manera que la exposición
al material de revestimiento absorbedor vaporizado resulta uniforme. La mezcla eficaz también tiene lugar al final de
cada bandeja de cinta a medida que las laminillas caen en forma de cascada desde una bandeja hasta la bandeja
siguiente. El absorbedor se puede revestir de manera secuencial sobre las laminillas a medida que se mueven de
manera repetida bajo una fuente de material de revestimiento.

Cuando s e us an ba ndejas de ci nta t ransportadora vi brante par a r evestir el abso rbedor, es importante qu e l as laminillas en forma de polvo se muevan de manera aleatoria bajo la fuente de material de revestimiento de manera que el m etalizado por b ombardeo at ómico pr oduzca su objetivo y no se ve a su jeto a "soldadura m etálica" o adhesión. Dicha soldadura metálica o adhesión puede tener lugar entre dos superficies lisas de los metales reactivos cuando dichos metales se depositan en vacío. Por ejemplo, el aluminio presenta una elevada propensión a adherirse a sí mismo, mientras que el cromo no. Se pueden aplicar materiales absorbedores apropiados en forma de cualquier material sencillo o en forma de capa de protección externa sobre el material absorbedor diferente subyacente.

La Figura 9 d escribe una laminilla 180 magnética revestida dieléctrica ("DMF"). La D MF 180 es un diseño de tres capas que, de manera general, presenta una estructura de película fina simétrica con una capa magnética central y al menos una capa dieléctrica sobre cualquiera de las superficies principales opuestas o sobre ambas superficies de la capa magnética central. De este modo, como se muestra, DMF 180 incluye una capa magnética 182 intercalada entre una capa dieléctrica 184 y una capa dieléctrica 186 opuesta. Insertando la capa magnética entre las capas dieléctricas, la DMF presenta mayor rigidez y durabilidad.

La Figura 10 muestra una partícula 200 magnética revestida de dieléctrico ("DMP"). La DMP 200 es un diseño de dos capas con una ca pa de dieléctrico 202 que r odea co nsiderablemente y enca psula una ca pa 204 m agnética central.

Cada una de las capas de las estructura de revestimiento de DMF 180 y DMP 200 puede estar formada por los mismos materiales y es pesores que las capas correspondientes descritas en las realizaciones anteriores. Por ejemplo, la capa dieléctrica de DMF 180 y DMP 200 puede estar formada por los mismos materiales y en los mismos intervalos de espesor que se han mostrado anteriormente para la capa dieléctrica 44 de la laminilla 40, y las capas magnéticas de DMF 180 y DMP 200 pueden estar formadas por los mismos materiales y en los mismos intervalos de espesor que se han mostrado anteriormente para la capa magnética 22 de la laminilla 20. Cada una de DMF 180 y DMP 200 se puede usar como laminilla de pigmento o partícula, o se puede usar como sección nuclear magnética con capas adicionales aplicadas sobre las mismas.

La Figura 11 muestra una laminilla 220 de pigmento de cambio de color que no usa un reflector (con elevada reflectancia, es decir, un metal óptico). La laminilla 220 es un diseño de tres capas que presenta una estructura de película fina de multi-capas generalmente simétrica sobre los lados opuestos de la sección 222 nuclear magnética, que puede ser una DMF o una DMP. De este modo, las capas 224a y 224b absorbedoras primera y segunda están formadas sobre las superficies principales opuestas de la sección 222 nuclear magnética. Estas capas de laminilla 220 pueden estar formadas por un r evestimiento de red y el proceso de retirada de laminilla como se ha d escrito previamente.

La Figura 11 muestra además una estructura de revestimiento alternativa (con líneas fantasma) para la laminilla 220 de ca mbio de color, en la que la capa a bsorbedora se encuentra revestida a lrededor de la sección 222 nuclear magnética en un proceso de encapsulado. Por consiguiente, las capas absorbedoras 224a y 224b están formadas como parte de una capa 224 de revestimiento continua que rodea considerablemente la estructura de laminilla por debajo de la misma.

De este modo, la laminilla de pigmento 220 puede estar intercalada bien como laminilla de pila de película fina de multi-capas o de partícula encapsulada de película fina de multi-capas. Los materiales apropiados y espesores para las capas absorbedoras, d ieléctricas y m agnéticas de la laminilla 22 0 so n las mismas que se han m ostrado anteriormente.

