

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 858**

51 Int. Cl.:

**C09B 67/00** (2006.01)

**C09D 5/29** (2006.01)

**B05D 5/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2006 E 11002614 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2345701**

54 Título: **Sistema para producir material difractivo de radiación**

30 Prioridad:

**01.11.2005 US 263679**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.04.2013**

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)  
3800 West 143rd Street  
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**MERRITT, MARK D. y  
MUNRO, CALUM H.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 399 858 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

Sistema para producir material difractivo de radiación

### **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a colorantes difractantes de Bragg producidos a partir de partículas de núcleo-vaina.

### 5 **Antecedentes de la invención**

La goniocromaticidad es el efecto de color percibido que varía a medida que el ángulo de iluminación u observación varía. Los pigmentos goniocromáticos se usan, por ejemplo, en recubrimientos para automóviles, recubrimientos decorativos, pigmentación de plásticos, tintas de impresión (en particular tintas de seguridad), textiles y cosméticos. Su efecto óptico resulta de la reflexión direccional de la luz de partículas predominantemente similares a hoja que convencionalmente son metálicas o que tienen un contraste del índice de refracción estructurado, cuya escala de longitud es comparable a la longitud de onda de la luz. Según la naturaleza de las partículas de pigmento, los pigmentos se conocen como pigmentos de efecto metálico (por ejemplo, aleaciones de aluminio, cinc, cobre o de los mismos) o pigmentos de interferencia (por ejemplo, basados en mica recubierta de dióxido de titanio tal como moscovita, flogopita y biotita).

10

15

Como resultado de la luz incidente que es reflejada direccionalmente por las partículas predominantemente similares a hoja, los pigmentos de efecto color que están orientados, por ejemplo, en un recubrimiento presentan goniocromaticidad; es decir, su color percibido (claridad y/o tono y/o croma) varía con el ángulo de iluminación u observación.

20

El documento US 2003/0125416 desvela un procedimiento de fijación de una disposición de partículas en una matriz.

Existe la necesidad de proporcionar un sistema en el que las propiedades de difracción del material difractivo de radiación que van a producirse puedan controlarse durante el procedimiento de preparación.

### **Resumen de la invención**

El presente procedimiento se refiere a un sistema para producir material difractivo de radiación que comprende:

25

un sustrato para recibir una dispersión de partículas de núcleo-vaina que forman una disposición periódica ordenada, siendo las vainas hinchables y sustancialmente no formadoras de película;

un dispositivo de liberación de matriz para el recubrimiento de la disposición con una composición de matriz;

una fuente de radiación para iluminar la disposición recubierta;

un detector de radiación para medir el espectro de radiación difractado por la disposición recubierta; y

30

un sistema de curado para curar componentes en la disposición recubierta y fijar las posiciones relativas de las partículas.

### **Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 es una sección transversal de un material difractivo de radiación;

35

la Fig. 2 es una vista detallada del material difractivo de radiación de la Fig. 1 que muestra difracción de Bragg de luz visible a un ángulo de visualización; y

la Fig. 3 es un esquema del procedimiento de la presente invención para preparar un material difractivo de radiación.

### **Descripción detallada de la invención**

40

Los materiales difractivos de radiación comprenden una disposición periódica ordenada de partículas de núcleo-vaina fijadas dentro de una matriz siendo el material de vaina no formador de película y diferente del material de matriz. Los materiales son adecuados para su uso en forma particulada como colorantes, entre otras cosas. Como se usa en el presente documento, el término "colorantes" se refiere a materiales difractivos de radiación que difractan la radiación en el espectro visible, mientras que material difractivo de radiación se refiere a material que difracta cualquier longitud de onda de radiación electromagnética.

45

El material de núcleo y el material de vaina pueden tener diferentes índices de refracción. Además, el índice de refracción de la vaina puede variar en función del espesor de la vaina como un gradiente del índice de refracción a través del espesor de la vaina. El gradiente del índice de refracción es un resultado de un gradiente en la composición del material de vaina a través del espesor de la vaina.

50

El gradiente a través del espesor de la vaina de composición y propiedades se produce aplicando una dispersión de partículas polimerizables de núcleo-vaina sobre un sustrato, siendo los núcleos sustancialmente no hinchables y siendo las vainas no formadoras de película. Las partículas están dispuestas en una disposición periódica ordenada

que difracta radiación, y la disposición de partículas está recubierta con una composición de matriz. Uno o más componentes de la matriz difunden en las vainas produciendo gradientes de la composición de la vaina y de las propiedades de la vaina. La composición de matriz puede incluir monómeros reticulables. La polimerización de los monómeros de matriz en la vaina y en la matriz fija la disposición.

- 5 La presente invención incluye un sistema para producir material difractivo de radiación que tiene un sustrato para recibir una dispersión de partículas que forman una disposición periódica ordenada y un dispositivo de liberación de matriz para el recubrimiento de la disposición con una composición de matriz. Una fuente de radiación está dispuesta para iluminar la disposición recubierta, mientras que un detector de radiación mide el espectro de radiación difractado por la disposición recubierta. La separación entre las partículas se ajusta para lograr una longitud de onda deseada de radiación difractada. Un sistema de curado cura componentes en la disposición recubierta y fija las posiciones relativas de las partículas.

10 Con referencia a las Figs. 1 y 2, el material 2 de difracción de radiación incluye una disposición periódica ordenada de partículas 4 contenidas en una matriz 6 polimérica. Las partículas 4 están compuestas por un núcleo 8 rodeado por una vaina 10. El material de la vaina 10 es no formador de película y es diferente del material de la matriz 6. Como tal, la disposición incluye al menos tres regiones generales, concretamente, la matriz 6, la vaina 10 de la partícula y el núcleo 8 de la partícula. Normalmente, las partículas 4 son generalmente esféricas constituyendo el diámetro del núcleo 8 del 80 al 90 por ciento del diámetro de partícula total o constituyendo el 85 por ciento del diámetro de partícula total con la vaina 10 el equilibrio del diámetro de partícula y teniendo una dimensión de espesor radial. El material de núcleo y el material de vaina tienen diferentes índices de refracción. Además, el índice de refracción de la vaina varía en función del espesor de la vaina en forma de un gradiente del índice de refracción a través del espesor de la vaina. El gradiente del índice de refracción es un resultado de un gradiente en la composición del material de vaina a través del espesor de la vaina.

