



(51) МПК

*C09C* 1/00 (2006.01)*C09C* 1/22 (2006.01)*C09C* 1/62 (2006.01)*C09D* 5/29 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005128514/15, 19.12.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.12.2003(30) Конвенционный приоритет:  
13.02.2003 US 10/366,638

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2006

(45) Опубликовано: 10.09.2008 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 03000801 A2, 03.01.2003. RU 2176190  
C2, 27.11.2001. WO 0210290 A1, 07.02.2002. EP  
0686675 A1, 13.12.1995. EP 0622425 A1,  
02.11.1994.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
13.09.2005(86) Заявка РСТ:  
IB 03/06263 (19.12.2003)(87) Публикация РСТ:  
WO 2004/072186 (26.08.2004)Адрес для переписки:  
103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент", пат.пов. Л.С.Кишкиной

(72) Автор(ы):

РАКША Владимир П. (US),  
КУМБЗ Пол Г. (US),  
МАРКАНТЕС Чарльз Т. (US),  
ЧУ Дишан (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДЖЕЙДИЭС ЮНИФЕЙЗ КОРПОРЕЙШН (US)

RU 2 333 230 C2

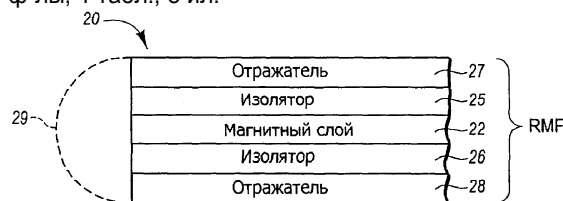
RU 2 333 230 C2

## (54) ПРОЧНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ МАГНИТНЫЕ ПИГМЕНТЫ И ФОЛЬГА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в лакокрасочной и других отраслях промышленности. Предложены многослойные магнитные пигментные пластинки и содержащие их окрашивающие композиции. Магнитные пигментные пластинки включают центральный магнитный слой, имеющий первую основную поверхность, противоположную вторую основную поверхность и, по меньшей мере, одну боковую поверхность; первый изолирующий слой, нанесенный на первую основную поверхность магнитного слоя; второй изолирующий слой, нанесенный на вторую основную поверхность магнитного слоя; первый отражающий слой на первом изолирующем слое и второй отражающий слой на втором изолирующем слое; причем изолирующие слои имеют эффективную толщину, существенно предотвращающую коррозию

пигментной пластинки. Магнитные пигментные пластинки также могут включать центральный магнитный слой; изолирующий слой, практически окружающий магнитный слой; и отражающий слой, практически окружающий изолирующий слой. Изобретение позволяет предотвратить коррозию пигментных пластинок при жестком воздействии окружающей среды и повысить насыщенность и яркость цвета магнитных пигментов. 4 н. и 27 з.п. ф-лы, 1 табл., 5 ил.



ФИГ. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
**C09C 1/00** (2006.01)  
**C09C 1/22** (2006.01)  
**C09C 1/62** (2006.01)  
**C09D 5/29** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2005128514/15, 19.12.2003**  
(24) Effective date for property rights: **19.12.2003**  
(30) Priority:  
**13.02.2003 US 10/366,638**  
(43) Application published: **27.01.2006**  
(45) Date of publication: **10.09.2008 Bull. 25**  
(85) Commencement of national phase: **13.09.2005**  
(86) PCT application:  
**IB 03/06263 (19.12.2003)**  
(87) PCT publication:  
**WO 2004/072186 (26.08.2004)**  
Mail address:  
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO**  
**"Sojuzpatent", pat.pov. L.S.Kishkinoj**

(72) Inventor(s):  
**RAKShA Vladimir P. (US),**  
**KUMBZ Pol G. (US),**  
**MARKANTES Charl'z T. (US),**  
**ChU Dishan (US)**  
(73) Proprietor(s):  
**DZheJDIEhS JuNIFEJZ KORPOREJShN (US)**

RU  
2  
3  
3  
3  
2  
3  
0  
C  
2

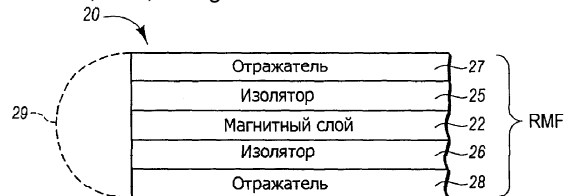
(54) **SOLID MULTILAYER MAGNETIC PIGMENTS AND FOIL**

(57) Abstract:  
FIELD: chemistry.  
SUBSTANCE: invention can be applied in paintwork and other industries. It claims multilayer magnetic pigment flakes and paint compositions containing thereof. Magnetic pigment flakes include central magnetic layer with first base surface, opposite second base surface, and at least one side surface; first insulation layer applied to the first base surface of magnetic layer; second insulation layer applied to the second base surface of magnetic layer; first reflector layer over the first insulation layer; and second reflector layer over the second insulation layer. Effective thickness of the insulation layers capable of preventing corrosion

of a pigment flake. Magnetic pigment flakes can also include central magnetic layer; insulation layer practically surrounding the magnetic layer; and reflector layer practically surrounding the insulation layer.

EFFECT: prevention of pigment flake corrosion in aggressive environment and increased magnetic pigment colour saturation and brightness.

2 ex, 1 tbl, 5 dwg



Фиг. 1

RU  
2  
3  
3  
3  
2  
3  
0  
C  
2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к пигментам и фольге. В частности, настоящее изобретение относится к прочным многослойным пигментным пластинкам (слоям, чешуйкам, пластинкам) и фольге, которые содержат магнитные слои и могут обладать

5 изменяющимися оптическими характеристиками, а также к пигментным композициям, включающим многослойные магнитные пигментные пластинки.

Уровень техники

Разработаны различные пигменты, красители и фольга, находящие разнообразное применение. Так, например, разработаны магнитные пигменты, применяемые для

10 декорации кухонной посуды, создания шаблонных поверхностей и в защитных приспособлениях. Также были разработаны цветоизменяющие пигменты, предназначенные для использования в косметических препаратах, чернилах, материалах покрытия, украшениях, керамических материалах, автомобильных красках, марках и чернилах, применяемых в целях борьбы с подделками и для защиты документов и валюты.

15 Цветоизменяющие пигменты, красители и фольга обладают способностью изменять цвет при изменении угла освещения или угла обзора. Цветоизменяющие свойства пигментов и фольги могут регулироваться в результате соответствующей конструкции тонких оптических пленок или при определенной ориентации молекул, используемых для формирования пластинчатой или фольговой светочувствительной структуры. Желаемые

20 эффекты могут достигаться за счет изменения таких параметров, как толщина слоев, из которых формируются пластинки и фольга, и коэффициента рефракции каждого слоя. Изменения в восприятии цвета, происходящие при изменении угла обзора или угла падающего света, являются результатом комбинации селективного поглощения света материалами слоев и эффекта интерференции, зависящего от длины волны падающего

25 света. Эффекты интерференции, связанные с наложением многократно отраженных световых волн, ответственны за изменение цвета, воспринимаемого под различными углами. Положение и интенсивность максимума отражения меняются при изменении угла обзора за счет изменения эффектов интерференции, связанных с различиями в длине траектории падающего света в различных слоях материала, которые селективно

30 усиливаются при конкретных длинах волн.

Для достижения цветоизменяющих эффектов использовались различные подходы. Так, например, мелкие многослойные пластинки, обычно состоящие из множества слоев в виде тонких пленок, диспергировали в такой среде, как краска или чернила, которая после

35 этого может быть нанесена на поверхность объекта. Для достижения желаемых цветовых и оптических эффектов на такие пластинки может быть нанесено покрытие. Другой подход предусматривает инкапсулирование мелких металлических или силикатных субстратов с различным числом слоев с последующим распределением инкапсулированных субстратов в такой среде, как краска или чернила. Кроме этого, была получена фольга, состоящая из множества тонкопленочных слоев, нанесенных на субстрат.

40 Один из способов получения многослойной тонкопленочной структуры предусматривает ее формирование на гибком сетчатом материале с антиадгезионным слоем. Различные слои наносят на сетку хорошо известными способами формирования структур с тонким покрытием, такими как PVD, напыление и т.п. После этого многослойную тонкопленочную структуру удаляют с сетчатого материала в виде тонкопленочных цветоизменяющих

45 пластинок, которые могут быть помещены в полимерную среду, например в различные пигментные носители, используемые в чернилах или в краске. Для достижения желаемых результатов изменения цвета в чернилах или краске помимо цветоизменяющих пластинок могут вводиться другие добавки.

Цветоизменяющие пигменты или фольга формируются из многослойной тонкопленочной

50 структуры, включающей такие же основные слои. Такие структуры включают поглощающий слой (слои), диэлектрический слой (слои) и необязательный отражающий слой, расположенные в произвольном порядке. В результате формируются покрытия, содержащие симметричную многослойную тонкопленочную структуру, например:

поглотитель/диэлектрик/отражатель/диэлектрик/поглотитель; или поглотитель/диэлектрик/поглотитель.

Также могут быть сформированы покрытия, содержащие асимметричную многослойную тонкопленочную структуру, например: поглотитель/диэлектрик/отражатель.

