

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2002.01.16</b>	(73) Titular(es): <b>JDS UNIPHASE CORPORATION</b> <b>430 N. MCCARTHY BOULEVARD MILPITAS, CA</b> <b>95035</b> <b>US</b>
(30) Prioridade(s): <b>2001.04.27 US 844261</b>	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2008.05.14</b>	(72) Inventor(es):
(45) Data e BPI da concessão: <b>2011.11.30</b> <b>011/2012</b>	<b>CHARLES T. MARKANTES</b> <b>US</b> <b>CHARLOTTE R. LEGALLEE</b> <b>US</b> <b>PAUL G. COOMBS</b> <b>US</b> <b>ROGER W. PHILIPS</b> <b>US</b>
	(74) Mandatário: <b>LUÍS MANUEL DE ALMADA DA SILVA CARVALHO</b> <b>RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA</b> <b>PT</b>

(54) Epígrafe: **PIGMENTOS E PELÍCULAS METALIZADAS MAGNÉTICOS MULTICAMADA**

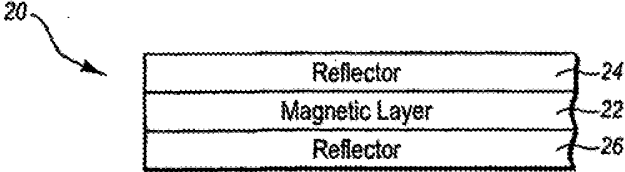
(57) Resumo:

SÃO FORNECIDOS FLOCOS E PELÍCULAS METALIZADAS DE PIGMENTOS MAGNÉTICOS MULTICAMADA. OS FLOCOS DE PIGMENTO PODEM SER UMA ESTRUTURA DE REVESTIMENTO SIMÉTRICO EM LADOS OPOSTOS DE UM NÚCLEO MAGNÉTICO, OU PODEM SER FORMADOS COM OS REVESTIMENTOS DE ENCAPSULAÇÃO EM REDOR DO NÚCLEO MAGNÉTICO. O NÚCLEO MAGNÉTICO PODE SER UMA CAMADA MAGNÉTICA ENTRE O REFLECTOR OU CAMADAS DIELECTRICAS, UMA CAMADA DIELECTRICA ENTRE AS CAMADAS MAGNÉTICAS, OU SÓ UMA CAMADA MAGNÉTICA. ALGUNS MODELOS DE REALIZAÇÃO DOS FLOCOS E PELÍCULAS METALIZADAS DE PIGMENTO EXIBEM UMA DISCRETA ALTERAÇÃO DE COR DE MANEIRA A TEREM CORES DISTINTAS EM ÂNGULOS DIFERENTES DE LUZ INCIDENTE OU DE VISUALIZAÇÃO. OS FLOCOS DE PIGMENTO PODEM SER ESPALHADOS EM MEIOS LÍQUIDOS TAIS COMO TINTAS DE ESCREVER OU DE PINTURA OU PARA PRODUZIREM COMPOSIÇÕES CORANTES PARA APLICAÇÃO SUBSEQUENTE A OBJECTOS OU PAPÉIS. AS PELÍCULAS METALIZADAS PODEM SER LAMINADAS EM VÁRIOS OBJECTOS OU PODEM SER FORMADAS NUM SUBSTRATO DE TRANSPORTE.

**RESUMO****"PIGMENTOS E PELÍCULAS METALIZADAS MAGNÉTICOS MULTICAMADA"**

São fornecidos flocos e películas metalizadas de pigmentos magnéticos multicamada. Os flocos de pigmento podem ser uma estrutura de revestimento simétrico em lados opostos de um núcleo magnético, ou podem ser formados com os revestimentos de encapsulação em redor do núcleo magnético. O núcleo magnético pode ser uma camada magnética entre o reflector ou camadas dieléctricas, uma camada dieléctrica entre as camadas magnéticas, ou só uma camada magnética.

Alguns modelos de realização dos flocos e películas metalizadas de pigmento exibem uma discreta alteração de cor de maneira a terem cores distintas em ângulos diferentes de luz incidente ou de visualização. Os flocos de pigmento podem ser espalhados em meios líquidos tais como tintas de escrever ou de pintura ou para produzirem composições corantes para aplicação subsequente a objectos ou papéis. As películas metalizadas podem ser laminadas em vários objectos ou podem ser formadas num substrato de transporte.



## DESCRIÇÃO

### "PIGMENTOS E PELÍCULAS METALIZADAS MAGNÉTICOS MULTICAMADAS"

#### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

##### 1. O Domínio da Invenção

A presente invenção refere-se geralmente a pigmentos e películas metalizadas. Em particular, a presente invenção refere-se a flocos e películas metalizadas de pigmento, multicamada, que têm camadas magnéticas e a composições de pigmento que incorporem flocos de pigmento multicamada com camadas magnéticas.

##### 2. A Tecnologia Relevante

Vários pigmentos, corantes e películas metalizadas têm sido desenvolvidos para uma grande variedade de aplicações. Por exemplo, pigmentos magnéticos têm sido desenvolvidos para uso em aplicações tais como loiça de cozinha decorativa, criando superfícies com padrões, e dispositivos de segurança. Similarmente, pigmentos que mudam de cor têm sido desenvolvidos para usos tais como cosméticos, tintas, materiais de revestimento, ornamentos, cerâmicas, tintas para automóveis, estampas a quente anti-contrafacção, e tintas anti-contrafacção para

documentos de segurança e dinheiro.

Os pigmentos que mudam de cor, corantes e películas metalizadas exibem a propriedade de mudarem de cor quando o ângulo de luz incidente varia ou à medida que o ângulo de visão do observador se altera. As propriedades de mudança de cor dos pigmentos e películas metalizadas podem ser controlados através do desenho apropriado das finas películas ópticas ou orientação das espécies moleculares usadas para formar o floco ou estrutura de revestimento da película metalizada. Os efeitos pretendidos podem ser conseguidos através da variação de parâmetros tais como a espessura das camadas que formam os flocos e as películas metalizadas e o índice de refração de cada camada. As alterações da cor percebida que ocorrem para diferentes ângulos de visão ou ângulos de luz incidente são um resultado de uma combinação de absorção selectiva dos materiais compreendendo as camadas e os efeitos de interferência dependentes do comprimento de onda. Os efeitos de interferência que surgem da sobreposição de ondas de luz que estejam sujeitas a reflexos múltiplos, são responsáveis pelas alterações de cor percebidas com ângulos diferentes. A reflexão máxima muda de posição e intensidade à medida que o ângulo de visão se altera, devido aos efeitos de interferência que surgem das diferenças do comprimento do caminho da luz nas várias camadas de um material que são selectivamente potenciados a particulares comprimentos de onda.

