



(51) МПК  
*C09C 1/00* (2006.01)  
*B42D 15/00* (2006.01)  
*B42D 25/378* (2014.01)  
*B41M 3/14* (2006.01)  
*C09D 5/00* (2006.01)  
*B32B 15/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C09C 1/0081* (2006.01); *B42D 15/00* (2006.01); *B42D 25/378* (2006.01); *B41M 3/14* (2006.01); *C09D 5/00* (2006.01); *B32B 15/00* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017113710, 20.04.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.04.2017Дата регистрации:  
26.03.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.04.2017

(45) Опубликовано: 26.03.2018 Бюл. № 9

Адрес для переписки:

127562, Москва, а/я 67, ООО "АСИРИС-М", для  
Е.В. Корниенко

(72) Автор(ы):

Павлов Игорь Васильевич (RU),  
 Корнилов Георгий Валентинович (RU),  
 Федорова Елена Михайловна (RU),  
 Писарев Александр Георгиевич (RU),  
 Туркина Елена Самуиловна (RU),  
 Губарев Анатолий Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Акционерное общество "ГОЗНАК" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: EA 5456 B1, 24.02.2005. RU 2326006  
C1, 10.06.2008. RU 2523474 C2, 20.07.2014. RU  
2456164 C2, 20.07.2012. EP 1950256 A1,  
30.07.2008. WO 2008141973 A1, 27.11.2008.

(54) МАГНИТНЫЙ ПИГМЕНТ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении пигментов, применяемых в полиграфических красках и чернилах для печати полиграфической продукции, защищенной от подделки. Пигмент для защитного элемента содержит порошок из плоских частиц толщиной 10-20 мкм и размерами в плоскости 20-40 мкм. Указанные частицы включают центральный слой из магнитного материала и внешние красочные и/или интерференционные слои, обеспечивающие цветопеременность при наблюдении их под различными углами. По крайней мере, некоторая часть пигментных частиц имеет одинаковые

размеры и легко идентифицируемую форму границ, заданную при их изготовлении и отличающуюся для каждой из частиц менее чем на 3%. Внешние слои выполнены из фоточувствительных прозрачных материалов, в которых сформированы объемные фазово-контрастные брэгговские дифракционные решетки. Изобретение позволяет получить пигмент, подлинность которого надежно и просто контролируется визуально или с помощью простейших оптических средств. 3 н.п. ф-лы, 2 ил., 2 пр.

C1  
C8  
C3  
C4  
C8  
C4  
C2  
RUR U  
2 6 4 8 4 3 8

C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11) 2 648 438<sup>(13)</sup> C1

(51) Int. Cl.  
*C09C 1/00* (2006.01)  
*B42D 15/00* (2006.01)  
*B42D 25/378* (2014.01)  
*B41M 3/14* (2006.01)  
*C09D 5/00* (2006.01)  
*B32B 15/00* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

*C09C 1/0081* (2006.01); *B42D 15/00* (2006.01); *B42D 25/378* (2006.01); *B41M 3/14* (2006.01); *C09D 5/00* (2006.01); *B32B 15/00* (2006.01)

(21)(22) Application: 2017113710, 20.04.2017

(24) Effective date for property rights:  
20.04.2017

Registration date:  
26.03.2018

Priority:

(22) Date of filing: 20.04.2017

(45) Date of publication: 26.03.2018 Bull. № 9

Mail address:  
127562, Moskva, a/ya 67, OOO "ASIRIS-M", dlya  
E.V. Kornienko

(72) Inventor(s):

Pavlov Igor Vasilevich (RU),  
Kornilov Georgij Valentinovich (RU),  
Fedorova Elena Mikajlovna (RU),  
Pisarev Aleksandr Georgievich (RU),  
Turkina Elena Samuilovna (RU),  
Gubarev Anatolij Pavlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Aktsionernoe obshchestvo "GOZNAK" (RU)

R U 2 6 4 8 4 3 8 C 1 2 6 4 8 2 R U

## (54) MAGNETIC PIGMENT

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: pigment for the protective element contains a powder of flat particles with a thickness of 10-20 mcm and plane dimensions of 20-40 mcm. These particles comprise a core layer of magnetic material and external ink and/or interference layers that provide colour alternation when viewed from different angles. At least some of the pigment particles have the same dimensions and identifiable boundaries form specified

in their manufacture and different by less than 3% for each of the particles. The outer layers are made of photosensitive transparent materials in which three-dimensional phase-contrast Bragg diffraction gratings are formed.

EFFECT: invention allows to obtain a pigment, the authenticity of which is reliably and simply controlled visually or by simple optical means.