5 В US Patent No. 4838648, выданном на имя Phillips et al. (далее "Phillips '648"), относящемся к магнитным пигментам, описывается тонкопленочная магнитная цветоизменяющая структура, в которой в качестве отражающего или поглощающего слоя может использоваться магнитный материал. Одним из описанных магнитных материалов служил сплав кобальта и никеля. В "Phillips '648" описываются пластинки и фольга

10 следующей структуры:

окрашенная подложка/поглотитель/диэлектрик/магнитный слой/субстрат; окрашенная подложка/поглотитель/диэлектрик /магнитный слой /диэлектрик/поглотитель/окрашенная подложка; и

адгезив/магнитный слой/диэлектрик/поглотитель/съёмное твердое покрытие/субстрат.

15 Попытка введения магнитного слоя в многослойную пластинку раскрыта в European Patent Publication EP 686675 B1, выданном на имя Schmid et al (далее "Schmid"), причем в этом документе описываются ламинарные цветоизменяющие структуры, включающие магнитный слой, расположенный между диэлектрическим слоем и центральным алюминиевым слоем:

20 оксид/поглотитель/диэлектрик/магнит/Al/магнит/диэлектрик/поглотитель/оксид.

В патенте Schmid используются алюминиевые пластинки, которые покрывают магнитными материалами. Однако верхний магнитный материал понижает отражательные свойства пигмента, поскольку алюминий является вторым наиболее ярким металлом (после серебра) и любой магнитный материал обладает более низкой отражательной

25 способностью. Кроме этого, в способе Schmid используются алюминиевые пластинки, полученные размалыванием в шаровой мельнице, что вносит ограничения, связанные с гладкостью образующегося слоя.

В соответствии со сказанным выше, имеется необходимость в создании улучшенных магнитных пигментных пластинок и фольги, не обладающих недостатками известных

30 пластинок и фольг.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к многослойным пигментным пластинкам и фольге, обладающим магнитными свойствами. Пигментные пластинки могут иметь пакетную (штабельную) слоевую структуру, расположенную с противоположных сторон магнитного

35 ядра, или могут быть сформированы в виде герметичной структуры с инкапсулированными слоями вокруг магнитного ядра. Магнитное ядро в штабельной слоевой структуре включает магнитный слой, расположенный между слоями изолятора, которые в свою очередь находятся между отражающими слоями. Аналогично магнитное ядро в герметичной структуре включает магнитный слой, окруженный слоем изолятора, который, в свою очередь, окружен отражательным слоем. Изолирующие слои в пигментных пластинках предотвращают коррозию пластинок при жестком воздействии окружающей среды.

40 Некоторые воплощения магнитных пигментных пластинок и фольги демонстрирует изменение цвета при различных углах падающего света и обзора. Воплощения с изменением цвета обеспечивают дискретный цветовой сдвиг, связанный с наличием

45 первого цвета при первом угле освещения или обзора и второго цвета, отличного от первого, при втором угле освещения или обзора.

Пигментные пластинки могут быть внесены в такую жидкую среду, как краски или чернила, с образованием окрашивающих композиций для последующего применения на объектах или документах. Фольга может быть нанесена слоями на различные объекты или

50 сформирована на подложке субстрата.

Указанные выше и другие отличительные признаки настоящего изобретения станут более понятными из следующего ниже описания и прилагаемой формулы изобретения или могут быть поняты из практической реализации изобретения, примеры которого приведены

ниже.

Краткое описание чертежей

Для иллюстрации указанных выше и других отличий изобретения более конкретное описание изобретения будет представлено со ссылкой на прилагаемых чертежах. Следует  
5 иметь в виду, что приведенные чертежи отражают лишь типичные воплощения изобретения и не ограничивают область изобретения. Настоящее изобретение будет конкретно и детально описано и разъяснено с использованием прилагаемых чертежей, на которых:

10 Фигура 1 - схема покрывающей структуры магнитной пигментной пластинки в соответствии с одним из воплощений изобретения;

Фигура 2 - схема покрывающей структуры магнитной пигментной пластинки в соответствии с другим воплощением изобретения;

Фигура 3 - схема покрывающей структуры магнитной пигментной пластинки в соответствии с еще одним воплощением изобретения;

15 Фигура 4 - схема покрывающей структуры магнитной пигментной пластинки в соответствии с альтернативным воплощением изобретения; и

Фигура 5 - схема покрывающей структуры магнитной фольги настоящего изобретения.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к многослойным пигментным пластинкам и фольге с  
20 магнитными слоями, а также пигментным композициям, включающим магнитные пластинки. Такие пластинки и фольга могут использоваться для создания визуально незаметных защитных признаков, создания иллюзорных или похожих на трехмерные изображений для систем безопасности или придания продукту декоративных особенностей. В отличие от большинства традиционных магнитных пластинок пластинки настоящего изобретения  
25 состоят не только из намагничиваемых материалов, но включают, как намагничиваемые, так и не-намагничиваемые материалы. Так, например, изобретение охватывает пигментные пластинки и фольгу, в которых изолирующий слой расположен между магнитным и отражающим слоями. Изолирующий слой в пигментных пластинках и фольге существенно предотвращает коррозию пластинок и фольги при жестком воздействии окружающей  
30 среды.

Было обнаружено, что магнитный пигмент с магнитным слоем, соседствующим со слоем отражающего металла, например алюминия, лучше всего подходит для окружающей среды с регулируемой температурой и влажностью. При жестком воздействии окружающей среды, например на открытом воздухе в условиях высокой влажности, наличии солевого тумана  
35 или раствора такой магнитный пигмент разлагается из-за гальванической коррозии наиболее электроотрицательного металла, например алюминия.

Гальваническая коррозия (также называемая коррозией несходных металлов) представляет собой процесс, в результате которого материал окисляется или  
40 подвергается коррозии при контактировании в определенных условиях с другим материалом. Для протекания гальванической коррозии необходимо наличие трех конкретных условий. Во-первых, должны присутствовать два электрохимически несходных металла. Во-вторых, эти металлы должны контактировать друг с другом для обеспечения электропроводности между ними. В-третьих, необходимо наличие токопроводящего пути, обеспечивающего движение ионов металла от наиболее электроотрицательного металла  
45 (анод) к более электроположительному металлу (катод). В случае невыполнения любого из трех условий гальваническая коррозия не происходит.

С целью уменьшения коррозии магнитных пигментов, содержащих смежные несходные металлы, достаточно исключить одно из трех указанных выше условий протекания гальванической коррозии. Проще всего исключить условие, заключающееся в наличии  
50 электрического контакта между несходными металлами, помещая между ними очень тонкие изолирующие слои. Различные пигментные конструкции и фольга с такими изолирующими слоями подробно описаны ниже.

В различных воплощениях настоящего изобретения пигментные пластинки и фольга

демонстрируют существенное изменение насыщенности цветового оттенка при изменении угла падающего цвета или угла обзора. Такой оптический эффект, известный как гониохроматичность или «цветовой сдвиг», позволяет воспринимать изменение цвета при изменении угла освещения или обзора. Соответственно такие пигментные пластинки и фольга демонстрируют первый цвет при первом угле освещения или обзора и второй цвет, отличный от первого, при втором угле освещения или обзора. Пигментные пластинки могут быть внесены в такие жидкие среды, как краски или чернила, с образованием различных окрашивающих композиций с цветовым сдвигом, предназначенных для применения на объектах или документах. Фольга может быть ламинирована на различные объекты или может быть сформирована на носителе субстрата.

Пигментные пластинки настоящего изобретения с цветовым сдвигом могут содержать симметричную штабельную покрывающую структуру на противоположных сторонах центрального магнитного слоя, ассиметричную покрывающую структуру из множества слоев на одной стороне магнитного слоя или могут быть сформированы с помощью одного или нескольких инкапсулированных покрытий, окружающих магнитное ядро. Структура покрытия цветоизменяющих пластинок и фольги обычно включает магнитное ядро, которое содержит магнитный или слой способный к намагничиванию и другие необязательные слои, изолирующий слой, на магнитном ядре, отражающий слой на изолирующем слое, слой диэлектрика на отражающем слое и поглощающий слой на слое диэлектрика. Термин «на», используемый в контексте взаимосвязи между слоями, относится как к соприкасающимся слоям, так и к несоприкасающимся слоям.

Настоящее изобретение предусматривает значительное усовершенствование традиционных магнитных пигментов в том, что касается достижения существенно более высокой насыщенности и яркости цвета. В результате помещения матирующего магнитного материала внутрь отражателя в настоящем изобретении достигаются две цели: 1) сохраняется отражательная способность отражающего слоя и проявляются магнитные характеристики, основанные на относительном магнетизме магнитного слоя; и 2) цветоизменяющие пигменты без внутреннего ядра из магнитного материала не могут быть отличены наблюдателем от аналогичного пигмента с ядром из магнитного материала. Так, например, при совместном рассмотрении наблюдателем двух объектов с покрытием, содержащим магнитный материал и без него, оба объекта выглядят одинаково. Однако магнитный цветоизменяющий пигмент обеспечивает скрытый признак безопасности помимо цветового сдвига. С помощью магнитной детекторной системы магнитная скрытая подпись в пигменте может считываться, например, с помощью вращающегося детектора Фарадея.