Várias abordagens têm sido usadas para se conseguir esses efeitos de mudança de cor. Por exemplo, pequenos flocos multicamada, tipicamente compostos por múltiplas camadas de películas finas, são dispersos através de um meio tal como tinta de escrever ou de pintura ou que podem, então, ser subseqüentemente aplicados na superfície de um objecto. Esses flocos podem, opcionalmente, ser recobertos para se conseguirem as pretendidas cores e efeitos ópticos. Outra abordagem é a de encapsular pequenos substratos metálicos ou silicáticos com camadas variáveis e então, dispersar os substratos encapsulados através de um meio tal como tinta de escrever ou de pintura. Adicionalmente, já se fizeram películas metalizadas compostas por múltiplas camadas de películas finas num material de substrato.

Uma maneira de produzir uma estrutura de película fina multicamada é formando-a num material em teia flexível com uma camada removível sobre a mesma. As várias camadas são depositadas sobre a teia por métodos bem conhecidos na técnica de formar finas estruturas de revestimento, tais como PVD, aspersão, ou afins. A estrutura de película fina multicamada é então removida do material em teia como flocos que mudam de cor em película fina, que podem ser adicionados a um meio polimérico, tal como vários veículos de pigmento, para uso como uma tinta de escrever ou de pintura. Além dos flocos que mudam de cor, pode adicionar-se aditivos às tintas de escrever ou de pintura para se obterem os pretendidos resultados de mudança de cor.

Os pigmentos ou películas metalizadas que mudam de cor são formados a partir de uma estrutura de fina película multicamada que inclui as mesmas camadas de base. Estas incluem uma ou mais camada(s) absorvente(s), uma ou mais camada(s) dielétrica(s) e, eventualmente, uma camada reflectora, em várias ordens de camada. Os revestimentos podem ser formados para terem uma estrutura de película multicamada simétrica, tais como:

absorvente/dielétrico/reflector/dielétrico/absorvente; ou  
absorvente/dielétrico/absorvente.

Os revestimentos também podem ser formados de maneira a terem uma estrutura de fina película multicamada assimétrica tal como:

absorvente/dielétrico/reflector.

Por exemplo, a Patente U.S. nº 5 135 812, para Phillips et al., divulga flocos de fina película que mudam de cor com várias configurações diferentes de camadas tais como pilhas de camadas metálicas transparentes dielétricas e semi-transparentes metálicas. Na Patente U.S. nº 5 278 590 para Phillips et al., é divulgado um revestimento de interferência óptica de três camadas simétricas o qual compreende uma primeira e uma segunda camada absorvente parcialmente transmissoras que têm, essencialmente, os mesmos materiais e espessuras e uma camada afastadora dielétrica localizada entre a primeira e a segunda camada

absorventes.

Plaquetas de alteração de cor para uso em pinturas estão divulgadas na Patente U.S. nº 5 571 624 para Phillips et al. Estas plaquetas são formadas a partir de uma estrutura de película fina multicamada simétrica na qual uma primeira camada semi-opaca tal como crómio é formada num substrato, com uma primeira camada dielétrica formada sobre a primeira camada semi-opaca. Uma camada opaca reflectora de metal tal como alumínio é formada sobre a primeira camada dielétrica, seguida por uma segunda camada dielétrica do mesmo material e espessura como a primeira camada dielétrica. Uma segunda camada semi-opaca do mesmo material e espessura como a primeira camada semi-opaca é formada sobre a segunda camada dielétrica.

Relativamente a pigmentos magnéticos, a Patente U.S. nº 4 838 648 para Phillips et al. (doravante "*Phillips '648*") divulga uma estrutura de alteração de cor em fina película magnética onde o material magnético pode ser usado como o reflector ou camada absorvente. Um material magnético divulgado é uma liga de níquel cobalto. A *Phillips '648* divulga flocos e películas metalizadas com as seguintes estruturas:

sobrestrato corado/absorvente/dielétrico/  
/camada magnética/substrato;

sobrestrato corado/absorvente/dielétrico/camada magnética/

/dieléctrico/absorvente/sobrestrato corado;

e

adesivo/camada magnética/ dieléctrico/ absorvente/  
/capa dura removível/substrato.

Foram produzidas superfícies com padrões por exposição de flocos magnéticos a uma força magnética para efectuar uma alteração física na estrutura do pigmento. Por exemplo, a Patente U.S. nº 6 103 361 para Batzar et al. (doravante "*Batzar*") usa pigmentos feitos de materiais magnetizáveis para decorar painéis. Em particular, *Batzar* visa controlar a orientação dos flocos de aço inoxidável numa capa removível de fluoropolímero para fazer padrões onde pelo menos alguns dos flocos são mais longos do que a espessura do revestimento. O substrato com padrões é formado aplicando força magnética através das bordas de uma matriz magnetizável sob uma base de revestimento para alterar a orientação dos flocos dentro do revestimento, pelo que induz um efeito de imagem ou padrão. Contudo, a *Batzar* não debate o uso de pilhas de fina película óptica ou plaquetas que usam uma camada magnética. Além disso, embora os flocos de aço inoxidável usados na *Batzar* sejam adequados para decorar painéis, são pouco reflectores.

A Patente U.S. nº 2 570 856 para Pratt et al. (doravante "*Pratt*") visa pigmentos em flocos metálicos que se baseiam em plaquetas metálicas ferromagnéticas. Como

*Batzar*, contudo, *Pratt* usa metais com pouca reflexão e não ensina como usar pilhas de fina película óptica.

As Patentes U.S. nº 5 364 689 e 5 630 877 para *Kashiwagi et al.*, (doravante colectivamente "as patentes *Kashiwagi*"), divulgam métodos e dispositivos para criarem padrões pintados formados magneticamente. As patentes *Kashiwagi* ensinam o uso de uma camada de pintura magnética, que inclui partículas magnéticas não esféricas num meio de pintura. Um campo magnético com linhas de campo magnético na forma do padrão pretendido é aplicado à camada de pintura. O padrão final é criado pelas diferentes orientações de partícula magnética na pintura endurecida.

