

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 733**

51 Int. Cl.:

C09K 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2008** **E 15000647 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019** **EP 2905320**

54 Título: **Laminado con cambio de color**

30 Prioridad:

17.12.2007 JP 2007324134

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

12.11.2019

73 Titular/es:

**THE PILOT INK CO., LTD. (100.0%)
3-17 Midori-cho Showa-ku Nagoya-shi
Aichi, JP**

72 Inventor/es:

**NAKASHIMA, AKIO y
SASADA, ATSUSHI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 730 733 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

Laminado con cambio de color

La presente invención se refiere a un laminado con cambio de color. Más específicamente, se refiere a un laminado con cambio de color capaz de presentar un color brillante metálico vivo mediante la unión de un líquido, tal como agua.

5 Hasta ahora se ha divulgado un laminado en el que se percibe visualmente una imagen de holograma proporcionando una capa porosa que contiene un pigmento de bajo índice de refracción sobre un soporte sobre el que se ha formado la imagen de holograma y convirtiendo la capa porosa en transparente por su absorción de un líquido (véase, por ejemplo, el documento de patente 1).

10 El laminado anterior muestra un tono de color derivado del pigmento de bajo índice de refracción en estado seco y la imagen de holograma es percibida visualmente mediante la transformación del pigmento de bajo índice de refracción a un modo transparente en un estado con agua absorbida, pero es difícil percibir visualmente una imagen de holograma altamente luminosa.

15 Además, se ha divulgado un laminado que comprende una capa porosa proporcionada parcialmente sobre un soporte que tiene una propiedad brillante, pero es difícil percibir visualmente la propiedad brillante incluso cuando la capa porosa absorbe agua y las propiedades cambiantes del laminado son malas (véase el documento de patente 2).

[Documento de patente 1] JP-A-2007-118198

[Documento de patente 2] JP-A-2004-243656

20 El documento JP 2003-127314 A divulga un laminado decolorante, en el que, en un cuerpo de soporte del laminado decolorante, se forma una capa porosa en la que se adhieren pigmentos con bajo índice de refracción en una resina aglutinante que comprende una resina de uretano reticulada por un polímero que contiene un grupo oxazolona en un estado dispersado.

25 La invención proporciona un laminado con cambio de color en el que un tono de color de una capa porosa que contiene un pigmento de bajo índice de refracción puede concebirse visualmente en un estado seco (estado sin líquido absorbido) de la capa porosa y claramente puede concebirse visualmente un color brillante metálico altamente luminoso en un estado transparente (un estado con líquido absorbido) mediante la humectación de la capa porosa mediante la aplicación de un líquido tal como agua.

30 El punto esencial de la invención es un laminado con cambio de color que comprende un soporte que tiene una propiedad brillante metálica y una capa porosa provista sobre la superficie del soporte, en la que la capa porosa comprende un pigmento de bajo índice de refracción y un pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente con un óxido metálico y/o un pigmento brillante metálico transparente que tiene una propiedad de color variable con el ángulo de visión ("color flopping") todo fijado sobre una resina aglutinante en un estado disperso y su transparencia es diferente en un estado con líquido absorbido y en un estado sin líquido absorbido.

35 Adicionalmente, la invención tiene las siguientes características: el pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente con un óxido metálico es un pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente seleccionado de entre mica natural, mica sintética, vidrio y alúmina con un óxido metálico y el pigmento brillante metálico transparente que tiene una propiedad de color variable con el ángulo de visión se selecciona de pigmentos brillantes metálicos transparentes de tipo cristal líquido colestérico y pigmentos brillantes metálicos transparentes formados mediante el revestimiento de óxido de silicio con uno o dos o más óxidos metálicos, en el que los pigmentos brillantes metálicos transparentes de tipo cristal líquido colestérico son materiales que cada uno se basa en una cadena principal de siloxano que tiene un mesógeno en la cadena lateral; y el diámetro a de partícula medio del pigmento brillante metálico transparente y el espesor b de la capa porosa satisfacen la siguiente expresión (1):

$$a \geq \sqrt{2} b \quad (1)$$

45 Adicionalmente, los requisitos de la invención son como sigue:

50 el diámetro medio de partícula del pigmento brillante metálico transparente es de 1 μm a 300 μm ; el diámetro medio de partícula del pigmento de bajo índice de refracción es de 0,03 μm a 5 μm ; la relación de masa del pigmento de bajo índice de refracción al pigmento o pigmentos brillantes metálicos transparentes en la capa porosa es 1:0,2 a 1:3; el espesor de la capa porosa es de 5 μm a 30 μm ; el espesor medio del pigmento brillante metálico transparente es de 0,01 μm a 5 μm ; el color brillante metálico del soporte es oro y el color de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente con un óxido metálico es oro; el color brillante metálico del soporte es plata y el color de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente con un óxido metálico es oro o plata; y similares.

55

En la invención, debido a que se proporciona una capa porosa que contiene un pigmento brillante metálico transparente sobre la superficie de un soporte que tiene una propiedad de brillo metálico, se percibe visualmente un tono de color derivado de la capa porosa en un estado seco y también la propiedad de brillo metálico percibida visualmente en un estado con líquido absorbido de la capa porosa causada por la aplicación de un líquido tal como agua tiene una luminancia excelente, de manera que la invención puede proporcionar un laminado con cambio de color que satisfaga tanto las propiedades cambiantes como las propiedades decorativas en el estado seco y en el estado con líquido absorbido y que pueda aplicarse a diversos campos tales como al campo de los juguetes, al campo de la decoración y al campo del diseño.

La Fig. 1 es una vista en sección transversal longitudinal de un ejemplo del laminado con cambio de color de la invención.

Descripción de los números y los signos de referencia

- 1 laminado con cambio de color
- 2 soporte
- 3 capa porosa

Como el soporte que tiene una propiedad de brillo metálico, pueden mencionarse películas metalizadas, películas de interferencia óptica que comprenden uno o dos o más óxidos y sulfuros, películas iridiscentes que muestran un fenómeno de interferencia óptica en el que 100 o más capas compuestas de dos o más polímeros se proporcionan como capas intermedias, películas de holograma, artículos procesados en los que las películas anteriores se proporcionan en la superficie, artículos procesados en los que se proporcionan láminas metalizadas sobre la superficie, artículos procesados en los que pigmentos brillantes metálicos tales como pigmentos perlados, polvos finos de aluminio y polvos de bronce son aplicados o amasados en la superficie, artículos procesados en los que se aplican homogéneamente, sobre la superficie, perlas de vidrio que tienen retrorreflectividad y similares.

La capa porosa formada sobre el soporte es una capa en la que un pigmento de bajo índice de refracción y un pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente con un óxido metálico y/o un pigmento brillante metálico transparente que tiene una propiedad de color variable con el ángulo de visión se fijan con un aglutinante de resina en un estado disperso.

Como el pigmento de bajo índice de refracción, pueden mencionarse ácido silícico y sus sales, polvo de barita, sulfato de bario, carbonato de bario, carbonato de calcio, yeso, arcilla, talco, blanco de alúmina, carbonato de magnesio y similares, que tienen un índice de refracción comprendido entre 1,4 y 1,8 y que muestran una buena transparencia cuando absorben una composición líquida.

Como las sales de ácido silícico, pueden mencionarse silicato de aluminio, silicato de aluminio y potasio, silicato de aluminio y sodio, silicato de aluminio y calcio, silicato de potasio, silicato de calcio, silicato de calcio y sodio, silicato de sodio, silicato de magnesio, silicato de magnesio y potasio y similares.

Como el pigmento de bajo índice de refracción, se usan adecuadamente los pigmentos que tienen un diámetro medio de partícula de 0,03 a 5,0 μm .

