



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09C 1/0015 (2021.08); C09D 11/322 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2020100595, 21.06.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.06.2018

Дата регистрации:
01.12.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
28.06.2017 EP 17382410.3

(43) Дата публикации заявки: 28.07.2021 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 01.12.2021 Бюл. № 34

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 28.01.2020

(86) Заявка РСТ:
ES 2018/070437 (21.06.2018)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2019/002645 (03.01.2019)

Адрес для переписки:
105215, Москва, а/я 26, Рыбиной Н.А.

(72) Автор(ы):

РУИС КЕВЕДО, Андрес (ES)

(73) Патентообладатель(и):

СИКПА ХОЛДИНГ СА (CH)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 1760118 A2, 07.03.2007. US
6572784 B1, 03.06.2003. RU 2333230 C2,
10.09.2008. RU 2472627 C2, 20.01.2013.

(54) ПИГМЕНТ С ОПТИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к пигменту с оптическим эффектом, содержащему множество слоев и магнитный элемент. Слои могут быть расположены в двух пакетах асимметричных слоев или в одном пакете слоев и могут содержать по меньшей мере один поглощающий слой и по меньшей мере один диэлектрический слой, а также могут содержать отражающий слой. Магнитный элемент характеризуется намагниченностью вне плоскости относительно плоскости пигмента с

оптическим эффектом. Обеспечивается возможность контролируемого осаждения пигмента на печатную подложку, посредством чего можно заранее определить сторону пигмента, которая будет направлена лицом вверх или вниз на подложку. Благодаря контролируемому осаждению пигмента возможно получать различный оптический эффект на каждой из сторон подложки. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 12 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09C 1/00 (2006.01)
C09D 11/322 (2014.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C09C 1/0015 (2021.08); *C09D 11/322* (2021.08)

(21)(22) Application: **2020100595**, **21.06.2018**

(24) Effective date for property rights:
21.06.2018

Registration date:
01.12.2021

Priority:

(30) Convention priority:
28.06.2017 EP 17382410.3

(43) Application published: **28.07.2021** Bull. № 22

(45) Date of publication: **01.12.2021** Bull. № 34

(85) Commencement of national phase: **28.01.2020**

(86) PCT application:
ES 2018/070437 (21.06.2018)

(87) PCT publication:
WO 2019/002645 (03.01.2019)

Mail address:
105215, Moskva, a/ya 26, Rybinoy N.A.

(72) Inventor(s):

RUIZ QUEVEDO, Andres (ES)

(73) Proprietor(s):

SICPA HOLDING SA (CH)

(54) **PIGMENT WITH OPTICAL EFFECT**

(57) Abstract:

FIELD: printing.

SUBSTANCE: invention relates to pigment with an optical effect, containing a set of layers and a magnetic element. Layers can be located in two packages of asymmetrical layers or in one package of layers and can contain at least one absorbing layer and at least one dielectric layer, as well as can contain a reflecting layer. The magnetic element is characterized with magnetization outside a plane relatively to a plane

of pigment with an optical effect. The possibility of controlled deposition of pigment on printing substrate is provided, by means of which it is possible to pre-determine a side of pigment that will be directed face up or down on substrate.

EFFECT: thanks to the controlled deposition of pigment, it is possible to obtain different optical effects on each side of substrate.

15 cl, 12 dwg

RU 2 760 964 C2

RU 2 760 964 C2

Область техники

[0001] Настоящее изобретение относится к области пигментов с оптическим эффектом, используемых для различных целей, включая защищенную печать, в частности, к пигментам с оптическим эффектом, содержащим множество слоев и магнитный элемент.

5 Уровень техники

[0002] Пигмент с оптическим эффектом, также называемый среди прочих названий «оптически изменяющийся пигмент» (OVP), представляет собой частицу, обладающую следующими основными характеристиками: а) он имеет удлиненную чешуйчатую, плоскую или пластинчатую форму и, следовательно, имеет две стороны, б) его структура
10 состоит из нескольких слоев, и с) он оказывает оптический эффект, который зависит главным образом от количества, состава, толщины и показателя преломления его слоев. Оптические эффекты включают эффекты изменения цвета, голографические эффекты и люминесцентные эффекты. Название «пигмент с оптическим эффектом» или просто «пигмент» должно использоваться в этом патентном документе.

[0003] Пигменты с оптическим эффектом имеют множество промышленных применений, особенно в области косметики, покрытий и защищенной печати. Пигменты могут быть диспергированы в жидкой среде, такой как связующее или лак, как правило, состоящей из мономеров или полимеров и фотоинициаторов. При воздействии УФ-
15 света или других раздражителей указанные компоненты ретикулируют, образуя прозрачную твердую матрицу, которая удерживает пигмент в фиксированном положении на подложке. Пигменты с оптическим эффектом согласно настоящему изобретению могут использоваться в любой из этих областей, а особенно в области защищенной
20 печати.

[0004] Защищенная печать связана с печатью таких предметов, как банкноты, чеки, паспорта, удостоверения личности и другие ценные документы. В этой области
25 используются различные средства для защиты от подделок, одним из которых являются цветоизменяющиеся краски, также называемые оптически изменяющимися красками (OVI). Документ, или, зачастую, часть документа, напечатанная этой краской, будет менять свой цвет в зависимости от угла, под которым просматривается документ, т.е.
30 в зависимости от угла падения света на поверхность документа. Данная технология представления цвета, зависящего от угла обзора, не может быть воспроизведена с помощью оборудования для цветного копирования, что делает ее весьма эффективным и широко используемым способом печати, особенно при трафаретной или глубокой печати. Отличительный эффект представления цвета достигается с использованием
35 печатной краски, состоящей из связующего, с диспергированными в нем пигментами с оптическим эффектом. В документе US 3087828 A (HOWARD R. LINTON) от 28.06.1961 г. под названием «Nacreous pigment composition») описана основная структура пигмента с оптическим эффектом, имеющая слоистую подложку, которая является отражающим ядром пигмента, и полупрозрачный слой. Более распространенными в настоящее время
40 являются пигменты со структурой слоя «диэлектрик/металл/диэлектрик», хотя существуют более сложные структуры. Оптическая изменчивость этих пигментов обусловлена интерференционным эффектом, при котором падающий на пигмент свет частично отражается и частично пропускается или отклоняется. Частично прошедший или отклоненный участок достигает отражающего слоя пигмента и отражается обратно,
45 конструктивно или деструктивно взаимодействуя с другим участком, в зависимости от таких факторов, как длина волны падающего света, толщина слоев и угол падения.

[0005] Как уже было сказано, пигменты с оптическим эффектом используются не только в области защищенной печати, но также и при производстве коммерческих

композиций для покрытий на основе покрытых алюминием чешуек (например, автомобильных красок) или в косметических препаратах, таких как лак для ногтей. Несмотря на более низкое качество с точки зрения яркости и смещения цвета, дешевая доступность этих покрытий ослабила потенциал безопасности пигментов с оптическим эффектом, поскольку документ может воспроизводиться высококачественным цветным принтером или сканером, а его оптически изменяющаяся часть может быть добавлена с помощью коммерчески доступного пигмента с оптическим эффектом.

[0006] Этот недостаток был устранен путем создания магнитных пигментов с оптическим эффектом, то есть пигментов с оптическим эффектом, один из слоев которого обладает магнитными свойствами (т.е. слой является магнитным или намагничиваемым). Магнитный слой функционирует в основном как скрытый защитный признак, поскольку магнетизм может быть обнаружен датчиком для установления подлинности документа. В документе WO 02/073250 A (SICPA HOLDING S.A.) от 19.09.2002 г., абз. [0017], [0023], фиг. 2, раскрыт магнитный пигмент с симметричной семислойной структурой «поглотитель/диэлектрик/отражатель/магнит/отражатель/диэлектрик/поглотитель».

[0007] Другое преимущество магнитных пигментов с оптическим эффектом состоит в том, что они позволяют в определенной степени контролировать пространственную ориентацию пигментов во время процесса печати или высушивания. Это является важным, поскольку ориентация пигментов на подложке будет определять их оптический эффект. Как правило, это выполняется путем подвергания магнитных пигментов воздействию внешнего магнитного поля, генерируемого набором магнитов или электромагнитов, расположенных на машинах для печати или высушивания. Учитывая то, что магнитные пигменты диспергируются в жидкой среде, они могут свободно двигаться и поэтому будут реагировать на такое внешнее магнитное поле. При испарении жидкой среды во время процесса печати или высушивания, пигменты будут фиксироваться на подложке, на которую больше не будет воздействовать какое-либо внешнее магнитное поле.