- Algunas laminillas de la invención se pueden caracterizar como estructuras de interferencia de película fina de multicapas en las que las capas se encuentran dispuestas en planos paralelos de manera que las laminillas presentan superficies externas planas paralelas primera y segunda y un espesor de borde perpendicular a las superficies externas pl anas paralelas primera y segunda. D ichas laminillas se producen d e manera q ue p resenten una proporción de asp ecto de al menos aproximadamente 2:1 y preferentemente de aproximadamente 5-15:1 con una distribución estrecha de tamaño de par tículas. La proporción de asp ecto de las laminillas se a divina tomando la proporción de la dimensión planar de mayor tamaño de las superficies externas primera y segunda con respecto a la dimensión de espesor de las laminillas.
- El método actualmente preferido para fabricar una pluralidad de laminillas de pigmentos, cada una de l as cuales presenta la estructura de revestimiento de película fina de multi-capas de la laminilla 40 mostrada en la Figura 2, está bas ado en t écnicas convencionales de r evestimiento de r ed usa das para pr eparar p elículas finas ópticas. Aunque se describe la laminilla 40 a co ntinuación, también se pu eden fabricar las estructuras de laminilla que se muestran en la presente memoria con un procedimiento similar al que se describe a continuación. Por consiguiente, se deposita una primera capa absorbedora sobre una red de material flexible tal como poli(tereftalato de etileno) (PET) que presenta una capa desprendible opcional sobre la misma. La capa absorbedora puede estar formada por medio de un proceso de deposición convencional tal como PVD, CVD, PECVD, metalizado por bombardeo atómico, o similar. Los métodos de deposición anteriormente mencionados permiten la formación de una capa absorbedora discreta y uniforme de espesor deseado.
- A continuación, se deposita la primera capa dieléctrica sobre la capa absorbedora hasta obtener un espesor óptico deseado por medio de un proceso convencional de deposición. Se puede conseguir la deposición de la capa dieléctrica por medio de un proceso de deposición de vapor (por ejemplo, PVD, CVD, PECVD), que da lugar a la ruptura de la capa dieléctrica bajo las tensiones impuestas como transiciones dieléctricas a partir del vapor en el interior de la fase sólida.
- A continuación se deposita el núcleo magnético. En el caso de las capas reflectoras, a continuación se deposita una primera ca pa reflectora por m edio d e P VD, C VD o PECVD so bre I a pr imera c apa dieléctrica, t omando I as características de la capa dieléctrica rota subyacente. Posteriormente, se aplican las capas magnéticas por medio de evaporación de haz de el ectrones, m etalizado por bombardeo atómico, el ectrodeposición o C VD, se guido de I a deposición de una segunda capa reflectora.
- Esto va seguido de una de una segunda capa dieléctrica que se de posita sobre la segunda capa reflectora y que preferentemente presenta el mismo es pesor óptico que la primera capa dieléctrica. Finalmente, se deposita una segunda capa absorbedora sobre la segunda capa dieléctrica y preferentemente presenta el mismo espesor físico que la primera capa absorbedora.
  - Posteriormente, se retira la red flexible, bien mediante disolución en un líquido pre-escogido o por medio de una capa desprendible, si endo ambos métodos co nocidos por los expertos en la técnica. Como resultado de ello, se fractura una pluralidad de laminillas a lo largo de las fisuras de las capas durante la retirada de la red de la película fina de multi-capas. E ste método de fabricación de laminillas de pigmento es similar al descrito de manera más completa en la patente de EE.UU. Nº. 5. 135.812 de P hillips et a l. S i se desea, se pu eden fragmentar más las laminillas de pigmento, por ejemplo, por medio de molienda de las laminillas hasta un tamaño deseado usando molienda con aire, de manera que cada una de las laminillas de pigmento presente una dimensión sobre cualquiera de sus superficies que varía de aproximadamente 2 micrómetros a aproximadamente 200 micrómetros.

40

- Con el fin de conferir d'urabilidad adi cional a las laminillas de ca mbio de color, se pue de emplear un proceso de atemperado para tratar térmicamente las laminillas a una temperatura que varía de aproximadamente 200-300 °C, y preferentemente de aproximadamente 250-275 °C, durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 24 horas, y preferentemente durante un período de tiempo de aproximadamente 15-60 minutos.
- Otras estructuras de laminillas de pigmento, métodos para la formación de las mismas y características adicionales compatibles con las mismas se pueden encontrar en *Phillips '648*, patente de EE.UU. Nº. 4.705.356 de Berning et al. y en la patente de EE.UU. Nº. 6.157.489 de Bradley et al.; patentes de EE.UU. Nos. 09/685.468 de Phillips et al, 09/715.937 de Coombs et al., 09/715.934 de Mayer et al., 09/389.962 de Phillips et al. y 09/539.695 de Phillips et al. El experto en la técnica reconocerá, a la vista de la descripción de la presente memoria, que se pueden combinar las capas magnéticas comentadas anteriormente co n l as estructuras de revestimiento descritas en las patentes y aplicaciones anteriores, t al co mo m ediante su stitución d e l a ca pa r eflectora por l a R MF o R MP descritas en el presente documento, con el fin de obtener estructuras de revestimiento útiles adicionales.

En referencia ahora a la Figura 12, la laminilla 240 es un diseño de multi-capas que presenta una estructura de

película fina g eneralmente si métrica so bre los lados opuestos de u na capa magnética t al co mo un núcl eo 2 42 magnético reflectante, que puede ser cualquier partícula o laminilla de pigmento magnético que no implica cambio de color que presenta las propiedades reflectantes descritas en la presente memoria o conocidas en la técnica. Por ejemplo, el núcleo 242 magnético reflectante puede ser una capa magnética reflectante sencilla tal como una capa monolítica de Ni o de ot ro metal reflectante magnético, o pue de ser u na estructura magnética d e multi-capas tal como A l/Fe/Al. S e f orman u na pr imera ca pa co loreada tal co mo un a capa 244a absorbedora se lectiva y una segunda capa coloreada tal como una capa 244b a bsorbedora selectiva sobre las superficies principales opuestas del núcleo 242 magnético reflectante. Estas capas coloreadas de laminilla 240 pueden estar formadas por un revestimiento de red y un proceso de retirada de laminilla como se ha descrito anteriormente.

La Figura 12 además muestra una estructura de revestimiento alternativa (con líneas fantasma) para la laminilla 240, en la cual se reviste una capa coloreada tal como una capa 244 absorbedora selectiva alrededor de un núcleo 242 magnético reflectante en un proceso de encapsulado. Por consiguiente, las capas 244a y 244b absorbedoras selectivas están formadas como parte de una capa 244 de revestimiento contigua que rodea considerablemente la estructura de laminilla por su parte de debajo. Los métodos de encapsulado apropiados para conformar la laminilla 240 son como se describen en la solicitud de EE.UU. relacionada de Nº de Serie 09/626.041, expedida el 27 de julio de 2000.

De este modo, se puede intercalar la laminilla de pigmento 240 bien en forma de laminilla de pila de películas finas de multi-capas o en forma de partícula encapsulada de película fina de multi-capas. Los materiales apropiados y los espesores para su uso en el núcleo magnético reflectante de la laminilla 240 son los mismos que se han mostrado anteriormente, con la condición de que se mantengan las propiedades tanto reflectantes como magnéticas.