Cuando el diámetro medio de partícula del pigmento de bajo índice de refracción es menor que 0,03 μm , resulta difícil apantallar suficientemente el color brillante metálico del soporte en un estado seco de la capa porosa y también, debido a que la diferencia en los tonos de color en un estado seco y en un estado con líquido absorbido se hace pequeña, es posible que el beneficio de cambio de color se deteriore. Por otra parte, cuando el diámetro medio de partícula del pigmento de bajo índice de refracción excede 5,0 μm , el pigmento brillante metálico transparente y el pigmento de índice de refracción bajo que tiene un índice de refracción comprendido entre 1,4 y 1,8 entran en contacto entre sí en la capa porosa y, de esta manera, resulta difícil conseguir una orientación uniforme del pigmento brillante transparente metálico, de manera que la translucidez en el estado con líquido absorbido se deteriora y, de esta manera, se hace difícil expresar un buen color brillante metálico.

Además, pueden usarse dos o más tipos de pigmentos con bajo índice de refracción en combinación.

Como el pigmento de bajo índice de refracción usado adecuadamente, puede mencionarse el ácido silícico.

El ácido silícico puede ser ácido silícico producido por un procedimiento en seco, pero el ácido silícico producido por un procedimiento en húmedo (denominado en adelante ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo) es particularmente eficaz y satisface los requisitos para el uso práctico.

A continuación, se explica este punto.

El ácido silícico se produce como ácido silícico amorfo no cristalino y, dependiendo del procedimiento de producción del mismo, se clasifica aproximadamente en ácido silícico a través de un procedimiento en seco en el que se produce una reacción en fase vapor tal como la pirólisis de un haluro de silicio tal como tetracloruro de silicio (en adelante, denominado ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en seco) y en ácido silícico a través de un

procedimiento en húmedo en el que tiene lugar una reacción en fase líquida tal como la descomposición de silicato de sodio o similares con un ácido. Sin embargo, para realizar la función como capa porosa prevista por la invención, el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo es el más adecuado.

5 Es decir, el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en seco y el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo tienen una estructura diferente entre sí. En el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en seco existe una estructura tridimensional en la que las moléculas de ácido silícico están unidas estrechamente entre sí, mientras que el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo tiene lo que se denomina una fracción estructural bidimensional en la que las moléculas de ácido silícico están condensadas para formar una alineación molecular de gran longitud.

10 Por lo tanto, debido a que la estructura molecular se hace gruesa en comparación con el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en seco anterior, en el caso en que el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo se emplea como una capa porosa, la capa tiene excelentes propiedades de reflexión de luz difusa en un estado seco en comparación con el sistema que usa el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en seco y, por lo tanto, se supone que la capacidad de apantallamiento aumenta en un estado ordinario.

15 Además, en la capa porosa de la invención, se absorbe agua en la misma. El ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo tiene una mayor cantidad de grupos hidroxilo presentes como grupos silanol en comparación con el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en seco y el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo tiene un gran grado de hidrofiliidad, de manera que se emplea de manera adecuada.

20 En este contexto, con el fin de ajustar la capacidad de apantallamiento en el estado ordinario y la transparencia en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, el otro pigmento de bajo índice de refracción ampliamente usado puede ser usado también en combinación con el ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo.

25 Con el pigmento de bajo índice de refracción en la capa porosa, dependiendo de las propiedades tales como el diámetro de partícula, el área superficial específica y la cantidad absorbente de aceite, la cantidad a aplicar es preferentemente de 1 g/m² a 30 g/m², más preferentemente de 5 g/m² a 20 g/m² con el fin de satisfacer tanto la capacidad de apantallamiento en el estado ordinario como la transparencia en el estado con líquido absorbido.

Cuando la cantidad es inferior de 1 g/m², es difícil obtener suficiente capacidad de apantallamiento en el estado ordinario, mientras que cuando la cantidad excede 30 g/m², es difícil obtener suficiente transparencia en el estado con líquido absorbido.

30 En el pigmento brillante metálico transparente, el material del núcleo transparente se selecciona de entre mica natural, mica sintética, vidrio y alúmina, cuya superficie es revestida con un óxido de un metal tal como zirconio, cromo, vanadio o hierro.

35 Como el pigmento de color brillante metálico transparente que usa mica natural como material de núcleo, puede citarse como ejemplos los artículos con nombre comercial "Iriodin", N° 100 (de 10 a 60 µm: plata), 103 (de 10 a 50 µm: plata), 111 (15 µm: plata), 120 (de 5 a 20 µm: plata), 151 (de 5 a 100 µm: plata), 153 (de 30 a 100 µm: plata), 163 (de 40 a 200 µm: plata) µm: oro), 205 (de 10 a 60 µm: oro), 249 (de 10 a 100 µm: oro), 215 (de 10 a 60 µm: rojo púrpura), 217 (de 10 a 60 µm: bronce), 219 (de 10 a 60 µm: púrpura), 225 (de 10 a 60 µm: azul), 235 (de 10 a 60 µm: verde), 300 (de 10 a 60 µm: oro), 302 (de 5 a 20 µm: oro), 320 (de 10 a 60 µm: oro), 351 (de 5 a 100 µm: oro), 355 (de 30 a 100 µm: oro), 500 (de 10 a 60 µm: oro), 504 (de 10 a 60 µm: oro rojo), 520 (de 5 a 20 µm: oro), 530 (de 10 a 100 µm: oro) fabricados por Merck Ltd.,

40 artículos con nombre comercial "Marlin" N° magnapearl 3000 (de 2 a 10 µm: plata), satin white 9130F (de 4 a 32 µm: plata), super white 9020C (de 6 a 48 µm: plata), magnapearl 1000 (de 8 a 48 µm: plata), sparkle 9110P (de 10 a 110 µm: plata), super sparkle 9110S (de 10 a 150 µm: plata), highlight super gold 9230Z (de 6 a 48 µm: oro), highlight super red 9430Z (de 6 a 48 µm: rojo), highlight super green 9830Z (de 6 a 48 µm: verde), highlight super orange 9330Z (de 6 a 48 µm: naranja), highlight super violet 9530Z (de 6 a 48 µm: morado), highlight super blue 9630Z (de 6 a 48 µm: azul) fabricados por Engelhard,

45 artículos con nombre comercial "Lumina" N° gold (de 10 a 48 µm: oro), red (de 10 a 48 µm: rojo), red-blue (de 10 a 48 µm: morado), aqua-blue (de 10 a 48 µm: azul), turquoise (de 10 a 48 µm: verde azulado), green (de 10 a 48 µm: verde) fabricados por Engelhard.

50 En este contexto, la descripción entre paréntesis en los números de artículo representa los diámetros medios de partícula y los tonos de color de los pigmentos.

El diámetro medio de partícula es un diámetro medio de partícula determinado por un procedimiento de difracción láser, que es un diámetro de partícula que corresponde al 50% de la distribución acumulativa como un diámetro medio en base al volumen.

El espesor medio del pigmento brillante metálico transparente es de 0,01 a 1,0 µm.

55 El pigmento brillante metálico transparente que usa mica sintética como material de núcleo tiene un pequeño contenido de impurezas e iones metálicos que muestran tendencia a la coloración, tal como hierro, y es tiene una transparencia

excelente en comparación con el sistema que usa mica natural como material de núcleo.

La mica sintética se forma mediante el revestimiento con un óxido metálico compuesto de óxido de titanio y/u óxido de hierro como componente o componentes principales y muestra un color brillante metálico tal como oro, plata o un color metálico dependiendo de la tasa de revestimiento del óxido de metal.

- 5 Puede mencionarse un ejemplo de la mica sintética, $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{F}_2$. En este contexto, la forma de la mica sintética no está particularmente limitada, pero pueden citarse como ejemplos una forma plana y una forma de tipo escala.