[0008] Согласно основному принципу физики, магнитный или намагничиваемый материал всегда будет выравнивать свою намагниченность параллельно внешнему магнитному полю, как, например, компас по отношению к магнитному полю Земли. Следовательно, выравнивание намагниченности магнитного пигмента с оптическим эффектом относительно магнитного поля, генерируемого машиной для печати, которое происходит при диспергировании магнитного пигмента в жидкой среде, всегда будет параллельным такому магнитному полю.

[0009] Но вопрос по существу заключается в том, как сам пигмент будет ориентироваться в пространстве относительно внешнего магнитного поля. Этот вопрос зависит от другого фактора, а именно намагниченности магнитного или намагничиваемого элемента пигмента. Известно, что тонкий магнитный или намагничиваемый слой, образующий часть продолговатой частицы, такой как магнитный слой магнитных пигментов с оптическим эффектом предшествующего уровня техники, представляет параллельную намагниченность, также называемую намагниченностью в плоскости. Параллельная намагниченность или намагниченность в плоскости означает, что намагниченность магнитного или намагничиваемого слоя пигмента параллельна плоскости указанного слоя (поскольку указанный слой является неотъемлемой частью пигмента, для простоты ссылки под «намагниченностью пигмента» в данном документе далее будут подразумевать «намагниченность магнитного или намагничиваемого слоя пигмента»). Аналогичным образом, понятно,

что такая намагниченность является параллельной или находится вне плоскости относительно «плоскости пигмента» или просто «плоскости», хотя можно легко понять, что, в прямом смысле, она параллельна плоскости магнитного или намагничиваемого слоя пигмента). Под воздействием указанной намагниченности в плоскости известные
5 пигменты, включающие такой магнитный или намагничиваемый слой, сами будут пространственно ориентироваться относительно внешнего магнитного поля в положении, которое будет параллельно такому магнитному полю. Параллельная намагниченность происходит потому, что легкая ось магнитного или намагничиваемого
10 слоя (т.е. направление преимущественной намагниченности материала слоя) находится в плоскости слоя.

[0010] Под вышесказанным подразумевается, что ориентацию пигментов на печатной подложке можно контролировать с помощью магнитных полей, генерируемых
магнитами в машине для печати, и к тому же пигменты диспергируются в жидкой среде, поскольку пигменты обязательно сами будут ориентироваться в пространстве
15 параллельно указанным магнитным полям. Следовательно, при необходимом изменении направления магнитных полей пространственная ориентация пигментов будет меняться.

[0011] Однако, с помощью магнитных полей нельзя контролировать другой аспект положения, в котором магнитный пигмент с оптическим эффектом предшествующего
уровня техники будет расположен на печатной подложке, а именно, какая сторона
20 пигмента будет падать «лицом вниз» на подложку и какая «лицом вверх». Указанная параллельная намагниченность пигментов относительно плоскости не влияет на этот аспект. Магнитный пигмент в жидкой среде из-за его параллельной намагниченности
будет удерживаться в параллельном положении относительно магнитного поля, но
будет свободно вращаться вокруг этого направления магнитного поля. Так как
25 намагниченность параллельна плоскости пигмента, это свободное вращение вокруг направления магнитного поля подразумевает движение «лицом вверх - лицом вниз», в результате чего пигмент может упасть на подложку на любую сторону случайным образом.

[0012] Это означает, что нельзя заранее определить сторону, которая будет видна
30 на подложке, и поэтому магнитный пигмент должен быть выполнен с симметричной структурой слоя, чтобы оптический эффект был одинаковым независимо от того, какая бы сторона не лежала на подложке лицом вверх, поскольку две стороны являются идентичными. Например, пигмент, раскрытый в вышеупомянутом документе WO 02/
073250A, имеет симметричную структуру «для обеспечения равных свойств с обеих
35 сторон» [0017]. В другом варианте осуществления, раскрытом в том же документе, на фиг. 3, абз. [0018], магнитный слой примыкает только к одному отражающему слою, в результате чего получают магнитную структуру с оптическими свойствами только на одной стороне отражающего слоя. Однако, следует отметить, что этот вариант
осуществления относится не к пигменту, а к фольге, которая должна наноситься
40 контролируемым образом, как ясно из абз. [0024]: «Устройство впоследствии прикладывают к подложке с магнитным слоем, обращенным к подложке [контролируемым образом, со стороны отражателя с оптическими свойствами, обращенной вверх], например, используя соответствующий клей».

[0013] В других документах из уровня техники, касающихся пигментов с оптическим
45 эффектом, ссылки также относятся к пигментам, ориентированным параллельно магнитному полю, например, документ US 20090072185 A (VIAMI SOLUTIONS INC.) от 19.03.2009 г., реферат; описывает магнитные чешуйки в жидком связующем под воздействием внешнего магнитного поля, где чешуйки притягиваются друг к другу бок

о бок и образуют ленты, которые обеспечивают более высокую отражательную способность для покрытия. Намагниченность пигментов является «магнитной анизотропией в плоскости» [0009]. Документ US 7047883 В (VIAVI SOLUTIONS INC.) от 23.05.2006 г. относится к устройству и связанным с ним способам выравнивания магнитных чешуек в связующем. Как показано на фиг. 5С, ориентация магнитных чешуек параллельна линиям магнитного поля. Документ US 7955695 В (VIAVI SOLUTIONS INC.) от 07.06.2011 г. относится к слою с оптическим эффектом (OEL) с так называемыми решетчатыми магнитными или намагничиваемыми частицами пигмента, в котором на чертежах, например, на фиг. 4, 6 и 8, показано, что пигменты ориентируются в пространстве параллельно магнитным полям.

[0014] На этом фоне пигмент с оптическим эффектом, предложенный в этом патентном документе, имеет магнитный или намагничиваемый элемент, намагниченность которого относительно плоскости пигмента находится вне плоскости, признак, который позволяет заранее определить, какая сторона пигмента будет лежать «лицом вверх», а какая - «лицом вниз» на подложке. Это дает важные преимущества в производстве и применении пигментов с оптическим эффектом.

Краткое описание сущности изобретения

[0015] Настоящее изобретение относится к пигменту с оптическим эффектом, содержащему множество слоев и магнитный элемент. Под «магнитным элементом», как упоминается в данном патентном документе, могут подразумевать любые компоненты пигмента, обладающие магнитными свойствами, например, один или более магнитных слоев. Под «магнитными свойствами» подразумевают либо то, что магнитный элемент намагничивается, либо то, что он является намагниченным, в любом случае вдоль оси легкого намагничивания. В настоящем изобретении пигмент с оптическим эффектом характеризуется тем, что его магнитный элемент имеет намагниченность вне плоскости, т.е. его ось легкого намагничивания преимущественно перпендикулярна плоскости пигмента. «Преимущественно перпендикулярна» означает, что ось легкого намагничивания определяет угол, составляющий, предпочтительно, от 45° до 135°, более предпочтительно, от 60° до 120°, и, более предпочтительно, от 80° до 100°, с линией, которая горизонтально расположена относительно плоскости пигмента.

[0016] На фиг. 1 представлено схематическое изображение магнитного пигмента (1) с оптическим эффектом предшествующего уровня техники с обычной намагниченностью в плоскости. Пигмент диспергируется в связующем с образованием печатной краски. Он подвергается воздействию горизонтального магнитного поля (2). Пигмент (1) имеет многослойную структуру, включающую первый пакет слоев (3), второй пакет слоев (4) (отдельные слои, составляющие пакет, не показаны) и магнитный слой (5). Слои соответствующих пакетов являются симметричными в том смысле, что они имеют одинаковое расположение, состав, толщину и показатель преломления. Пигмент (1) вращается вокруг магнитного поля (2). На чертеже представлена последовательность из трех стадий вращения. На первой стадии (А) первый пакет слоев (3) обращен вверх, на второй стадии (В) пигмент (1) находится в центре вращения, а на третьей стадии (С) пигмент (1) завершает вращение, поэтому второй пакет слоев (4), который на стадии (А) был обращен вниз, теперь обращен вверх, и так далее. В результате этого свободного вращения вокруг магнитного поля, при нанесении связующего на подложку, пигмент (1) может случайно упасть на свой первый (3) или второй (4) пакет слоев. Следовательно, с целью обеспечения создания всеми пигментами на стороне просмотра одного и того же оптического эффекта, пигменты, состоящие из двух пакетов, с намагниченностью

в плоскости должны иметь симметричную структуру слоя, поскольку благодаря этому неважно, на какую сторону лягут пигменты на подложку.