Uma tentativa de incorporar uma camada magnética num floco multicamada está divulgada na Publicação de Patente Europeia EP 686675B1 para *Schmid et al.* (doravante "*Schmid*"), que descreve estruturas laminares de alteração de cor que incluem uma camada magnética entre a camada dieléctrica e uma camada central de alumínio como segue:

óxido/absorvente/dieléctrico/íman/Al/íman/dieléctrico/  
/absorvente/óxido

Assim, *Schmid* usa plaquetas de alumínio e, então, reveste estas plaquetas com materiais magnéticos. Contudo, o material magnético sobreposto diminui as propriedades reflectoras do pigmento porque o alumínio é o segundo metal mais brilhante (a seguir à prata) o que significa que

qualquer material magnético é menos reflector. Além disso, *Schmid* parte de plaquetas de alumínio geradas por moinhos de esferas, um método que é limitado em termos da regularidade da camada que pode ser conseguida.

A Publicação de Patente EP 710508AI para Richter et al. (doravante "*Richter*") divulga métodos para produzir efeitos tridimensionais desenhando com pontas magnéticas. *Richter* descreve efeitos tridimensionais conseguidos pelo alinhamento de pigmentos magneticamente activos num campo magnético que varia espacialmente. *Richter* usa pigmentos standard (ferrite de bário, ferrite de estrôncio, samário/cobalto, ligas de Al/Co/Ni, e óxidos de metal feitos por sinterização e têmpera rápida, nenhum dos quais se compõem de pilhas de finas películas ópticas. Pelo contrário, as partículas são do tipo magnético duro. *Richter* usa peças de pólo electromagnético quer sobre o revestimento quer em ambos os lados do revestimento. Contudo, *Richter* usa um sistema móvel e exige o "desenho" da imagem. Este "desenho" leva tempo e não conduz a processos do tipo de produção.

A Patente U.S. nº 3 791 864 para Steingroever (doravante "*Steingroever*") descreve um método para padronizar partículas magnéticas orientando-as com um padrão magnético gerado num revestimento de primário subjacente que tem sido anteriormente padronizado por um campo magnético. O revestimento de primário contém partículas magnéticas do tipo  $MO \times 6Fe_2O_3$  onde M pode ser

um ou mais dos elementos Ba, Sr, Co ou Pb. Depois de se revestir uma folha contínua de revestimento líquido do primário, este é endurecido e, então, áreas do primário são magnetizadas por um campo magnético. Seguidamente, um veículo de pigmento com partículas magnéticas aí suspensas é então aplicado. As partículas magnéticas aí suspensas são finalmente orientadas pela força magnética do padrão magnético no primário, criando o padrão final. Contudo, *Steingroever* sofre de uma difusa imagem magnética no revestimento de primário, que, por sua vez, passa uma imagem difusa para o revestimento superior. Esta redução em resolução deve-se a campos magnéticos elevados na resolução que podem criar. Esta limitação deve-se a elevadas linhas de campo magnético que rodeiam a pretendida imagem magnética, afectando por isso as partículas magnéticas não alvo no revestimento de primário e esbatendo a imagem.

Em conformidade, há necessidade de melhorar os flocos e películas metalizadas de pigmento multicamada com propriedades magnéticas que ultrapassem ou evitem os problemas e limitações atrás referidos.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com a invenção, tal como é aqui realizada e descrita a traços largos, são fornecidos flocos e películas metalizadas de pigmento com propriedades magnéticas. Os flocos de pigmento podem ter uma estrutura de revestimento em pilha simétrica, nos lados opostos de

uma camada de núcleo magnético, podem ter uma estrutura de revestimento assimétrico com todas as camadas num lado da camada magnética, ou podem ser formados com um ou mais revestimentos de encapsulação em volta de um núcleo magnético. A estrutura de revestimento dos flocos e películas metalizadas inclui pelo menos uma camada magnética e, eventualmente, uma ou mais de uma camada reflectora, camada dielétrica e camada absorvente. Nos modelos de realização da invenção de mudança de cor, a estrutura de revestimento inclui a camada dielétrica que se sobrepõe às camadas magnéticas e reflectoras e a camada absorvente que se sobrepõe à camada dielétrica. Os modelos de realização sem mudança de cor da invenção incluem uma camada magnética entre duas camadas reflectoras ou encapsuladas por uma camada reflectora, uma camada magnética entre duas camadas dielétricas ou encapsuladas por uma camada dielétrica, uma camada dielétrica entre duas camadas magnéticas ou encapsuladas por uma camada magnética e uma camada magnética encapsulada por uma camada de coloração.

Os modelos de realização de mudança de cor exibem uma mudança de cor discreta, de maneira a terem uma primeira cor num primeiro ângulo de luz incidente ou de visão e uma segunda cor diferente da primeira cor num segundo ângulo de luz incidente ou de visão. Os flocos de pigmento podem estar espalhados em meio líquido tal como tinta de escrever ou de pintura para produzirem composições corantes para aplicação subsequente em objectos ou papéis.

As películas metalizadas podem ser laminadas em vários objectos ou podem ser formadas num substrato de suporte.

Estes e outros aspectos da presente invenção tornar-se-ão mais completamente aparentes da descrição que se segue e reivindicações em anexo, ou podem ser aprendidos pela prática da invenção como a seguir indicado.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Para ilustrar a maneira como são obtidos as vantagens atrás referidas e outras, e os aspectos da invenção, uma descrição mais particular da invenção atrás descrita resumidamente será dada em referência a específicos modelos de realização da mesma que estão ilustrados nos desenhos em anexo. Entendendo que estes desenhos apenas ilustram modelos de realização típicos da invenção e não devem, portanto, ser considerados como limitando o seu âmbito, a invenção será descrita e explicada com especificidade adicional e pormenor através do uso dos desenhos em anexo nos quais:

A Figura 1 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 2 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 3 é uma representação esquemática da

estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 4 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 5 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 6 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 7 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 8 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 9 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 10 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 11 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 12 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um floco magnético;

A Figura 13 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de uma película metalizada magnética;

A Figura 14 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de uma película metalizada magnética;

A Figura 15 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de uma película metalizada magnética;

A Figura 16 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um artigo óptico de acordo com um modelo de realização da invenção; e

A Figura 17 é uma representação esquemática da estrutura de revestimento de um artigo óptico de acordo com um modelo de realização da invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a flocos e a películas metalizadas de pigmento multicamada que têm camadas magnéticas e a composições que incorporam os flocos magnéticos. Os flocos e películas metalizadas podem ser usados tanto para criarem aspectos de segurança que não sejam visualmente perceptíveis e para criarem imagens do tipo tridimensional para dispositivos de segurança ou para

adicionar aspectos decorativos a um produto. Os aspectos de segurança não visuais são produzidos enterrando a camada magnética entre outras camadas dentro de um floco ou película metalizada de maneira que apenas as camadas que se sobrepõem fiquem expostas.