25 El material de matriz es un polímero orgánico tal como un poliestireno, un poliuretano, un polímero acrílico, un polímero alquídico, un poliéster, un polímero que contiene siloxano, un polisulfuro, polímero que contiene epoxi o un polímero derivado de un polímero que contiene epoxi. El material de los núcleos de partícula también es polimérico y puede elegirse de los mismos polímeros que el material de matriz y también puede ser material inorgánico tal como un óxido metálico (por ejemplo, alúmina, sílice o dióxido de titanio) o un semiconductor (por ejemplo, seleniuro de cadmio). El (los) polímero(s) de la vaina de las partículas puede(n) seleccionarse de la misma lista de polímeros que la material de matriz; sin embargo, para una disposición de partículas particular, el (los) polímero(s) de la vaina de la partícula se diferencia(n) del (de los) polímero(s) del material de matriz. Por "no formador de película" se indica que el material de vaina sigue estando en posición rodeando cada núcleo de la partícula sin formar una película del material de vaina; como tales, las partículas de núcleo-vaina son partículas discretas dentro del material de matriz. Tales partículas de núcleo-vaina pueden producirse por polimerización en emulsión de monómeros del núcleo seguido de polimerización de monómeros de la vaina sobre los mismos.

35 Las partículas de núcleo-vaina resultantes se disponen en una disposición ordenada dispersando las partículas de núcleo-vaina en un vehículo y recubriendo la dispersión sobre un sustrato. La dispersión de las partículas puede contener del 1 a 70 % en vol de las partículas, o del 30 al 65 % en vol de las partículas. Una composición adecuada para el vehículo es agua. La dispersión puede recubrirse sobre un sustrato por diversas técnicas que incluyen inmersión, pulverización, cepillado, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por huecograbado, recubrimiento por cortina, recubrimiento de flujo, recubrimiento con boquilla de ranura o recubrimiento por chorro de tinta. Las partículas en la dispersión están todas similarmente cargadas, que hace que se repelan entre sí y formen una disposición periódica de partículas. El sustrato recubierto con una capa de la dispersión se seca para eliminar el soporte de la dispersión de manera que las partículas se empaqueten sustancialmente adyacentes entre sí en las tres dimensiones. El secado puede lograrse usando aire forzado, o por calentamiento convectivo o radiativo del sustrato y/o la dispersión.

45 Un material de matriz precursor (que contiene monómeros) se aplica a las partículas empaquetadas sobre el sustrato por cualquier técnica adecuada tal como pulverización, cepillado, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por huecograbado, recubrimiento por cortina, recubrimiento de flujo, recubrimiento con boquilla de ranura o recubrimiento por chorro de tinta e interpenetra la disposición con una composición de matriz líquida. Los monómeros de la composición de matriz fluyen alrededor de las partículas de núcleo-vaina y llenan los espacios intersticiales entre las partículas en la disposición empaquetada. Alguno(s) del (de los) monómero(s) de matriz difunden en las vainas de las partículas, hinchando así las vainas y aumentando el espesor de la vaina. Los monómeros de matriz difunden en las vainas como un gradiente a través del espesor de las vainas estando la mayor concentración de monómeros de matriz en el borde externo de la vaina y estando la menor concentración de monómeros de matriz adyacente a la interfase entre la vaina y el núcleo.

50 La composición de matriz se cura (tal como por exposición a luz ultravioleta) para polimerizar el material de matriz en los intersticios de la disposición y el material de matriz que difundió en las vainas de la partícula, fijándose de esta forma la dimensión de las vainas y la posición de las partículas dentro del polímero de matriz. Pueden usarse otros mecanismos de curado para fijar la composición de matriz dentro y alrededor de las partículas. Los monómeros de matriz difundidos en las vainas polimerizan dentro de las vainas creando un gradiente de polímero de matriz en la vaina estando la mayor concentración de polímero de matriz en el borde externo de la vaina adyacente a la matriz y

estando la menor concentración de polímero de matriz adyacente a la superficie de separación entre la vaina y el núcleo.

Con referencia a la Fig. 2, la disposición de partículas 2 difractan la radiación según la ley de Bragg. La radiación incidente (rayo I) es parcialmente reflejada (rayo R<sub>1</sub>) en la capa superior de las partículas en la disposición con un ángulo  $\Theta$  con respecto al plano de la primera capa y es parcialmente transmitida (rayo T) a capas subyacentes de partículas. También se produce alguna absorción de radiación incidente. Entonces, la porción de radiación transmitida es por sí misma parcialmente reflejada (rayo R<sub>2</sub>) en la segunda capa de partículas en la disposición con el ángulo  $\Theta$  (con alguna absorción) y parcialmente transmitida a capas subyacentes de partículas. Esta característica de reflexión parcial con el ángulo  $\Theta$  y transmisión parcial a capas subyacentes de partículas continúa a través del espesor de la disposición. La longitud de onda de la radiación reflejada satisface la ecuación:

$$m\lambda = 2nd\text{sen } \Theta$$

en la que (m) es un número entero, (n) es el índice de refracción efectivo de la disposición y (d) es la distancia entre las capas de partículas. El índice de refracción efectivo (n) se aproxima estrechamente como un promedio del volumen del índice de refracción de los materiales de las partículas. Para partículas generalmente esféricas, la dimensión (d) es la distancia entre el plano de los centros de partículas en cada capa y es proporcional al diámetro de partícula. En un caso tal, la longitud de onda reflejada  $\lambda$  también es proporcional al diámetro de partícula.

La presente invención incluye un sistema para producir material difractivo de radiación. En una realización mostrada en la Fig. 3, una dispersión 22 de partículas 4 en un vehículo se recubre sobre un sustrato 24. La Fig. 3 representa el sustrato 24 que se desplaza en la dirección de la flecha A y que está sumergido en un recipiente que contiene la dispersión 22 para recubrir la dispersión 22 sobre el sustrato 24, pero no se indica que este procedimiento de aplicar la dispersión 22 al sustrato 24 sea limitante y pueda incluir los procedimientos descritos anteriormente. Las partículas 4 forman una disposición periódica y el vehículo se elimina de la dispersión en 26 (tal como mediante evaporación) dando esencialmente sólo una disposición periódica de partículas 4 que queda sobre el sustrato 24. La disposición de partículas es interpenetrada con una composición de monómero de matriz líquida en 28. Algo de la composición de monómero difunde en las vainas, aumentando así el espesor de la vaina (y el diámetro de partícula) hasta que la composición de matriz se cura en 30. La longitud de tiempo entre la aplicación de los monómeros sobre la disposición y el curado en 30 determina en parte el grado de hinchamiento por las vainas.