[0017] Вышеописанное поведение магнитного пигмента с оптическим эффектом с обычной намагниченностью в плоскости не зависит от направления магнитного поля. Такое же свободное вращение имело бы место, если бы пигмент с намагниченностью в плоскости подвергался воздействию магнитного поля с другим направлением, такого как вертикальное, нелинейное или радиальное магнитное поле. При параллельной намагниченности относительно плоскости, пигмент обязательно должен быть в пространственной ориентации, параллельной направлению магнитного поля, независимо от направления магнитного поля. Другое магнитное поле изменило бы пространственную ориентацию пигмента по отношению к подложке, но во всех случаях все равно происходило бы описанное «движение лицом вверх лицом вниз» вращение вокруг магнитного поля со случайными положениями наложения. Чтобы проиллюстрировать это, на фиг. 2 показано то же схематическое представление того же пигмента предшествующего уровня техники, что и на фиг. 1, на этот раз под воздействием вертикального магнитного поля, где следует понимать, что пигмент (1) изменяет свою пространственную ориентацию относительно пигмента согласно фиг. 1, но все еще подвергается одинаковому вращению «лицом вверх лицом вниз» вокруг вертикального магнитного поля.

[0018] На фиг. 3 представлено схематическое изображение пигмента (6) согласно настоящему изобретению. Пигмент (6) показан под воздействием горизонтального магнитного поля (7) на трех разных стадиях его вращения (А, В, С) вокруг магнитного поля (7). Указанный пигмент (6) представляет собой намагниченность вне плоскости, вследствие чего, в отличие от пигментов на фиг. 1 и 2, пигмент (6) пространственно ориентируется в преимущественно перпендикулярном положении относительно магнитного поля (7). Пигмент (6) вращается вокруг магнитного поля, но благодаря указанной ориентации вращение происходит слева направо, и пигмент не переворачивается, что означает, что один пакет слоев (8) постоянно направлен вверх, а другой (9) постоянно направлен вниз, независимо от стадии вращения (А, В, С). При нанесении связующего на подложку, все пигменты (6) будут лежать на одном пакете слоев (в примере на втором пакете слоев (9), причем первый пакет слоев (8) обращен вверх). Опять же, ничего не изменится, если перпендикулярно намагниченные пигменты будут подвергаться воздействию магнитного поля с другим направлением, как проиллюстрировано на фиг. 4 со ссылкой на вертикальное магнитное поле.

[0019] Наконец, чтобы проиллюстрировать поведение пигментов с оптическим эффектом при обычной намагниченности в плоскости, на фиг. 5 приведен пример предшествующего уровня техники, где ряд пигментов (10) диспергируется в жидком связующем над подложкой (11) и подвергается воздействию нелинейного магнитного поля (12). Пигменты имеют первый (13) и второй (14) пакеты слоев и магнитный слой (15) между ними. Стрелка (16), параллельная плоскости пигментов (10), указывает на то, что их намагниченность параллельна их плоскости. Можно наблюдать три явления: во-первых, выравнивание намагниченности пигментов (10) по сравнению с любым другим пигментом или любым другим магнитным или намагничиваемым элементом, в принципе, всегда параллельно относительно направления магнитного поля (12), как показано стрелкой (16), которая параллельна магнитному полю (12). Во-вторых, что касается пространственной ориентации пигментов (10) относительно направления магнитного поля (12), так как относительно плоскости пигменты (10) имеют намагниченность в плоскости, пигменты (10) сами ориентируются параллельно

магнитному полю (12). И, в-третьих, благодаря свободному вращению «лицом вверх - лицом вниз» вокруг магнитного поля (12), полученному в результате указанной намагниченности в плоскости относительно их плоскости, некоторые пигменты (10) будут падать на подложку первым пакетом слоев (13), обращенным вверх, а некоторые вторым пакетом слоев (14), обращенным вверх, момент, который происходит случайным образом и его нельзя контролировать.

[0020] Согласно первому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения пигмент с оптическим эффектом содержит множество слоев, расположенных в двух пакетах слоев, и он также содержит магнитный элемент. Магнитный элемент содержит магнитный или намагничиваемый слой, расположенный между двумя пакетами слоев, причем его намагниченность относительно плоскости пигмента находится вне плоскости. Два пакета слоев имеют асимметричную структуру в том смысле, что либо соответствующие пакеты содержат разное количество слоев, либо слои соответствующих пакетов выполнены из разных материалов или различаются по толщине или показателю преломления. В этом патентном документе асимметричный признак подразумевает, что указанные два асимметричных пакета слоев создают двойной оптический эффект, т.е. оптический эффект, создаваемый одним пакетом слоев, отличается от оптического эффекта, создаваемого другим пакетом.

[0021] Ключевое преимущество этих пигментов с двойным оптическим эффектом заключается в том, что с помощью одного пигмента можно получить два различных эффекта, в отличие от существующих пигментов, состоящих из двух пакетов, с намагниченностью в плоскости относительно плоскости, которая должна сохранять симметрию в своих слоях и поэтому будет создавать только один и тот же оптический эффект на обоих слоях. Двойной оптический эффект может быть реализован на практике, поскольку благодаря перпендикулярной намагниченности пигмента относительно его плоскости, можно контролировать осаждение пигментов на подложке.

[0022] Заявленный пигмент находит применение в различных областях техники, в частности, в защищенной печати. Одно из его применений в этой области техники, в частности, в отношении первого варианта осуществления с двумя асимметричными пакетами слоев, относится к защитным признакам, предназначенным для просмотра с обеих сторон маркированного документа, например, когда печатная подложка является прозрачной, как, например, полимер. В этом случае защитный признак, напечатанный на подложке, будет создавать один оптический эффект на одной стороне подложки, а другой, отличительный на обратной стороне. Этого результата невозможно достичь с помощью существующих намагниченных в плоскости пигментов, поскольку из-за непредсказуемости положений падения на подложку, обе стороны должны были бы быть симметричными и, следовательно, оказывать одинаковый оптический эффект с обеих сторон прозрачной подложки, что было бы бесполезно в качестве защитного признака.

[0023] На фиг. 6 в качестве примера проиллюстрировано вышеупомянутое преимущественное применение заявленных пигментов с оптическим эффектом в указанном первом предпочтительном варианте осуществления. Ряд намагниченных вне плоскости пигментов (16) с первым (17) и вторым (18) пакетами слоев и магнитным слоем (19), подвергаемых воздействию радиального магнитного поля (20), диспергируется в жидком связующем поверх прозрачной подложки (21). Первый и второй пакеты (17, 18) являются асимметричными. Стрелка (22) в пигментах (16), которая перпендикулярна плоскости пигментов, указывает на то, что намагниченность пигментов (16) преимущественно перпендикулярна плоскости. Но следует иметь в виду,

что согласно вышеупомянутому основному принципу физики выравнивание намагниченности пигмента относительно магнитного поля всегда параллельно такому магнитному полю, следовательно, стрелки, указывающие на радиальное магнитное поле (20), и стрелки (22) в пигментах (16), параллельны друг другу. Как можно видеть, 5 указанное выравнивание намагниченности пигментов (16) относительно магнитного поля (20) обязательно вызывает пространственную ориентацию пигментов (16), которая преимущественно перпендикулярна магнитному полю (20), из-за намагниченности вне плоскости заявленных пигментов относительно плоскости. Это поведение отличается от того, которое наблюдается на фиг. 5, где пространственная ориентация пигментов 10 (10) относительно магнитного поля (12) была параллельной из-за их обычной намагниченности в плоскости.

[0024] Как уже разъяснялось в отношении фиг. 3 и 4 и может быть рассмотрено на фиг. 6, одна и та же сторона всех пигментов (16) направлена вверх, поскольку в соответствии с их намагниченностью вне плоскости их свободное вращение вокруг 15 магнитного поля (20) происходит слева направо, и пигменты (16) не переворачиваются. Поскольку в этом варианте осуществления пакеты слоев (17, 18) являются асимметричными, оптический эффект, создаваемый первым пакетом слоев (17), будет отличаться от оптического эффекта, создаваемого вторым пакетом слоев (18). Поскольку подложка (21) является прозрачной, при просмотре сверху оптический 20 эффект будет отличаться от создаваемого оптического эффекта при просмотре с его обратной стороны. Кроме того, поскольку в этом примере магнитное поле является радиальным (20), будет иметь место так называемый «эффект перекатывающейся полосы», при котором наблюдатель увидит зону зеркального отражения, которая смещается или приближается к нему при наклоне изображения. Это известный эффект 25 защищенной печати, в основном описанный в документе US 2005/0106367 A (VIAMI SOLUTIONS INC.) от 19.05.2005 г. и основанный на ориентации частиц пигмента, имитирующих изогнутую поверхность поперек покрытия. Использование на прозрачной подложке заявленных асимметричных и намагниченных вне плоскости пигментов, состоящих из двух пакетов, обеспечивает эффект двусторонней перекатывающейся 30 полосы, в отличие от известного одностороннего эффекта, который обусловлен ограничением необходимости использования симметричных пигментов.