20

25

Las capas coloreadas de la laminilla 240 p ueden estar formadas por un a variedad de materiales absorbentes y/o reflectantes en una o más capas. Preferentemente, las capas coloreadas, tal como las capas absorbedoras, están formadas de manera que presentan un espesor de aproximadamente 0,05 µm a aproximadamente 5 µmás m preferentemente de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 2 µm, por medio de procesos convencionales de revestimiento para productos de colorantes, cuando se utiliza un material de colorante orgánico para formar las capas absorbedoras selectivas. Preferentemente, las capas coloreadas están formadas de manera que presentan un espesor de aproximadamente 0,05 µm a aproximadamente 0,10 µm cuando se utilizan materiales ráticos coloreados u otros materiales colorantes inorgánicos.

- Ejemplos de c olorantes orgánicos apropiados que se p ueden usa r para formar l as capas absorbedoras de l as laminillas 240 incluyen ftalocianina de cobre, colorantes basados en perileno, colorantes basados en antraquinona y similares; colorantes azo y colorantes de metal azo tal como rojo de aluminio (RLW), cobre y aluminio, aluminio bordeaux (RL), rojo fuego de aluminio (ML), rojo de aluminio (GLW), violeta de aluminio (CLW) y similares; así como también su s combinaciones o su s mezclas. S e p ueden a plicar di chos colorantes por m edio de t écnicas convencionales de revestimiento e incluso por medio de evaporación.
- Las capas coloreadas de la laminilla 240 también pueden estar formadas de una variedad de pigmentos orgánicos y inorgánicos convencionales aplicados de manera individualmente o dispersados en un vehículo de pigmento. Dichos pigmentos se describen en NPIRI Raw Materials Data Handbook, Vol. 4, Pigments (1983).
- En otra realización, las capas absorbedoras selectivas de la laminilla 240 comprenden una matriz de sol-gel que alberga un pigmento coloreado o colorante. Por ejemplo, la capa absorbedora selectiva puede estar formada por óxido de aluminio o dióxido de silicio aplicado mediante un proceso de sol-gel, con colorantes orgánicos adsorbidos sobre los poros del revestimiento de sol-gel o uni dos a la su perficie del revestimiento. Los colorantes orgánicos apropiados usados en el proceso de revestimiento de sol-gel incluyen los disponibles con las designaciones comerciales de Aluminiumrot GLW (rojo de aluminio GLW) y Aluminiumviolet (violeta de aluminio CLW) de Sandoz Company. El rojo de aluminio GLW es también un complejo de azo metal que contiene cobre y el violeta de aluminio CLW es un colorante azo enteramente orgánico. Ejemplos de técnicas de revestimiento de sol-gel útiles en la presente invención se describen los siguientes: patente de E.E.UU. N°. 4. 756.771 de B rodalla (1988); Zink et al., Optical Probes and Properties of Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Method, Polym. Mater. Sci. Eng., 61, pp-204-208 (1989); y McKiernan et al, Luminiscence and Laser Action of Coumarin Dyes Doped in Silicate and Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Technique, J. Inorg. Organomet. Polym., 1(1), pp. 87-103 (1991).
- 50 En ot ra r ealización, I as capas coloreadas de I a laminilla 24 0 pu eden est ar formadas por un material colorante inorgánico. Colorantes inorgánicos apropiados incluyen absorbedores selectivos tales como nitruro de titanio, nitruro de cromo, ó xido de cromo, ó xido de hi erro, al úmina i mpurificada con cobalto y similares, así como materiales metálicos tales como cobre, latón, titanio y similares.
- Debe entenderse que también se pueden emplear varias combinaciones de los colorantes anteriores, pigmentos y colorantes para conseguir una característica de color deseada para la laminilla 240. Se pueden usar los colorantes orgánicos, pigmentos y colorantes comentados en la presente memoria en la invención para conseguir pigmentos con colores brillantes que presenten propiedades magnéticas.

También se consideran varias modificaciones y combinaciones de las realizaciones siguientes dentro del alcance de

la i nvención. Por ej emplo, se pu eden f ormar revestimientos adicionales dieléctricos, absorbedores y otros revestimiento ópticos alrededor de cada una de las realizaciones de partículas o de laminillas anteriores, o sobre la película reflectante de material compuesto antes de la formación de laminilla, para dar lugar a otras características ópticas deseadas. Dichos revestimientos adicionales pueden proporcionar efectos de color adicionales a los pigmentos. Por ejemplo, un revestimiento dieléctrico coloreado añadido a u na laminilla de cambio de color actuaría como filtro de color sobre la laminilla, proporcionando un efecto substracción de color que modifica el color producido por la laminilla.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Las laminillas de pigmento de la presente invención se pueden inter-dispersar en el interior de un medio de pigmento para producir una composición de colorante que se puede aplicar a una amplia variedad de objetos o papeles. Las laminillas de pigmento añadidas al medio producen una respuesta óptica pre-determinada a través de la radiación incidente sobre la superficie del medio solidificado. Preferentemente, el medio de pigmento contiene una resina o mezcla de resinas que se puede secar o endurecer por medio de procesos térmicos tales como reticulación térmica, sedimentación térmica o eva poración térmica de di solvente o m ediante reticulación fotoquímica. Los medios útiles incluyen va rias composiciones poliméricas o agl utinantes orgánicos tales como r esinas alquídicas, r esinas de poliéster, r esinas acrílicas, r esinas de poliuretano, r esinas vinílicas, epoxies, est irenos y s imilares. E jemplos apropiados d e est as resinas i ncluyen m elamina, acr ilatos tales co mo metacrilato d e m etilo, r esinas de A BS, formulaciones de tinta y pintura basadas en resinas alquídicas y varias de sus mezclas. Las laminillas combinadas con el medio de pigmento producen una composición colorante que se puede usar directamente como pintura, tinta o material plástico moldeable. La co mposición de colorante también se puede utilizar como a ditivo en una pintura convencional o en materiales plásticos.

Preferentemente, el medio de pigmento también contiene un disolvente para la resina. Para el disolvente, de manera general, se puede usar bien un disolvente orgánico o bien agua. También se puede usar un disolvente volátil en el medio. Como para el caso del disolvente volátil, es preferible usar un disolvente que sea por un lado volátil y por otro apto para dilución, tal como un diluyente. En particular, se puede conseguir un secado más rápido del medio de pigmento aumentando la cantidad de disolvente con una composición de bajo punto de ebullición tal como metil etil cetona (MEK).