Os efeitos de tipo tridimensional podem ser produzidos expondo o floco ou película metalizada a uma força magnética externa, orientando assim o plano de alguns dos pigmentos normais à superfície do revestimento. Os pigmentos não orientados mantêm-se com a sua superfície plana paralela à superfície do revestimento. O efeito de tipo tridimensional deve-se ao alinhamento das partículas de maneira que a proporção de aspecto é orientada com o campo magnético, isto, é, a porção mais longa do pigmento alinha-se ao longo das linhas de campo magnético. Nesse caso, a face do pigmento vira as costas ao observador até vários graus dependendo da magnitude da força magnética. No limite ou orientação máxima, o revestimento aparece de cor negra. À medida que nos afastamos do negro, movemo-nos lentamente para a cor da superfície plana do pigmento, isto é, mudança de cor, não mudança de cor, tal como a cor azul ou prata, como, por exemplo, alumínio. O resultado é um efeito do tipo tridimensional colorido, similar ao de um efeito holográfico, que parece mover-se à medida que o ângulo de visão se altera. Métodos de criar imagens do tipo tridimensional usando os pigmentos magnéticos aqui divulgados estão descritos em mais pormenor num Pedido de Patente U.S. co-pendente, com o número de registo n°

13676.167 e intitulado *Methods For Producing Imaged Coated Articles By Using Magnetic Pigments* (Métodos Para Produzir Artigos Revestidos com Imagens Usando Pigmentos Magnéticos).

Ao contrário de muitos flocos magnéticos anteriores, os flocos presentemente divulgados não se compõem apenas de materiais magnetizáveis, mas incluem tanto materiais magnetizáveis como não magnetizáveis. Por exemplo, a invenção abrange flocos de pigmento onde uma camada magnética é enterrada com uma ou mais camadas reflectoras. Noutro modelo de realização, os flocos de pigmento compreendem um núcleo magnético rodeado por camadas dieléctricas. Ainda noutro modelo de realização, os flocos de pigmento incluem um núcleo dieléctrico rodeado por camadas magnéticas.

No caso de camadas magnéticas enterradas entre ou dentro de camadas reflectoras sobrepostas, a presente invenção apresenta uma melhoria significativa sobre a técnica anterior conseguindo substancialmente mais croma e brilho. Ao pôr o material magnético mais baço dentro do reflector, a presente invenção atinge dois objectivos: 1) mantém-se a reflectividade da camada reflectora; e 2) os pigmentos de mudança de cor sem o núcleo interno de material magnético não podem ser distinguidos por um observador a partir desse pigmento com o núcleo de um material magnético. Por exemplo, dois objectos revestidos vistos lado a lado, um com e um sem o material magnético no

revestimento, pareceriam iguais ao observador. Contudo, o pigmento de mudança de cor magnético produz uma característica de segurança escondida além do efeito de mudança de cor. Assim, com um sistema de detecção magnética, uma assinatura encoberta magnética no pigmento podia ser lida por um detector rotativo Faraday, por exemplo.

Em vários modelos de realização da presente invenção, os flocos e películas metalizadas de pigmento têm mudanças cromáticas e de tom substanciais com alterações no ângulo de luz incidente ou ângulo de visão de um observador. Um efeito ótico desse tipo, conhecido por goniocromaticidade ou "mudança de cor", permite que uma cor percebida varie com o ângulo de iluminação ou observação. Em conformidade, esses flocos e películas metalizadas de pigmento exibem uma primeira cor num primeiro ângulo de luz incidente ou de visão e uma segunda cor diferente da primeira cor num segundo ângulo de luz incidente ou de visão. Os flocos de pigmento podem estar espalhados num meio líquido tal como tintas de escrever ou de pintura para produzir várias composições corantes de mudança de cor para aplicação subsequente em objectos ou papéis. As películas metalizadas podem ser laminadas sobre vários objectos ou podem ser formadas num substrato de suporte.

Geralmente, os flocos de pigmento podem ter uma estrutura de revestimento empilhada simétrica em lados opostos de uma camada nuclear magnética, podem ter uma

estrutura de revestimento assimétrica com uma maioria das camadas num lado da camada magnética, ou podem ser formados com um ou mais revestimentos de encapsulação que rodeiam um núcleo magnético. A estrutura de revestimento dos flocos e películas metalizadas incluem geralmente um núcleo magnético, que inclui uma camada magnética e outras camadas eventuais, uma camada dielétrica que se sobrepõe ao núcleo magnético e uma camada absorvente que se sobrepõe à camada dielétrica.

Os flocos e películas metalizadas que mudam de cor da invenção podem ser formados usando técnicas de deposição convencionais de fina película, que são bem conhecidos na técnica de formação de finas estruturas de revestimento. Exemplos não limitativos dessas técnicas de deposição de películas finas incluem a deposição de vapor físico (PVD), a deposição de vapor químico (CVD), variações das mesmas potenciadas por plasma (PE) tais como PECVD ou, a jusante, PECVD, aspersão, deposição por electrólise e outros métodos de deposição semelhantes que conduzem à formação de camadas de película fina discretas e uniformes.

Os flocos de pigmento que mudam de cor da invenção podem ser formados por vários métodos de fabrico. Por exemplo, os flocos de pigmento podem ser formados por um processo de revestimento de teia em que várias camadas são sequencialmente depositadas num material em teia por técnicas de deposição convencional para formarem uma estrutura de película fina, que é subsequente

fracturada e removida da teia, tal como pelo uso de um solvente, para formar uma pluralidade de flocos de película fina.