В результате воздействием на пигментные пластинки изобретения внешней магнитной силы, ориентирующей плоскость некоторых пластинок перпендикулярно поверхности покрытия, содержащего пластинки, могут быть созданы иллюзорные эффекты или эффекты, подобные трехмерному изображению. Пигментные пластинки, не ориентированные действием магнитного поля, обычно располагаются своей плоской поверхностью параллельно поверхности покрытия. Эффект трехмерного изображения связан с таким расположением частиц, когда их аспектное отношение ориентировано действием магнитного поля, т.е. когда наиболее длинная часть пигментной пластины выравнивается вдоль силовых линий магнитного поля. Способы создания иллюзорных и трехмерных изображений, в которых могут применяться описанные магнитные пигменты, подробно описаны в совместно поданной заявке на патент США (US Patent application serial No. 09/850421) от 7 мая 2001 г, под названием "Methods for producing imaged coated articles by using magnetic pigments", на содержание которой ссылаются в настоящем описании.

Цветоизменяющие пластинки и фольги настоящего изобретения могут быть получены с использованием традиционных методов нанесения тонких пленок, которые хорошо известны в области формирования тонкопленочных структур. Не ограничивающими область изобретения примерами таких методов нанесения тонких пленок могут служить

физическое нанесение из газовой фазы (PVD), химическое нанесение из газовой фазы (CVD), усиленные действием плазмы (PE) варианты указанных способов, например PECVD или нисходящее PECVD, напыление, электролитическое нанесение и другие способы нанесения, приводящие к образованию дискретных и однородных слоев тонкой пленки.

5 Цветоизменяющие пигментные пластинки настоящего изобретения могут формироваться различными способами. Так, например, пигментные пластинки могут быть сформированы способом нанесения покрытия на сетку, в котором различные слои последовательно наносятся на сетчатый материал традиционными методами с  
10 образованием тонкопленочной структуры, которая далее разрушается и снимается с сетки, например, с использованием растворителя с образованием множества тонкопленочных пластинок.

Согласно другому способу один или несколько слоев тонкой пленки, включающих, по меньшей мере, один магнитный слой, наносятся на сетку с образованием пленки, которая затем разрушается и удаляется с сетки с образованием множества предшественников  
15 пластинок. При необходимости такие предшественники могут подвергаться дальнейшей фрагментации в результате измельчения. Далее на предшественники наносят оставшийся слой или слои с использованием метода последовательного инкапсулирования с образованием множества пигментных пластинок.

Согласно другому способу магнитные частицы могут наноситься в процессе  
20 последовательной инкапсуляции с образованием множества пигментных пластинок. В том случае, когда процесс последовательной инкапсуляции используется для формирования внешних слоев пластинок, следует учитывать, что каждый инкапсулирующий слой является сплошным слоем, состоящим из одного материала, окружающего пластинчатую структуру.

На чертежах, где аналогичные структуры указаны одинаковыми обозначениями, фигура  
25 1 изображает отражающую магнитную пластинку (RMF) 20 в соответствии с одним из воплощений настоящего изобретения. RMF 20 может представлять собой симметричную тонкослойную структуру, содержащую магнитный слой 22, первый изолирующий слой 25 над основной поверхностью магнитного слоя 22, и второй изолирующий слой 26 на противоположной второй основной поверхности магнитного слоя 22. Первый отражающий  
30 слой 27 расположен на первом изолирующем слое 25, а второй отражающий слой 28 находится на втором изолирующем слое 26.

В результате помещения изолирующего слоя между отражающим слоем и магнитным слоем предотвращается гальваническая коррозия пластинки. Кроме этого, как показано на  
35 фигуре 1, при помещении магнитного слоя между внешними отражающими слоями оптические свойства отражающих слоев не нарушаются и пластинка сохраняет высокую отражающую способность.

Пластинки, соответствующие RMF 20, могут формироваться с помощью описанного выше процесса нанесения на сетку, в котором различные слои последовательно наносят на сетчатый материал с образованием тонкопленочной структуры, которая разрушается и  
40 удаляется с сетки с образованием множества пластинок. С другой стороны, первый и второй отражающие слои 27 и 28 могут формироваться как часть смежного отражающего слоя 29 (показанного пунктирной линией), окружающего магнитный слой 22 и изолирующие слои 25 и 26, который были предварительно сформированы с использованием процесса нанесения на сетку.

45 RMF 20 может использоваться в качестве пигментной пластинки или центральной секции с нанесенными на нее дополнительными слоями, как это имеет место в цветоизменяющем пигменте. В случае цветоизменяющего пигмента сохранение высокой отражательной способности отражающего слоя является важным фактором, обеспечивающим яркость и цветность пигмента. Ниже подробно обсуждается природа каждого слоя структуры  
50 покрытия RMF 20.

Магнитный слой 22 может состоять из любого магнитного или намагничиваемого материала, такого как никель, кобальт, гадолиний, тербий, диспрозий, эрбий и их сплавы или оксиды. Так, например, может использоваться кобальт-никелевый сплав,

содержащий кобальт и никель в количестве 80% и 20% соответственно. При изменении указанного соотношения в сплаве между кобальтом и никелем на +10% все еще достигаются желаемые результаты. Так, кобальт может присутствовать в сплаве в количестве 70-90 мас.%, а никель - в количестве 10-30 мас.%. Другими примерами

5 сплавов могут служить Fe/Si, Ni/Fe (например, пермаллой), Fe/Ni, Fe/Co, Fe/Ni/Mo и их комбинации. Также могут использоваться такие сильные магнетики, как SmCo<sub>5</sub>, NdCo<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, Sr<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TbFe<sub>2</sub>, Al-Ni-Co и их комбинации, а также шпинельные ферриты типа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, или гранаты типа YIG (иттрий железный гранат) или GdIG (гадолиний железный гранат), а также их комбинации.

10 Несмотря на то что может использоваться столь широкий спектр магнитных материалов, в некоторых воплощениях изобретения предпочтительно применять мягкие магниты. Используемый термин «мягкий магнит» относится к любому материалу, обладающему ферромагнитными свойствами, но с остаточной намагниченностью, близкой к нулю после воздействия магнитной силы. Мягкие магниты демонстрируют быструю реакцию на

15 приложенное магнитное поле, но обладают очень низкой (коэрцитивное поле (H<sub>c</sub>)=0,05-300 эрстед(Э)) или нулевой магнитной характеристикой или сохраняют очень низкие магнитные линии приложенной силы после удаления магнитного поля. Используемый термин «сильные магниты» (также называемые постоянными магнитами) относится к любому материалу, обладающему ферромагнитными свойствами и демонстрирующему

20 длительную намагниченность после воздействия магнитной силы. Ферромагнитный материал может представлять собой любой материал, обладающей проницаемостью выше 1 и демонстрирующий эффект магнитного гистерезиса.

Магнитные материалы, используемые для формирования магнитных слоев в пластинках и фольге настоящего изобретения, предпочтительно обладают коэрцитивностью менее

25 2000 Э, более предпочтительно менее 300 Э. Термин «коэрцитивность» относится к способности материала к размагничиванию под действием внешнего магнитного поля. Чем выше значение коэрцитивности, тем выше значение магнитного поля, которое требуется для размагничивания материала после удаления поля. В некоторых воплощениях настоящего изобретения предпочтительно использовать магнитные слои из «мягких» (легко

30 размагничиваемых) магнитных материалов в отличие от «сильных» (трудно размагничиваемых) магнитных материалов, обладающих высокими коэрцитивностями. Коэрцитивности фольги, пигментов или красителей магнитных цветоизменяющих конструкций настоящего изобретения предпочтительно составляют от около 50 до около 300 Э. Такие коэрцитивности ниже соответствующих значений в стандартных

35 регистрируемых материалах. Таким образом, воплощения настоящего изобретения, предусматривающие использование мягких магнитов в магнитных цветоизменяющих пигментах и магнитных пигментах без изменения цвета, представляют собой усовершенствование традиционных технологий. Применение магнитных материалов в пигментных пластинках обеспечивает их улучшенную диспергируемость без комкования.

40 Магнитный слой 22 может быть сформирован таким образом, чтобы его подходящая физическая толщина составляла от около 20 до около 3000 нм, предпочтительно от около 50 до около 150 нм.

Изолирующие слои 25 и 26 могут состоять из любого подходящего электрического изолирующего материала, такого как диэлектрический материал или некоторые

45 полупроводниковые материалы. Так, например, изолирующие слои могут состоять из фтористого магния, оксида алюминия, оксида никеля или их комбинаций, а также любого другого изолирующего материала, подходящего для использования в процессе получения тонких пленок и обладающего соответствующими электроизолирующими свойствами.

Изолирующие слои имеют эффективную толщину, которая существенно предотвращает

50 коррозию пигментной пластинки, обрывая электрический канал между металлическим отражающим слоем (обсужденным выше) и магнитным слоем пигментной пластинки. Так, например, каждый из изолирующих слоев может иметь физическую толщину, по меньшей мере, около 10 нм, предпочтительно от около 20 до около 40 нм.



Отражающие слои 27 и 28 могут состоять из различных отражающих материалов. Предпочтительными материалами могут служить один или несколько металлов, один или несколько сплавов или их комбинации, что связано с высокой отражающей способностью и легкостью их получения, хотя также могут использоваться неметаллические отражающие материалы. Примерами подходящих металлических материалов для отражающих слоев, не ограничивающими область изобретения, могут служить алюминий, серебро, медь, золото, платина, олово, титан, палладий, никель, кобальт, родий, ниобий, хром, иридий, их комбинации или их сплавы. Отражающие слои 24, 26 могут формироваться таким образом, чтобы они обладали подходящей физической толщиной, составляющей от около 20 до около 1000 нм, предпочтительно от около 50 до около 100 нм.