10 Como el pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de la superficie de la mica sintética con un óxido metálico, pueden citarse como ejemplos los artículos con nombre comercial "Altimica" SB-100 (de 5 a 30 μm : plata), SD-100 (de 10 a 60 μm : plata), SE-100 (de 15 a 100 μm : plata), SF-100 (de 44-150 μm : plata), SH- 100 (de 150 a 600 μm : plata), YB-100 (de 5 a 30 μm : oro), YD-100 (de 10 a 60 μm de oro), YE-100 (de 15 a 100 μm : oro), YF-100 44-150 μm : oro), RB-100 (de 5 a 300 μm : rojo metálico), RD-100 (de 10 a 60 μm : rojo metálico), RE-100 (de 15 a 100 μm : rojo metálico), RF-100 (de 44 a 150 μm : rojo metálico), RBB-100 (de 5 a 30 μm : morado metálico), RBD-100 (de 10 a 60 μm : morado metálico), RBE-100 (de 15 a 100 μm : morado metálico), RBF VB-100 (de 5 a 30 μm : violeta metálico), VD-100 (de 10 a 60 μm : violeta metálico), VE-100 (de 15 a 100 μm : violeta metálico), VF-100 (de 44 a 150 μm : violeta metálico), BB-100 (de 5 a 30 μm : azul metálico), BD-100 (de 10 a 60 μm : azul metálico), BE-100 (de 15 a 100 μm : metálico azul), BF-100 (de 44 a 150 μm : azul metálico), GB-100 (de 5 a 30 μm : verde metálico), GD-100 (de 10 a 60 μm : verde metálico), GE-100 (de 15 a 100 μm : verde metálico), y GF-100 (de 44 a 150 μm : verde metálico) fabricados por Nihon Koken Kogyo Co., Ltd.

15 En este contexto, la descripción entre paréntesis en los números de artículo representa los diámetros medios de partícula y los tonos de color y el espesor medio es de 0,01 a 1,0 μm .

20 El pigmento brillante metálico transparente que usa vidrio como material de núcleo se forma mediante el revestimiento de la superficie de piezas de vidrio planas con un óxido metálico compuesto de óxido de titanio y/u óxido de hierro como componente principal, tiene un espesor medio de 0,1 a 5 μm , y muestra un color brillante metálico, tal como oro, plata, o un color metálico dependiendo de la tasa de revestimiento del óxido metálico.

25 Como el pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de la superficie de las piezas de vidrio con un óxido metálico, pueden citarse como ejemplos los artículos con nombre comercial "Metashine" N°: RCFSX-5450TS (6041) [espesor medio 5 ± 2 μm , tamaño medio de partícula 450 ± 145 μm : oro], RCFSX-5200TS (6042) [espesor medio 562 μm , tamaño medio de partícula 200 ± 70 μm : plata], RCFSX-5140TS (6043) [espesor medio 5 ± 2 μm , tamaño medio de partícula 140 ± 45 μm : plata], RCFSX-5080TS (6044) [espesor medio 5 ± 2 μm , tamaño medio de partícula 80 ± 30 μm : plata], RCFSX-2080TS (6046) [espesor medio 2 ± 1 μm , tamaño medio de partícula 80 ± 30 μm : plata], RCFSX- K120TS (6043) [espesor medio 20 ± 5 μm , tamaño medio de partícula 120 ± 20 μm : plata], RCFSX-5090RC (8052) [espesor medio 5 ± 2 μm , tamaño medio de partícula 90 ± 30 μm : oro], RCFSX-5090RC (8053) [espesor medio 5 ± 2 μm , tamaño medio de partícula 90 ± 30 μm : verde metálico], RCFSX-5090RC (8069) [espesor medio 5 ± 2 μm , tamaño medio de partícula 90 ± 30 μm : azul metálico], RCFSX-5090RC (8070) [espesor medio 5 ± 2 μm , tamaño medio de partícula 90 ± 30 μm : morado metálico] y RCFSX-5090RC (8071) [espesor medio 5 ± 2 μm , tamaño medio de partícula 90 ± 30 μm : rojo metálico]

30 Además, puede emplearse también un pigmento brillante metálico transparente revestido con doble capa en el que las superficies de las piezas de vidrio están revestidas con dióxido de silicio y revestidas además con óxido de titanio.

35 Debido a que el dióxido de silicio tiene una dureza más alta y una mejor resistencia al ácido que el vidrio, puede mantenerse un estado sin apenas grietas incluso cuando se reduce el espesor de las piezas de vidrio. Por consiguiente, puede reducirse la masa por área de reflexión y también se hace posible mejorar la transmitancia de la luz del pigmento.

40 Como el pigmento, pueden citarse como ejemplos los artículos con nombre comercial "Miraval" N°: 5311 Scenic White (de 10 a 100 μm : plata), 5411 Magic White (de 20 a 200 μm : plata), 5420 Magic Gold (de 20 a 200 μm : oro), 5421 Magic Blue (de 20 a 200 μm : azul), 5422 Magic Blue (de 20 a 200 μm : cobre), 5422 Magic Blue (de 20 a 200 μm : azul), 5425 Magic Turquoise (de 20 a 200 μm : verde azulado) y 5426 Magic Green (de 20 a 200 μm : verde) fabricados por Merck Ltd.

45 En este contexto, la descripción entre paréntesis en los números de artículo representa los diámetros medios de partícula y los tonos de color y el espesor medio es de 0,1 a 1,0 μm .

50 El pigmento brillante metálico transparente que usa alúmina como material de núcleo se forma mediante el revestimiento de la superficie de un óxido de aluminio con forma de escamas con un óxido metálico compuesto de óxido de titanio y/u óxido de hierro como componente o componentes principales y muestra color brillante metálico, tal como oro, plata, o un color metálico dependiendo de la tasa de revestimiento del óxido metálico.

55 Como el pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de la superficie de la alúmina con un óxido metálico, pueden citarse como ejemplos los artículos con nombre comercial "Silalic" N°: T60-10WNT (de 10 a 30 μm : plata), T60-20WNT (de 10 a 30 μm : oro), T60-21WNT (de 10 a 30 μm : rojo), F60-50WNT (de 10 a 30 μm :

cobre), F60-51WNT (de 10 a 30 μm : rojo) y T50-10 (de 10 a 30 μm : plata) fabricados por Merck Ltd.

En este contexto, la descripción entre paréntesis en los números de artículo representa los diámetros medios de partícula y los tonos de color y el espesor medio es de 0,1 a 1,0 μm .

5 El pigmento brillante metálico transparente que tiene una propiedad de color variable con el ángulo de visión se selecciona de entre pigmentos brillo metálicos transparentes, de tipo cristal líquido colestérico, y pigmentos brillante metálicos transparentes formados mediante el revestimiento de óxido de silicio con uno o dos o más tipos de óxidos metálicos.

Se explicará el pigmento brillante metálico transparente de tipo cristal líquido colestérico.

10 Un polímero cristalino líquido a ser usado como el pigmento brillante brillo metálico transparente de tipo cristal líquido colestérico tiene propiedades que hacen que la luz ser refleje sólo en una parte del intervalo de una luz incidente que tiene un amplio espectro por un efecto de interferencia de luz y la luz es transmitida en el intervalo distinto al intervalo anterior. El intervalo del espectro de reflexión está determinado por la anchura de paso de un polímero helicoidal y el índice de refracción del material, y el intervalo del espectro de reflexión se divide en componentes de luz polarizadas helicoidalmente a la izquierda y helicoidalmente a la derecha. En ese momento, dependiendo de la dirección de rotación de la hélice, es posible reflejar una componente y transmitir la otra. De esta manera, el pigmento brillante metálico transparente de tipo cristal líquido colestérico tiene propiedades de transmisión y reflexión a lo largo de todo el espectro, es decir, un excelente brillo metálico y una propiedad de color variable con el ángulo de visión que cambia un tono de color dependiendo del punto de observación.

20 Además, el pigmento brillante metálico transparente de tipo cristal líquido colestérico tiene una propiedad brillante y también transparencia.

Los pigmentos brillantes metálicos transparentes de tipo cristal líquido colestérico son materiales que están basados cada uno en una cadena principal de siloxano que tiene un mesógeno en la cadena lateral.

25 Como el pigmento brillante transparente metálico transparente de tipo cristal líquido colestérico, pueden mencionarse específicamente los artículos con nombre comercial "Helicone HC" N°: Zafiro (30 μm : azul \rightarrow color oscuro), Scarabeus (30 μm : verde \rightarrow azul), Jade (30 μm : oro \rightarrow azul verdoso), Maple (30 μm : bronce \rightarrow verde) y similares fabricados por Wacker Chemie.

En este contexto, la descripción entre paréntesis en los números de artículo representa los diámetros medios de partícula y los tonos de color y el espesor medio es de 5 μm .