Noutro método de fabrico, uma ou mais camadas de película fina, incluindo pelo menos a camada magnética, é depositada sobre uma teia para formar uma película que, subsequentemente, é fracturada e removida da teia para formar uma pluralidade de pré-flocos pigmentados. Os pré-flocos podem ser mais fragmentados por trituração, se assim se desejar. Os pré-flocos são então revestidos com a restante camada ou camadas num processo de encapsulação sequencial para formarem uma pluralidade de flocos pigmentados. Um processo similar está divulgado com mais pormenor no Pedido U.S. co-pendente com o n° de série 09/512 116, apresentado a 24 de Fevereiro de 2000.

Noutro método de fabrico, as partículas magnéticas podem ser revestidas num processo de encapsulação sequencial para formarem uma pluralidade de flocos pigmentados. Quando um processo de encapsulação é usado para formar as camadas exteriores dos flocos, será apreciado que cada camada de encapsulação respectiva é uma camada contínua composta por um material e tendo substancialmente a mesma espessura em redor da estrutura de flocos. Em certos modelos de realização da invenção, a camada de encapsulação pode ser um material dieléctrico colorido ou uma camada orgânica com corante adicionado.

Referindo-nos agora aos desenhos, onde estruturas iguais são fornecidas com designações de referência iguais, os desenhos apenas mostram as estruturas necessárias para compreender a presente invenção. A Figura 1 ilustra um floco magnético reflector ("RMF") 20. O RMF 20 é um desenho de três camadas tendo uma estrutura de película fina geralmente simétrica, com uma camada magnética central 22 e pelo menos uma camada reflectora em qualquer das ou em ambas as superfícies maiores opostas da camada magnética central. Assim, o RMF 20 compreende uma camada magnética intercalada entre uma camada reflectora 24 e uma camada reflectora oposta 26. Ao inserir a camada magnética entre as camadas reflectoras altamente reflexivas, tais como o alumínio, as propriedades ópticas das camadas reflectoras não se degradam e o floco mantém-se altamente reflexivo. O RMF 20 pode ser usado como um floco de pigmento ou pode ser usado como uma secção de núcleo com camadas adicionais aplicadas sobre os mesmos tal como num pigmento de mudança de cor. No caso de pigmentos de mudança de cor, manter a camada muito reflectora é extremamente importante para preservar o alto brilho e a croma. Cada uma destas camadas na estrutura de revestimento do RMF 20 está debatida a seguir em mais pormenor.

A camada magnética 22 pode ser formada por qualquer material magnético como níquel, cobalto, ferro, gadolínio, térbio, disprósio, érbio e suas ligas ou óxidos. Por exemplo, pode ser usada uma liga de cobalto níquel, com o cobalto e o níquel tendo uma proporção em peso de cerca

de 80% e cerca de 20%, respectivamente. Esta proporção para cada um destes metais na liga de cobalto níquel pode variar em mais ou menos cerca de 10% e ainda se conseguir os resultados desejados. Assim, o cobalto pode estar presente na liga numa quantidade desde cerca de 70% até cerca de 90% em peso, e o níquel pode estar presente na liga numa quantidade desde cerca de 10% até cerca de 30% em peso. Outros exemplos de ligas incluem Fe/Si, Fe/Ni, FeCo, Fe/Ni/Mo, e combinações dos mesmos. Magnéticos duros do tipo  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{NdCo}_5$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Sr}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TbFe}_2$ , Al-Ni-Co, e combinações dos mesmos, também ser usados assim como ferrites de espinela do tipo  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ou granadas do tipo YIG ou GdIG, e combinações das mesmas. O material magnético pode ser seleccionado pelas suas propriedades de reflexão ou absorção assim como as suas propriedades magnéticas. Quando utilizado para funcionar como reflector, o material magnético é depositado em espessura de maneira a ser substancialmente opaco. Quando utilizado como absorvente, o material magnético é depositado em espessura de maneira a não ser substancialmente opaco. Uma espessura típica para o material magnético quando utilizado como um absorvente é desde cerca de 2 nm até cerca de 20 nm.

Embora se possa usar esta vasta gama de materiais magnéticos, os ímanes "macios" são preferidos em certos modelos de realização da invenção. Tal como aqui é usado, o termo "íman macio" refere-se a qualquer material que exiba propriedades ferromagnéticas mas que tenha uma

remanescência que seja substancialmente zero depois de exposta a uma força magnética. Os ímanes macios mostram uma rápida resposta a um campo magnético aplicado, mas têm assinaturas magnéticas muito baixas (campos coercivos ( $H_c$ ) = 0,05-300 Oersteds (Oe)) ou zero, ou retenham linhas magnéticas muito baixas de força depois de o campo magnético ser removido. Similarmente, tal como aqui é usado, o termo "ímanes duros" (também chamados ímanes permanentes) refere-se a qualquer material que exiba propriedades ferromagnéticas e que tenha uma remanescência que perdure depois da exposição a uma força de magnetização. Um material ferromagnético é qualquer material que tenha uma permeabilidade substancialmente superior a 1 e que exiba propriedades de histerese magnética.

Preferivelmente, os materiais magnéticos usados para formarem camadas magnéticas nos flocos e películas metalizadas da invenção têm uma coercibilidade inferior a cerca de 2000 Oe, mais preferivelmente inferior a cerca de 300 Oe. A coercibilidade refere-se à capacidade de um material ser desmagnetizado por um campo magnético externo. Quanto maior for o valor da coercibilidade, tanto maior o campo magnético necessário para desmagnetizar o material depois do campo ser removido. Em certos modelos de realização da invenção, as camadas magnéticas usadas são preferivelmente materiais magnéticos "macios" (facilmente desmagnetizados), por oposição a materiais magnéticos "duros" (difíceis de desmagnetizar) que têm coercibilidades

mais altas. As coercibilidades das películas metalizadas, pigmentos ou corantes dos desenhos de mudança de cor magnética de acordo coma invenção estão, preferivelmente, numa gama de cerca de 50 Oe até cerca de 300 Oe. Estas coercibilidades são inferiores aos materiais de registo standard. Assim, modelos de realização preferidos da invenção que usam ímanes macios em pigmentos magnéticos que mudam de cor e pigmentos magnéticos que não mudam de cor, são uma melhoria sobre as tecnologias convencionais. O uso de materiais magnéticos em flocos de pigmento permite uma dispersão mais fácil dos flocos sem aglutinação.