Согласно альтернативному воплощению пластинки 20 может быть предусмотрена асимметричная тонкопленочная пластинка, включающая тонкопленочную штабельную структуру из тех же слоев, что находятся на одной из сторон магнитного слоя 22, как показано на фигуре 1. Согласно такому воплощению асимметричная пластинка включает магнитный слой 22, изолирующий слой 25, покрывающий магнитный слой 22 и отражающий слой 27, покрывающий изолирующий слой 25. Каждый из таких слоев может состоять из тех же материалов и иметь ту же толщину, что указана выше для соответствующих слоев пластинки 20.

В соответствии с другим воплощением на отражающие слои 27 и 28 пластинки 20 могут необязательно наноситься противоположные диэлектрические слои. Такие диэлектрические слои способствуют увеличению срока службы пластинки 20, повышают ее прочность и устойчивость к коррозии. С другой стороны, может быть сформирован герметизирующий диэлектрический слой, окружающий отражающие слои 27, 28 и магнитный слой 22. Диэлектрические слои могут быть прозрачными или способными к селективному поглощению, что способствует проявлению цветовых эффектов пигментной пластинки. Ниже, со ссылкой на воплощение, изображенное на фигуре 2, приведены примеры подходящих диэлектрических материалов для таких диэлектрических слоев.

Фигура 2 изображает магнитную цветоизменяющую пигментную пластинку 40 на основе RMF, соответствующую еще одному воплощению настоящего изобретения. Пластинка 40 обычно представляет собой симметричную многослойную тонкопленочную структуру с покрывающими слоями на противоположных сторонах RMF42, представляющую собой пятислойную систему, подобную той, что показана для RMF на фигуре 1. Как показано на фигуре 2, первый диэлектрический слой 44 и второй диэлектрический слой 46 нанесены на противоположные стороны RMF42. Первый поглощающий слой 48 и второй поглощающий слой 50 находятся соответственно на каждом из диэлектрических слоев 44 и 46. RMF42 может быть сформирован из тех же материалов, что обсуждались выше для RMF фигуры 1, тогда как диэлектрический и поглощающий слои пластинки 40 более подробно обсуждаются ниже.

Пластинки, аналогичные пластинке 40, могут быть сформированы с помощью ранее описанного процесса нанесения покрытия на сетку, в котором различные слои пластинки 40 последовательно наносят на сетчатый материал с образованием тонкопленочной структуры, которая впоследствии разрушается и удаляется с сетки с образованием множества пластинок.

Диэлектрические слои 44 и 46 выполняют функции прокладок в тонкопленочной штабельной структуре пластинки 40. Формируемые диэлектрические слои имеют эффективную оптическую толщину для обеспечения интерференционной окраски и желаемых цветоизменяющих свойств. Рассматриваемые диэлектрические слои могут быть прозрачными или селективно поглощающими, что способствует проявлению пигментом цветового эффекта. Оптическая толщина представляет собой хорошо известный оптический параметр, определяемый произведением  $\eta d$ , где  $\eta$  представляет показатель преломления слоя, а  $d$  представляет собой физическую толщину слоя. Обычно оптическую толщину слоя выражают четвертью волновой оптической толщины (QWOT), которая равна  $4\eta d/\lambda$ , где  $\lambda$  представляет собой длину волны, при которой реализуются условия QWOT.

Оптическая толщина диэлектрических слоев может иметь значение в интервале от около 2 QWOT при целевой длине волны 400 нм до около 9 QWOT при целевой длине волны 700 нм, предпочтительно около 2-6 QWOT при 400-700 нм в зависимости от желаемого цветового сдвига. Диэлектрические слои могут иметь физическую толщину от около 100 до

около 800 нм, предпочтительно от около 140 до около 650 нм в зависимости от желаемых цветовых характеристик.

Подходящие материалы для диэлектрических слоев 44 и 46 включают материалы с «высоким» показателем преломления, определяемым величиной более 1,65, а также материалы с «низким» показателем преломления, определяемым величиной около 1,65 или менее. Каждый из диэлектрических слоев может быть сформирован из одного материала или множества материалов различной конфигурации. Так, например, диэлектрические слои могут быть сформированы только из материала с низким показателем преломления или только из материала с высоким показателем преломления, из смеси или множества подслоев из двух или нескольких низкопреломляющих материалов, смеси или множества подслоев из двух или нескольких высокопреломляющих материалов или из смеси или множества подслоев из материалов с высоким и низким показателями преломления. Кроме этого, диэлектрические слои могут быть полностью или частично сформированы из высоко/низко диэлектрических штабелей, который более подробно обсуждаются ниже. В том случае, когда диэлектрический слой частично формируется из диэлектрического оптического штабеля, оставшаяся часть диэлектрического слоя, как отмечалось выше, может формироваться из единственного материала или комбинаций материалов с различными конфигурациями.

Примерами подходящих материалов с высоким показателем преломления для формирования диэлектрических слоев 44 и 46 могут служить сульфид цинка (ZnS), оксид цинка (ZnO), оксид циркония ( $ZrO_2$ ), диоксид титана ( $TiO_2$ ), алмазоподобный углерод, оксид индия ( $In_2O_3$ ), оксид индий-олова (ITO), пятиокись тантала ( $Ta_2O_5$ ), оксид церия ( $CeO_2$ ), оксид иттрия ( $Y_2O_3$ ), оксид европия ( $Eu_2O_3$ ), такие оксиды железа, как оксид (II)дизелесо(III) ( $Fe_3O_4$ ) и оксид железа ( $Fe_2O_3$ ), нитрид гафния (HfN), карбид гафния (HfC), оксид гафния ( $HfO_2$ ), оксид лантана ( $La_2O_3$ ), оксид магния (MgO), оксид неодима ( $Nd_2O_3$ ), оксид празеодима ( $Pr_6O_{11}$ ), оксид самария ( $Sm_2O_3$ ), триоксид сурьмы ( $Sb_2O_3$ ), монооксид кремния (SiO), триоксид селена ( $Se_2O_3$ ), оксид олова ( $SnO_2$ ), триоксид вольфрама ( $WO_3$ ), их комбинации и т.п.

Примерами подходящих материалов с низким показателем преломления для формирования диэлектрических слоев 44 и 46 могут служить диоксид кремния ( $SiO_2$ ), оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ), такие фториды, как фторид магния ( $MgF_2$ ), фторид алюминия ( $AlF_3$ ), фторид церия ( $CeF_3$ ), фторид лантана ( $LaF_3$ ), натрий алюминий фториды (например,  $Na_3AlF_6$ ,  $Na_5Al_3F_{14}$ ), фторид неодима ( $NdF_3$ ), фторид самария ( $SmF_3$ ), фторид бария ( $BaF_2$ ), фторид кальция ( $CaF_2$ ), фторид лития (LiF), их комбинации или любой другой материал с низким показателем преломления, имеющим значение около 1,65 или менее.

Так, например, в качестве низкопреломляющих материалов могут использоваться органические мономеры и полимеры, включающие диены или алкены, такие как, акрилаты (например, метакрилат), перфторалкены, политетрафторэтилен (тефлон), фторированный этиленпропилен (FEP), их комбинации и т.п.

Следует отметить, что некоторые из перечисленных материалов обычно присутствуют в нестехиометрических формах, часто в зависимости от конкретного метода, используемого для нанесения диэлектрического материала в виде слоя покрытия, и что указанные выше названия соединений отражают приблизительную стехиометрию. Так, например, монооксид кремния и диоксид кремния отвечают номинальным соотношениям кремний : кислород 1:1 и 1:2 соответственно, тогда как действительное соотношение кремний : кислород в конкретном диэлектрическом покрывающем слое несколько отличается от номинальных значений. Такие нестехиометрические диэлектрические материалы также охватываются областью настоящего изобретения.

Как отмечалось выше, диэлектрические слои могут быть сформированы из высоко/низко

диэлектрических оптических штабелей, содержащих чередующиеся слои материалов с низким (L) и высоким (H) показателями преломления. В том случае, когда диэлектрический слой сформирован из высоко/низко преломляющих диэлектрических штабелей, цветовой сдвиг будет зависеть от общего показателя преломления слоев в штабеле. Примеры подходящих штабельных конфигураций диэлектрических слоев включают LH, HL, LHL, HLH, HLHL, LHLH, или в общем виде  $(LHL)^n$  или  $(HLH)^n$ , где  $n=1-100$ , а также различные множества и их комбинации. Так, например, в рассматриваемых штабелях LH обозначает наличие дискретных слоев из материала с низким показателем преломления и материала с высоким показателем преломления.

Согласно альтернативному воплощению формируют высоко/низко преломляющие диэлектрические штабели с градиентным показателем преломления. Так, например, штабель может формироваться из слоев с градиентным изменением показателя от низкого к высокому, от высокого к низкому, [от низкого к высокому к низкому]<sup>n</sup>, [от высокого к низкому к высокому]<sup>n</sup>, где  $n=1-100$ , а также из комбинации указанных систем и их множеств. Градуирование показателя происходит в результате постепенного изменения показателя преломления соседних слоев, например от низкого к высокому или от высокого к низкому. Градуированный показатель преломления слоев может быть получен использованием различных газов в ходе нанесения или совместного нанесения двух материалов (например, L и H) в различных соотношениях. Различные оптические штабели с высоким/низким показателем преломления могут использоваться для усиления цветоизменяющих характеристик, обеспечения противоотражательных свойств диэлектрического слоя и изменения цветового диапазона пигментов настоящего изобретения.