30 Entre los pigmentos brillantes metálicos transparentes que tienen la propiedad de color variable con el ángulo de visión, el pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de óxido de silicio con uno o dos o más tipos de óxidos metálicos tiene una propiedad transmisora de luz y tiene también una propiedad de color variable con el ángulo de visión capaz de expresar diversos colores dependiendo del ángulo en el que se observa visualmente el pigmento y el ángulo en de entrada de la luz por un efecto de interferencia de luz y una excelente propiedad brillante metálica.

35 Además, en el caso en el que el óxido de silicio se recubre con dos o más tipos de óxidos metálicos en múltiples capas, la propiedad de color variable con el ángulo de visión y la propiedad brillante metálica pueden impartirse más eficazmente usando óxidos metálicos con reflectividades lumínicas diferentes.

Como los óxidos metálicos, pueden mencionarse óxido de estaño, óxido de titanio, óxido de hierro y similares.

40 Como el pigmento brillante metálico, puede citarse como ejemplos los nombres comerciales: Colorstream T10-01 Viola Fantasy (20 μm : púrpura \rightarrow plata \rightarrow verde \rightarrow azul), Colorstream T10-02 Artic Fire (20 μm : azul verdoso \rightarrow plata \rightarrow rojo \rightarrow oro), Colorstream T10-03 Tropic Sunrise (20 μm : verde \rightarrow plata \rightarrow rojo \rightarrow naranja) y similares fabricados por Merck Ltd.

En este contexto, la descripción entre paréntesis en los números de artículo representa los diámetros medios de partícula y los tonos de color y el espesor medio es de 0,01 a 1,0 μm .

45 El diámetro medio de partícula del pigmento brillante metálico transparente o del pigmento brillante metálico transparente que tiene una propiedad de color variable con el ángulo de visión no está particularmente limitado pero el diámetro medio de partícula está adecuadamente comprendido en el intervalo de 1 μm a 300 μm , preferentemente de 10 μm a 200 μm .

50 Cuando el diámetro de partícula medio del pigmento brillante metálico transparente es menor que 1 μm , la orientación del pigmento brillante transparente metálico en la capa porosa se hace heterogénea y es difícil obtener una propiedad brillante suficiente y una propiedad de color variable con el ángulo de visión.

Por otra parte, cuando el diámetro medio de partícula supera los 300 μm , el pigmento brillante metálico transparente es difícil de dispersar en un estado homogéneo y se localiza en la capa porosa o el espesor de la capa porosa se hace

heterogéneo y es posible que el cambio de color en el estado con líquido absorbido y en el estado sin líquido absorbido sea poco claro. Además, cuando el diámetro medio de partícula excede 300 µm, es posible que la idoneidad de impresión para la impresión serigráfica y la impresión mediante huecograbado se deteriore.

5 La relación de masas del pigmento de bajo índice de refracción al pigmento brillante transparente metálico en la capa porosa es preferentemente de 1:0,2 a 1:3.

10 En el caso en que el pigmento brillante metálico transparente es inferior a 0,2 con respecto a 1 del pigmento de bajo índice de refracción, es difícil expresar una buena propiedad brillante metálica o una propiedad de color variable con el ángulo de visión en la absorción de líquido de la capa porosa. Por otra parte, cuando el pigmento brillante metálico transparente excede 3 con respecto a 1 del pigmento de bajo índice de refracción, se hace difícil apantallar suficientemente el color brillante metálico subyacente en el momento de la desabsorción, la diferencia entre los tonos de color en el momento de la desabsorción de líquido y en el momento de la absorción de líquido se reduce, y el beneficio del cambio de color se deteriora fácilmente.

15 El espesor de la capa porosa es preferentemente de 5 µm a 30 µm, más preferentemente de 10 µm a 20 µm. Cuando el espesor de la capa porosa es inferior a 5 µm, resulta difícil apantallar suficientemente el color brillante metálico del soporte subyacente en el momento de absorción de líquido en la capa porosa, la diferencia entre los tonos de color en el momento de absorción de líquido y en el momento de desabsorción de líquido se reduce, y el beneficio del cambio de color se deteriora fácilmente. Por otra parte, cuando el espesor de la capa porosa excede 30 µm, es posible que la translucidez de la capa porosa en el momento de absorción de líquido se deteriore y resulta difícil percibir visualmente el color brillante metálico derivado desde el soporte. Además, es posible que la propiedad de orientación del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa se torne heterogénea y resulta difícil expresar una buena propiedad de color brillante metálico y una buena propiedad de color variable con el ángulo de visión en el momento de la absorción de líquido.

20 El espesor medio del pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento del material de núcleo transparente con un óxido metálico o del pigmento brillante metálico transparente que tiene una propiedad de color variable con el ángulo de visión es preferentemente de 0,01 µm a 5 µm. Cuando el espesor medio es inferior a 0,01 µm, es posible que el pigmento brillante metálico transparente se vea afectado por el contacto con el pigmento de bajo índice de refracción contenido en la capa porosa, de manera que es difícil obtener la propiedad brillante metálica deseada. Por otra parte, cuando el espesor medio del pigmento brillante metálico transparente excede 5 µm, la propiedad de apantallamiento contra la luz en el estado sin líquido absorbido disminuye, resulta difícil apantallar el color brillante metálico derivado desde el soporte, la diferencia entre los tonos de color en el estado sin líquido absorbido y en el estado con líquido absorbido se reduce, y es posible que el beneficio de cambio de color se deteriore.

25 El diámetro a medio de partícula del pigmento brillante metálico transparente o del pigmento brillante metálico transparente que tiene una propiedad de color variable con el ángulo de visión y el espesor b de la capa porosa satisfacen la expresión (1) siguiente.

35
$$a \geq \sqrt{2} b \quad (1)$$

Cuando el diámetro a medio de partícula del pigmento brillante metálico transparente es menor que $\sqrt{2}b$, el pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa está frecuentemente presente en un ángulo mayor de 45° hacia el soporte y, de esta manera, es difícil percibir visualmente el color brillante metálico por la dispersión lumínica.

40 Con el fin de obtener un buen efecto brillante, es necesario que el pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa esté presente homogéneamente en una dirección paralela hacia el soporte y preferentemente esté presente en un ángulo de 45° o menor hacia el soporte. Por lo tanto, en el diámetro a medio de partícula del pigmento brillante metálico transparente y el espesor b de la capa porosa, el cumplimiento del requisito de la expresión (1) significa que el pigmento de color brillante metálico transparente muestra una buena propiedad de orientación en la capa porosa.

45 El pigmento de bajo índice de refracción y el pigmento brillante metálico transparente se dispersan en un vehículo que contiene una resina aglutinante como un aglutinante y, después de aplicada sobre el soporte, la materia volátil se elimina hasta la sequedad para formar una capa porosa.

50 Como la resina aglutinante, pueden mencionarse resinas basadas en uretano, resinas de nylon, resinas de acetato de vinilo, resinas de éster acrílico, resinas de copolímero de éster acrílico, resinas de poliálcool acrílico, resinas de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, resinas de ácido maleico, resinas de poliéster, resinas de estireno, resinas de copolímeros de estireno, resinas de polietileno, resinas de policarbonato, resinas epoxi, resinas de copolímeros de estirenobutadieno, resinas de copolímeros de acrilonitrilo-budadieno, resinas de copolímeros de metacrilato de metilobutadieno, resinas de butadieno, resinas de cloropreno, resinas de melamina y emulsiones de las resinas anteriores, caseína, almidón, derivados de celulosa, alcohol polivinílico, resinas de urea, resinas fenólicas y similares.

55 La proporción de mezcla del pigmento de bajo índice de refracción a la resina aglutinante depende del tipo y de la forma del ácido silícico, pero el contenido de materia sólida de la resina aglutinante es preferentemente de 0,5 a 2 partes en masa, más preferentemente de 0,8 a 1,5 partes en masa, con relación a 1 parte en masa del pigmento de bajo índice de refracción. Cuando el contenido de materia sólida de la resina aglutinante es inferior a 0,5 partes en

masa con relación a 1 parte en peso del pigmento de bajo índice de refracción, es difícil obtener una resistencia práctica de la película, mientras que cuando el contenido de materia sólida excede 2 partes en masa, la permeabilidad del agua al interior de la capa porosa empeora.