A camada magnética 22 pode ser formada para ter uma espessura física adequada desde cerca de 200 angstroms (Å) até cerca de 10 000 Å e, preferivelmente, desde cerca de 500 Å até cerca de 1 500 Å. Contudo, será apreciado pelos especialistas na técnica, com vista à presente divulgação, que a espessura magnética óptima variará dependendo do particular material magnético usado e da finalidade do seu uso. Por exemplo, uma camada absorvente magnética será mais fina do que uma camada reflectora magnética baseada nas necessidades ópticas para essas camadas, enquanto uma camada magnética encoberta terá uma espessura baseada unicamente nas suas propriedades magnéticas.

As camadas reflectoras 24 e 26 podem ser compostas por vários materiais reflectores. Presentemente, os materiais preferidos são um ou mais metais, uma ou mais

ligas de metal, ou combinações dos mesmos, devido à sua elevada reflexividade e facilidade de uso, embora também pudessem ser usados materiais reflexivos não metálicos. Exemplos não limitativos de materiais metálicos adequados para as camadas reflectoras incluem alumínio, prata, cobre, ouro, platina, estanho, titânio, paládio, níquel, cobalto, ródio, nióbio, crómio e combinações ou ligas dos mesmos. Estes podem ser seleccionados com base no  $f$  pretendido. As camadas reflectoras 24, 26 podem ser formadas para terem uma espessura física adequada de desde cerca de 400 Å até cerca de 2 000 Å e, preferivelmente, desde cerca de 500 Å até cerca de 1 000 Å.

Num modelo de realização alternativo, as camadas dieléctricas opostas podem, eventualmente, ser adicionadas para se sobreporem às camadas reflectoras 24 e 26. Estas camadas dieléctricas opostas adicionam durabilidade, rigidez e resistência à corrosão a RMF 20. Alternativamente, uma camada dieléctrica de encapsulação pode ser formada para, substancialmente, rodear camadas reflectoras 24, 26 e a camada magnética 22. A(s) camada(s) dieléctricas podem ser eventualmente transparentes, ou podem ser selectivamente absorventes de maneira a contribuírem para o efeito de cor do floco de pigmento. Estão aqui descritos exemplos de materiais dieléctricos adequados para as camadas dieléctricas.

A Figura 2 ilustra um floco de pigmento que muda de cor 40 baseado num RMF. O floco 40 é uma estrutura de

película fina multicamada geralmente simétrica com camadas em lados opostos de um RMF 42. Assim, a primeira e a segunda camada dieléctricas 44 e 46 estão dispostas respectivamente sobre lados opostos de RMF 42, e a primeira e a segunda camadas absorventes 48 e 50 estão dispostas respectivamente em cada uma das camadas dieléctricas 44 e 46. O RMF é, como atrás debatemos para a Figura 1, enquanto as camadas dieléctricas e absorventes estão debatidas a seguir em mais pormenor.

As camadas dieléctricas 44 e 46 actuam como espaçadores na estrutura em pilha de película fina do floco 40. Estas camadas são formadas para terem uma espessura óptica eficaz para conferir cor de interferência e as pretendidas propriedades de mudança de cor. As camadas dieléctricas podem ser eventualmente transparentes ou podem ser selectivamente absorventes de maneira a contribuírem para o efeito de cor de um pigmento. A espessura óptica é um parâmetro óptico bem conhecido definido como o produto  $\eta d$ , onde  $\eta$  é o índice refractivo da camada e  $d$  é a espessura física da camada. Tipicamente, a espessura óptica de uma camada é expressa em termos de uma espessura óptica de um quarto de onda (QWOT) que é igual a  $4 \eta d/\lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda a que ocorre uma condição QWOT. A espessura óptica das camadas dieléctricas podem ir desde cerca de 2 QWOT a um comprimento de onda cujo desenho é de cerca de 400 nm até cerca de 9 QWOT a um comprimento de onda cujo desenho é de cerca de 700 nm e, preferivelmente, 2-6 QWOT a 400-700 nm, dependendo da pretendida mudança de

cor. As camadas dieléctricas têm, tipicamente, uma espessura física de cerca de 100 nm até cerca de 800 nm, dependendo das características de cor pretendidas.

Materiais adequados para as camadas 44 e 46 incluem os que têm um "alto" índice de refração, aqui definido como superior a cerca de 1,65, assim como os que têm um "baixo" índice de refração, o que é aqui definido como cerca de 1,65 ou menos. Cada uma das camadas dieléctricas pode ser formada num único material ou com uma variedade de combinações de material e configurações. Por exemplo, as camadas dieléctricas podem ser formadas por apenas um material de baixo índice ou apenas um material de alto índice, uma mistura ou subcamadas múltiplas de dois ou mais materiais de baixo índice, uma mistura ou subcamadas múltiplas de dois ou mais materiais de alto índice, ou uma mistura ou subcamadas múltiplas de baixo índice e materiais de alto índice. Além disso, as camadas dieléctricas podem ser formadas parcial ou inteiramente de pilhas ópticas dieléctricas altas/baixas que são, seguidamente, debatidas em mais pormenor. Quando uma camada dieléctrica é parcialmente formada com uma pilha óptica dieléctrica, a restante porção da camada dieléctrica pode ser formada com um único material ou várias combinações de material e configurações como atrás descritas.

Exemplos de materiais de alto índice refractivo, adequados para a camada dieléctrica, incluem sulfureto de zinco (ZnS), óxido de zinco (ZnO), óxido de zircónio

(ZrO<sub>2</sub>), dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), carvão do tipo diamante, óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de índio-estanho (ITO), pentóxido de tântalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), óxido cérico (CeO<sub>2</sub>), óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxidos de ferro tais como óxido diferido (II) e (III) (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), e óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), nitreto de háfnio (HfN), carbureto de háfnio (HfC), óxido de háfnio (HfO<sub>2</sub>), óxido de lântano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de magnésio (MgO), óxido de neodímio (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de praseodímio (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), óxido de samário (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), trióxido de antimônio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), monóxido de silício (SiO), trióxido de selênio (Se<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>), combinações dos mesmos e afins.