[0025] Заявленные пигменты в этом первом предпочтительном варианте осуществления предлагают альтернативу голографическим фольгам или полям, внешний вид которых изменяется при вращении маркированного документа, общеизвестную 35 как устройства с дифракционным оптически изменяющимся изображением (DOVID). Это может быть проиллюстрировано в качестве примера на фиг. 7, на которой показан ряд намагниченных пигментов (23) с намагниченностью вне плоскости, как показано стрелкой (24), диспергированных в жидком связующем над подложкой (25) и подвергаемых воздействию слегка нелинейного магнитного поля (26). Выравнивание 40 намагниченности пигментов (23) происходит принудительно параллельно относительно магнитного поля (26), что, как было разъяснено, неизбежно приводит к тому, что намагниченные вне плоскости пигменты (23) сами ориентируются в пространстве перпендикулярно магнитному полю (26). Вследствие предсказуемости осаждения заявленных пигментов с намагниченностью вне плоскости, их пакеты слоев 45 необязательно должны быть симметричными. Таким образом, в примере пигменты состоят из асимметричных пакетов слоев (27, 28), и, следовательно, маркированный документ будет представлять два разных оптических эффекта на одной стороне в зависимости от положения смотрящего. Преимущество варианта осуществления

настоящего изобретения состоит в том, что этот вид оптического эффекта может быть включен в документ с использованием технологий печати, например, шелкотрафаретной или глубокой печати, вместо известного и более дорогого процесса горячей штамповки голографического устройства на документе.

5 [0026] Изменяя направление магнитного поля, можно получить дополнительные оптические эффекты, используя асимметричные намагниченные вне плоскости пигменты, состоящие из двух пакетов, например, как показано на фиг. 8, с помощью радиального магнитного поля с инвертированной поляризацией. В этом примере пигменты (29), диспергированные в жидком связующем, будут располагаться перпендикулярно
10 магнитному полю с двумя поляризациями (30.1, 30.2), и они будут осаждаться на подложке так, чтобы один или другой пакет слоев был обращен вверх или вниз согласно поляризации (30.1, 30.2), которая влияет на них. Однако, все пигменты, на которые влияет одна и та же поляризация, будут падать одинаково; следовательно, в двух разных областях одной и той же подложки будут создаваться два разных оптических эффекта.
15 Благодаря использованию перпендикулярно намагниченного пигмента и преимуществу его контролируемого осаждения на подложку, для получения данного оптического эффекта нет необходимости каждый раз наносить на одну и ту же подложку краску разного цвета, поскольку одна печатная краска с пигментами согласно данному варианту осуществления будет обеспечивать два различных оптических эффекта,
20 создаваемых их асимметричными пакетами слоев.

[0027] В первом варианте осуществления и в качестве дополнительной меры безопасности для печатного документа пигмент с оптическим эффектом содержит люминесцентный материал, который при возбуждении источником энергии испускает отклик в форме электромагнитной волны. Люминесцентный материал может быть
25 добавлен предпочтительно к диэлектрическим слоям (35a, 35b), или он может быть включен в виде люминесцентного слоя, добавляемого в качестве соответствующего дополнительного слоя к каждому из пакетов слоев (31, 32). В любом случае люминесцентный материал имеет разные характеристики на каждом слое, чтобы получить отличительный люминесцентный отклик на каждой стороне пигмента, что
30 является еще одним примером двойного отклика, получаемого с помощью только одного пигмента.

[0028] Согласно второму предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения слои в пигменте с оптическим эффектом расположены в одном пакете слоев, содержащем поглощающий слой, диэлектрический слой и отражающий слой, и
35 пигмент также содержит магнитный элемент, состоящий из по меньшей мере одного магнитного слоя с намагниченностью вне плоскости.

[0029] Как уже упоминалось ранее, известные защитные пигменты с параллельной намагниченностью относительно их плоскости требуют двух симметричных пакетов слоев, чтобы гарантировать получение желаемого одиночного оптического эффекта,
40 тогда как согласно первому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения магнитный пигмент с оптическим эффектом, состоящий из двух пакетов, может создавать два разных оптических эффекта. В этом случае преимущество данного второго предпочтительного варианта осуществления заключается в том, что пигмент, состоящий из одного пакета, с намагниченностью вне плоскости оказывает такой же
45 одиночный оптический эффект, что и симметричный пигмент, состоящий из двух пакетов, с намагниченностью в плоскости. Причина очевидна из предшествующего описания: перпендикулярная намагниченность может использоваться для обеспечения того, что все пигменты будут лежать на подложке так, чтобы магнитный элемент был обращен

вниз к подложке, а один пакет слоев был обращен вверх для создания единого оптического эффекта. Следовательно, дополнительный пакет слоев становится ненужным и может быть упущен, что приводит к значительной экономии производственных затрат.

5 [0030] Согласно третьему предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения слои в пигменте с оптическим эффектом расположены в одном пакете слоев, содержащем поглощающий слой и диэлектрический слой, и не содержащем отражающего слоя. Пигмент также содержит магнитный элемент, состоящий из по меньшей мере одного магнитного слоя с намагниченностью вне плоскости. Указанный
10 магнитный элемент содержит частицы никеля и алюминия. Наличие алюминия позволяет магнитному элементу функционировать так же, как отражающий слой. Следовательно, этот вариант осуществления может сохранить еще один слой в структуре пигмента с оптическим эффектом.

[0031] Согласно четвертому предпочтительному варианту осуществления слои в
15 пигменте с оптическим эффектом расположены в двух пакетах слоев, при этом каждый из них содержит поглощающий слой и диэлектрический слой, и не содержит отражающего слоя. Пигмент также содержит магнитный элемент, состоящий из по меньшей мере одного магнитного слоя с намагниченностью вне плоскости. Указанный магнитный элемент содержит частицы никеля и алюминия. Наличие алюминия позволяет
20 магнитному элементу функционировать так же, как отражающий слой для обоих пакетов слоев. Следовательно, этот вариант осуществления позволяет сохранить два слоя в структуре пигмента с оптическим эффектом, состоящего из двух пакетов.

[0032] Заявленные пигменты с оптическим эффектом с намагниченностью вне
25 плоскости, в отличие от пигментов с оптическим эффектом с намагниченностью в плоскости, которые известны в уровне техники, основаны на общем принципе физики, согласно которому комбинация двух одноосных магнитных анизотропий (различного физического происхождения) с осью легкого намагничивания в перпендикулярных
направлениях создает единую одноосную анизотропию, ось легкого намагничивания которой лежит в направлении более сильной анизотропии, и величина которой является
30 разностью между ними, причем этот эффект особенно актуален, когда магнитный элемент является тонким слоем. Заявленные пигменты выполнены с магнитными слоями с константой анизотропии K_u , которым задана соответствующая геометрия для создания анизотропии формы K_s в направлении, перпендикулярном K_u и более слабом, чем она. Полученная анизотропия имеет эффективную анизотропию $K_{ef} = K_u - K_s$. Это явление
35 объясняется, в частности, в GRANAM, et al. Introduction to magnetic materials, штат Нью-Джерси: Wiley, 2009. с. 234-238.

Краткое описание чертежей

[0033] На фиг. 1 представлен пигмент с оптическим эффектом с намагниченностью в плоскости на различных стадиях вращения вокруг горизонтального магнитного поля.

40 [0034] На фиг. 2 представлен пигмент с оптическим эффектом с намагниченностью в плоскости на различных стадиях вращения вокруг вертикального магнитного поля.

[0035] На фиг. 3 представлен пигмент с оптическим эффектом с намагниченностью вне плоскости на различных стадиях вращения вокруг горизонтального магнитного поля.

45 [0036] На фиг. 4 представлен пигмент с оптическим эффектом с намагниченностью вне плоскости на различных стадиях вращения вокруг вертикального магнитного поля.

[0037] На фиг. 5 представлены пигменты с оптическим эффектом с намагниченностью в плоскости на подложке под воздействием нелинейного магнитного поля.

[0038] На фиг. 6 представлены пигменты с оптическим эффектом с намагниченностью вне плоскости на подложке под воздействием радиального магнитного поля.

[0039] На фиг. 7 представлены пигменты с оптическим эффектом с намагниченностью вне плоскости на подложке под воздействием нелинейного магнитного поля.

5 [0040] На фиг. 8 представлены пигменты с оптическим эффектом с намагниченностью вне плоскости на подложке под воздействием поляризованного магнитного поля.

[0041] На фиг. 9 представлен пигмент с оптическим эффектом согласно первому варианту осуществления настоящего изобретения.

10 [0042] На фиг. 10 представлен пигмент с оптическим эффектом согласно второму варианту осуществления настоящего изобретения.