5 Debido a que la capa porosa tiene una pequeña proporción de mezcla de la resina aglutinante con relación a un colorante en comparación con las películas revestidas comunes, es difícil obtener una resistencia de película suficiente. Con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión, es eficaz el uso de resinas de nylon o resinas basadas en uretano de entre las resinas aglutinantes indicadas anteriormente.

10 Como las resinas basadas en uretano, hay resinas de uretano basadas en poliéster, resinas de uretano basadas en policarbonato, resinas de uretano basadas en poliéter y similares y, pueden usarse como una combinación de dos o más de las mismas. Además, puede usarse una resina de emulsión basada en uretano en la que la resina anterior se emulsiona en agua y una resina de uretano de tipo dispersión coloidal (tipo ionómero) en la que una resina de uretano (ionómero de uretano) se autoemulsiona en agua para formar una solución o una dispersión sin requerir ningún emulsionante por la acción de los grupos iónicos de la propia resina (ionómero).

15 Con respecto a las resinas de uretano anteriores, pueden usarse cualquiera de las resinas acuosas basadas en uretano o resinas oleosas basadas en uretano, pero, en la invención, las resinas acuosas basadas en uretano, particularmente las resinas de emulsión basadas en uretano y las resinas de uretano dispersado en coloide se emplean de manera adecuada.

20 Las resinas basadas en uretano anteriores pueden usarse individualmente, pero, dependiendo del tipo de soporte y del rendimiento requerido para la película, la otra resina aglutinante puede usarse en combinación. En el caso en el que se usa una resina aglutinante distinta de las resinas basadas en uretano en combinación, para obtener una resistencia de película práctica, la resina basada en uretano se incorpora preferentemente en la resina aglutinante de la capa porosa en una cantidad del 30% o más como una proporción de masa de contenido de materia sólida. En la resina aglutinante, la resistencia de la película puede mejorarse adicionalmente reticulando una resina reticulable con la adición de cualquier agente reticulante.

25 Entre las resinas aglutinantes anteriores, hay resinas con diferentes afinidades por el agua. Un tiempo para la penetración en la capa porosa, un grado de penetración y una velocidad de secado después de la penetración pueden ajustarse combinando las mismas. Además, el ajuste puede controlarse añadiendo de manera adecuada un dispersante.

30 La capa porosa puede ser formada mediante medios conocidos incluyendo medios de impresión tales como serigrafía, impresión offset, impresión por huecograbado, recubridor, impresión Tanpo y transcripción, revestimiento con cepillo, revestimiento por pulverización, revestimiento electrostático, revestimiento por electrodeposición, revestimiento por flujo, revestimiento por rodillo, revestimiento por inmersión y similares.

35 Además, la coloración de la capa porosa en estado seco puede conseguirse añadiendo un pigmento coloreado común a la capa porosa, pero el pigmento coloreado a aplicar es preferentemente uno altamente transparente y un pigmento coloreado que tiene un diámetro medio de partícula de 0,01 μm a 1,0 μm es adecuado.

40 Debido a que la capa porosa en estado seco puede ajustarse a cualquier tono de color mediante la constitución anterior, las propiedades decorativas pueden ser mejoradas adicionalmente. Además, debido a que el tono de color como un color mixto del tono de color derivado desde el pigmento en la capa anterior y del tono de color derivado desde el soporte subyacente que tiene una propiedad brillante metálica se percibe visualmente, la variación del cambio de color puede ampliarse y, de esta manera, el laminado tiene una aplicabilidad excelente en diversos usos.

En este contexto, si es necesario, es posible proporcionar una imagen coloreada sobre la capa porosa para formar una constitución que muestra cambios de modo complejos o para proporcionar una imagen coloreada entre el soporte y la capa porosa.

45 La imagen coloreada proporcionada entre el soporte y la capa porosa puede concebirse visualmente a través de la capa porosa cuando la capa está en un estado con agua absorbida y, de esta manera, puede mejorarse un efecto visual.

A continuación, se explica la correlación entre el color brillante metálico del soporte y el tono de color de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente.

50 El color brillante metálico del soporte y el tono de color de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente puede ser cualquiera, siempre que la capa porosa muestre una buena propiedad brillante en un estado con líquido absorbido y la combinación no está particularmente limitada. Sin embargo, como resultado de estudios sobre realizaciones preferentes para las combinaciones del color brillante metálico del soporte y el tono de color de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente, pueden encontrarse combinaciones capaces de obtener una propiedad brillante superior y, por lo tanto, se describirán a continuación.

55 Con el fin de concebir visualmente un buen color brillante de metal dorado en un estado con líquido absorbido de la

capa porosa, es preferente que el soporte sea de un color dorado y que la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente sea de color oro. Además, con el fin de concebir visualmente un buen color brillante metálico plateado en un estado con líquido absorbido de la capa porosa, es preferente que el soporte sea de color plata y la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente sea de color oro o plata o un color mezcla de los colores oro y plata.

- 5 Además, en el caso en que el soporte es de un color metálico, excluyendo los colores oro y plata, por ejemplo, un color metálico azul, un color metálico verde, un color metálico rojo, un color metálico morado o similar, es preferente que la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente sea un color brillante metálico que no tiene una relación de color complementario con el color brillante metálico del soporte. Esto es debido a que el color brillante metálico visualmente concebido se convierte en un tono de color indistinto blanco y no puede obtenerse un color
10 brillante vivo cuando el color brillante metálico del soporte y el tono de color de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente tienen una relación de color complementario entre sí.

15 Como un medio para unir un líquido tal como agua al laminado con cambio de color anterior, además de su inmersión directa en un líquido tal como agua o el humedecimiento de una mano o un dedo con un líquido tal como agua y el contacto subsiguiente con el mismo, puede aplicarse también una herramienta de fijación para un líquido tal como el agua.

20 Como la herramienta de fijación, puede mencionarse un aparato para pulverizar un líquido, tal como una pistola de agua o un pulverizador, una herramienta de escritura o de aplicación que tiene un punto de un cepillo de escritura, un cuerpo de pluma fibroso o similar en la parte de extremo, una herramienta de escritura o de aplicación que comprende un recipiente en el que está contenido un líquido y un cuerpo o cepillo fibroso a través del cual se conduce el líquido en el recipiente, un sello y similares.

En este contexto, es posible constituir un conjunto laminado con cambio de color en combinación con la herramienta de fijación anterior con el laminado con cambio de color.

25 En cuanto al líquido, se usa agua de manera adecuada en vista de la seguridad y el coste. Sin embargo, el líquido no está limitado en este contexto y puede usarse un disolvente orgánico seleccionado de entre alcoholes, éteres, acetales, ésteres, glicoles, cetonas, hidrocarburos alifáticos o una mezcla de agua y un disolvente orgánico.

Entre los disolventes orgánicos anteriores, se usan de manera adecuada parafina líquida, un aceite vegetal, un éster alifático tal como un éster de ácido adípico, un glicol tal como propilenglicol o glicerina, ya que son excelentes en seguridad en comparación con los otros disolventes orgánicos.

30 Además, el almacenamiento a largo plazo de la imagen formada en el laminado con cambio de color puede conseguirse mediante el uso de una materia sólida que tiene un índice de refracción de 1,3 a 1,8 disuelto y/o dispersado en el líquido.

35 La materia sólida que tiene un índice de refracción de 1,3 a 1,8 es una sustancia que muestra un estado sólido a 20°C. La materia permanece en la capa porosa incluso cuando el medio se seca y permite que la imagen sea percibida visualmente de manera permanente. Por lo tanto, se usa la materia sólida que tiene un índice de refracción de 1,3 a 1,8, preferentemente de 1,4 a 1,7.