Además, las laminillas se pueden mezclar de manera opcional con varios materiales de aditivo tales como laminillas de p igmento convencionales, par tículas, o co lorantes de t ono, croma y brillo d iferentes para co nseguir las características deseadas de color. Por ejemplo, se pueden mezclar las laminillas con otros pigmentos convencionales, bien de tipo interferencia o bien de tipo no interferencia, para producir un intervalo de otros colores. Esta composición pre-mezclada se puede dispersar a continuación en un medio polimérico tal como una pintura, tinta, plástico u otro vehículo de pigmento polimérico para su uso de forma convencional.

Ejemplos de materiales aditivos apropiados que se pueden combinar con las laminillas de la invención incluyen plaquetas altamente reflectantes o de alta croma que no implican cambio de color que producen efectos de color únicos, t ales como p laquetas de M gF<sub>2</sub>/Al/MgF<sub>2</sub> o pl aquetas de S iO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>. Otr os aditivos apropiados que s e pueden m ezclar co n las laminillas magnéticas de cambio de c olor incluyen p igmentos lamelares t ales como laminillas de cambio de color de multi-capas, laminillas de aluminio, laminillas de grafito, laminillas de vidrio, óxido de hierro, ni truro de boro, I aminillas de m ica, I aminillas de m ica r evestidas con T iO2 basadas en i nterferencias, pigmentos de interferencia basados en su stratos múltiples silicáticos de t ipo p laqueta r evestida, p igmentos de interferencia de todo dieléctrico o de metal-dieléctrico y similares; y pigmentos no lamelares tales como polvo de aluminio, negro de carbono, azul ultramarino, pigmentos basados en cobalto, pigmentos orgánicos o colorantes, pigmentos inorgánicos basados en rutio o espinela, pigmentos de origen natural, pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, talco, arcilla de china y similares; así como también varias de sus mezclas. Por ejemplo, se pueden añadir pigmentos tales como polvo de aluminio o negro de carbono para controlar la ausencia de luz y otras propiedades de color.

Las laminillas magnéticas de cambio de color de la presente invención son particularmente apropiadas para su uso en aplicaciones en las que se precisan colorantes de alta croma y durabilidad Usando las laminillas magnéticas de cambio de color en una composición de colorante, se puede producir una pintura duradera con color o tinta en la que los efectos de color variables sean apreciables por el ojo humano. Las laminillas de cambio de color de la invención presentan un amplio intervalo de propiedades de cambio de color, incluyendo cambios grandes de color (grado de pureza de color) y también cambios grandes de tono (color relativo) cuando cambio el ángulo de visión. De este modo, un objeto coloreado con una pintura que contiene las laminillas de cambio de color de la invención cambio de color dependiendo de las variaciones del ángulo de visión o del ángulo del objeto con respecto al ojo que observa.

Las laminillas de pigmento de la invención se pueden utilizar de forma sencilla y barata en pinturas y tintas que se puede aplicar sobre varios objetos o papeles, tales como vehículos motorizados, documentos de seguridad y de moneda legal, utensilios domésticas, estructuras arquitectónicas, pavimentos, tejidos, objetos deportivos, envases/recipientes electrónicos, enva ses para o bjetos, et c. También se pue den us a las laminillas de ca mbio de color para conformar materiales plásticos coloreados, composiciones de revestimiento, extrusiones, revestimientos electrostáticos, vidrio y materiales cerámicos.

60 De manera general, los papeles metalizados de la invención presentan una estructura de revestimiento de película

fina no simétrica, que puede corresponder a las estructuras de capas de un lado de una RMF en cualquier de las realizaciones anteriormente descritas referidas a las laminillas de pila de película fina. Los papeles metalizados pueden se r laminados para va rios objetos o pueden conformarses obre un su strato por tador. Los papeles metalizados de la invención también se pueden usar en una configuración de estampación en caliente en la que la pila de película fina del papel metalizado se retira de una capa desprendible de un sustrato por medio del uso de un adhesivo activado con calor y aplicado sobre la contra-superficie. El adhesivo puede estar bien revestido sobre la superficie del papel metalizado opuesto al sustrato, o se puede aplicar en forma de adhesivo activado con UV en la superficie sobre la cual se fija el papel metalizado.

La Figura 13 muestra una estructura de revestimiento de un papel 300 metalizado de cambio de color conformado sobre un substrato 302, que puede ser de cualquier material apropiado tal como una red de PET flexible, un sustrato portador u otro material plástico. El espesor apropiado del sustrato 302 es, por ejemplo, de aproximadamente 2 a 7 milésimas de pulgada. El papel metalizado 300 i ncluye una capa magnética 304 sobre el sustrato 302, una capa reflectora 306 sobre la capa magnética 304, una capa dieléctrica 308 sobre la capa reflectora 306 y una capa absorbedora 310 sobre la capa dieléctrica 308. Las capas magnética, reflectora, dieléctrica y absorbedora pueden estar formadas de los mismos materiales y pueden presentar los mismos espesores que se han descrito anteriormente para las capas correspondientes de las laminillas 20 y 40.

El pap el m etalizado 300 p uede est ar formado por m edio de un proceso de revestimiento de r ed, de positándose varias capas como las que se han descrito anteriormente de manera secuencial sobre u na red por medio de un técnicas convencionales de deposición para formar u na estructura de papel metalizado de película fina. El papel metalizado 300 pueden estar conformado sobre una capa desprendible de una red de manera que se pueda retirar el papel metalizado posteriormente y unirlo a la superficie de un objeto. También se puede conformar el papel metalizado 300 sobre un sustrato portador, que puede ser una red sin capa desprendible.