[0043] На фиг. 11 представлен пигмент с оптическим эффектом согласно третьему варианту осуществления настоящего изобретения.

[0044] На фиг. 12 представлен пигмент с оптическим эффектом согласно четвертому варианту осуществления настоящего изобретения.

15 Описание вариантов осуществления

[0045] Со ссылкой на фиг. 9, согласно первому предпочтительному варианту осуществления пигмент с оптическим эффектом с магнитным элементом содержит первый (31) и второй (32) пакеты слоев и магнитный слой (33), причем указанный магнитный слой (33) расположен между первым (31) и вторым (32) пакетами слоев с намагниченностью вне плоскости относительно плоскости пигмента.

20 [0046] Первый пакет слоев (31) содержит по меньшей мере поглощающий слой (34a), по меньшей мере диэлектрический слой (35a) и по меньшей мере отражающий слой (36a). Второй пакет слоев (32) содержит по меньшей мере отражающий слой (36b), по меньшей мере диэлектрический слой (35b) и по меньшей мере поглощающий слой (34b).
25 Первая пакет слоев (31) имеет конфигурацию, отличную от конфигурации второго пакета слоев (32) в том, что по меньшей мере один из слоев (34a, 34b, 35a, 35b, 36a, 36b) отличается от своего аналога, например, он выполнен из другого материала или имеет другую толщину или другой показатель преломления; или в том, что первый (31) и второй (32) пакеты слоев имеют разное количество слоев, создавая в любом случае
30 двойной оптический эффект.

[0047] Поглощающие слои (34a, 34b) выполнены из металлических поглотителей, включая хром, алюминий, никель, серебро, медь, палладий, платину, титан, ванадий, кобальт, железо, олово, вольфрам, молибден, родий и ниобий, а также их соответствующие оксиды, сульфиды и карбиды. Другие подходящие поглощающие материалы включают углерод, графит, кремний, германий, кермет, оксид трехвалентного железа или другие оксиды металлов, металлы, смешанные в диэлектрической матрице, и другие вещества, которые способны действовать как неселективный или селективный поглотитель в видимом спектре. Различные комбинации, смеси, соединения или сплавы вышеуказанных поглощающих материалов, известные специалистам в данной области
35 техники, могут быть использованы для формирования поглощающих слоев. В этом варианте осуществления поглощающий слой предпочтительно имеет толщину 2-40 нм, более предпочтительно, 3-30 нм и, еще более предпочтительно, 3,5-15 нм, причем эти диапазоны являются адекватными для всех вариантов осуществления, описанных в данном документе.

40 [0048] Диэлектрические слои (35a, 35b) состоят из материалов с высоким показателем преломления, включая сульфид цинка, оксид цинка, оксид циркония (ZrO_2), диоксид титана (TiO_2), алмазоподобный углерод, оксид индия (In_2O_3), индий-олово оксид (ITO),

пятиокись тантала (Ta_2O_5), оксид церия (CeO_2), оксид иттрия (Y_2O_3), оксид европия (Eu_2O_3), оксиды железа, такие как оксид (III) дижелеза (II) (Fe_3O_4) и оксид трехвалентного 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), моноксид кремния (SiO), триоксид селена (Se_2O_3), оксид олова (SnO_2), триоксид вольфрама (WO_3) и комбинации этих материалов. Кроме того, указанные диэлектрические слои (35a, 35b) могут состоять из материалов с низким показателем преломления, включая диоксид кремния (SiO_2), оксид алюминия (Al_2O_3), фториды металлов, такие как фторид магния (MgF_2), фторид алюминия (AlF_3), фторид церия (CeF_3), фторид лантана (LaF_3), фториды алюминия натрия (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 приблизительно 1,65 или менее. Например, органические мономеры и полимеры могут быть использованы в качестве материалов с низким показателем, включая диены или алкены, такие как акрилаты (например, метакрилат), перфторалкены, политетрафторэтилен (тефлон), фторированный этиленпропилен (FEP) или их комбинации. Толщина диэлектрического слоя определяет цвет пигмента с оптическим эффектом и составляет порядка 200-800 нм.

[0049] Отражающие слои (36a, 36b, 41) могут быть выполнены из различных отражающих материалов, включая алюминий, серебро, медь, золото, платину, олово, титан, палладий, никель, кобальт, родий, ниобий, хром, иридий и их комбинации или сплавы. Соответствующая толщина предпочтительно составляет 10-2000 нм, более предпочтительно, 20-1000 нм и, еще более предпочтительно, 50-100 нм, причем эти диапазоны являются приемлемыми для описанных первого и второго вариантов осуществления.

[0050] Специалисту в данной области техники будет понятно, что различные варианты материалов и/или варианты толщины, все в пределах приемлемых диапазонов, описанных относительно материала или толщины его аналогичного слоя; и варианты показателя преломления в одном из слоев или варианты количества слоев в одном из пакетов (31, 32) повлекут за собой асимметричную структуру слоя и, следовательно, оптический эффект, создаваемый двумя пакетами слоев (31, 32), будет другим.

[0051] Что касается магнитного слоя (33) с намагниченностью вне плоскости, то его состав основан на кобальте, поскольку за счет данной минеральной кристаллической структуры он является весьма подходящим для создания тонких слоев с преимущественно перпендикулярной осью легкого намагничивания. Для увеличения магнитокристаллических констант анизотропии, кобальт соединяется с платиной или хромом. Могут быть использованы однослойные и многослойные структуры $CoPt$ и $CoCr$, причем предпочтительной является однослойная структура. Стехиометрией указанных сплавов является: $Co_{75}Pt_{25}$ и $Co_{90}Cr_{10}$, поскольку эти пропорции оптимизируют анизотропию слоя вне плоскости. Толщина магнитного слоя (33) предпочтительно составляет 20-1000 нм, более предпочтительно, 30-150 нм и, еще более предпочтительно, 50-100 нм, причем эти диапазоны являются приемлемыми для первого и второго вариантов осуществления.

[0052] В одном из видоизменений первого варианта осуществления пигмент с оптическим эффектом содержит люминесцентный материал, который добавляют по

меньшей мере к двум диэлектрическим слоям (35a, 35b). Подходящие люминесцентные материалы раскрыты в документе WO 02/040599 A (FLEX PRODUCTS INC.) от 23.05.2002 г. Добавление люминесцентного материала осуществляют с помощью того же процесса осаждения, который будет описан в данном документе далее, путем включения люминесцентного материала вместе с диэлектрическим материалом в анод, используемый для осаждения. В дополнительном видоизменении люминесцентный материал может быть включен в виде люминесцентного слоя, добавляемого в каждый из пакетов слоев (31, 32). Подходящие материалы для этих слоев такие же, как описано в вышеупомянутом документе WO 02040599 A. Люминесцентный материал добавляют согласно тому же способу, применяемому к другим слоям, которые будут упоминаться в данном документе далее. Люминесцентный отклик может быть или не быть в видимом спектре. В последнем случае отклик должен быть обнаружен с использованием соответствующего датчика. Ключевой особенностью настоящего изобретения является то, что люминесцентный материал, включенный в соответствующие пакеты слоев (31, 32), является отличным, поэтому пигмент будет демонстрировать двойной оптический эффект в форме отличного люминесцентного отклика на каждой из его сторон.

[0053] Со ссылкой на фиг. 10, согласно второму предпочтительному варианту осуществления пигмент с оптическим эффектом с магнитным элементом содержит пакет слоев (37) и магнитный слой (38), причем указанный магнитный слой характеризуется перпендикулярной намагниченностью. Пакет слоев (37) содержит поглощающий слой (39), диэлектрический слой (40) и отражающий слой (41), причем магнитный слой (38) расположен рядом с отражающим слоем (41). Состав материала и толщина слоев, составляющих пакет слоев (37), и магнитного слоя (38) в этом втором предпочтительном варианте осуществления являются такими же, как описано для первого варианта осуществления.

[0054] Со ссылкой на фиг. 11, согласно третьему предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения пигмент с оптическим эффектом с магнитным элементом содержит пакет слоев (42), содержащий поглощающий слой (43) и диэлектрический слой (44), с такими же признаками, как описано выше. Пакет слоев (42) не содержит отражающего слоя. Магнитный элемент представляет собой слой (45) из Al_2O_3 , содержащий магнитные наночастицы. Благодаря составу на основе алюминия этот элемент также служит в качестве отражающего слоя. Для достижения перпендикулярной анизотропии указанный магнитный слой (45) содержит внедренные частицы никеля. Приблизительный размер частиц никеля составляет 20 нм. Толщина магнитного слоя (45) предпочтительно составляет 10-2000 нм, более предпочтительно, 20-1000 нм и, более предпочтительно, 50-150 нм.