La longitud de onda y la intensidad de la luz reflejada puede seleccionarse variando la separación (d) entre las capas (ajustando el tamaño de las partículas), la cantidad de capas de partículas, la diferencia en el índice de refracción entre la matriz polimérica y las partículas y el índice de refracción efectivo (n) del material difractivo de radiación según la Tabla 1.

TABLA 1

Variable (con otras variables constantes)	Variable aumentada	Variable disminuida
Separación entre capas (d)	Mayor $\lambda$	Menor $\lambda$
Número de capas	Mayor intensidad	Menor intensidad
Diferencia en el índice de refracción entre partículas y matriz	Mayor intensidad	Menor intensidad
Grado de cambio en el índice de refracción entre matriz y partículas	Más dispersión y niebla	Menos dispersión y niebla
Índice de refracción efectivo (n)	Mayor $\lambda$	Menor $\lambda$

La distancia (d) entre las capas de partículas en la disposición puede alterarse para desplazar la longitud de onda de radiación difractada, es decir, aumentar la distancia (d) entre partículas para aumentar la longitud de onda o disminuir la distancia (d) entre partículas para disminuir la longitud de onda. Se apreciará que el tamaño de partícula de partículas previamente formadas que tienen una dimensión fija no se ajusta fácilmente en una operación continua. Por tanto, en una realización de la invención, cuando es necesario un cambio en el tamaño de partícula para ajustar la longitud de onda de difracción, las partículas que tienen un diámetro mayor pueden usarse para preparar la disposición. Esto requiere que el procedimiento cambie durante la operación con diferentes partículas que pueden no permitir la preparación continua de la disposición sobre el sustrato. Sin embargo, las partículas de núcleo-vaina de la presente invención son particularmente aptas para el ajuste en línea del tamaño de partícula. El tamaño de partícula está en parte determinado por el grado de hinchamiento en la vaina, es decir, la cantidad de monómeros de matriz que se permite que difundan en la vaina antes del curado.

La disposición periódica de partículas presenta difracción de Bragg de radiación que puede monitorizarse y controlarse mediante una fuente 32 de radiación iluminante, un detector de radiación 34 difractada, que incluye un espectrógrafo 36 (que muestra la absorbancia en función de la longitud de onda) y un sistema 38 de control para

ajustar la longitud de onda de la radiación difractada. La fuente 32 de radiación iluminante puede incluir un diodo emisor de luz (LED) y fibras ópticas para transportar la luz iluminante del LED a la disposición y la luz reflejada de la disposición de nuevo al detector 34. La longitud de onda de la radiación iluminante puede estar en el espectro visible o no visible. La radiación difractada por la disposición y reflejada de nuevo de la disposición es recibida por el detector y puede mostrarse en el espectrógrafo 36. El sistema 20 incluye un sistema 38 de control (tal como un ordenador con software) para establecer una correlación entre el espectro medido de luz difractada y un aspecto deseado y para alterar la longitud de onda de la radiación difractada. El sistema 38 de control determina la longitud de tiempo que se permite que los monómeros de matriz difundan en la vaina de la partículas. Si el sistema 38 de control determina que la longitud de onda de la radiación difractada es más corta que la deseada, el sistema 38 de control aumenta el tiempo antes del curado para permitir que más monómeros difundan en las vainas de la partículas, aumentando así el diámetro de partícula y aumentando la distancia (d) entre partículas. Por ejemplo, la tasa de desplazamiento del sustrato 24 puede ralentizarse para aumentar el tiempo para la difusión de monómeros de matriz en las vainas de partículas antes del curado. Un aspecto coloreado deseado de la disposición 2 puede seleccionarse usando el ordenador 38 para establecer una correlación entre el espectro reflejado en 36 y el color aparente. Por ejemplo, una sombra deseada de luz azul reflejada de la disposición 2 tiene un espectro distintivo de absorbancia frente a la longitud de onda. Cuando el ordenador 38 determina que el espectro de absorbancia coincide suficientemente con el espectro distintivo deseado, la disposición 2 producida presentará la luz azul deseada. De este modo, la producción de la disposición 2 puede controlarse basándose en el espectro de absorbancia. Se apreciará que otros tipos de componentes para la fuente 32 de radiación, el detector 34, espectrógrafo 36 y sistema 38 de control están dentro del alcance de la invención.

El material difractivo de radiación puede seguir sobre el sustrato como una película goniocromática que cubre el sustrato. Alternativamente, el material difractivo de radiación puede quitarse del sustrato como una película continua para la aplicación a un dispositivo tal como por laminación usando adhesivos o similares. En otra realización de la invención (como se muestra en la Fig. 3), el material difractivo de radiación se tritura en forma particulada (por ejemplo, como escamas) para su uso como un colorante en una composición de recubrimiento coloreada cuando la radiación reflejada es luz visible. La composición de recubrimiento coloreada puede ser una pintura, tinta, un cosmético u otra composición decorativa.

El tamaño de partícula promedio de las partículas es aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1 micrómetro o 0,06 a 0,5 micrómetros. La distancia (d) entre las capas está controlada sustancialmente por el tamaño de las partículas. Si el tamaño de partícula varía dentro de una capa o si el tamaño de partícula varía entre capas, la separación (d) entre las capas variará a través de la disposición. Como se observa anteriormente, la longitud de onda  $\lambda$  de la luz reflejada bajo la condición de Bragg es una función de la separación (d) entre las capas. Una distribución en el tamaño de partícula produce la variación en la longitud de onda de luz reflejada que se visualiza como un ancho de banda ancho de luz que presenta un mezcla de colores en lugar de un color nítido limpio. Por tanto, con el fin de mantener una disposición regular, las partículas están similarmente dimensionadas y, preferentemente, se diferencian en el tamaño entre sí por un máximo del 15 % o un máximo del 5 por ciento.