20

40

50

55

La Figura 14 muestra una realización de una papel metalizado 320 colocado sobre una red 322 que presenta una capa 324 desprendible opcional sobre la cual se deposita una capa magnética 326, una capa reflectora 328, una capa dieléctrica 330 y una capa absorbedora 332. El papel metalizado 320 se puede utilizar unido a la red 322 como portador cuando no se emplea capa desprendible. De manera alternativa, el papel metalizado 320 se puede laminar sobre un sustrato transparente (no mostrado) por medio de una capa 334 adhesiva opcional, tal como un adhesivo transparente o adhesivo apto para curado ultravioleta (UV), cuando se usa la capa desprendible. Se aplica la capa adhesiva 334 a la capa absorbedora 332.

La Figura 15 muestra u na realización alternativa en la que se dispone un p apel metalizado 340 que presenta las mismas capas de película fina que el papel metalizado 320 sobre una red 322 que presenta una capa 324 desprendible opcional. El papel 340 se forma de manera que la capa absorbedora 332 se deposite sobre la red 322. El papel metalizado 340 se puede utilizar u nido a la red 322 como portador, que es preferentemente transparente, cuando no se emplea capa desprendible. El papel metalizado 320 también se puede unir a un su strato tal como una contra-superficie 34 2 cu ando se usa la capa desprendible, por medio de u na capa adhesiva 334 tal co mo u n adhesivo apto para estampación en caliente, un adhesivo sensible a la presión, un adhesivo permanente y similares. Se puede aplicar la capa adhesiva 334 sobre la capa magnética 326 y/o sobre la contra-superficie 342.

Cuando se emplea estampación en caliente, la pila óptica de papel metalizado se dispone de manera que la superficie ópticamente exterior sea adyacente a la capa desprendible. De este modo, por ejemplo, cuando el papel metalizado 3 40 de la Figura 15 se desprende de la red 322, la capa absorbedora 322 se encuentre ó pticamente presente en el exterior. En una realización preferida, la capa de liberación 324 es un revestimiento duro transparente que permanece so bre la capa absorbedora 322 para proteger las capas subyacentes después de la transferencia desde la red 322.

Se p uede encontrar m ás detalles de l a pr eparación y uso de l as pilas ópticas como p apeles m etalizados de estampación en caliente en las patentes de EE.UU. Nos. 5.648.165, 5.002.312, 4.930.866, 4.838.648, 4.779.898 y 4.705.300.

Haciendo referencia ahora a la Figura 16, se describe una realización de la invención en forma de producto óptico 400 que presenta estructuras ópticas emparejadas. El producto óptico 400 incluye un sustrato 402 que presenta una superficie superior 404 y una superficie inferior 406. El sustrato 402 puede ser flexible o rígido y puede estar formado de cu alquier material t al como pa pel, plástico, cartón, metal o s imilares, y puede ser opaco o transparente. Las estructuras 408, 410 de revestimiento primera y segunda emparajadas no superpuestas se encuentran dispuestas sobre la su perficie s uperior 404 de manera que recubran las zonas primera y segunda no su perpuestas de la superficie 404. De este modo, las estructuras 408, 410 de revestimiento primera y segunda no se encuentran sobre-impuestas sino que se encuentran físicamente separadas una de la otra sobre la superficie 404, aunque en relación contigua. P or ejemplo, e n u na r ealización, l a pr imera es tructura de r evestimiento 4 08 pu ede se r en f orma d e rectángulo o c uadrado y se encuentra dispuesta dentro de un rebaje 412 formado por una segunda estructura de revestimiento 410, que también se encuentra en forma de rectángulo o c uadrado que forma un borde o marco que rodea a la primera estructura de revestimiento 408. De este modo, cuando se observa el artículo óptico 400 desde arriba, se pueden observar de forma simultánea las estructuras 408, 410.

La primera estructura de revestimiento 408 presenta un primer pigmento 414 formado por laminillas de pigmento magnético o p artículas, t ales como laminillas magnéticas de ca mbio de color, construidas de la forma que s e ha descrito anteriormente para proporcionar una estructura magnética. Las propiedades magnéticas del pigmento 414 se proporcionan p or par te de la ca pa magnética o bservable no óptica co n una o más laminillas magnéticas o partículas. La segunda est ructura de r evestimiento 410 presenta un se gundo p igmento 416 formado a p artir de laminillas de p igmento n o magnéticas o partículas, t ales co mo laminillas no magnéticas de ca mbio de c olor. D e manera alternativa, la segunda estructura de revestimiento 410 podría estar formada de manera que contenga pigmentos magnéticos y la primera estructura de r evestimiento 408 podría estar formada de manera que contenga los pigmentos no magnéticos. Los pigmentos 414, 416 se encuentran dispersados en un vehículo 418, 420 de pigmento l íquido so lidificado de t ipo co nvencional de manera que l os pigmentos 414, 416 produzcan l as características ópticas deseadas. Por ejemplo, el vehículo líquido puede ser un vehículo de tinta convencional o un vehículo de pintura convencional de tipo apropiado.

5

10

15

20

40

45

En una realización alternativa, el artículo óptico 400 puede estar formado mediante el uso de una estructura de papel metalizado magnético apropiada, tal como los papeles metalizados magnéticos de cambio de color descritos anteriormente, en l ugar de una estructura de r evestimiento 40 8, y m ediante el uso de u na estructura de papel metalizado no magnético tal como una estructura de papel metalizado de cambio de color convencional en lugar de una estructura de r evestimiento 4 10. D e est e m odo, l as propiedades magnéticas de l a est ructura d e p apel metalizado magnético son proporcionadas por una capa magnética que se puede observar de forma óptica. Las estructuras de papel metalizado primera y segunda em parejadas que no se su perponen, una magnética y otra no magnética, estaría dispuestas sobre la superficie superior 404 del sustrato 402 de manera que recubran la zonas primera y segunda sobre la superficie 404.

Otros artículos ópticos con estructuras ópticamente variables emparejadas, que podrían modificarse para incluir las capas magnéticas en u na de las estructuras emparejadas tales como las descritas en la presente memoria, se describen en las patentes de EE.UU. Nº. 5.766.738 de Phillips et al.