Materiais adequados de baixo índice refractivo para a camada dieléctrica incluem dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fluoretos de metal tal como fluoreto de magnésio (MgF<sub>2</sub>), fluoreto de alumínio (AlF<sub>3</sub>), fluoreto de cério (CeF<sub>3</sub>), fluoreto de lântano (LaF<sub>3</sub>), fluoretos de alumínio sódico (por ex., Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> ou Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>), fluoreto de neodímio (NdF<sub>3</sub>), fluoreto de samário (SmF<sub>3</sub>), fluoreto de bário (BaF<sub>2</sub>), fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>), fluoreto de lítio (LiF), combinações dos mesmos, ou qualquer outro material de baixo índice tendo um índice de refração de cerca de 1,65 ou menos. Por exemplo, monómeros e polímeros orgânicos podem ser utilizados como materiais de baixo índice, incluindo dienos ou alcenos tais como acrilatos (por exemplo, metacrilato), perfluoroalcenos, politetrafluoroetileno (Teflon), etileno propileno fluorinado (FEP), combinações dos mesmos e afins.

Deve apreciar-se que vários dos materiais dieléctricos atrás referidos estão tipicamente presentes em formas não estequiométricas, muitas vezes dependendo do específico método usado para depositar o material dieléctrico como uma camada de revestimento e que os nomes de composto atrás referidos indicam a estequiometria aproximada. Por exemplo, o monóxido de silício e o dióxido de silício têm proporções nominais de silício:oxigénio de 1:1 e 1:2, respectivamente, mas a proporção real de silício:oxigénio de uma particular camada de revestimento dieléctrico varia, de certo modo, desses valores nominais. Esses materiais dieléctricos não estequiométricos também estão dentro do âmbito da presente invenção.

Tal como atrás mencionámos, as camadas dieléctricas podem ser formadas por pilhas ópticas dieléctricas altas/baixas, que têm camadas alternadas de materiais de baixo índice (L) e alto índice (H). Quando uma camada dieléctrica é formada por uma pilha dieléctrica alta/baixa, a mudança de cor num ângulo dependerá do índice refractivo combinado das camadas na pilha. Exemplos de configurações de pilha adequadas para as camadas dieléctricas incluem LH, HL, LHL, HLH, HLHL, LHLH, ou, em geral  $(LHL)^n$  ou  $(HLH)^n$ , onde  $n=1-100$ , assim como vários múltiplos e suas combinações. Nestas pilhas, LH, por exemplo, indica discretas camadas de um material de baixo índice e um material de alto índice. Num modelo de realização alternativo, as pilhas dieléctricas altas/baixas são formadas com um índice de refração gradiente. Por

exemplo, a pilha pode ser formada com camadas tendo um índice graduado baixo até alto, um índice graduado alto até baixo, um índice graduado [baixo até alto até baixo]<sup>n</sup>, um índice graduado [alto até baixo até alto]<sup>n</sup>, onde n=1-100, assim como combinações e múltiplos dos mesmos. O índice graduado é produzido por uma variância gradual no índice refractivo, tal como índice baixo até alto ou índice alto até baixo, de camadas adjacentes. O índice graduado das camadas pode ser produzido por gases de alteração durante a deposição ou co-deposição de dois materiais (por ex., L e H) em proporções diferenciadas. Várias pilhas ópticas altas/baixas podem ser usadas para potenciar o desempenho de mudança de cor, fornecendo propriedades anti-reflectoras à camada dieléctrica, e alterar o possível espaço de cor dos pigmentos da invenção.

As camadas dieléctricas podem, cada, ser compostas pelo mesmo material ou por um material diferente, e podem ter a mesma ou diferente espessura óptica ou física para cada camada. Será apreciado que, quando as camadas dieléctricas se compõem de diferentes materiais ou têm espessuras diferentes, os flocos exibem cores diferentes em cada lado das mesmas e a mistura resultante de flocos num pigmento ou mistura de pintura mostraria uma nova cor que é a combinação das duas cores. A cor resultante seria baseada numa teoria de cor aditiva das duas cores provenientes dos dois lados dos flocos. Numa multiplicidade de flocos, a cor resultante seria a soma aditiva das duas cores resultando da distribuição aleatória de flocos com lados diferentes

orientados para o observador.

As camadas absorventes 48, 50 ou o floco 40 podem ser compostas por qualquer material absorvente tendo as pretendidas propriedades de absorção, incluindo materiais que são uniformemente absorventes ou não uniformemente absorventes na porção visível do espectro electromagnético. Assim, podem ser usados materiais de absorção selectiva, ou materiais de absorção não selectiva, dependendo das características de cor pretendidas. Por exemplo, as camadas absorventes podem ser formadas por materiais metálicos absorventes não selectivos depositados até uma espessura a que a camada absorvente seja pelo menos parcialmente absorvente, ou semi-opaca. Exemplos não limitativos de materiais absorventes incluem absorventes metálicos tais como crómio, alumínio, níquel, prata, cobre, paládio, platina, titânio, vanádio, cobalto, ferro, estanho, tungsténio, molibdénio, ródio e nióbio, assim como os seus correspondentes óxidos, sulfuretos e carburetos. Outros materiais absorventes adequados incluem carvão, grafite, silício, germânio, cermet, óxido férrico ou outros óxidos de metal, metais misturados numa matriz dieléctrica e outras substâncias que são capazes de actuar como um absorvente selectivo ou uniforme no espectro visível. Várias combinações, misturas, compostos, ou ligas dos materiais absorventes atrás referidos podem ser usados para formarem as camadas absorventes do floco 40.