Para su uso en recubrimientos para automóviles y recubrimientos industriales típicos (por ejemplo, para teléfonos móviles) de espesor convencional, el material difractivo de radiación pueden tener un espesor máximo de 20 micrómetros, tal como 10 micrómetros o menos o 5 micrómetros o menos, tal como 2 micrómetros. Materiales sustancialmente más gruesos de 20 micrómetros pueden ser difíciles de dispersar apropiadamente y alinear en un recubrimiento para automóviles o industrial típico. Materiales sustancialmente más gruesos de 20 micrómetros también pueden producir una rugosidad de la superficie de un recubrimiento para automóviles o industrial típico, produciendo una reducción en el brillo del recubrimiento, que puede o puede no ser deseable. Materiales más gruesos pueden ser aceptables o deseables en otros tipos de recubrimientos que son más gruesos que los recubrimientos para automóviles, y también pueden ser aceptables o deseables, por ejemplo, en la pigmentación de plásticos, textiles y cosméticos y/o en aplicaciones en las que se desea un aspecto de brillo "rugoso" o reducido. El número de capas de partículas en el material difractivo de radiación está seleccionado para lograr las propiedades ópticas deseadas usando el número mínimo de capas para alcanzar la intensidad de color deseada. En estas dimensiones, el material difractivo de radiación tiene una relación de aspecto que permite que materiales en una composición de recubrimiento se alineen entre sí, y con el sustrato recubierto, a lo largo de sus ejes largos. Una relación de aspecto adecuada para el material difractivo de radiación en una composición de recubrimiento automovilístico es al menos 2, o 5 a 100, tal como 10.

El efecto de interferencia (la intensidad de la radiación reflejada) puede aumentarse aumentando el número de capas en la disposición. Aunque se necesitan al menos dos capas para inducir un efecto de Bragg sobre la luz incidente, al menos cinco o al menos diez capas de partículas pueden alcanzar una intensidad deseada de radiación reflejada. Menos capas de partículas reflejan menos radiación, disminuyendo así la intensidad de la radiación reflejada y tendiendo a ensanchar la longitud de onda de la radiación reflejada. Pueden usarse más de aproximadamente diez capas en ciertas aplicaciones en las que se desee radiación reflejada de mayor intensidad. Un aumento en el espesor de la vaina (es decir, aumento en el tamaño de partícula) aumenta la distancia (d) entre capas de partículas en la disposición, aumentando así la longitud de onda de la radiación difractada.

El efecto de interferencia también se aumenta aumentando la diferencia en el índice de refracción entre las partículas y la matriz de alrededor. En disposiciones de Bragg convencionales de partículas empaquetadas, el índice de refracción efectivo del material en un plano a través de los centros de una capa de partículas es próximo al índice de refracción de las partículas debido a que poco o ningún material de matriz se encuentra en ese plano. Un plano tomado a través de los bordes de las partículas pasa a través del material de matriz y el material de las partículas. Por tanto, el índice de refracción efectivo a través del plano de los bordes de partículas se determina por ambos materiales (matriz y partícula convencional) y la diferencia en el índice de refracción efectivo entre el plano de los centros de la partícula y un plano a través de los bordes de partículas es algo inferior a la diferencia en el índice de refracción entre el material de partícula y la matriz.

A diferencia, las partículas de núcleo-vaina proporcionan mayor diferencia en el índice de refracción (y mayor efecto de interferencia) que partículas convencionales debido a la presencia de la vaina. El índice de refracción efectivo del material 2 tomado a través de un plano C a través de los centros de las partículas se basa principalmente en el índice de refracción del material del núcleo. El índice de refracción efectivo del material 2 tomado a través de un plano S a través de las vainas de las partículas se basa en el índice de refracción del material de vaina y el material de matriz. De este modo, la diferencia en el índice de refracción entre el plano C y el plano S se maximiza y puede ser mayor que la que se logra con partículas convencionales (no de núcleo-vaina).

Además, aunque una mayor diferencia en el índice de refracción entre las partículas y la matriz de alrededor induce mayor intensidad de radiación reflejada, algo de dispersión de radiación incidente se asocia normalmente a un cambio de etapa en el índice de refracción tal como pueden existir entre la matriz y partículas de disposiciones de Bragg convencionales. La radiación incidente dispersada reduce la intensidad de radiación reflejada en la longitud de onda deseada y ensancha el espectro de radiación reflejada. Para la difracción de Bragg de luz, el color reflejado parece borroso. Este fenómeno no deseado de radiación dispersa se minimiza en la presente invención cuando el cambio en el índice de refracción del material refractivo de radiación es menos espectacular. El índice de refracción del material refractivo de radiación se desplaza del índice de refracción del polímero de matriz a un gradiente del índice de refracción a través del espesor de la vaina correspondiente al gradiente de concentración del polímero de matriz a través del espesor de la vaina.

La presente invención no se limita al uso en luz visible difractante. Pueden reflejarse otras longitudes de onda de radiación electromagnética fuera del espectro visible tal como radiación ultravioleta o radiación infrarroja. La disposición ordenada en la matriz puede usarse para reflejar tal radiación para prevenir o minimizar la exposición de un sustrato sobre el que la disposición está posicionada con respecto a esa radiación. La longitud de onda  $\lambda$  de la radiación reflejada puede seleccionarse como se ha descrito anteriormente ajustando el índice de refracción efectivo ( $n$ ) y la distancia ( $d$ ) entre las capas.

El índice de refracción de la composición de matriz también puede ajustarse para alterar la diferencia entre el índice de refracción de las partículas y el índice de refracción de la matriz añadiendo partículas de escala nanométrica (de tamaño 1 a 50 nm) a la matriz. Las partículas de escala nanométrica tienen tamaños de partícula inferiores a la longitud de onda de luz visible y, por tanto, no reflejan o dispersan sustancialmente la luz. Materiales adecuados para las partículas de escala nanométrica que aumentan el índice de refracción efectivo de la matriz incluyen metales (por ejemplo, oro, plata, platino, cobre, titanio, cinc, níquel), óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de cinc, dióxido de titanio), óxidos metálicos mixtos, bromuros metálicos y semiconductores. Materiales adecuados para las partículas de escala nanométrica que disminuyen el índice de refracción efectivo de la matriz incluyen óxidos metálicos (por ejemplo, sílice), óxidos metálicos mixtos y fluoruros metálicos (por ejemplo, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio). También pueden producirse burbujas de aire de escala nanométrica en la matriz polimérica para reducir el índice de refracción de la matriz. Similarmente, el índice de refracción de las partículas puede ajustarse añadiendo partículas de escala nanométrica a las partículas.

Se produce una composición de recubrimiento que tiene un color percibido que presenta goniocromaticidad, es decir, el color percibido varía con el ángulo de iluminación u observación. La composición de recubrimiento goniocromática incluye uno o más materiales formadores de película (tratados más adelante) y una pluralidad de material difractante de la radiación de la presente invención que funciona como colorantes y, si se desea, otros aditivos descritos más adelante. En el funcionamiento como colorantes, el material difractante de la radiación difracta la luz visible.