En r eferencia a l a F igura 17, se descr ibe ot ra r ealización de l a i nvención e n forma de ar tículo óptico 45 0 qu e presenta est ructuras ópticas emparejadas que se su perponen. El artículo óptico 450 i ncluye un su strato 452 que presenta una zona 454 de superficie superior. El sustrato 452 puede estar formado de los mismos materiales que se describen para el su strato 402 que se muestra en l a F igura 16. La estructura 456 de r evestimiento de pigmento magnético r ecubre la zo na 454 de su perficie su perior d el su strato 452. La est ructura 456 de r evestimiento de pigmento magnético incluye una pluralidad de pigmentos 458 magnéticos de multi-capas, tales como los descritos anteriormente, que s e d ispersan e n u n v ehículo d e pi gmento so lidificado. L as propiedades magnéticas de l a estructura 456 de revestimiento de pigmento son proporcionadas por una capa magnética observable de manera no óptica dentro de cada pigmento 458 magnético de multi-capas. Una estructura 460 de revestimiento de pigmento no magnético recubre al menos una parte de la estructura 456 de revestimiento de pigmento magnético. La est ructura 460 de r evestimiento de pigmento no magnético incluye u na pluralidad de pi gmentos no magnéticos 462 dispersados en un vehículo de pigmento solidificado.

En una realización alternativa del artículo óptico 450, se puede usar una estructura de revestimiento de pigmento no magnético en lugar de la estructura 456 de revestimiento de pigmento magnético que recubre la zona 454 de la superficie superior del sustrato 452. A continuación, se usa una estructura de revestimiento de pigmento magnético en lugar de la estructura 460 de revestimiento de pigmento no magnético.

En ot ra r ealización a Iternativa, el ar tículo ó ptico 450 pu ede est ar formado mediante el uso de u na estructura de papel metalizado magnética apropiada, tal como los papeles magnéticos de cambio de color descritos anteriormente, en lugar de la estructura de revestimiento 456. Posteriormente, se usa una estructura de papel metalizado no magnético tal como un papel metalizado de cambio de color convencional tal como la estructura 460 de revestimiento. De manera alternativa, se puede usar una estructura de papel metalizado no magnético en lugar de una estructura de revestimiento 456, y posteriormente se usa una estructura de papel metalizado magnético en lugar de la estructura de revestimiento 460.

Las estructuras de papel metalizado o de revestimiento de pigmento respectivas de los artículos ópticos 400 ó 450 se pueden escoger de forma que se proporcione un coloreado idéntico o efectos de cambio de color idénticos sobre los artículos 400 y 450, o se pueden escoger de manera que se proporcionen colores diferentes o efectos de cambio de co lor diferentes. P or s upuesto, el experto e n l a t écnica r econocerá q ue s e puede us ar u na va riedad de combinaciones de características ópticas escogiendo los revestimientos apropiados o los papeles metalizados con las características ópticas deseadas con el fin de añadir varias características de seguridad a los artículos ópticos 400 y 450.

Aunque las estructuras de papel metalizado o de revestimiento de pigmento us adas en l os artículos 400 y 450 pueden presentar considerablemente el mismo color o efectos de color, por ejemplo, los mismos efectos de cambio de color, únicamente una de las estructuras de papel metalizado o revestimiento de pigmento de los artículos transporta una firma magnética de protección. Por tanto, aunque el ojo humano no sea capaz de detectar las características magnéticas del revestimiento de pigmento o de la estructura de papel metalizado, se puede usar un sistema de detección magnética tal como un detector rotatorio de Faraday para detectar la firma de protección

magnética del pigmento o del papel metalizado y cualquier información codificada magnéticamente en su interior.

A partir de lo anterior, se puede observar que se han proporcionado estructuras de película fina que presentan propiedades magnéticas, y de manera opcional, propiedades de cambio de co lor, que pued en presentar muchos tipos de aplicaciones diferentes, en particular donde se requiere seguridad adicional.

Por ejemplo, se puede colocar una estructura o dispositivo formado con los pigmentos de la invención en un patrón de código de barras que podría producir un dispositivo de código de barras de cambio de color que pueda aparecer sobre una etiqueta o sobre el propio artículo. Dicho código de barras funcionaría como código de barras de cambio de color que podría ser leído por medio de lectores tanto ópticos como magnéticos. Dicho dispositivo de cambio de color de có digo de bar ras pr oporcionaría t res características de se guridad, el pr opio có digo de b arras, l as características de cambio de color y las características magnéticas. Además, se puede codificar información en las capas m agnéticas de l os pigmentos de l a i nvención. Por ej emplo, l as capas magnéticas podrían grabar l a información típica que una tarjeta de crédito incorpora en la banda magnética. Además, se podrían utilizar los pigmentos de la invención para poner los números en la parte baja de l os cheques de manera que la información incorporada por el c heque pueda s er l eída m agnéticamente, co mo e n l os cheques que existen a ctualmente, al tiempo que también se proporciona una característica óptica variable.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la presente invención y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