3 cl, 2 dwg, 2 ex

Изобретение относится к области изготовления пигментов, применяемых в полиграфических красках и чернилах, для печати полиграфической продукции, защищенной от подделки.

Известны пигменты, используемые в полиграфических красках, обладающих цветопеременными эффектами, изменяющими цвет изображений, при смене направлений их освещения или наблюдения. В целом ряде технических решений, описанных, например, в US 6236510, 22.05.2001; RU 2146687, 20.03.2000; RU 2429978, 27.09.2011, цветопеременный эффект в пигментах достигается путем изготовления пигментных частиц в виде плоских пластин чешуйчатого вида, выполненных в виде многослойных тонкопленочных структур. Для сердцевин частиц обычно используют неорганические или металлические материалы. Плоские прозрачные или отражающие сердцевины покрывают методами вакуумного напыления или химического осаждения прозрачными, полупрозрачными или отражающими тонкослойными металлическими или диэлектрическими покрытиями, обладающими интерференционными отражательными свойствами. Размеры частиц обычно находятся в диапазоне 1-100 мкм. При использовании лаков и красок, содержащих пигменты с такими частицами, получают оригинальные интерференционные цветопеременные эффекты. Такие краски получили широкое распространение для защиты полиграфической продукции. При копировании защищенной таким образом полиграфической продукции цветоконтрастные и цветопеременные эффекты исчезают.

Известны технические решения пигментов, в которых сердцевина частиц или тонкопленочные покрытия выполняются из магнитных материалов (US 7517578, 14.04.2009; RU 2333230, 10.09.2008; EA 005456, 24.02.2005). Такие пигменты позволяют проводить локальную ориентацию магнитных частиц путем воздействия на них магнитных полей. В технических решениях RU 2333105, 10.09.2008; RU 2568708, 20.11.2015; RU 2588463, 27.06.2016, пигменты с магнитными частицами используют в составах УФ отверждаемых красок. Это позволяет формировать в полиграфических оттисках с помощью пространственно неоднородных магнитных полей различные оригинальные цветопеременные изображения. Такие изображения формируются путем ориентации частиц в неотверженных оттисках, которые затем фиксируются при их УФ-отверждении.

Наиболее близким аналогом заявляемого технического решения является пигмент, предложенный в патенте EA 005456, 24.02.2005. Предложены оптически варьируемые магнитные пигменты, содержащие многослойные магнитные пигментные пластинки, окрашенные цветопеременными композициями. Магнитные пигментные пластинки покрыты с обеих сторон изолирующими и отражающими слоями, благодаря которым, вследствие интерференционных эффектов, окраска их поверхностей изменяется при изменении углов наблюдения или освещения.

Недостатком известного технического решения является сложность визуальной и приборной идентификации используемых в красках пигментов. Идентификацию пигментов проводят по последовательности изменения цветов при изменении ракурсов наблюдения и освещения пигментных частиц или по их магнитным характеристикам. Такие процедуры требуют специального оборудования, достаточно сложны и трудоемки. Это затрудняет проверку подлинности примененных в красках пигментов и тем самым снижает защищенность полиграфической продукции.

Задача, решаемая изобретением, - создание пигmenta, подлинность которого надежно и просто контролируется визуально или с помощью простейших оптических средств.

Это достигается тем, что предложен магнитный пигмент, содержащий порошок из

плоских частиц толщиной 10-20 мкм и размерами в плоскости 20-40 мкм, включающих центральный слой из магнитного материала и внешние красочные и/или интерференционные слои, обеспечивающие цветопеременность при наблюдении их под различными углами, согласно изобретению, по крайней мере, некоторая часть

5 пигментных частиц имеет одинаковые размеры и легко идентифицируемую форму границ, заданную при их изготовлении и отличающуюся для каждой из частиц менее чем на 3%, при этом внешние слои выполнены из фоточувствительных прозрачных материалов, в которых сформированы объемные фазово-контрастные брэгговские дифракционные решетки.

10 Заданная форма и точность формирования конфигурации границ обеспечивает возможность контроля формы пигментных частиц размером порядка 20-40 мкм на уровне разрешающей способности оптических устройств, используемых при оперативной и лабораторной проверке подлинности изделий (луп и микроскопов с увеличением порядка 100 крат). Заданную форму могут иметь не все частицы, а только их часть,

15 которая смешивается с частицами, имеющими аналогичные оптические и магнитные свойства, но в которых форма частиц не задавалась и имела вид, характерный для случайного образа наломанных плоских частиц.