[0055] Со ссылкой на фиг. 12, согласно четвертому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения пигмент с оптическим эффектом с магнитным элементом содержит первый пакет слоев (46) и второй пакет слоев (47), каждый из которых содержит поглощающий слой (48a, 48b) и диэлектрический слой (49a, 49b), с такими же признаками, как описано выше, и ни один из них не содержит отражающего слоя. Магнитный элемент представляет собой слой (50) из Al_2O_3 , содержащий магнитные наночастицы. Благодаря составу на основе алюминия этот элемент также служит в качестве отражающего слоя. Для достижения перпендикулярной анизотропии указанный магнитный слой (50) содержит внедренные частицы никеля. Приблизительный размер частиц никеля составляет 20 нм. Толщина магнитного слоя (50) предпочтительно составляет 10-2000 нм, более предпочтительно, 20-1000 нм и, более предпочтительно, 50-150 нм.

[0056] Заявляемые пигменты, соответствующие описанным вариантам осуществления, изготавливают путем осаждения материалов последовательных слоев на подложку носителя согласно известной методике физического осаждения из паровой фазы (PVD). Носитель предпочтительно представляет собой гибкое полотно, например, фольгу из полиэтилентерефталата (PET) с разделительным слоем. Осаждение из паровой фазы можно осуществлять в виде процесса «с рулона на рулон» в машине для нанесения покрытий высокого разрежения. Материалы испаряются с использованием источников-испарителей, конкретных и приемлемых для материалов, и процессов, известных специалисту в данной области, таких как напыление, реактивное напыление, магнетронное напыление, термическое испарение, электронно-лучевое испарение, испарение с помощью лазерного луча или ионно-лучевое испарение.

[0057] Магнитные слои (33, 38), выполненные из сплава CoPt, как включено в первый и второй варианты осуществления, получают путем совместного электронно-лучевого испарения, методики, которую также можно использовать для получения пакета (37) или пакетов (31, 32) слоев. Состав магнитного слоя (33, 38) контролируют изменением скорости осаждения Co, тогда как скорость осаждения Pt поддерживают на уровне 0,05 нм/с. Базовое давление в камере должно составлять приблизительно 5×10^{-9} Торр до испарения и быть значительно ниже 5×10^{-7} Торр во время испарения. Согласно этому процессу слои $\text{Co}_{75}\text{Pt}_{25}$, осажденные на подложки из Al_2O_3 , выдерживаемые при температурах от 180°C до 400°C, демонстрируют сильную перпендикулярную магнитную анизотропию $1,5 \times 10^7$ эрг/см³; как описано в YAMADA, et al. Magnetic properties of electron beam evaporated CoPt alloy thin films. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, сентябрь 1997 г., т. 33, №5, с. 3622-3624.

[0058] Магнитные слои (33, 38), выполненные из сплава CoCr, как включено в первый и второй варианты осуществления, получают способом, посредством которого оба элемента совместно осаждают путем радиочастотного напыления из кобальтового анода, на который расположены несколько шариков электролитического хрома с одинаковыми интервалами в сетке. Состав слоя контролируют путем изменения площади поверхности шариков хрома. Легированный анод из CoCr также может быть использован для радиочастотного напыления. Радиочастотное напыление осуществляют в атмосфере газа аргона после обжига вакуумной камеры и держателя подложки при температуре приблизительно 300°C. Фоновое давление поддерживают при 2×10^{-7} Торр. Толщину слоя контролируют временем напыления. Скорость осаждения в основном зависит от плотности радиочастотной мощности и давления аргона. Приемлемая скорость осаждения составляет 0,33 микрона/час, давление аргона составляет 0,01 Торр, а плотность радиочастотной мощности составляет 0,44 Вт/см. Этот процесс описан в IWASAKI, et al. Co-Cr recording films with perpendicular magnetic anisotropy. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS. Сентябрь 1978, т. MAG-14, №5, с. 849-851.

[0059] Магнитные слои (45) с отражающими свойствами, как включено в третий вариант осуществления, получают золь-гелевыми методиками, описанными следующим образом в KRAUS, et al. Synthesis and magnetic properties of Ni- Al_2O_3 thin films. J. appl. phys.. 1997, №82, с. 1189-1195.: золь-гелевые слои осаждают из предшественников шпинели NiAl_2O_4 , полученных смешением стехиометрических количеств растворов, полученных из 2-этилгексаноата никеля и три-втор-бутоксиды алюминия в 2-метоксиэтаноле. Раствор никеля готовят смешением 2-этилгексаноата никеля с 2-метоксиэтанолом в молярном соотношении 1:5 с нагреванием с обратным

холодильником при 140°C в течение 12 ч, центрифугированием и декантацией для получения раствора 0,6 М. В отдельной колбе три-втор-бутоксид алюминия растворяют в 2-метоксиэтаноле в молярном соотношении 1:10 и нагревают с обратным
 5 холодильником в течение 30 мин при 140°C. Объем уменьшают перегонкой при температуре 140°C и 200 мм рт. Затем к предшественнику алюминия добавляют уксусную кислоту в молярном соотношении 7:1. Этот раствор перемешивают при 120°C до прозрачности и охлаждают до комнатной температуры. Магнитные слои (45) получают путем центробежного литья 0,4 М раствора предшественника NiAl_2O_4 при 3000 об/мин на (100) пластинах Si, (1102) подложках электронной чистоты Al_2O_3 или полированных
 10 пластинах из плавленого кварца. Слои различной толщины образуют путем последовательного нанесения и высушивания раствора предшественника. Осажденные таким образом пленки превращают в шпинель путем нагревания при 1200°C на воздухе в течение 5 мин. После образования шпинель восстанавливают до $\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$ в водороде (с низким $p\text{O}_2$) с использованием быстрого термического отжига (RTA) компании Kidd
 15 Electronics. RTA продувают три раза с помощью 99,99% водорода, и восстановление проводят при 950°C, используя скорость нагревания 50°C/с, в течение 5 мин при 200 куб. см/мин в потоке H_2 .

20 (57) Формула изобретения

1. Пигмент с оптическим эффектом, содержащий множество слоев (34а, 35а, 36а, 34b, 35b, 36b, 39, 40, 41, 43, 44, 48а, 49а, 48b, 49b) и магнитный элемент (33, 38, 45, 50), при этом указанное множество слоев (34а, 35а, 36а, 34b, 35b, 36b, 39, 40, 41, 43, 44, 48а, 49а, 48b, 49b) содержит по меньшей мере поглощающий слой (34а, 34b, 39, 43, 48а, 48b) и по
 25 меньшей мере диэлектрический слой (35а, 35b, 40, 44, 49а, 49b), отличающийся тем, что магнитный элемент (33, 38, 45, 50) характеризуется намагниченностью вне плоскости относительно плоскости пигмента с оптическим эффектом.

2. Пигмент с оптическим эффектом по п. 1, отличающийся тем, что пигмент дополнительно содержит по меньшей мере два отражающих слоя (36а, 36b), при этом
 30 слои (34а, 35а, 36а, 34b, 35b, 36b) расположены в двух пакетах слоев (31, 32), причем указанные два пакета слоев (31, 32) являются асимметричными, и между ними расположен магнитный элемент (33).

3. Пигмент с оптическим эффектом по п. 2, отличающийся тем, что пигмент дополнительно содержит люминесцентный материал, включенный в оба пакета слоев
 35 (31, 32), при этом люминесцентный материал, включенный в один пакет слоев, отличается от люминесцентного материала, включенного в другой пакет слоев.

4. Пигмент с оптическим эффектом по п. 3, отличающийся тем, что люминесцентный материал включен в диэлектрические слои (35а, 35b).

5. Пигмент с оптическим эффектом по п. 3, отличающийся тем, что люминесцентный
 40 материал образует дополнительный слой на каждом из пакетов слоев (31, 32).

6. Пигмент с оптическим эффектом по п. 1, отличающийся тем, что пигмент дополнительно содержит по меньшей мере отражающий слой (41), при этом слои (39, 40, 41) расположены в одном пакете слоев (37), а магнитный элемент (38) расположен рядом с по меньшей мере одним отражающим слоем (41).

7. Пигмент с оптическим эффектом по п. 1, отличающийся тем, что слои (43, 44)
 45 расположены в одном пакете слоев (42), содержащем по меньшей мере поглощающий слой (43) и по меньшей мере диэлектрический слой (44), и при этом магнитный элемент (45) также функционирует как отражающий слой.

8. Пигмент с оптическим эффектом по п. 1, отличающийся тем, что слои (48a, 49a, 48b, 49b) расположены в двух пакетах слоев (46, 47), при этом каждый пакет слоев (46, 47) содержит по меньшей мере поглощающий слой (48a, 48b) и по меньшей мере диэлектрический слой (49a, 49b), и причем магнитный элемент (50) также функционирует
5 как отражающий слой для обоих пакетов слоев (46, 47).