40 La materia sólida no está particularmente limitada, siempre que sea una sustancia orgánica o inorgánica que tiene un índice de refracción comprendido entre 1,3 y 1,8 pero, como sustancias orgánicas, pueden citarse como ejemplos resinas u oligómeros sintéticos tales como resinas de copolímeros de etileno-acetato de vinilo, resinas acrílicas, polietilenglicol, polipropilenglicol y polivinilpirrolidona, productos naturales o resinas semisintéticas tales como acetato de celulosa y derivados de almidón, aceites sólidos y grasas tales como ácidos grasos superiores, alcoholes superiores, ésteres de ácidos grasos, ésteres de oxiácidos, ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos y ésteres de ácidos grasos de alquilgliceriléter, tensioactivos tales como ésteres de ácidos grasos de glicerina, polisacáridos y glicósidos tales como azúcares de almidón y dextrano, vitaminas tales como vitamina A y lipoamidas, aminoácidos y similares. Además, como sustancias inorgánicas, pueden citarse como ejemplos cloruro de calcio, cloruro de sodio, silicato sódico, polvo blanqueador, carbonato disódico, cal sodada, silicato de aluminio, sulfato de aluminio, alumbre de amonio, sulfato de amonio, carbonato de calcio, sílice coloidal y similares.

A continuación, se describen Ejemplos, pero la invención no está limitada a los Ejemplos. La parte o las partes en los Ejemplos representan parte o partes en peso.

Ejemplo 1 (véase la Fig. 1)

50 Usando una tinta de serigrafía formada mezclando homogéneamente 10 partes de un polvo de bronce y 10 partes de un pigmento perlado de color cuya luz reflectante es de color oro en 80 partes de una resina aglutinante que contiene una emulsión acrílica como componente principal, se realizó una impresión de área completa sobre un papel sintético blanco que tenía un espesor de 200 µm por medio de una placa de tamiz de malla 180 para obtener un soporte 2 que tenía un color brillante metálico dorado.

55 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 10 partes de un pigmento brillante metálico

transparente formado mediante el revestimiento de la superficie de mica natural con óxido de titanio [nombre comercial: Iriodin 240, fabricado por Merck Japan, Ltd., diámetro medio de partícula: 40 µm, espesor medio: 0,05 µm, luz reflectante: oro], 10 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 30 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran HW-930, fabricado por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 50%], 40 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 3 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 150 para proporcionar una capa 3 porosa que tenía un espesor de 15 µm, obteniéndose de esta manera un laminado 1 con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, un estado blanco derivado desde la capa porosa se percibe visualmente en un estado seco.

Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color brillante metálico dorado altamente luminoso, que se deriva del color dorado del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color brillante metálico dorado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo de Referencia 2

Una lámina de aluminio coloreada con un colorante azul se transcribió completamente sobre un papel blanco que tenía un espesor de 300 µm para obtener un soporte de color metálico azul.

Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 10 partes de un pigmento brillante metálico transparente obtenido mediante el revestimiento de la superficie de laminillas o copos de alúmina con óxido de titanio [nombre comercial: Silalic T60-23WNT Galaxy Blue, fabricado por Merck Japan, Ltd., diámetro medio de partícula: 18 µm, espesor medio: 0,1 µm, luz reflectante: azul], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, Nihon Silice Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm] 30 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran HW-930, fabricada por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 50%], 40 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 3 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 180 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 13 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, un estado blanco derivado desde la capa porosa se percibe visualmente en un estado seco.

Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color metálico azul brillante, altamente luminoso, que se deriva del color metálico azul del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color metálico azul se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 3

Se formó una capa depositada de aluminio sobre la superficie de una lámina de cloruro de polivinilo transparente que tenía un espesor de 50 µm para obtener un soporte que tenía un brillo metálico plateado.

Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 10 partes de un pigmento brillante metálico transparente obtenido mediante el revestimiento de la superficie de copos de alúmina con óxido de titanio [nombre comercial Silalic T60-10WNT Crystal Silver, fabricado por Merck Japan, Ltd., diámetro medio de partícula: 18 µm, espesor medio: 0,1 µm, luz reflectante: plata], 5 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 15 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran HW-930, fabricada por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 50%], 30 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 3 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 180 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 10 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, un estado blanco derivado desde la capa porosa se percibe visualmente en un estado seco.

5 Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color brillante metálico plateado, altamente luminoso, que se deriva del color plateado del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color plateado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 4

10 Una lámina de aluminio coloreada con un tinte amarillo se transcribió completamente sobre un papel blanco que tenía un espesor de 500 µm para obtener un soporte que tenía un color brillante metálico dorado.

15 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 30 partes de un pigmento brillante metálico transparente obtenido mediante el revestimiento de la superficie de mica natural con óxido de titanio [nombre comercial: Iriodin 249, fabricado por Merck Japan, Ltd., diámetro medio de partícula: 40 µm, espesor promedio: 0,1 µm, luz reflectante: oro], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 30 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran HW-930, fabricado por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 50%], 40 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 3 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

20 Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 120 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 18 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

25 Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color metálico dorado brillante, altamente luminoso, que se deriva del color dorado del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color dorado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 5

30 Se depositó una lámina de aluminio sobre un artículo de resina, moldeado, esférico, y se aplicó a la misma un colorante transparente verde para obtener un soporte que tenía un color metálico verde.

35 Se obtuvo una tinta de pulverización mezclando homogéneamente y agitando 2 partes de un pigmento brillante metálico transparente obtenido mediante el revestimiento de la superficie de copos de alúmina con óxido de titanio [nombre comercial: Silalic T60-25WNT Cosmetic Turquoise, fabricado por Merck Japan, Ltd., diámetro medio de partícula: 20 µm, espesor medio: 0,1 µm, luz reflectante: verde azulado], 10 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-1011, Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 1,5 µm], 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Permarine UA-150, fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd., contenido de materia sólida: 30%], 30 partes de agua, 10 partes de alcohol isopropílico, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3,0 partes de un agente de nivelación y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

40 Usando la tinta de pulverización anterior, se proporcionó una capa porosa que tenía un espesor de 10 µm sobre el soporte anterior para obtener un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

45 Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color metálico verde brillante, altamente luminoso, que se deriva del color metálico verde del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color metálico verde se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

50 Ejemplo 6

Una lámina de holograma de tipo reflexión de color morado sobre la que se había formado una capa depositada de

aluminio se adhirió a una superficie en relieve de una lámina de tereftalato de polietileno transparente que tenía un espesor de 25 µm para obtener un soporte.

5 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 10 partes de un pigmento brillante metálico transparente obtenido mediante el revestimiento de la superficie de una mica sintética con óxido de titanio [nombre comercial: Ultimica BV-100, fabricado por Nihon Koken Kogyo Co., Ltd., diámetro medio de partícula: 25 µm, espesor medio: 0,05 µm, luz reflectante: morado], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200A, Nihon Silica Kogyo K.K., 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran AP-10, fabricado por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 30%], 30 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

10 Usando la tinta de impresión anterior, se aplicó sobre el soporte anterior por medio de un aplicador de cámara cerrada para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 10 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

15 En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente una imagen de holograma morada brillante luminosa que se deriva desde el holograma del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

20 La imagen de holograma morada se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo de Referencia 7

25 Usando una tinta de serigrafía formada mezclando homogéneamente 10 partes de un polvo de bronce y 10 partes de un pigmento brillante metálico cuya luz reflectante es de color dorado en 80 partes de una resina aglutinante que contiene una emulsión acrílica como componente principal, se realizó una impresión sobre una tela de tafetán de poliéster que tenía un peso unitario de 70 g/m² por medio de una placa de tamiz de malla 180 para obtener un soporte que tenía un brillo metálico dorado.

30 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 20 partes de un pigmento brillante metálico transparente obtenido mediante el revestimiento de la superficie de una mica sintética con óxido de titanio [nombre comercial: Ultimica YD-100, fabricado por Nihon Koken Kogyo Co., Ltd., diámetro medio de partícula: 25 µm, espesor medio: 0,05 µm, luz reflectante: oro], 10 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, fabricado por Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran AP-10, fabricado por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 30%], 30 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

35 Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 100 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 25 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

40 En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

Cuando el agua se une a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color brillante metálico dorado, brillante, altamente luminoso, que se deriva del color dorado del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

45 El color dorado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 8

Se amasó un polvo de bronce y un pigmento brillante metálico (pigmento perlado) cuya luz reflectante era de color dorado en una resina ABS y se formó una placa plana mediante una máquina de moldeo por inyección para obtener un soporte que tenía un brillo metálico dorado.