При введении в краски и лаки пигментных частиц заданной формы возможно и их разламывание, но возможность идентификации пигmenta по таким разломанным 20 частицам остается, ее удается проводить по форме их границ. У разломанных частиц с первоначально заданной формой имеются участки границ, которые были сформированы до их разлома. По этим участкам и возможно проведение идентификации использованных в защищаемом изделии красок и лаков.

Внешние слои пигментных частиц, выполненные из фоточувствительных прозрачных 25 материалов, в которых сформированы объемные фазово-контрастные брэгговские дифракционные решетки, позволяют идентифицировать пигмент по характерному эффекту цветопеременности. Характер отражения света от объемных фазово-контрастных дифракционных брэгговских решеток имеет несколько легко различимых особенностей. Отраженное дифрагированное излучение от таких решеток 30 характеризуется очень высокой степенью пространственной и спектральной селективности. Дифрагированное излучение концентрируется в одном узком, порядка нескольких градусов, пространственном угле и в очень узком спектральном диапазоне, шириной 10-30 нм, причем дифракционная эффективность отраженного излучения может достигать 90-95%. Угол отражения и цвет (длина волны) отраженного излучения 35 определяются периодом и пространственной ориентацией фазово-контрастной решетки.

При рассматривании защитного элемента, освещаемого белым светом, в лакокрасочном слое которого содержатся предлагаемые пигментные частицы, при изменении углов наблюдения будут наблюдаться яркие искорки-вспышки в местах, где расположены пигментные частицы, ориентированные соответствующим образом. Если 40 решетки формировались с помощью зеленого когерентного излучения, искорки-вспышки будут зеленого цвета, если при записи решеток использовалось красное излучение, цвет искорок будет красным. Все известные цветопеременные пигментные структуры, основанные на различных оптических эффектах (интерференционных, поляризационных, жидкокристаллических), не демонстрируют описанные выше особенности 45 цветопеременности.

Близкими по внешним проявлениям к описанному выше эффекту отражения света от лакокрасочных структур с предлагаемыми пигментными частицами являются эффекты опалесценции, наблюдаемые в полудрагоценных камнях и коллоидных

жидкостях. Узко направленное дифрагированное излучение от частиц с покрытиями, содержащими объемные фазово-контрастные брэгговские решетки, позволяет легко фиксировать их местонахождение в защитном элементе и проводить контроль их формы. При этом необходимое количество вводимых частиц, имеющих заданную форму и обладающих описанной выше цветопеременностью, может не превышать одной-двух на квадратный сантиметр.

При формировании цветопеременных структур красками и лаками на основе пигментов, описанных в прототипе, как правило, используются концентрации, позволяющие закрывать поверхности защищаемых изделий в один-два слоя. Учитывая, что размер используемых частиц, как правило, составляет 10-50 нм, количество таких частиц на один квадратный сантиметр будет составлять порядка  $10^6\text{-}2\times10^4$  единиц.

Для создания защитной маркировки на основе заявляемых пигментных частиц достаточно вводить их в состав лаков или красок в минимальной концентрации, например меньше одной сотой процента. Это обеспечивает дополнительный положительный эффект, заключающийся в существенном снижении затрат, связанных с применением дорогого пигmenta. Использование предлагаемого пигmenta в указанных минимальных концентрациях позволяет изготавливать прозрачные защитные полимерные структуры, например, в пластиковых картах, демонстрирующие эффекты опалесценции, т.е. возникновение разноцветных узконаправленных вспышек-искорок отражаемого ими света.

Для пояснения сущности изобретения приводим примеры его осуществления.

На фиг. 1 изображена структура пигментной частицы, выполненной в соответствии с предлагаемым изобретением. На фиг. 2а и 2б показаны сформированные пигментные магнитные частицы квадратной и крестообразной формы.

Пример 1. Пигментная частица (фиг. 1) состоит из многослойной магнитной структуры 2 и внешних слоев 1 и 3, выполненных из фоточувствительных прозрачных материалов, в которых сформированы объемные фазово-контрастные брэгговские дифракционные решетки.

Многослойная структура 2 выполнена из аморфных магнитных материалов с характерными петлями гистерезиса, формируемыми при их изготовлении путем термического отжига, обеспечивающими бистабильные или многостабильные состояния намагниченности частиц и их однородное скачкообразное перемагничивание во внешних магнитных полях заданной величины и направлений. В качестве аморфных магнитных материалов могут быть использованы сплавы на основе никеля, железа, кобальта и других металлов, например Fe-Co-Ni, Fe-Ni-B, Co-Mn-Si-B.