Каждый из диэлектрических слоев 44 и 46 может состоять из одного или различных материалов и может иметь одинаковую или различную оптическую или физическую толщину. Следует отметить, что в том случае, когда диэлектрические слои состоят из различных материалов или имеют различную толщину, каждая из сторон пластинки имеет различный цвет и полученная в результате смесь пластинок в пигменте или краске будет иметь новый цвет, являющийся комбинацией двух цветовых оттенков. Результирующий цвет будет основываться на аддитивной цветовой теории двух цветовых оттенков двух сторон пластинки. В случае множества пластинок результирующий цвет будет являться аддитивной суммой двух цветов при случайном распределении пластинок, различные стороны которых ориентированы в направлении обзора.

Поглощающие слои 48 и 50 пластинки 40 могут состоять из любого поглощающего материала, обладающего желательными адсорбционными свойствами, включающего материалы, которые однородно или неоднородно поглощают в видимой части электромагнитного спектра. В зависимости от желаемых цветовых характеристик могут использоваться селективно поглощающие (неоднородно абсорбирующие) материалы или неселективно поглощающие (однородно абсорбирующие) материалы. Так, например, поглощающие слои могут быть сформированы из неселективных поглощающих металлических материалов, нанесенный с такой толщиной покрытия, когда поглощающий слой является, по меньшей мере, частично поглощающим или полупрозрачным.

Не ограничивающими область изобретения примерами поглощающих материалов могут служить такие металлические поглотители, как хром, алюминий, никель, серебро, медь, палладий, платина, титан, ванадий, кобальт, железо, олово, вольфрам, молибден, родий, и ниобий, а также соответствующие оксиды, сульфиды и карбиды. Другие поглощающие материалы включают углерод, графит, кремний, германий, кермет, оксид железа или другие оксиды металлов, металлы, смешанные с диэлектрической матрицей, и другие вещества, способные выполнять функции неселективных или селективных поглотителей в видимой части спектра. Для формирования поглощающих слоев пластинки 40 могут использоваться различные комбинации, смеси, соединения или сплавы указанных выше поглощающих материалов.

Примерами подходящих сплавов указанных выше поглощающих материалов могут

служить инконель (Ni-Cr-Fe), нержавеющая сталь, хастэллои (hastalloys) (например, Ni-Mo-Fe; Ni-Mo-Fe-Cr; Ni-Si-Cu) а также сплавы на основе титана, такие как сплав титана с углеродом (Ti/C), титан, смешанный с вольфрамом (Ti/W), титан, смешанный с ниобием (Ti/Nb), титан, смешанный с кремнием (Ti/Si), и их комбинации.

5 Как отмечалось выше, поглощающие слои также могут состоять из поглощающего оксида металла, сульфида металла, карбида металла или их комбинаций. Так, например, одним из предпочтительных поглощающих сульфидных материалов является сульфид серебра. Другими примерами подходящих соединений для поглощающих слоев могут  
 10 служить такие титансодержащие соединения, как нитрид титана (TiN), оксинитрид титана (TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>), карбид титана (TiC), карбид нитрида титана (TiN<sub>x</sub>C<sub>z</sub>), карбид оксинитрида титана (TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>), силицид титана (TiSi<sub>2</sub>), бонид титана (TiB<sub>2</sub>) и их комбинации. В случае TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub> предпочтительно, чтобы x=0-1, y=0-1, а z=0-1, причем в TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> x+y=1, а в TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub> x+y+z=1. В случае TiN<sub>x</sub>C<sub>z</sub> предпочтительно, чтобы x=0-1, а z=0-1, когда x+z=1. С другой  
 15 стороны, поглощающие слои могут состоять из сплавов на основе титана в матрице из Ti или могут состоять из Ti, находящегося в матрице из титанового сплава.

Для специалиста в данной области должно быть понятно, что поглощающие слои также могут быть сформированы из магнитных материалов, таких как кобальт-никелевый сплав, или других описанных выше магнитных материалов. В результате упрощается  
 20 производство магнитных цветоизменяющих пигментов, поскольку уменьшается число требующихся материалов.

Формируемые поглощающие слои имеют физическую толщину в интервале 3-50 нм, предпочтительно 5-15 нм в зависимости от оптических констант материала поглощающего  
 25 слоя и желаемого максимального цветового сдвига. Каждый из поглощающих слоев может состоять из одинаковых или различных материалов и может иметь одинаковую или различную физическую толщину.

Согласно альтернативному воплощению пластинка 40 может быть получена ассиметричная цветоизменяющая пластинка, включающая тонкопленочную штабельную  
 30 структуру с такими же слоями, что расположены на одной стороне RMF 42, как показано на фигуре 2. Соответственно ассиметричная цветоизменяющая пластинка включает RMF 42, диэлектрический слой 44, нанесенный на RMF 42, и поглощающий слой 48, нанесенный на диэлектрический слой 44. Каждый из таких слоев может состоять из одинаковых  
 материалов и иметь одинаковую толщину, как это описано выше для соответствующих слоев пластинки 40. Кроме этого, ассиметричные цветоизменяющие пластинки могут быть  
 35 получены с помощью описанного выше процесса нанесения покрытия на сетку, в котором различные слои последовательно наносят на сетчатый материал с образованием тонкопленочной структуры, которая далее разрушается и удаляется с сетки с получением множества пластинок.

Согласно еще одному воплощению пластинка 40 может быть сформирована без  
 40 поглощающих слоев. В соответствии с таким воплощением противоположные диэлектрические слои 44 и 46 могут быть скомпонованы таким образом, что пластинка 40 будет иметь следующие структуры покрытия: (HL)<sup>n</sup>/RMF/(LH)<sup>n</sup>, (LH)<sup>n</sup>/RMF/(HL)<sup>n</sup>, (LHL)<sup>n</sup>/RMF/(LHL)<sup>n</sup>, (HLH)<sup>n</sup>/RMF/(HLH)<sup>n</sup>, или другие аналогичные конфигурации, где n=1-100, а L и H слои представляют собой 1 четверть волны (QW) при соответствующей длине  
 волны.

45 Как правило, гальваническая коррозия между двумя металлами происходит в том случае, когда алгебраическая разность их атомных потенциалов в Таблице благородных металлов выше ±0,3 вольта. Потенциал пары алюминий/никель составляет - 1,41 В, что свидетельствует о наличии движущей силы для гальванической коррозии алюминия в  
 50 таком семислойном пигменте, как Cr/MgF<sub>2</sub>/Al/Ni/Al/MgF<sub>2</sub>/Cr в том случае, когда пигмент погружен в электролитический раствор или подвергается воздействию влажной окружающей среды. Такой семислойный пигмент особенно чувствителен воздействию щелочи или других основных растворов. Для уменьшения коррозии алюминия в таком пигменте электрический контакт между несходными металлами Al и Ni устраняют путем

помещения между ними описанных выше изолирующих слоев. Согласно такой схеме конструкцию семислойного пигмента изменяют с образованием девятислойного пигмента, показанного на фигуре 2, в которой, как показано ниже, между слоем алюминия и слоем магнитного материала помещают два изолирующих слоя:

5 Cr/MgF<sub>2</sub>/Al/MgF<sub>2</sub> 20 нм/магнитный композит/ MgF<sub>2</sub> 20 нм/Al/ MgF<sub>2</sub>/Cr

Для облегчения получения такой системы два изолирующих слоя в таком воплощении могут быть изготовлены из фтористого магния, являющегося компонентом диэлектрических слоев пигмента. Изготовление пигмента с изолирующими слоями из MgF<sub>2</sub> требует использования двух дополнительных стадий, включающих перемотку полиэфирного рулона (сетки) с частично покрытым многослойным штабелем и нанесения изолирующих слоев на фтористый магний. Согласно альтернативной схеме алюминиевый и магнитный слои могут быть отделены друг от друга путем нанесения пленки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 20 нм в результате реакционного испарения алюминия в присутствии кислорода.

В соответствии с еще одной альтернативной схемой поверхность первого отражающего 15 слоя, например, из алюминия, подвергают окислению и поверхность магнитного слоя нанесенного на окисленный отражающий слой, также подвергают окислению с целью образования оксидных пленок между различными по природе металлами. Согласно такому способу несколько ниже источника алюминия и выше источника магнитного материала располагают ионную пушку. В результате первый алюминиевый слой, нанесенный из 20 источника алюминия на первый диэлектрический слой, который нанесен на первый поглощающий слой, проходит через зону окисления, где его поверхность подвергается окислению с образованием плотной изолирующей пленки из оксида алюминия. Параметрами, определяющими толщину пленки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являются давление кислорода, мощность ионной пушки и скорость перемотки полиэфирного рулона. На следующей стадии 25 магнитный материал (например, никель) наносят сверху изолирующей пленки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В зоне окисления на поверхности магнитного материала формируется плотный слой NiO, в результате чего магнитный слой изолируется от последующего второго алюминиевого слоя. Слой NiO представляет собой полупроводник p-типа, обеспечивающий электрическое разделение слоя никеля и второго алюминиевого слоя. После нанесения второго 30 алюминиевого слоя формируют второй диэлектрический слой, например, в виде прокладки из фтористого магния, за которым следует второй поглощающий слой, например из хрома, завершающий формирование оптического штабеля, имеющего следующую конструкцию:

Субстрат/Cr/MgF<sub>2</sub>/Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni/NiO/Al/MgF<sub>2</sub>/Cr

Толщина изолирующих слоев в способе с использованием ионной пушки должна быть 35 меньше 20 нм, поскольку такие слои обладают большей плотностью, чем пленки, нанесенные термическим или реакционным испарением. Преимущество такого процесса состоит в том, что он аналогичен процессу, который используют для формирования семислойного штабеля, в том, что касается числа проходов полиэфирного рулона через устройство для нанесения покрытия, однако в способе с использованием ионной пушки 40 образуется прочная девятислойная конструкция, устойчивая к коррозии во влажных условиях и в электролитическом растворе.