50 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 15 partes de un pigmento brillante metálico transparente obtenido mediante el revestimiento de piezas de vidrio planas con óxido de titanio [nombre comercial: Metashine MC1080RY, fabricado por Nippon Sheet Glass Co., Ltd., diámetro medio de partícula: 80 µm, espesor medio: 1 µm, luz reflectante: oro], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 50 partes de una emulsión

de uretano [nombre comercial: Hydran AP-10 fabricada por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 30%], 40 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

5 Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 150 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 15 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

10 Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color brillante metálico dorado, altamente luminoso, que se deriva del color dorado del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color brillante metálico dorado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 9

15 Usando una tinta de pulverización formada mezclando homogéneamente 20 partes de un pigmento brillante metálico azul (pigmento perlado) en 80 partes de una resina aglutinante que contenía una resina acrílica como componente principal, se realizó un revestimiento por pulverización sobre un artículo de resina moldeado, de color negro, para obtener un soporte que tenía un color metálico azul.

20 Se obtuvo una tinta de pulverización mezclando homogéneamente y agitando 45 partes de un pigmento brillante metálico transparente obtenido mediante el revestimiento de piezas de vidrio planas con óxido de titanio [nombre comercial: Metashine MC5090RB, fabricado por Nippon Sheet Glass Co., Ltd., diámetro medio de partícula: 90 µm, espesor medio: 5 µm, luz reflectante: azul], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-1011, Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 1,5 µm], 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Permarine UA-150, fabricada por Sanyo Chemical Industries, Ltd., contenido de materia sólida: 30%], 30 partes de agua, 20 partes de alcohol isopropílico, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3,0 partes de un agente de nivelación y 3 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

25 La tinta de pulverización anterior se aplicó uniformemente sobre el soporte anterior para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 20 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

30 En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color metálico azul brillante, altamente luminoso, que se deriva del color metálico azul del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

35 El color metálico azul se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 10

40 Usando una tinta de serigrafía formada mezclando homogéneamente 10 partes de un polvo de bronce y 10 partes de un pigmento brillante metálico dorado (pigmento perlado) en 80 partes de una resina aglutinante que contenía una emulsión de uretano como componente principal, se realizó una impresión sólida de área completa sobre una película de poliéster blanco que tenía un espesor de 100 µm por medio de una placa de tamiz de malla 180 para obtener un soporte que tenía un color brillante metálico dorado.

45 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando y agitando homogéneamente 15 partes de un pigmento brillante metálico transparente obtenido mediante el revestimiento de la superficie de piezas de vidrio planas con dióxido de silicio y revistiendo adicionalmente el producto revestido con dióxido de titanio [nombre comercial: Miraval 5420 Magic Gold, fabricado por Merck Ltd., diámetro medio de partícula: 70 µm, espesor medio: 1,0 µm, luz reflectante: oro], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, fabricado por Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran AP-10, fabricada por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 30%], 30 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

50 Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 150 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 15 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

5 Cuando el agua se une a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color brillante metálico dorado, brillante, altamente luminoso, que se deriva del color dorado del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color dorado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 11

10 Usando una tinta de serigrafía formada mezclando homogéneamente 10 partes de un polvo de bronce y 10 partes de un pigmento brillante metálico dorado (pigmento perlado) en 80 partes de una resina aglutinante que contenía una emulsión de uretano como componente principal, se realizó una impresión sólida de área completa sobre un papel sintético blanco que tenía un espesor de 130 µm por medio de una placa de tamiz de malla 180 para obtener un soporte que tenía un color brillante metálico dorado.

15 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 15 partes de un pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de la superficie de piezas de vidrio planas con dióxido de silicio y un revestimiento adicional del producto revestido con dióxido de titanio [nombre comercial Miraval 5420 Magic Gold, fabricado por Merck Ltd., diámetro medio de partícula: 70 µm, espesor medio: 1,0 µm, luz reflectante: oro], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-74P, fabricado por Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula 2,5 µm], 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran AP-10, fabricada por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 30%], 30 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

25 Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 150 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 15 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

30 Cuando el agua se une a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color brillante metálico dorado, brillante, altamente luminoso, que se deriva del color dorado del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color dorado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 12

35 Usando una tinta de serigrafía formada mezclando homogéneamente 15 partes de un pigmento brillante metálico (pigmento perlado) cuya luz reflectante es de color dorado en 80 partes de una resina aglutinante que contiene una emulsión de uretano como componente principal, se realizó una impresión sólida de área completa sobre un papel sintético negro que tenía un espesor de 200 µm por medio de una placa de tamiz de malla 180 para obtener un soporte de color brillante metálico dorado.

40 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 15 partes de un pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de piezas de vidrio planas con óxido de titanio [nombre comercial: Metashine MC1080RY, fabricado por Nippon Sheet Glass Co., Ltd., diámetro medio de partícula 80 µm, espesor medio: 1 µm, luz reflectante: oro], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-150J, fabricado por Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 4,0 µm], 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran AP-10, fabricada por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 30%], 40 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

50 Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 150 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 18 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

Cuando el agua se une a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color brillante metálico dorado, brillante, altamente luminoso, que se deriva del color dorado del soporte y de la luz reflectante

del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color dorado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 13

- 5 Usando una tinta de serigrafía formada mezclando homogéneamente 20 partes de un polvo fino de aluminio en 80 partes de una resina aglutinante que contiene una emulsión acrílica como un componente principal, se realizó una impresión sólida de área completa sobre un papel sintético blanco que tenía un espesor de 200 µm por medio de una placa de tamiz de malla 180 y el conjunto se secó y se curó para obtener un soporte que tenía un color brillante metálico plateado.
- 10 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 10 partes de un pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de piezas de vidrio planas con dióxido de silicio y un revestimiento adicional del producto revestido con dióxido de titanio [nombre comercial Miraval 5311 Scenic White, fabricado por Merck Ltd, diámetro medio de partícula: 70 µm, espesor medio: 1,0 µm, luz reflectante: plata], 5 partes de un pigmento de color brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de la superficie de piezas de vidrio planas con dióxido de silicio y revistiendo además el producto revestido con dióxido de titanio [nombre comercial: Miraval 5420 Magic Gold, fabricado por Merck Ltd., diámetro medio de partícula: 70 µm, espesor medio: 1,0 µm, luz reflectante: oro], 10 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, fabricado por Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran AP-10, fabricado por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 30%], 30 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 100 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 25 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

- 25 En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.
- Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color brillante metálico plateado, brillante, altamente luminoso, que se deriva del color plateado del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

- 30 El color plateado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 14

- 35 Un paño de punto de poliéster azul compuesto de una fibra de 30 denier se adhirió a la parte posterior de una película iridiscente que tenía una propiedad de interferencia de luz, sobre la cual se habían laminado películas transparentes en múltiples capas, para obtener un soporte de color azul iridiscente.

- 40 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 20 partes de un pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de la superficie de piezas de vidrio planas con dióxido de silicio y revistiendo adicionalmente el producto revestido con dióxido de titanio [marca comercial: Miraval 5425 Magic blue, fabricado por Merck Ltd., diámetro medio de partícula: 70 µm, espesor medio: 1,0 µm, luz reflectante: azul], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, fabricado por Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran AP-10, fabricada por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 30%], 30 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

- 45 Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 180 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 10 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

- 50 Cuando el agua se une a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se ve un color azul brillante metálico que tiene una propiedad brillante y una propiedad iridiscente que se deriva del color azul iridiscente del soporte y la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color azul brillante metálico se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 15

5 Usando una tinta de serigrafía formada mezclando homogéneamente 10 partes de un pigmento brillante metálico transparente morado en 90 partes de una resina aglutinante que contiene una emulsión acrílica como componente principal, se realizó una impresión sólida de área completa sobre un papel sintético negro que tenía un espesor de 200 µm por medio de una placa de tamiz de malla 180 para obtener un soporte que tenía un color brillante metálico morado.