9. Пигмент с оптическим эффектом по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что магнитный элемент (33, 38, 45, 50) состоит из одного магнитного
слоя.

10. Пигмент с оптическим эффектом по любому из предыдущих пунктов,
10 отличающийся тем, что магнитный элемент (33, 38, 45, 50) состоит из множества магнитных слоев с намагниченностью вне плоскости.

11. Пигмент с оптическим эффектом по п. 2 или 6, отличающийся тем, что магнитный элемент (33, 38) выполнен из сплава кобальта, содержащего либо платину, либо хром.

12. Пигмент с оптическим эффектом по любому из предыдущих пунктов,
15 отличающийся тем, что поглощающий слой (34a, 34b, 39, 43, 48a, 48b) выбран из группы хрома, алюминия, никеля, серебра, меди, палладия, платины, титана, ванадия, кобальта, железа, олова, вольфрама, молибдена, родия и ниобия и их соответствующих оксидов, сульфидов и карбидов; углерода, графита, кремния, германия, кермета и оксида
трехвалентного железа и их комбинаций.

20 13. Пигмент с оптическим эффектом по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что диэлектрический слой (35a, 35b, 40, 44, 49a, 49b) выбран из группы сульфида цинка, оксида цинка, оксида циркония, диоксида титана, алмазоподобного углерода, оксида индия, оксида индия и олова, пентоксида тантала, оксида церия, оксида иттрия, оксида европия, оксидов железа, нитрида гафния, карбида
25 гафния, оксида гафния, оксида лантана, оксида магния, оксида неодима, оксида празеодимия, оксида самария, триоксида сурьмы, монооксида кремния, триоксида селения, оксида олова, триоксида вольфрама, диоксида кремния, оксида алюминия и фторидов металлов и их комбинаций.

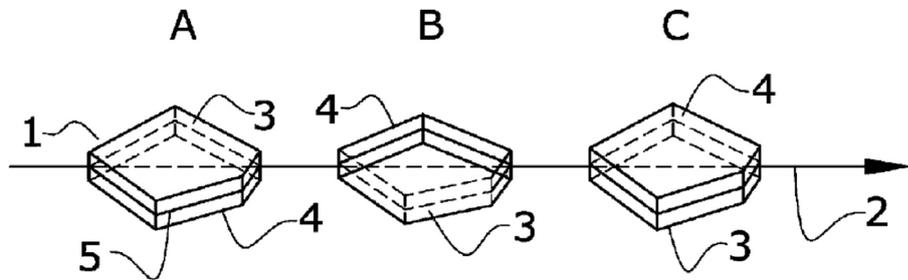
30 14. Пигмент с оптическим эффектом по п. 2 или 6, отличающийся тем, что отражающий слой (36a, 36b, 41) выбран из группы алюминия, серебра, меди, золота, платины, олова, титана, палладия, никеля, кобальта, родия, ниобия, хрома, иридия и их комбинаций.

35 15. Краска, содержащая связующее и пигмент, отличающаяся тем, что указанный пигмент представляет собой пигмент с оптическим эффектом по любому из предыдущих пунктов, диспергированный в связующем.