El tipo y cantidad de material formador de película y otros componentes incluidos en la composición de recubrimiento dependerá en parte de la naturaleza del recubrimiento y su procedimiento de aplicación. No se han encontrado medidas particulares para incorporar los colorantes de la presente invención en formulaciones de recubrimiento típicas. Si se desea, por dispensabilidad mejorada, los colorantes pueden primero incorporarse en un vehículo polimérico en forma de una pasta, opcionalmente ayudado por la adición de tensioactivos convencionalmente usados con otros tipos de pigmentos.

La relación de colorante específico con respecto a componente formador de película puede variar ampliamente en tanto que proporcione el aspecto de color requerido en el espesor de película deseado y sólidos de aplicación y dependerá de los componentes particulares empleados, el tipo de superficie a recubrir, el uso previsto de la superficie, además de factores tales como el tamaño específico de los colorantes usados. En una base de volumen,

la cantidad de colorante sería normalmente similar a la empleada con otros pigmentos de efecto color tales como micas recubiertas o perlescencia natural (plata de pescado). Aunque no hay límites críticos, los efectos pueden no ser perceptibles en la mayoría de las aplicaciones a concentraciones de colorante inferiores al 0,2 por ciento en volumen, y sería inusual que un recubrimiento contuviera más del 50 por ciento en volumen de estos colorantes de efecto especial (porcentajes basados en el contenido de sólidos totales de la composición de recubrimiento).

Los colorantes de efecto especial pueden usarse en una amplia variedad de composiciones de recubrimiento tales como pinturas, tintas, esmalte de uñas y otros cosméticos. Éstos incluyen composiciones de recubrimiento líquidas en base agua y en base disolvente, composiciones de recubrimiento en polvo, composiciones en suspensión en polvo y composiciones de electrodeposición. Pueden usarse en recubrimientos claros (es decir, aquellos que producen películas curadas que tienen transparencia sustancial) o pueden añadirse a otros pigmentos y/o colorantes en recubrimientos coloreados. Funcionalmente, los recubrimientos que pueden incluir los colorantes de la presente invención incluyen imprimaciones, capas base y capas superiores, además de uno cualquiera o más de los recubrimientos en una combinación de múltiples capas. Se ha observado la compatibilidad de los colorantes con una variedad de tipos de polímeros y puede esperarse que pueda usarse cualquier composición de polímero formador de película conocida usado para recubrimientos. Algunas de las familias más comunes de composiciones de polímero usadas en recubrimientos incluyen poliuretanos, polímeros acrílicos, polímeros alquídicos, poliésteres, polímeros que contienen siloxano, polisulfuros, polímeros que contienen epoxi y polímeros derivados de polímeros que contienen epoxi y combinaciones de los mismos. Éstos son conocidos por proporcionarse en recubrimientos como lacas, termoplásticos o tipos termoestables de composiciones. Las composiciones termoestables incluirán adicionalmente incluyen agentes de reticulación tales como poliisocianatos, aminoplastos de amino-formaldehído, poliácidos, polianhídridos y combinaciones de los mismos. Como se usa en el presente documento, "formador de película" significa que los materiales formadores de película forman una película continua autoportante sobre al menos una superficie horizontal tras la eliminación de cualquier disolvente o vehículo presente en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o elevada. Tintas se refiere a composiciones que son aptas para uso en procedimientos de impresión convencionales.

Materiales volátiles que pueden incluirse como diluyentes en las composiciones de recubrimiento en suspensión líquida o en polvo incluyen agua y/o disolventes orgánicos tales como alcoholes, éteres y éter alcoholes, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos y alicíclicos e hidrocarburos aromáticos como son comúnmente empleados en la industria de los recubrimientos. Ejemplos de disolventes para recubrimientos incluyen disolventes alifáticos tales como hexano, nafta y aguarrás; disolventes aromáticos y/o aromáticos alquilados tales como tolueno, xileno y SOLVESSO 100 (mezcla aromática de Exxon Chemicals); alcoholes tales como alcohol etílico, metílico, n-propílico, isopropílico, n-butílico, isobutílico y amílico y m-pirol; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo e isobutirato de isobutilo; cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, metil-n-amilcetona e isoforona, éteres de glicol y éter-ésteres de glicol tales como éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monohexílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monopropílico de propilenglicol, acetato de éter monobutílico de etilenglicol, acetato de éter monometílico de propilenglicol y acetato de éter monometílico de dipropilenglicol.

Las composiciones de recubrimiento pueden incluir adicionalmente uno o más aditivos tales como absorbentes de UV y estabilizadores, agentes de control de la reología, tensioactivos, catalizadores, aditivos formadores de película, cargas, agentes opacificantes, antiespumantes, microgeles, aditivos de control del pH y otros pigmentos. Junto con los colorantes de la presente invención también puede ser útil en algunos casos incluir pigmentos y colorantes convencionales. Éstos incluyen micas, óxidos de hierro, negro de carbono, dióxido de titanio, escamas de aluminio, escamas de bronce, mica recubierta, escamas de níquel, escamas de estaño, escamas de plata, escamas de cobre y combinaciones de los mismos. También podrían incluirse otros agentes colorantes orgánicos (es decir, colorantes o pigmentos orgánicos). Si se desea hacer coincidir la gravedad específica de los componentes poliméricos y del disolvente de la composición de recubrimiento, el contenido de colorante de la composición no tendrá esencialmente componentes de metal elemental y, preferentemente, esencialmente tampoco ningún componente de óxido metálico.

Frecuentemente se proporcionan acabados recubiertos, preferiblemente para automóviles, por múltiples capas de diferentes recubrimientos. Un recubrimiento para automóviles puede normalmente incluir una imprimación electrodepositada, una capa superficial de imprimación, una capa base coloreada y una capa superior clara. Pueden usarse capas de recubrimiento adicionales para fines de aspecto o rendimiento. Los colorantes pueden incorporarse en una capa de otro modo clara que se aplica sobre una capa base que no contiene el colorante, pero que está pigmentada convencionalmente (es decir, un llamado acabado de material compuesto de "color más claro"). Cualquiera o ambos de la capa base y la capa clara en este ejemplo puede ser en base agua como se conoce en la técnica.