## Ejemplo 1

- Se preparó una muestra de revestimiento magnético de tres capas con aluminio de 1000 angstroms, hierro de 1000 angstroms y aluminio de 1000 angstroms (Al/Fe/Al). Se preparó la muestra de r evestimiento en un dispositivo de revestimiento de r odillos, usa ndo un a r ed de po liéster de 2 m ilésimas de pu lgada r evestida con un a ca pa desprendible orgánica (soluble e n ac etona). T ras separar el r evestimiento de t res ca pas de la r ed par a formar partículas de l aminillas de p igmento, se f iltraron l as partículas y se cl asificaron por tamaños exponiéndolas a agitación por ultra-sonidos durante 5 minutos en alcohol isopropílico usando un dispositivo de soldadura sónica de Branson. Se determinó el tamaño de partícula usando un instrumento de clasificación por tamaño de partícula Horriba LA-300 (sistema basado en la dispersión por láser). Se determinó que el tamaño de partícula medio era de 44 µm (desviacón estándar de 22 µm) en la dimensón planar, con una distribución gaussiana. Después de la clasificación por tamaño, se filtraron las partículas y se secaron.
- Se dispuso un peso seco de pigmento magnético para aglutinante (vehículo de pintura de auto re-acabado Du Pont) 30 en la proporción de 1:4 sobre una lámina de cartón fina (cartón Leneta). La "disposición" es una muestra de pintura o de tinta distribuida sobre el papel para evaluar el color. Típicamente, se forma la disposición con el borde de una espátula para enmasillar mediante "disposición" de un pequeño glóbulo de pintura o de tinta para dar lugar a una película fina de pintura o tinta. De manera alternativa, se lleva a cabo la disposición usando un rodillo de Mayer que actúa sobre cartón Leneta y a través del pequeño glóbulo de pintura. Se colocó un imán convencional en forma de 35 lámina debajo del cartón al tiempo que tenía lugar al disposición y se dejó ahí hasta que se se có el ve hículo de pintura. El resultado de los campos magnéticos sobre esta muestra de pigmento fue la creación de un brillo paralelo y z onas oscuras en el pigmento. Mediante el uso de un visor de zona ultra-pequeña (USAV, 2, 3 mm) so bre un espectrofotómetro DataColor SF-600, las zonas de aluminio brillante de la muestra de pigmento presentaron una luminancia reflectante, Y, de 53 % mientras que las zonas oscuras presentaron una luminancia reflectante de 43 %. 40 No obst ante, r esultó d ifícil e ncajar l a ab ertura dent ro de l as zonas oscuras y brillantes lo que su giere que l a diferencia de vivacidad puede actualmente ser mayor que la de estas mediciones.

# Ejemplo 2

45

50

55

Se preparó un muestra de t inta magnética mezclando 0, 5 g de muestra del pigmento magnético del Ejemplo 1 (Al/Fe/Al) con 3,575 g de ve hículo de t inta est ándar I ntaglio (vehículo de t inta de al ta vi scosidad) y 0,175 g de dispositivo de se cado de t inta. Se di spuso I a muestra de t inta so bre pap el us ando un a esp átula p lana par a enmasillar. Se colocó u na b anda magnética con I a palabra "FLEX" contada a partir de I a misma de bajo del papel durante la etapa de disposición. El patrón de las líneas magnéticas en la tinta magnética seca resultó fácilmente visible en forma de bandas de color negro y blanco (color plata) con la palabra "FLEX" fácilmente apreciable. La imagen óptica de la palabra "FLEX" en la muestra de tinta resultó visible con una incidencia normal y con un ángulo de visión de aproximadamente 45 grados.

## Ejemplo 3

Se preparó la muestra magnética de tinta como en el Ejemplo 2 usando un ve hículo de tinta Intaglio y se revistió sobre papel que tenía colocado una imán en forma de lámina debajo del mismo. El imán presentaba un corte con la letra "F". A demás del pigmento magnético (Al/Fe/Al) orientado hacia las líneas de campo magnético, se realzó la letra "F" hacia arriba fuera del papel presentando un aspecto plateado brillante. La "F" permaneció so bre el ár ea circundante en aproximadamente 6 micrómetros. Esto se obtuvo como consecuencia de empujar el papel ligeramente hacia el interior del rebajo de la "F" del imán por medio de la fuerza de la espátula para enmasillar usad a para disponer la tinta Intaglio altamente viscosa. Tras dejar que el papel se relajara, la zona de la "F" permaneció

brillante co n l as laminillas de A l/Fe/Al o rientadas paralelas a la s uperficie d el papel p ero adoptando una configuración de altura progresiva por encima del revestimiento circundante.

### Ejemplo 4

15

20

Se cortó una letra estilizada "F" a partir de un imán de lámina flexible usando un cuchillo exacto. Se colocó un cartón de di sposición so bre la p arte su perior, y en co ntacto di recto co n, el i mán de l ámina. Se m ezcló una p igmento magnético de cambio de color de acuerdo con la invención con un vehículo basado en resina acrílica y se aplicó sobre un cartón con un rodillo de m edición de alambre de nº. 22. La di sposición resultante presentó líneas negras sobre-puestas separadas que si mularon el patrón del campo hac ia fuera de la letra estilizada "F" en el i mán de lámina por debajo del cartón. Toda la superficie del cartón dispuesto exhibió efectos de cambio de color. Cuando se observó el patrón de la letra estilizada "F", éste únicamente presentó efectos de cambio de color, mientras que el fondo presentó tanto efectos de cambio de color como líneas negras sobre-puestas.

Se usaron los trozos de letra estilizada "F" cortados a partir del imán en forma de lámina en otra disposición con el mismo pigmento magnético y vehículo descritos anteriormente en este ejemplo. La disposición resultante presentó líneas negras sobre-puestas separadas que simularon el patrón de campo dentro de los trozos magnéticos cortados con forma de "F" estilizada. Toda la superficie de la disposición exhibió un efecto de cambio de color. Cuando se observó el patrón de "F" estilizada, ést e pr esentó t anto e fectos de cambio de color como líneas negras sobrepuestas, mientras que el fondo únicamente presentó efectos de cambio de color.

De este modo, en ambos casos toda la superficie de los cartones dispuestos exhibió efectos de cambio de color, mientras que las zonas directamente por encima de los imanes presentaron de manera a dicional líneas negras separadas sobre-puestas debido al patrón de campo magnético.

En todos los aspectos, se deben considerar las realizaciones descritas únicamente como i lustrativas y no como restrictivas. Por tanto, el alcance de la invención viene indicado por medio de las reivindicaciones adjuntas más que por la descripción anterior. Se pretende que todos los cambios que puedan darse de acuerdo con el significado y el intervalo de equivalencia de las reivindicaciones queden englobados dentro de su alcance.