10 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 5 partes de un pigmento brillante metálico transparente que tenía una propiedad de color variable con el ángulo de visión y se formó mediante el revestimiento de óxido de silicio con forma de escamas con óxido de estaño y revistiendo adicionalmente el producto revestido con óxido de titanio [nombre comercial Colorstream T10-01 (Viola Fantasy), fabricado por Merck Ltd., diámetro medio de partícula: 20 µm, espesor medio: 0,5 µm], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E200, fabricado por Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 30 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran HW-930, fabricado por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 50%], 40 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

15 Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 180 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 10 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

20 En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

25 Cuando se une agua a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se observa visualmente un color brillante dorado, plateado, verde o morado, brillante, dependiendo del ángulo desde el cual se percibe visualmente el color, en el que el color se deriva del color brillante metálico morado del soporte y la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color brillante metálico dorado, plateado, verde o morado se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo 16

30 Usando una tinta de serigrafía formada mezclando homogéneamente 10 partes de un pigmento brillante azul metálico transparente en 90 partes de una resina aglutinante que contiene una emulsión acrílica como componente principal, se realizó una impresión sólida de área completa sobre un papel sintético negro que tenía un espesor de 200 µm por medio de una placa de tamiz de malla 180 para obtener un soporte de color azul brillante metálico.

35 Se obtuvo una tinta de impresión mezclando homogéneamente y agitando 10 partes de un pigmento de color brillante metálico transparente de tipo cristal líquido colestérico como un pigmento brillante metálico transparente que tiene una propiedad de color variable con el ángulo de visión [nombre comercial: Helicone HC (Scarabeus, SLM90120), fabricado por Wacker Chemie, diámetro medio de partícula: 30 µm, espesor medio: 5 µm], 15 partes de ácido silícico obtenido mediante un procedimiento en húmedo [nombre comercial: Nipseal E-200, fabricado por Nihon Silica Kogyo K.K., diámetro medio de partícula: 3,0 µm], 50 partes de una emulsión de uretano [nombre comercial: Hydran AP-10, fabricada por Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated, contenido de materia sólida: 30%], 30 partes de agua, 0,5 partes de un agente antiespumante basado en silicona, 3 partes de un agente espesante para tinta acuosa, 1 parte de etilenglicol y 2 partes de un agente reticulante basado en isocianato.

45 Usando la tinta de impresión anterior, se realizó una impresión sólida de área completa sobre el soporte anterior por medio de una placa de tamiz de malla 180 para proporcionar una capa porosa que tenía un espesor de 10 µm, obteniéndose de esta manera un laminado con cambio de color.

En el laminado con cambio de color, se percibe visualmente un estado blanco derivado desde la capa porosa en un estado seco.

50 Cuando el agua se une a la capa porosa, la capa porosa se hace transparente y se percibe visualmente un color brillante metálico verde brillante o un color azul brillante metálico azul, dependiendo del ángulo desde el que se percibe visualmente el color, en el que el color se deriva del color brillante metálico azul del soporte y la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

El color brillante metálico verde o azul se percibió visualmente en el estado con líquido absorbido de la capa porosa, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo de aplicación 1

Usando una pluma que contenía agua en el tubo del eje como una herramienta de fijación de agua, se escribieron las letras "ABC" sobre el laminado con cambio de color preparado en el Ejemplo 1.

- 5 La parte de la capa porosa sobre la que se escribieron las letras con la pluma se hizo transparente mediante la absorción de líquido, y podían percibirse visual y claramente las letras "ABC" brillantes doradas altamente luminosas, que se derivaban del color dorado del soporte y la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

Las letras doradas fueron percibidas visualmente en el estado con líquido absorbido pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

10 **Ejemplo de aplicación de referencia 2**

El laminado con cambio de color preparado en el Ejemplo de Referencia 7 se cortó a un tamaño de 70 cm x 70 cm y una lámina impermeable compuesta de una resina de poliolefina se adhirió al lado posterior para obtener una lámina alocroica.

Usando una pluma que contenía agua, se escribieron los símbolos "OΔ□" sobre la capa porosa de la lámina alocroica.

- 15 La parte de la capa porosa sobre la cual se escribieron los símbolos con la pluma se hizo transparente por la absorción de líquido, y los brillantes símbolos "OΔ□" dorados altamente luminosos podían ser claramente percibidos visualmente, que se derivaban del color dorado del soporte y la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

- 20 Los símbolos dorados se percibieron visualmente en el estado con líquido absorbido, pero el color volvió al estado blanco original al secarse. El cambio de modo anterior podría realizarse repetidamente.

Ejemplo de aplicación 3

Un tejido no tejido de celulosa (peso unitario: 40 g/m², 150 mm x 200 mm) se impregnó con una composición líquida compuesta de 40 partes de polietilenglicol [nombre comercial: PEG#6000P, fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.] y 60 partes de agua para preparar un artículo con líquido absorbido.

- 25 Después de presionar el artículo absorbido uniformemente contra la palma de la mano de un niño para fijar la composición líquida al mismo, la mano se presionó sobre la capa porosa del laminado con cambio de color preparado en el Ejemplo 1 durante aproximadamente 5 segundos. Posteriormente, la composición líquida se absorbió en la capa porosa y la capa se hizo transparente. De esta manera, se tomó una huella manual dorada brillante, altamente luminosa, que se derivaba del color dorado del soporte y de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente en la capa porosa.

- 30 El laminado con cambio de color sobre el que se había formado la huella manual se dejó reposar bajo un ambiente de 20°C durante 3 meses, pero la huella manual dorada que tenía una propiedad brillante se mantuvo igual a la inicial y, de esta manera, el laminado tenía una excelente estabilidad de almacenamiento.

- 35 Aunque la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, será evidente para un experto en la materia que pueden realizarse en la misma diferentes cambios y modificaciones sin salir del ámbito de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Un laminado con cambio de color que comprende un soporte que tiene una propiedad brillante metálica y una capa porosa provista sobre la superficie del soporte, en el que la capa porosa comprende un pigmento de bajo índice de refracción y un pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente con un óxido metálico y/o un pigmento brillante metálico transparente que tiene una propiedad de color variable con el ángulo de visión que cambia un tono de color dependiendo del punto de vista todo fijado sobre una resina aglutinante en un estado disperso, en el que un diámetro a de partícula medio del pigmento brillante metálico transparente y un espesor b de la capa porosa satisfacen la siguiente expresión (1):

$$a \geq \sqrt{2} b \quad (1)$$

en la que el diámetro medio de partícula es un diámetro medio de partícula determinado por un procedimiento de difracción láser, que es un diámetro de partícula que corresponde al 50% de la distribución acumulativa como un diámetro medio en base al volumen, en el que el pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente con un óxido metálico es un pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente seleccionado de entre mica natural, mica sintética, vidrio y alúmina con un óxido metálico y teniendo el pigmento brillante metálico transparente una propiedad de color variable con el ángulo de visión que cambia un tono de color dependiendo del punto de vista se selecciona de entre pigmentos brillantes metálicos transparentes de tipo cristal líquido colestérico y pigmentos brillantes metálicos transparentes formados revistiendo óxido de silicio con uno o dos o más óxidos metálicos, en el que los pigmentos brillantes metálicos transparentes de tipo cristal líquido colestérico son materiales que están basados en una estructura principal de siloxano que tiene un mesógeno en la cadena lateral.

2. El laminado con cambio de color de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el diámetro medio de partícula del pigmento brillante metálico transparente es de 1 μm a 300 μm .

3. El laminado con cambio de color de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el diámetro medio de partícula del pigmento de bajo índice de refracción es de 0,03 μm a 5 μm .

4. El laminado con cambio de color de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la relación de masas del pigmento de bajo índice de refracción y el pigmento o pigmentos brillantes metálicos transparentes en la capa porosa es de 1:0,2 a 1:3.

5. El laminado con cambio de color de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el espesor de la capa porosa es de 5 μm a 30 μm .

6. El laminado con cambio de color de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el espesor medio del pigmento brillante metálico transparente es de 0,01 μm a 5 μm .

7. El laminado con cambio de color de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el color brillante metálico del soporte es oro y el color de la luz reflectante del pigmento brillante metálico transparente formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente con un óxido metálico es oro.

8. El laminado con cambio de color de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el color brillante metálico del soporte es plata y el color de la luz reflectante del pigmento brillante transparente metálico formado mediante el revestimiento de un material de núcleo transparente con un óxido metálico es oro o plata.

FIG. 1