El recubrimiento que incluye el colorante puede ser una capa base sobre la que se aplica una capa clara que no contiene el colorante. Los componentes de la capa base y aquellos de la capa clara pueden ser cualquiera de aquellos tratados anteriormente.

El recubrimiento que incluye el colorante puede ser una capa clara que se aplica sobre una capa base que también contiene colorante. Los componentes de la capa base y aquellos de la capa clara pueden ser cualquiera de aquellos tratados anteriormente.

El recubrimiento que incluye el colorante puede ser una capa clara que se aplica sobre una capa base que no contiene colorante, y sobre la que se aplica otra capa clara que no contiene colorante. Los componentes de la capa base y aquellos de las dos capas claras pueden ser cualquiera de aquellos tratados anteriormente.

5 Los recubrimientos en suspensión líquida o en polvo pueden aplicarse a la superficie a recubrir por cualquier procedimiento de recubrimiento adecuado muy conocido para aquellos expertos en la materia, por ejemplo, por recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rodillo directo, recubrimiento por rodillo inverso, recubrimiento por cortina, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por cepillado, recubrimiento por huecogrado, recubrimiento de flujo, recubrimiento con boquilla de ranura, recubrimiento por chorro de tinta, electrodeposición y combinaciones de los mismos. Los recubrimientos en polvo se aplican generalmente por deposición electrostática.

10 El material difractivo de radiación puede usarse en otros tipos de vehículos distintos de un componente formador de película. El material difractivo de radiación puede incluirse como un componente dispersado en un cosmético o impregnado en plástico.

La preparación y el uso de material difractivo de radiación de la presente invención se ilustran en los ejemplos que siguen. A menos que se indique lo contrario, todas las partes son en peso.

## 15 Ejemplos

### Ejemplo 1: Matriz de polímero orgánico

Se preparó una composición orgánica curable por radiación ultravioleta mediante el siguiente procedimiento. Óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina/2-hidroxi-2-metil-propiofenona (22,6 g), mezcla 50/50 de Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, Wisconsin, en 615 g de alcohol etílico se añadieron con agitación a 549 g de triacrilato de glicerilo propoxilado (3), 105,3 g de tetraacrilato de pentaeritritol y 97,8 g de tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (5), todos de Sartomer Company, Inc., Exton, Pensilvania, para producir una composición de matriz orgánica curable.

### Ejemplo 2: Partículas de núcleo-vaina orgánicas

25 Una dispersión de partículas de núcleo de poliestireno-divinilbenceno / vaina de estireno-metacrilato de metilodimetacrilato de etilenglicol-divinilbenceno en agua se preparó mediante el siguiente procedimiento. 4,9 gramos de bicarbonato sódico de Aldrich Chemical Company se mezclaron con 4090 g de agua desionizada y se añadieron a un matraz de 12 litros equipado con un termopar, manta calefactora, agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno. La mezcla se burbujeó con nitrógeno durante 40 minutos con agitación y luego se inertizó con nitrógeno. Se añadió tensioactivo Aerosol MA80-I (46,0 g en 410 g de agua desionizada) de Cytec Industries, Inc., a la mezcla con agitación, seguido de un aclarado con 48 g de agua desionizada. La mezcla se calentó a aproximadamente 50 °C usando una manta calefactora. Se añadió monómero de estireno (832,8 g), disponible de Aldrich Chemical Company, Inc., con agitación. La mezcla se calentó a 60 °C. Se añadió persulfato de sodio de Aldrich Chemical Company, Inc. (12,5 g en 144 g de agua desionizada) a la mezcla con agitación. La temperatura de la mezcla se mantuvo constante durante 40 minutos. Con agitación, 205,4 g de divinilbenceno de Aldrich Chemical Company, Inc., se añadieron a la mezcla y la temperatura se mantuvo a aproximadamente 60 °C durante 2,25 horas. Se añadió persulfato de sodio de Aldrich Chemical Company, Inc. (9,1 g en 86,4 g de agua desionizada) a la mezcla con agitación. Se añadió una mezcla de estireno (200 g), metacrilato de metilo (478,8 g), dimetacrilato de etilenglicol (48 g) y divinilbenceno (30,2 g), todos disponibles de Aldrich Chemical Company, Inc., a la mezcla de reacción con agitación. Se añadió el tensioactivo Sipomer COPS-I (ácido de 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico 82,7 g) de Rhodia, Inc., Cranbury, New Jersey, a la mezcla de reacción con agitación. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 60 °C durante cuatro horas. La dispersión de polímero resultante se filtró a través de una bolsa de filtro de cinco micrómetros. Entonces, la dispersión de polímero se ultrafiltró usando un bastidor de ultrafiltración de 4 pulgadas (10,16 centímetros) con una membrana de poli(fluoruro de vinilideno) de 2,41 pulgadas (6,12 centímetros), ambos de PTI Advanced Filtration, Inc., Oxnard, California, y se bombeó usando una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de aproximadamente 170 ml por segundo. Se añadió agua desionizada (3000 g) a la dispersión después de eliminarse 3000 g de ultrafiltrado. Este intercambio se repitió varias veces hasta que 10023 g de ultrafiltrado se sustituyeron con 10037 g de agua desionizada. Luego se eliminó ultrafiltrado adicional hasta que el contenido de sólidos de la mezcla fue del 45 por ciento en peso.

### Ejemplo 3: Partículas sobre sustrato

50 El material preparado en el Ejemplo 2 (1575 gramos) se aplicó mediante una recubridora de boquilla de ranura de Frontier Industrial Technology, Inc., Towanda, Pensilvania, a un sustrato de poli(tereftalato de etileno) y se secó a 180°F (82,2 °C) durante 30 segundos a un espesor seco poroso de aproximadamente 3,5 micrómetros. Las partículas depositadas resultantes difractaron luz a 541 nm cuando se midieron con un espectrofotómetro Cary 500 de Varian, Inc. Las partículas se depositaron de forma suelta sobre el sustrato de poli(tereftalato de etileno) y 55 pudieron quitarse fácilmente cuando se tocaron ligeramente.