В качестве фоточувствительных прозрачных материалов могут быть использованы различные прозрачные и полупрозрачные голограммические фотополимерные материалы, например, фирм "DuPont" (US 4959284); "Bayer" (RU 2515991); "Xetos" (US 8603730) или голограммический нанокомпозит российского производства (RU 2574723). Толщина аморфных магнитных слоев в магнитной структуре 2 может иметь величину от 0,01 мкм до единиц микрон. Общая толщина пигментных частиц может составлять 10-20 мкм.

Изготовление пигментных частиц осуществляется следующим образом. На полимерную подложку наносят методами экструзии или полива фотополимерный материал. Затем записывают в нем объемные брэгговские дифракционные решетки. Далее на полимеризованном фотополимерном слое осаждают тонкопленочные слои магнитных материалов с необходимыми физическими, оптическими и прочностными свойствами путем вакуумного или химического осаждения из парообразной фазы или

раствора. Далее на полученную двуслойную структуру наносят верхний фотополимерный слой, осуществляют его полимеризацию и запись в нем объемных брэгговских решеток. Причем первый наносимый на полимерную подложку слой должен обладать низкой адгезией к поверхности подложки, а материалы последующих наносимых слоев,

5 напротив, должны иметь хорошую адгезию к поверхностям, на которые их наносят. После изготовления описанной трехслойной структуры производят ее разлом на частицы заданной формы и размеров и их отделение от полимерной подложки.

Пример 2. На фиг. 2а и 2б представлены пигментные частицы квадратной и крестообразной формы. Очевидно, что для целей идентификации частиц пигмента более 10 удобной является крестообразная форма частиц. Она позволяет проводить идентификацию даже при разломе частиц. Изготовление трехслойной фотополимерной структуры осуществляется аналогично примеру 1. Затем полученную тонкопленочную структуру подвергают резке на частицы заданной конфигурации и размеров, при этом резка осуществляется на глубину сформированной многослойной структуры. Резка 15 осуществляется электроэррозионным или лазерным способами с толщиной реза меньшей 0,1 мкм и глубиной порядка 1-5 мкм, при этом происходит одновременное отделение вырезаемых плоских чешуйчатых частиц от полимерной подложки.

Как было сказано выше, доля пигментных частиц в составе лакокрасочной композиции может составлять сотые доли процента. Фактически для каждого 20 конкретного случая необходимая доля пигментных частиц рассчитывается индивидуально, с учетом материала изделия, его размеров, конфигурации защитного элемента и предъявляемых требований по его идентификации. Аналогично определяется доля частиц заданной формы по отношению к общему количеству пигментных частиц. Для идентификации частиц определенной формы достаточно, чтобы на 1 квадратный 25 сантиметр готового изделия (защитного элемента) приходилась 1 или 2 такие частицы. Таким образом, доля частиц заданной формы может составлять от десятых долей процента до нескольких единиц процентов к общему объему пигментного порошка.

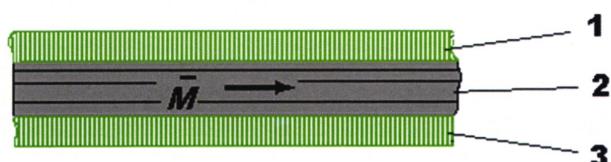
#### (57) Формула изобретения

1. Пигмент для защитного элемента, содержащий порошок из плоских частиц 30 толщиной 10-20 мкм и размерами в плоскости 20-40 мкм, включающих центральный слой из магнитного материала и внешние красочные и/или интерференционные слои, обеспечивающие цветопеременность при наблюдении их под различными углами, отличающийся тем, что, по крайней мере, некоторая часть пигментных частиц имеет 35 одинаковые размеры и легко идентифицируемую форму границ, заданную при их изготовлении и отличающуюся для каждой из частиц менее чем на 3%, при этом внешние слои выполнены из фоточувствительных прозрачных материалов, в которых сформированы объемные фазово-контрастные брэгговские дифракционные решетки.

2. Защитный элемент для полиграфических изделий, содержащий защитный пигмент 40 по п. 1.

3. Полиграфическое изделие, содержащее защитный пигмент по п. 1.

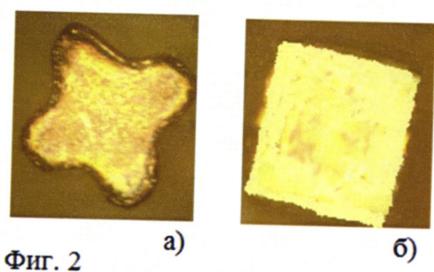
1



Фиг. 1

1

2



Фиг. 2 а)

б)