Фигура 3 изображает отражающую магнитную инкапсулированную (RME) пластинку 60 согласно другому воплощению изобретения, в котором два изолирующих слоя на обеих 45 сторонах центрального магнитного слоя 64 соприкасаются друг с другом и покрывают боковые поверхности магнитного слоя 64 и в результате этого обертывают центральный магнитный слой 64 и образуют прилегающий изолирующий слой 63 и в котором отражающие слои образуют отражающий слой 62, который покрывает и обертывает прилегающий изолирующий слой 63. RME пластинка 60 имеет трехслойную структуру покрытия, в которой отражающий слой 62 окружен и инкапсулирован в изолирующем слое 50 63, который окружает центральный магнитный слой 64. Изолирующий слой 63 между отражающим слоем 62 и магнитным слоем 64 предотвращает гальваническую коррозию пластинки 60. Кроме этого, как показано на фигуре 3, при наличии магнитного слоя внутри внешнего отражающего слоя оптические свойства отражающего слоя не

ухудшаются и этот слой сохраняет высокую отражательную способность.

RMF пластинка 60 может использоваться в качестве пигментной частицы или в качестве центральной частицы, на которую нанесены дополнительные слои. Отражающий слой 62, изолирующий слой 63 и магнитный слой 64 могут состоять из одинаковых материалов и могут иметь одинаковую толщину, как это описано для соответствующих слоев пластинки 20.

Согласно другому воплощению пластинки 60 диэлектрический слой может быть необязательно нанесен на отражающий слой 62, что увеличивает срок службы, прочность и коррозионную устойчивость пластинки 60. Диэлектрический слой может быть прозрачным или селективно поглощающим, что способствует цветовому эффекту пластинки.

Фигура 4 изображает альтернативные покрывающие структуры (пунктирные линии) для магнитной цветоизменяющей пигментной пластинки 80 в виде инкапсулята на основе RMF или RME пластинки, обсужденные со ссылкой на фигуры 1 и 3. Пластинка 80 имеет магнитное ядро 82, представляющее RMF или RME пластинку, которая может быть покрыта инкапсулирующим диэлектрическим слоем 84, окружающим центральную магнитную часть 82. Поглощающий слой 86, который покрывает диэлектрический слой 84, обеспечивает внешнюю герметизацию пластинки 80. Полусферические штриховые линии на одной из сторон пластинки 80 на фигуре 4 показывают, что диэлектрический слой 84 и поглощающий слой 86 могут быть сформированы в виде смежных слоев вокруг центральной магнитной части 82.

С другой стороны центральная магнитная секция 82 и диэлектрический слой могут иметь форму центральной тонкопленочной пластинчатой слоевой структуры, в которой противоположные диэлектрические слои 84a и 84b предварительно сформированы на верхней и нижней поверхностях, но, по меньшей мере, ни на одной из сторон поверхности магнитной центральной секции 82, представляющей собой RMF, причем поглощающий слой 86 герметизирует тонкослойную слоистую структуру. Процесс герметизации также может использоваться для формирования дополнительных слоев на пластинке 80, например, таких как защитный слой (на чертеже не показан). Пигментная пластинка 80 демонстрирует дискретный цветовой сдвиг так, что пигментная пластина имеет первый цвет при первом угле освещения или обзора и второй цветовой сдвиг, отличный от первого, при втором угле освещения или обзора.

Согласно еще одному воплощению пластинка 80 может быть сформирована без поглощающего слоя. В соответствии с таким воплощением диэлектрический слой 84 формируют из смежных высоко/низко преломляющих (H/L) диэлектрических оптических покрытий, аналогичных обсужденным выше диэлектрическим оптическим штабелям. Так, например, диэлектрический слой 84 может иметь покрывающую структуру типа  $(HL)^n$ ,  $(LH)^n$ ,  $(LHL)^n$ ,  $(HLH)^n$  или других конфигураций, где  $n=1-100$ , а L и H слои представляют собой 1 QW при определенной длине волны.

Для формирования диэлектрических и поглощающих слоев инкапсуляцией могут использоваться различные традиционные способы нанесения покрытий. Так, например, подходящие способы формирования диэлектрического слоя включают вакуумное нанесение из газовой фазы, золь-гель гидролиз, CVD в псевдооживленном слое, воздействие нисходящей плазмы на вибрирующие лотки, заполненные частицами и электрохимическое нанесение. Подходящие способы формирования поглощающих слоев включают вакуумное нанесение из газовой фазы и напыление на слой частиц, подвергающихся механической вибрации, как это описано в US Patent №6241858 B1, на который имеется ссылка в настоящем описании. С другой стороны, поглощающее покрытие может наноситься пиролитическим разложением металлоорганических соединений или с помощью CVD процессов, проводимых в псевдооживленном слое. Если не проводится дополнительного измельчения, то с помощью таких способов получают инкапсулированное магнитное ядро, на которое нанесены диэлектрический и поглощающий слои. Для получения пигментных пластинок с множеством инкапсулирующих покрытий могут использоваться комбинации описанных выше способов нанесения.

Различные модификации и комбинации описанных выше воплощений также входят в область настоящего изобретения. Так, например, на каждой из описанных выше конструкций могут быть сформированы дополнительные диэлектрические, поглощающие и/или другие оптические покрытия, придающие ей желательные оптические свойства. Такие дополнительные покрытия могут обеспечивать дополнительные цветовые эффекты пигментов.

Кроме этого, на внешних поверхностях каждой из описанных выше пигментных конструкций может быть сформировано необязательно прозрачное верхнее покрытие, увеличивающее срок службы такой конструкции. Так, например, фигура 2 изображает первое прозрачное покрытие 52 на поглощающем слое 50 и второе прозрачное покрытие 54 на поглощающем слое 48. Фигура 4 изображает необязательное оверлейное покрытие 90, окружающее поглощающий слой 86. Рассматриваемое покрытие может состоять из любого подходящего прозрачного материала, обеспечивающего защиту, например из отмеченных выше диэлектрических материалов с высоким и низким показателями преломления, а также из таких полимеров, как акрилаты и стиролы, стекловидных материалов, таких как силикатные или боросиликатные стекла или их комбинации. Сформированное прозрачное верхнее покрытие может иметь подходящую физическую толщину в интервале от около 5 нм до около 10 мкм, предпочтительно от около 100 нм до около 1 мкм.

Дополнительные воплощения пластинок, которые могут быть модифицированы включением изолирующего слоя между магнитным и отражающим слоями, описаны в совместно поданной заявке на патент с №09/844261 от 27 апреля 2001 г. под названием "Multi-layered magnetic pigments and foils", на содержание которой имеется ссылка в настоящем описании.

Пигментные пластинки настоящего изобретения могут быть внесены в среду пигмента с получением окрашивающей композиции, которая может применяться на разнообразных объектах или документах. Добавленные в среду пигментные пластинки обеспечивают определенную оптическую реакцию при освещении поверхности отвержденной среды. Предпочтительная пигментная среда содержит смолу или смесь смол, которая может быть высушена или отверждена с помощью такого теплового воздействия, как сшивание под действием тепла, схватывание под действием тепла, тепловое выпаривание растворителя или фотохимическое сшивание.

Подходящая пигментная среда включает различные полимерные композиции или органические связующие компоненты, такие как алкидные смолы, полиэфирные смолы, акриловые смолы, уретаны, включающие полиуретановые смолы, виниловые смолы, эпоксины, стиролы и т.п. Примерами подходящих смол могут служить меламин, такие акрилаты, как метилакрилат, ABS (акрилонитрилбутадиенстирольные) смолы, рецептуры чернил и красок на основе алкидных смол и различные смеси перечисленных веществ. Предпочтительная пигментная среда содержит растворитель смол, например, органический растворитель или воду. Пластины, объединенные с пигментной средой, образуют окрашивающую композицию, которая может непосредственно использоваться в качестве краски, чернил или формуемого пластичного материала. Окрашивающая композиция также может использоваться в качестве добавки в традиционную краску, чернила или пластичные материалы.

Кроме этого, пластинки могут необязательно смешиваться с различными присадками, такими как традиционные пигментные пластинки, частицы или красители различных цветовых оттенков, различной насыщенности и яркости, с целью обеспечения желательных цветовых характеристик. Так, например, пластинки могут смешиваться с другими традиционными пигментами интерференционного или неинтерференционного типов с получением другого цветового диапазона. Предварительно смешанная композиция далее может быть распределена в такой полимерной среде, как краска, чернила, пластик или другое полимерное пигментное связующее, с целью использования традиционным способом. Примеры подходящих добавок приведены в цитированной выше совместно

поданной заявке с №09/844261.