## **REIVINDICACIONES**

1.- Un objeto óptico que comprende:

un sustrato (402) que sujeta las estructuras (408, 410) ópticas emparejadas primera y segunda,

que se caracteriza por que

5 las estructuras (408, 410) ópticas emparejas primera y segunda proporcionan efectos ópticos de cambio de color considerablemente idénticos,

siendo la segunda estructura (410) óptica emparejada una estructura no magnética que comprende laminillas (416) no magnéticas de cambio de color y

comprendiendo la primera estructura (408) óptica emparejada laminillas (414) magnéticas de cambio de color.

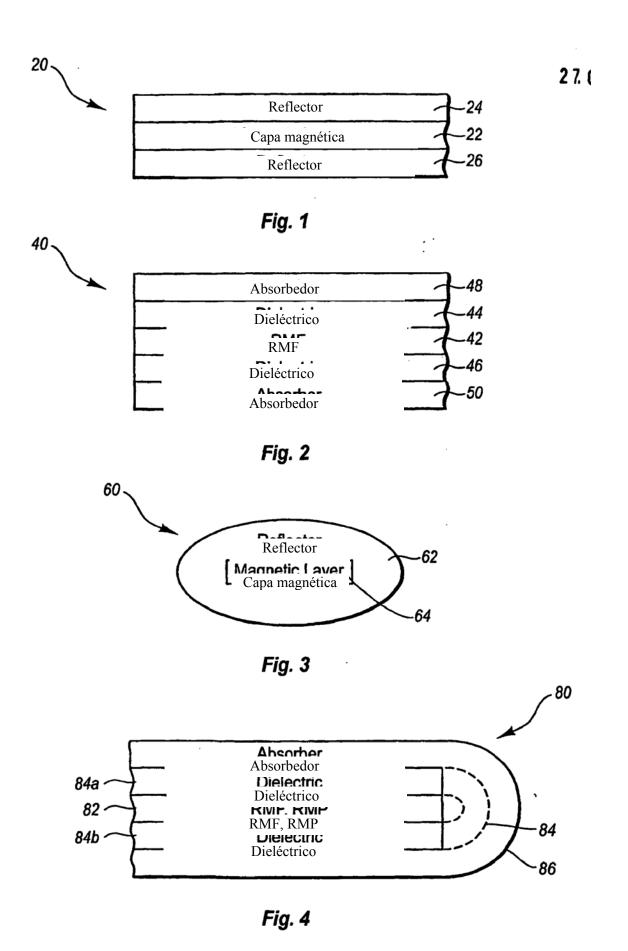
10 2.- El objeto óptico que se define en la reivindicación 1, en el que

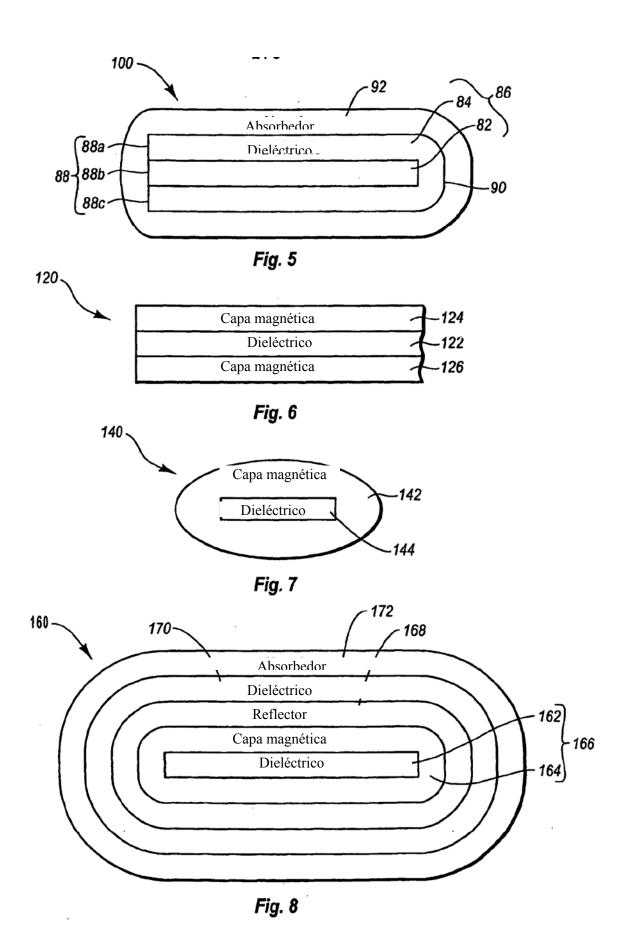
el sustrato presenta unas zonas no superpuestas primera y segunda sobre una superficie del sustrato;

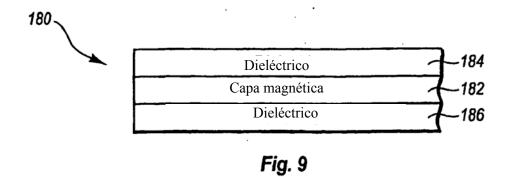
la primera estructura (408) óptica emparejada cubre la primera zona, y

la segunda estructura (410) emparejada cubre la segunda zona.

- 3.- El objeto óptico que se define en la reivindicación 1, en el que la primera estructura (456) óptica emparejada recubre al menos una parte de la segunda estructura (460) óptica emparejada.
  - 4.- El objeto óptico que se define en la reivindicación 1, en el que la segunda estructura (460) óptica emparejada recubre al menos una parte de la primera estructura (456) óptica emparejada.







Dieléctrico

Capa magnética

202

204

Fig. 10

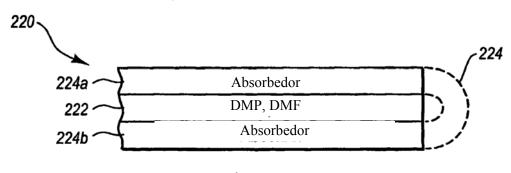


Fig. 11

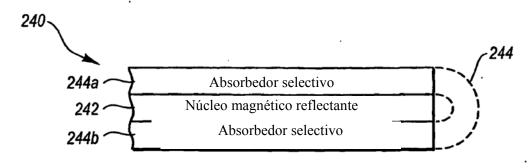


Fig. 12