40

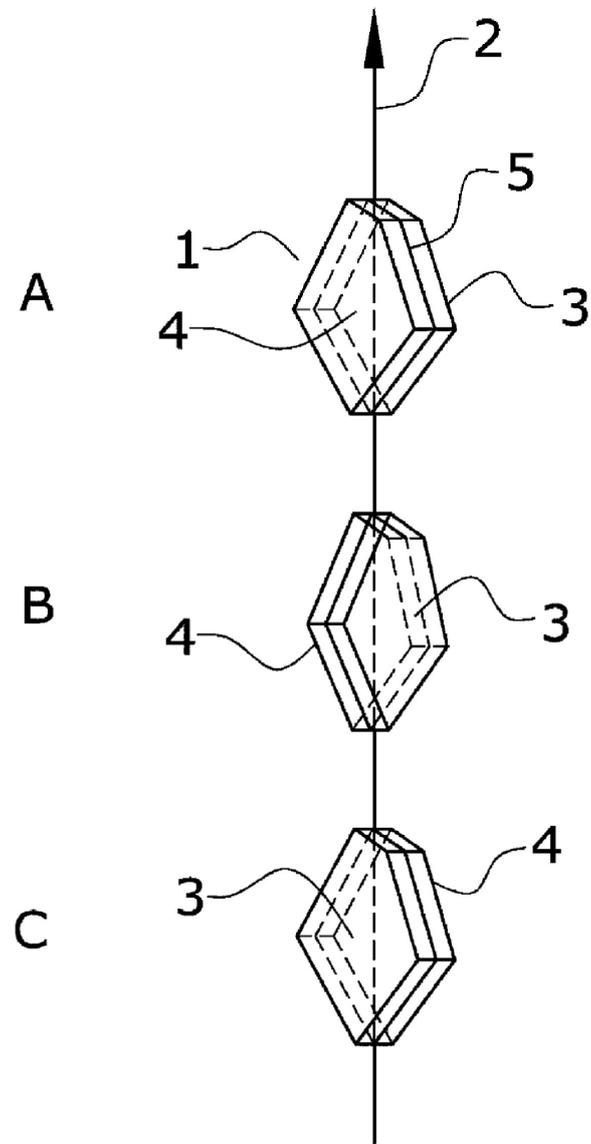
45

1

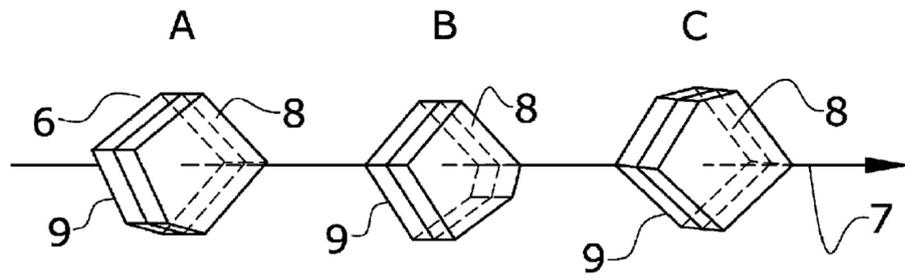


ФИГ. 1

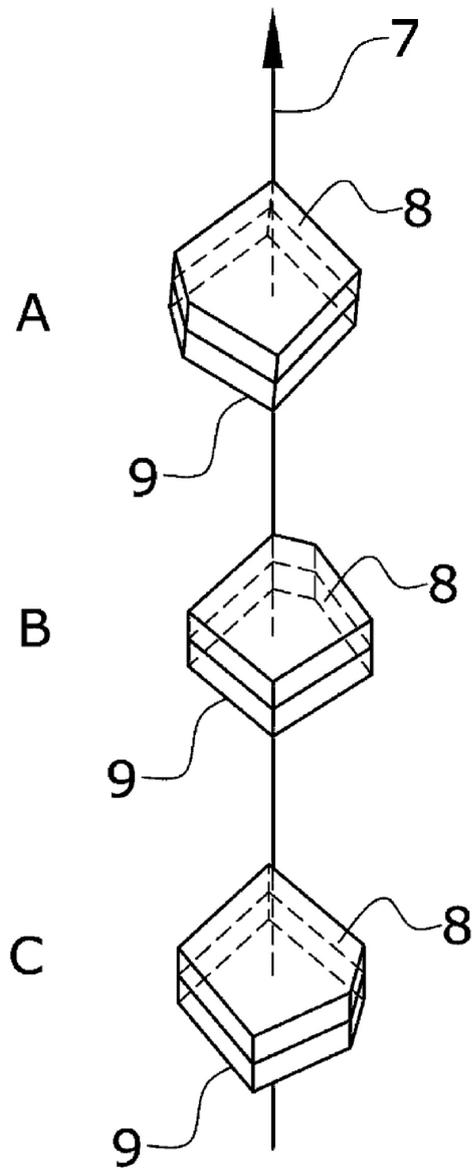
2



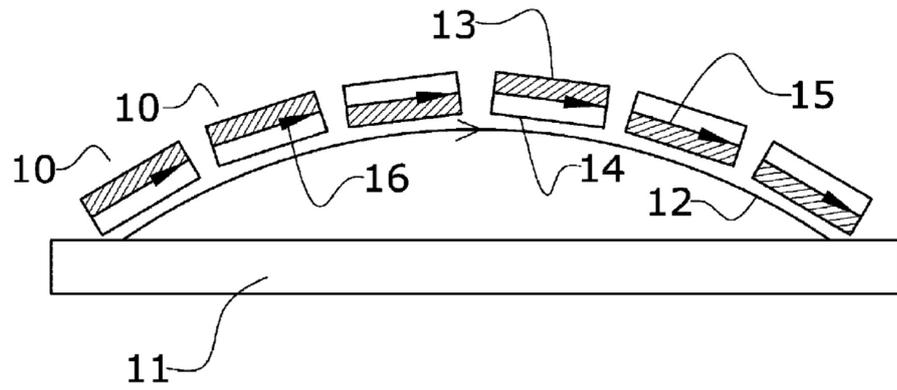
ФИГ. 2



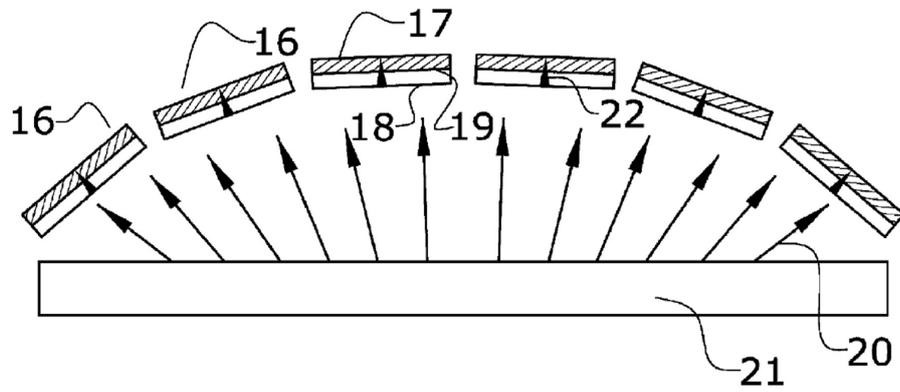
ФИГ. 3



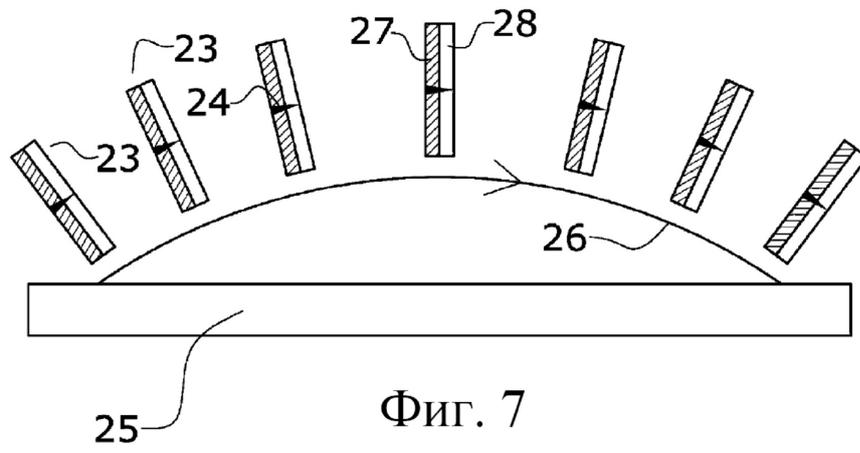
ФИГ. 4



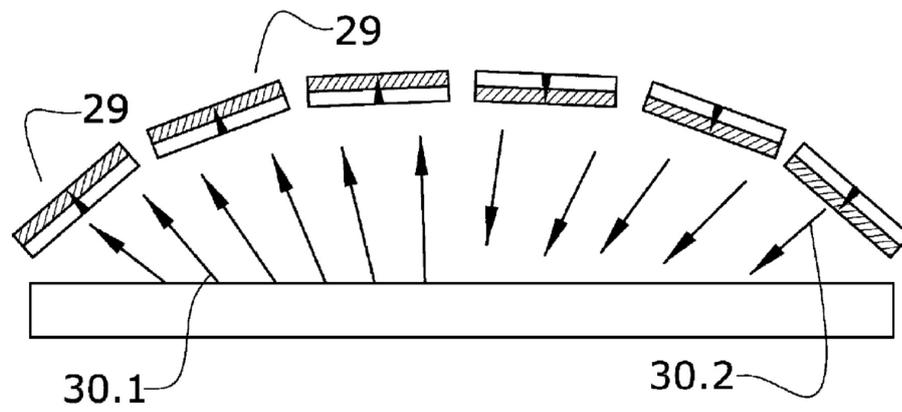
Фиг. 5



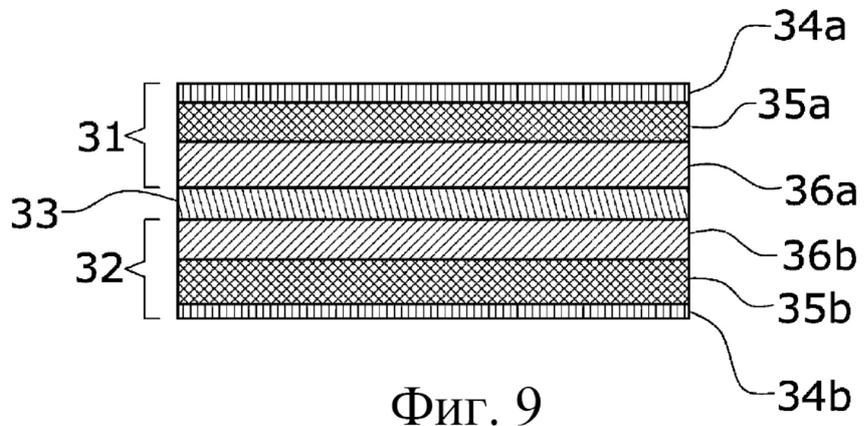
Фиг. 6



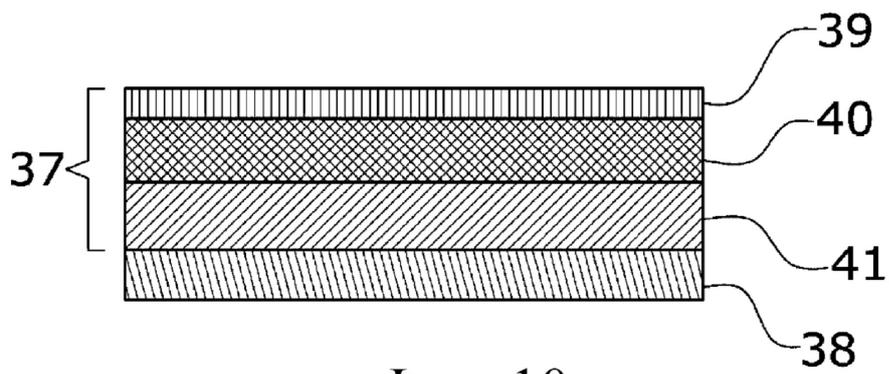
Фиг. 7



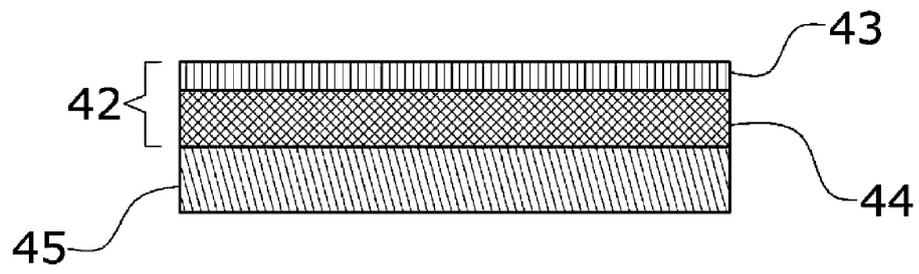
Фиг. 8



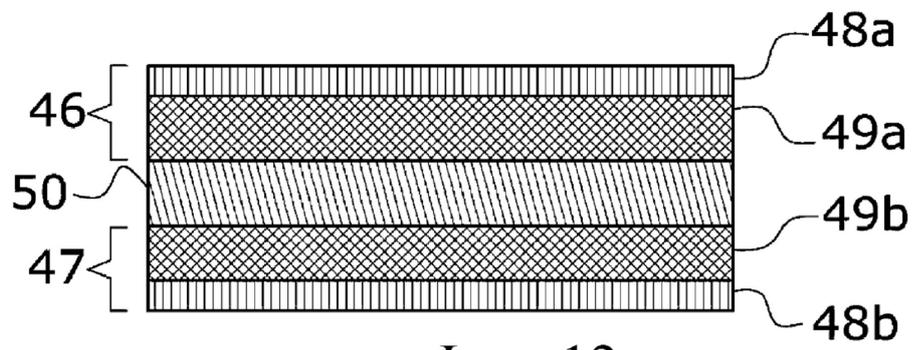
ФИГ. 9



ФИГ. 10



Фиг. 11



ФИГ. 12