Магнитные цветоизменяющие пластинки настоящего изобретения особенно полезны для использования в тех случаях, когда желательно получить прочный краситель высокой цветовой насыщенности. В результате использования магнитных цветоизменяющих пластинок в красящих составах могут быть получены краски или чернила высокой цветовой насыщенности с длительным сроком службы, различные цветовые эффекты которых заметны для человеческого глаза. Цветоизменяющие пластинки настоящего изобретения обладают разнообразными цветоизменяющими свойствами, включающими сильные изменения цветовой насыщенности (степень цветовой чистоты) а также значительное изменение оттенка (относительный цвет) при различных углах обзора. Так, объекты, окрашенные краской, содержащей цветоизменяющие пластинки изобретения, будут менять цвет в зависимости от изменения угла обзора или угла расположения объекта относительно глаза наблюдателя.

Пигментные пластинки настоящего изобретения могут легко и экономично использоваться в красках и чернилах, которые могут применяться на различных объектах или документах, таких как моторизованные транспортные средства, денежные знаки и секретные документы, домашние приборы, архитектурные конструкции, половые настилы, ткани, спортивные товары, упаковка/корпус электронных приборов, упаковка продуктов и т.п. Кроме этого, цветоизменяющие пластинки также могут использоваться при формировании окрашенных пластичных материалов, покрывающих составов, штампов, электростатических покрытий, стеклянных и керамических материалов.

Фольга настоящего изобретения имеет несимметричную тонкопленочную покрывающую структуру, которая может соответствовать слоевым структурам на одной из сторон RMF в любом из описанных воплощений, касающихся тонкопленочных штабельных пластинок. Фольга может быть ламинирована на различных объектах или сформирована на несущем субстрате. Фольга изобретения также может использоваться в конфигурации горячего тиснения, где тонкопленочный штабель фольги удаляется из отсоединяемого слоя субстрата с использованием термоактивированного адгезива и применяется на противоположной поверхности. Адгезив может наноситься на поверхность фольги, противоположную субстрату, или применяться в виде УФ-активированного клея на поверхности, к которой прикрепляют фольгу.

Фигура 5 изображает покрывающую структуру цветоизменяющей фольги 100, сформированную на субстрате 102, который может представлять собой любой подходящий материал, такой как гибкая PET сетка, несущий субстрат или другой пластический материал. Фольга 100 включает магнитный слой 104, нанесенный на субстрат 102, изолирующий слой 106 на магнитном слое 104, отражающий слой 108 на изолирующем слое 106, диэлектрический слой 110 на отражающем слое 108 и поглощающий слой 112 на диэлектрическом слое 110. Магнитный, изолирующий, отражающий, диэлектрический и поглощающий слои могут состоять из тех же материалов и иметь ту же толщину, что описаны ранее для соответствующих слоев в пластинках 20-40.

Фольга 100 может быть сформирована с использованием процесса нанесения на сетку, в котором указанные выше различные слои последовательно наносят на сетку традиционными способами нанесения с образованием тонкопленочной фольги. Фольга 100 может быть сформирована на отсоединяемом слое сетки, вследствие чего она может быть далее удалена и присоединена к объекту. Кроме этого, фольга 100 может быть сформирована на несущем субстрате, представляющем собой сетку без отсоединяемого слоя.

Для увеличения срока службы фольги изобретения на ней может быть сформировано необязательное прозрачное покрытие. Так, например, на фигуре 5 пунктиром изображено прозрачное верхнее покрытие 114, нанесенное на поглощающий слой 112. Прозрачное покрывающее покрытие 114 может состоять из любых подходящих прозрачных материалов, обеспечивающих защиту, таких как упомянутые выше материалы, используемые в прозрачных верхних покрытиях пигментных структур изобретения, и может



иметь одинаковую с ними толщину.

Дополнительные воплощения фольги, которые могут быть модифицированы таким образом, чтобы они включали изолирующий слой, расположенный между магнитным и отражающим слоями, описаны в цитированной выше совместно поданной заявке

№09/844261. Магнитные пигментные пластинки и фольга настоящего изобретения могут использоваться в других воплощениях, например в различных оптических изделиях со спаренными оптически переменными структурами. Такие оптические изделия описаны в заявке №09/844261. В заявке №09/844261 также описано применение магнитных пигментов и фольги.

Следующие ниже примеры приведены в целях иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его область.

Пример 1

Различные образцы пигментных пластинок с изменяющимся ярким цветом с одинаковой толщиной  $MgF_2$  и Cr, но с различной толщиной изолирующего слоя получали нанесением тонкопленочных слоев на сетку. Тонкопленочные слои удаляли с получением пластинок уменьшенного размера, составляющего около 20 нм (средний размер единичной пластинки).

Первый образец пигментной пластинки имел традиционную пятислойную конструкцию Cr/ $MgF_2$ /Al/ $MgF_2$ /Cr. Вторым образцом пигментной пластинки был магнитным и имел семислойную конструкцию Cr/ $MgF_2$ /Al/Ni/Al/ $MgF_2$ /Cr. Третий образец пигментной пластинки также был магнитным и имел девятислойную структуру Cr/ $MgF_2$ /Al/ $MgF_2$ /Ni/ $MgF_2$ /Al/ $MgF_2$ /Cr. Изолирующие слои из  $MgF_2$  между слоями Al и Ni имели толщину 16 нм. Четвертый образец пигментной пластинки имел конструкцию покрытия из девяти слоев, аналогичную третьему образцу, за исключением того, что изолирующие слои из  $MgF_2$  между слоями Al и Ni имели толщину 23 нм. Пятый образец пигментной пластинки имел ту же конструкцию покрытия из девяти слоев, аналогичную третьему образцу, за исключением того, что изолирующие слои из  $MgF_2$  между слоями Al и Ni имели толщину 25 нм. Шестым образцом пигментной пластинки обладал магнитными свойствами и имел девятислойную конструкцию покрытия Cr/ $MgF_2$ /Al/ $Al_2O_3$ /Ni/ $Al_2O_3$ /Al/ $MgF_2$ /Cr. Изолирующие слои из  $Al_2O_3$  между слоями из Al и Ni имели толщину 20 нм.

Пример 2

Носитель краски и фоновые пигменты образцов из Примера 1 смешивали в соотношении 9:1 с получением образцов краски. Образцы краски распределяли на полиэфирных пластинах с помощью с помощью лопатки. Сухие кусочки окрашенного полиэфира размером 1"×3" погружали на 10 минут в 2 мас.% водный раствор NaOH. Цвет каждого образца определяли до и после погружения. Для сравнения испытываемых образцов использовали значения цветового различия  $\Delta E$ . Цветовое различие  $\Delta E$  в  $L^*a^*b^*$  цветовом пространстве определяет степень изменения цвета, но не направление и определяется уравнением:

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

где  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  обозначают различия в значениях  $L^*$ ,  $a^*$  и  $b^*$  соответственно. Большие значения  $\Delta E$  указывают на большие цветовые различия, вызванные деградацией тонкопленочных слоев в пигментных пластинках. В данном примере  $\Delta E$  представляет собой изменение цвета в результате воздействия NaOH. В Таблице 1 приведены цветовые различия для всех испытываемых окрашенных образцов.

Таблица 1

Образец	Конструкция пигмента	$\Delta E$ после воздействия NaOH
1	5-слойный штабель без несхожих металлов	34,20
2	7-слойный штабель без изолирующего слоя	54,77
3	9-слойный штабель с изолирующим слоем из $MgF_2$ толщиной 16 нм	59,93
4	9-слойный штабель с изолирующим слоем из $MgF_2$ толщиной 23 нм	39,32
5	9-слойный штабель с изолирующим слоем из $MgF_2$ толщиной 25 нм	31,34

Как следует из результатов, представленных в Таблице 1, образцы 2 и 3 характеризуются значительно большим значением ΔE после погружения в NaOH, чем образцы 4-6, включающие более толстые изолирующие слои. Образцы 4-6 демонстрирует цветовые различия, сравнимые со значениями для образца 1, не содержащего несходных металлов.

#### Формула изобретения

1. Магнитная пигментная пластинка, включающая центральный магнитный слой, имеющий первую основную поверхность, противоположную вторую основную поверхность и, по меньшей мере, одну боковую поверхность;

первый изолирующий слой, нанесенный на первую основную поверхность магнитного слоя;

второй изолирующий слой, нанесенный на вторую основную поверхность магнитного слоя;

первый отражающий слой на первом изолирующем слое; и

второй отражающий слой на втором изолирующем слое,

причем изолирующие слои имеют эффективную толщину, существенно предотвращающую коррозию пигментной пластинки.

2. Магнитная пигментная пластинка по п.1, в которой первый и второй изолирующие слои соприкасаются друг с другом и покрывают боковые поверхности центрального магнитного слоя и в результате этого обертывают центральный магнитный слой и в которой первый и второй отражающие слои покрывают и обертывают изолирующий слой, который обертывает центральный магнитный слой.

3. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой пигментная пластинка обладает отражательной способностью, соответствующей отражательной способности отражающих слоев, и обладает магнитными характеристиками, основанными на относительном магнетизме магнитного слоя.

4. Магнитная пигментная пластинка по п.1, в которой первый и второй изолирующие слои нанесены на первую и вторую основные поверхности, а не на, по меньшей мере, одну боковую поверхность магнитного слоя.

5. Магнитная пигментная пластинка по п.1, в которой первый и второй отражательные слои образуют часть смежного отражательного слоя, окружающего магнитный и изолирующий слои.

6. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой магнитный слой включает мягкий магнитный материал.

7. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой магнитный слой включает материал с коэрцитивностью менее 2000 Э.

8. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой магнитный слой включает материал с коэрцитивностью менее 300 Э.

9. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой магнитный слой включает материал, выбранный из группы, состоящей из железа, никеля, кобальта, гадолиния, тербия, диспрозия, эрбия, их сплавов и оксидов.

10. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой магнитный слой включает материал, выбранный из группы, состоящей из Fe/Si, Fe/Ni, Fe/Co, Fe/Ni/Mo и их комбинаций.

11. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой магнитный слой включает твердый магнитный материал.

12. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой магнитный слой включает материал, выбранный из группы, состоящей из SmCo<sub>5</sub>, NdCo<sub>5</sub>, Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, TbFe<sub>2</sub> и их комбинаций.

13. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой магнитный слой включает

материал, выбранный из группы, состоящей из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , YIG, GdIG и их комбинаций.

14. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой магнитный слой имеет физическую толщину от около 20 до около 300 нм.

5 15. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой изолирующие слои включают диэлектрический материал.

16. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой изолирующие слои включают, по меньшей мере, один материал, выбранный из группы, состоящей из оксида алюминия, фтористого магния, оксида никеля и их комбинаций.

10 17. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой изолирующие слои имеют физическую толщину, по меньшей мере, 10 нм.

18. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой отражающие слои включают отражающий материал, выбранный из группы, состоящей из алюминия, серебра, меди, золота, платины, олова, титана, палладия, никеля, кобальта, родия, ниобия, хрома, иридия, их комбинаций или сплавов.

15 19. Магнитная пигментная пластинка по п.1 или 2, в которой отражающие слои имеют физическую толщину от около 20 до около 1000 нм.

20. Магнитная окрашивающая композиция, включающая:  
пигментную среду; и

20 множество пигментных пластинок, диспергированных в пигментной среде, причем пигментные пластинки имеют в основном такую же многослойную структуру, что и пигментные пластинки, выполненные согласно п.1 или 2.

21. Магнитная окрашивающая композиция по п.20, в которой пигментная среда включает материал, выбранный из группы, состоящей из акрилового меламина, уретанов, полиэфиров, виниловых смол, акрилатов, метилметакрилатов, ABS смол, эпоксидов, стиролов, чернильных и красящих рецептур на основе алкидных смол и их смесей.

25 22. Магнитная пигментная пластинка по п.1, дополнительно включающая:

первый поглощающий слой на первом диэлектрическом слое; и  
второй поглощающий слой на втором диэлектрическом слое,

30 причем пигментная пластинка демонстрирует такой дискретный цветовой сдвиг, что она проявляет первый цвет при первом угле освещения или обзора и второй цвет, отличный от первого цвета, при втором угле падающего света или обзора.

23. Магнитная пигментная пластинка по п.22, в которой первый и второй диэлектрические слои содержат диэлектрический материал с показателем преломления около 1,65 или менее.

35 24. Магнитная пигментная пластинка по п.22, в которой первый и второй диэлектрические слои содержат диэлектрический материал с показателем преломления больше 1,65.

40 25. Магнитная пигментная пластинка по п.22, в которой первый и второй отражающие слои образуют часть смежного отражающего слоя, окружающего магнитный слой и изолирующие слои, первый и второй диэлектрические слои образуют часть смежного диэлектрического слоя, по существу, окружающего смежный отражающий слой, а первый и второй поглощающие слои образуют часть смежного поглощающего слоя, окружающего соседний диэлектрический слой.

45 26. Магнитная пигментная пластинка по п.22, дополнительно включающая первый прозрачный покрывающий слой на первом поглощающем слое и второй прозрачный покрывающий слой, нанесенный на второй поглощающий слой.

27. Магнитная цветоизменяющая окрашивающая композиция, включающая:  
пигментную среду; и

50 множество цветоизменяющих пигментных пластинок, имеющих фактически такую же многослойную структуру, что и пигментная пластинка, выполненная согласно п.22.

28. Магнитная пигментная пластинка, включающая:  
центральный магнитный слой;

изолирующий слой, практически окружающий магнитный слой; и отражающий слой, практически окружающий изолирующий слой,  
при этом изолирующий слой имеет эффективную толщину, предотвращающую коррозию пигментной пластинки.

5 29. Магнитная пигментная пластинка по п.28, в которой изолирующий слой включает диэлектрический материал.

30. Магнитная пигментная пластинка по п.21, в которой изолирующий слой включает материал, выбранный из группы, состоящей из оксида алюминия, фтористого магния, оксида никеля и их комбинаций.

10 31. Магнитная пигментная пластинка по п.21, в которой изолирующие слои имеют физическую толщину от около 20 до около 40 нм.

15

20

25

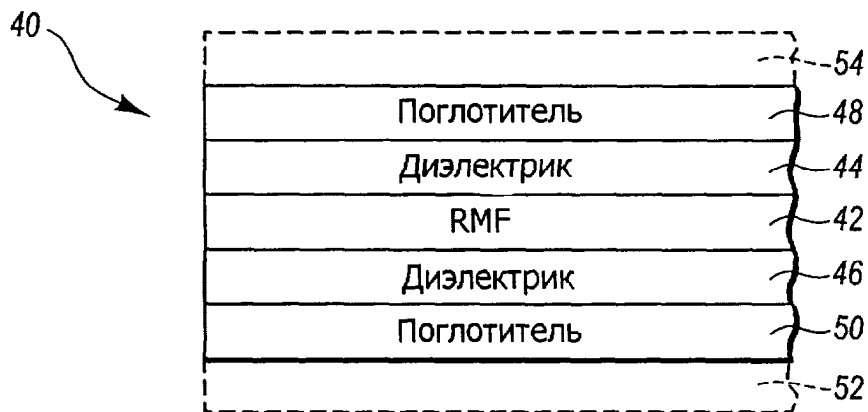
30

35

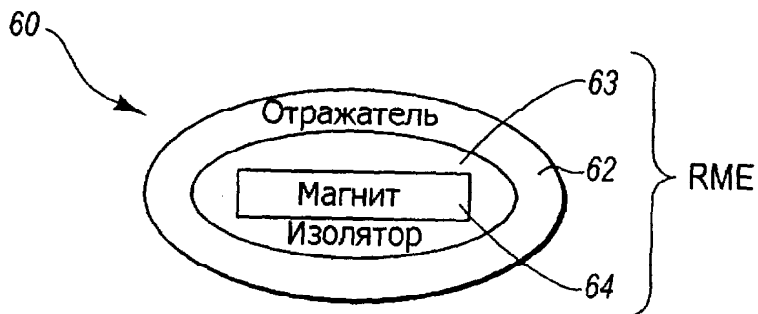
40

45

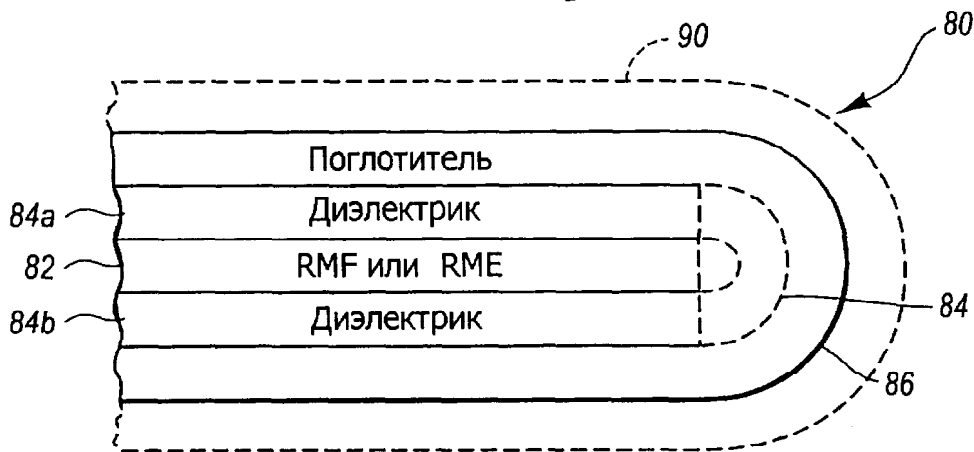
50



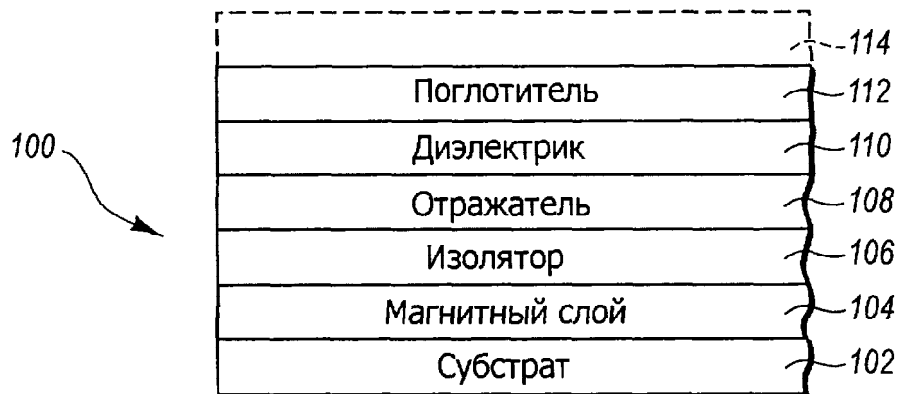
ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5