**Ejemplos 4-5: Relleno de partículas**

La composición de matriz orgánica curable preparada en el Ejemplo 1 (1389 gramos) se aplicó en los espacios intersticiales de las partículas secadas porosas sobre sustrato de poli(tereftalato de etileno) preparado en el Ejemplo 3 usando una recubridora de boquilla de ranura de Frontier Industrial Technology, Inc. Después de la aplicación, las muestras se secaron en un horno a 120°F (48,9 °C) durante una longitud de tiempo enumerada en la Tabla 1 y luego se curaron con radiación ultravioleta usando una lámpara de mercurio de 100 W. Las películas transparentes flexibles resultantes visualizadas a 0 grados o paralelas al observador tuvieron un color rojo. Las mismas películas, cuando se visualizaron a 45 grados o más con respecto al observador, fueron de color verde anaranjado. Las películas se midieron usando un espectrofotómetro Cary 500 de Varian, Inc., y difractó luz como se enumera en la Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	Tiempo de secado	Longitud de onda
4	2 minutos	644 nm
5	1 minuto	629 nm

**Ejemplo 6: Molienda de escamas**

El material preparado en el Ejemplo 4 se lavó dos veces con una mezcla 50/50 de agua desionizada y alcohol isopropílico. Entonces, el material se eliminó del sustrato de poli(tereftalato de etileno) usando un ensamblaje de cuchilla de aire de Exair Corporation, Cincinnati, Ohio. El material se recogió mediante vacío en una bolsa de recogida. Entonces, el material suelto se molió en polvo usando un molino de ultracentrífuga de Retsch GmbH & Co., Haan, Alemania. Entonces, el polvo se pasó a través de un tamiz de acero inoxidable de 38 micrómetros y 25 micrómetros de Fisher Scientific International, Inc. El material en el tamiz de 25 micrómetros se recogió como un polvo.

**Ejemplo 7: Composición de recubrimiento que contiene colorante con partículas de núcleo-vaina**

El polvo del Ejemplo 6 se añadió a un recipiente que contenía el primer componente de un aglutinante formador de película y un diluyente. El recipiente se tapó y se agitó a mano durante 1 minuto. Después de agitar, el recipiente se volvió a abrir y se añadió un reticulante. El recipiente se volvió a cerrar y se agitó a mano durante un minuto. La composición de recubrimiento resultante que tenía la composición como se enumera en la Tabla 3 estaba lista para aplicación por pulverización.

TABLA 3

Componente	% en peso
Aglutinante formador de película <sup>1</sup>	54,57
Diluyente <sup>2</sup>	20,46
Polvo del Ejemplo 6	6,82
Agente de reticulación <sup>3</sup>	18,15
Total	100
<sup>1</sup> DCU2055, una composición de capa clara disponible de PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA. <sup>2</sup> DT 870, un reductor disponible de PPG Industries, Inc. <sup>3</sup> DCX61, un agente de reticulación disponible de PPG Industries, Inc.	

Un panel de acero recubierto de negro (APR45583 disponible de ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Michigan) se arañó con arena con un estropajo Scotch-Brite muy fino (estropajo abrasivo disponible de 3M Corp., Mineápolis, Minnesota). El panel arañado con arena se frotó a mano y se limpió con un desengrasante (DX330, disponible de PPG Industries, Inc.). Entonces, el panel se recubrió por pulverización con la composición de recubrimiento que contenía el material del Ejemplo 6.

El panel recubierto se proyectó durante 10 minutos a condiciones ambiente y luego se horneó a 140°F (60 °C) durante 30 minutos y se dejó que se curara durante 24 horas. El panel se arañó con arena con estropajos Scotch-Brite muy finos y se limpió con isopropanol. El panel se volvió a recubrir con una capa clara protectora compuesta de

DCU2055 y DCX61.

5 El panel se dispuso a condiciones ambiente durante 10 minutos, se horneó a 140°F (60 °C) durante 20 minutos, se dejó que se curara durante 24 horas y se inspeccionó visualmente. El panel recubierto a 0 grados o paralelo al observador tuvo un color rojo. El mismo panel recubierto, cuando se visualizó a 45 grados o más con respecto al observador, fue de color verde anaranjado.

Como se usa en el presente documento, el término "polímero" se indica para referirse a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

La presente invención se refiere al siguiente aspecto.

Un sistema para producir material difractivo de radiación que comprende:

- 10 - un sustrato para recibir una dispersión de partículas de núcleo-vaina que forman una disposición periódica ordenada, siendo las vainas hinchables y sustancialmente no formadoras de película;
- un dispositivo de liberación de matriz para el recubrimiento de la disposición con una composición de matriz;
- una fuente de radiación para iluminar la disposición recubierta;
- un detector de radiación para medir el espectro de radiación difractado por la disposición recubierta; y
- 15 - un sistema de curado para curar componentes en la disposición recubierta y fijar las posiciones relativas de las partículas,
- medios para establecer una correlación entre el espectro medido de luz difractada por la disposición recubierta y un aspecto deseado de la disposición curada.

20 El sistema difractado por la disposición recubierto con un aspecto deseado de la disposición curada, en el que dicha fuente de radiación produce luz visible.

El sistema, en el que dicho detector de radiación comprende un espectrógrafo.

El sistema que comprende además medios para eliminar la disposición curada del sustrato y triturar la disposición curada en forma particulada.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema (20) para producir material difractivo de radiación que comprende:
- un sustrato (24) para recibir una dispersión de partículas de núcleo-vaina que forman una disposición periódica ordenada (2), siendo las vainas hinchables y sustancialmente no formadoras de película;
  - 5 - un dispositivo de liberación de matriz (28) para el recubrimiento de la disposición con una composición de matriz;
  - una fuente de radiación (32) para iluminar la disposición recubierta;
  - un detector de radiación (34) para medir el espectro de radiación difractado por la disposición recubierta;
  - 10 - un sistema de curado (30) para curar componentes en la disposición recubierta y fijar las posiciones relativas de las partículas; y
  - medios (38) para establecer una correlación entre el espectro medido de luz difractada por la disposición recubierta y un aspecto deseado de la disposición curada.
2. El sistema (20) de la reivindicación 1, en el que dicha fuente de radiación (32) produce luz visible.
3. El sistema (20) de la reivindicación 2, en el que dicho detector de radiación (34) comprende un espectrógrafo (36).
- 15 4. El sistema (20) de la reivindicación 1 que comprende además medios para eliminar la disposición curada del sustrato y triturar la disposición curada en forma particulada.

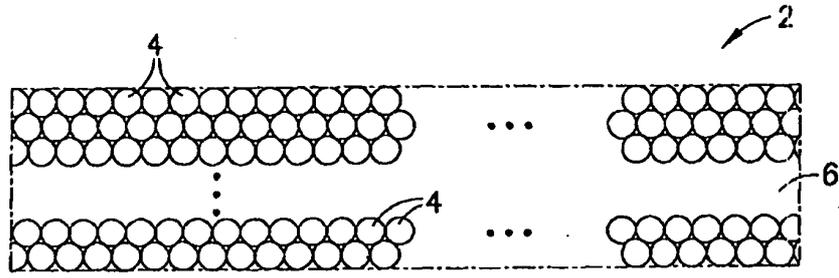


FIG. 1

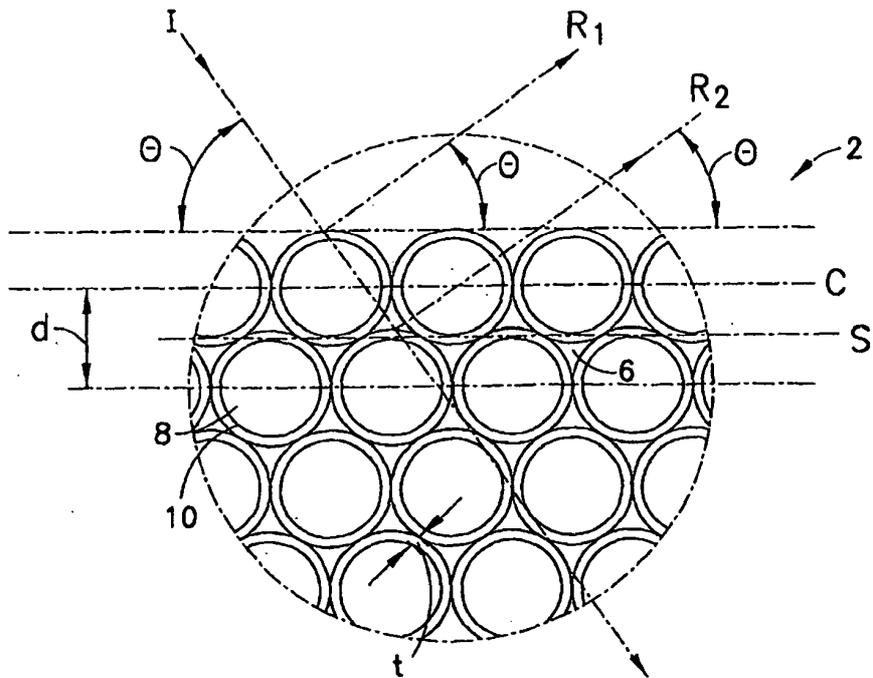


FIG. 2

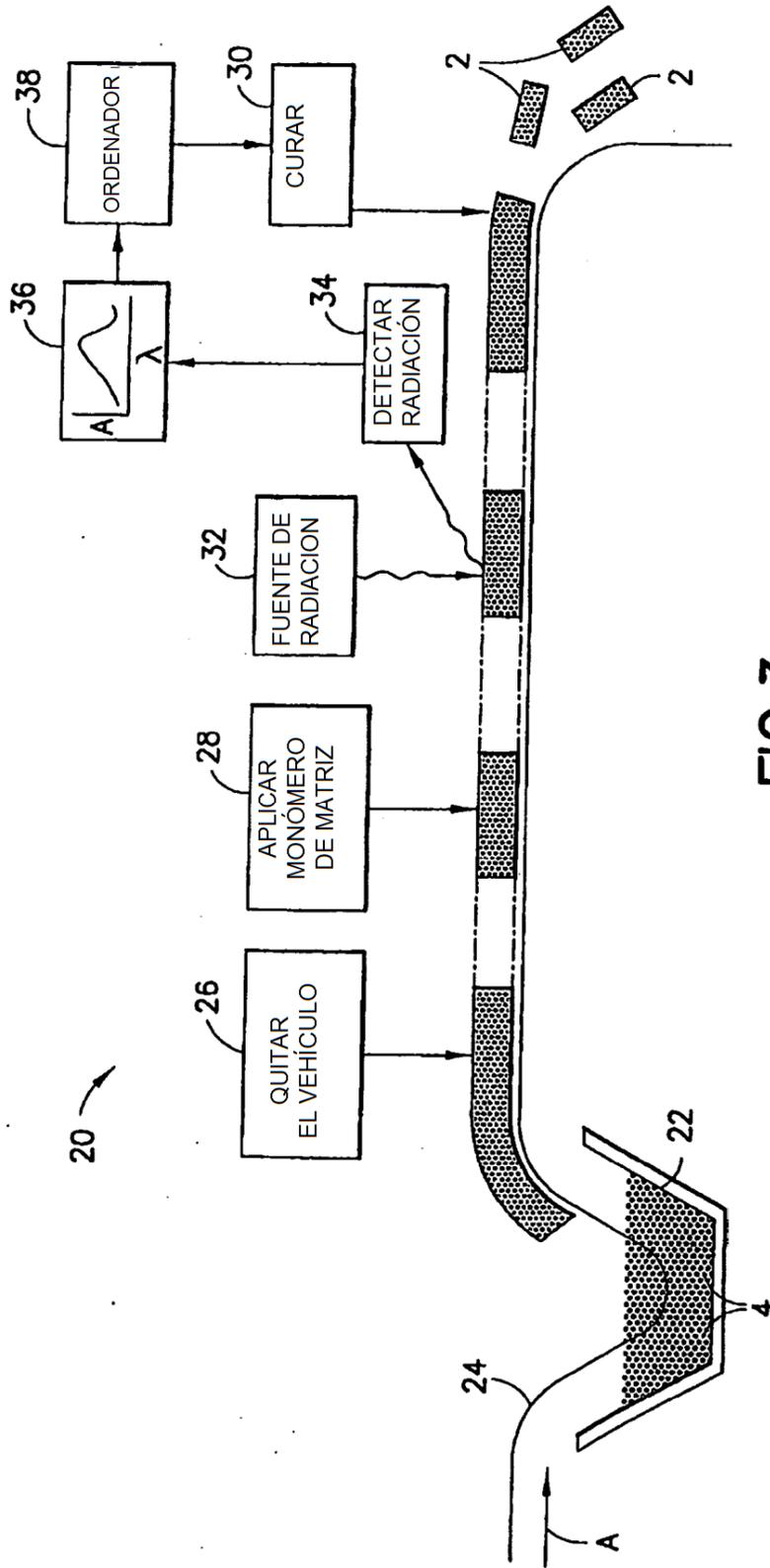


FIG.3