Exemplos de ligas adequadas dos materiais

absorventes atrás referidos incluem Inconel (Ni-Cr-Fe), aços inoxidáveis, Hastalloys (por ex., Ni-Mo-Fe; Ni-Mo-Fe-Cr; Ni-Si-Cu) e ligas à base de titânio, tais como titânio misturado com carbono (Ti/C), titânio misturado com tungstênio (Ti/W), titânio misturado com nióbio (Ti/Nb) e titânio misturado com silício (Ti/Si), e combinações das mesmas. Tal como atrás indicámos, as camadas absorventes também podem ser compostas por um óxido de metal absorvente, sulfureto de metal, carbureto de metal, ou combinações dos mesmos. Por exemplo, um material absorvente preferido é sulfureto de prata. Outros exemplos de compostos adequados para as camadas absorventes incluem compostos à base de titânio tais como nitreto de titânio (TiN), oxinitreto de titânio ( $TiN_xO_y$ ), carbureto de titânio (TiC), nitreto carbureto de titânio ( $TiN_xC_z$ ), oxinitreto carbureto de titânio ( $TiN_xO_yC_z$ ), siliceto de titânio ( $TiSi_2$ ), boreto de titânio ( $TiB_2$ ), e combinações dos mesmos. No caso de  $TiN_xO_y$  e de  $TiN_xO_yC_z$ , preferivelmente  $x = 0$  até 1,  $y = 0$  até 1, e  $z = 0$  até 1, onde  $x + y = 1$  em  $TiN_xO_y$  e  $x + y + z = 1$  em  $TiN_xO_yC_z$ . Para  $TiN_xC_z$ , preferivelmente  $x = 0$  até 1 e  $z = 0$  até 1, onde  $x + z = 1$ . Alternativamente, as camadas absorventes podem ser compostas por uma liga à base de titânio disposta numa matriz de Ti, ou podem ser compostas por Ti disposto numa matriz de liga à base de titânio.

Um especialista na técnica apreciará que a camada absorvente também podia ser formada por um material magnético tal como uma liga de cobalto níquel. Isto

simplifica o fabrico do dispositivo ou estrutura magnética que muda de cor reduzindo o número de matérias necessárias.

As camadas absorventes são formadas para terem uma espessura física na gama de cerca de 30 Å até cerca de 500 Å e, preferivelmente, cerca de 50 Å até cerca de 150 Å, dependendo das constantes ópticas do material da camada absorvente e da pretendida mudança de pico. As camadas absorventes podem, cada, ser compostas pelo mesmo material ou por um material diferente e podem ter a mesma ou diferente espessura física para cada camada.

Num modelo de realização alternativo do floco 40, pode ser fornecido um floco assimétrico que muda de cor, o que inclui uma estrutura em pilha de fina película com as mesmas camadas como num lado do RMF 42, tal como está apresentado na Figura 2. Em conformidade, o floco assimétrico que muda de cor inclui o RMF 42, a camada dieléctrica 44 que se sobrepõe ao RMF 42, e a camada absorvente 48 que se sobrepõe à camada dieléctrica 44. Cada uma destas camadas podem ser compostas pelos mesmos materiais e ter as mesmas espessuras como atrás se descreveu para as camadas correspondentes de floco 40. Além disso, flocos assimétricos que mudam de cor podem ser formados por uma processo de revestimento de teia, tal como atrás descrito, no qual as várias camadas são sequencialmente depositadas num material em teia para formar uma estrutura de película fina que é subsequentemente fracturada e removida da teia para formar

uma pluralidade de flocos.

Num modelo de realização alternativo, o floco 40 pode ser formado sem as camadas absorventes. Neste modelo de realização, as camadas dieléctricas opostas 44 e 46 são formadas por pilhas ópticas dieléctricas altas/baixas (H/L), tal como foram anteriormente descritas. Assim, as camadas dieléctricas 44 e 46 podem ser configuradas de maneira que o floco 40 tenha as seguintes estruturas de revestimento:  $(HL)^n/RMF/(LH)^n$ ,  $(LH)^n/RMF/(HL)^n$ ,  $(LHL)^n/RMF/(LHL)^n$ ,  $(HLH)^n/RMF/(HLH)^n$ , ou outras configurações similares, onde  $n=1-100$  e as camadas L e H são 1 quarto de onda (QW) num desenho de comprimento de onda.

A Figura 3 ilustra um floco ou partícula magnética reflexiva ("RMP") 60. A RMP 60 é um desenho de duas camadas com uma camada reflectora 62 que, substancialmente, rodeia e encapsula uma camada 64 magnética nuclear. Ao inserir a camada magnética dentro da camada reflectora, as propriedades ópticas da camada reflectora não são empobrecidas e a camada reflectora mantém-se altamente reflexiva. A RMP 60 pode ser usada como uma partícula de pigmento ou pode ser usada como uma secção de núcleo com camadas adicionais aplicadas sobre as mesmas. A camada magnética e a camada reflectora podem ser compostas pelos mesmos materiais debatidos relativamente à RMF 20.

Num modelo de realização alternativo, uma camada

dielétrica pode, eventualmente, ser adicionada para se sobrepor à camada reflectora 62, para adicionar durabilidade, rigidez e resistência à corrosão à RMP 60. A camada dielétrica pode, eventualmente, ser transparente ou pode ser selectivamente absorvente de maneira a contribuir para o efeito de cor do floco de pigmento.

A Figura 4 ilustra estruturas de revestimento alternativo (com linhas fantasma) para um floco de pigmento 80 magnético que muda de cor na forma de um encapsulado baseado quer no RMF quer na RMP de acordo com outros modelos de realização da invenção. O floco 80 tem uma secção nuclear magnética 82, que é quer um RMF ou uma RMP que podem ser revestidos por uma camada dielétrica de encapsulação 84 que rodeia substancialmente a secção magnética nuclear 82. Uma camada absorvente 86, que reveste a camada dielétrica 84, produz uma encapsulação exterior do floco 80. As linhas tracejadas hemisféricas, num lado do floco 80 na Figura 4, indicam que a camada dielétrica 84 e a camada absorvente 86 podem ser formadas como camadas contíguas em volta da secção 82 do núcleo magnético.

Alternativamente, a secção 82 do núcleo magnético e a camada dielétrica podem estar na forma de uma pilha de flocos de núcleo de película fina, na qual as camadas dielétricas opostas 84a e 84b são pré-formadas nas superfícies do topo e do fundo mas não em pelo menos uma superfície lateral da secção 82 do núcleo magnético (RMF), com a camada absorvente 86 encapsulando a pilha de película

fina. Um processo de encapsulação também pode ser usado para formar camadas adicionais sobre o floco 80 tal como uma camada de capa (não apresentada). O floco 80 de pigmento exhibe uma discreta mudança de cor de maneira que o floco de pigmento tem uma primeira cor num primeiro ângulo de luz incidente ou de visualização e uma segunda cor diferente da primeira cor num segundo ângulo de luz incidente ou de visualização.

Noutro modelo de realização alternativo, o floco 80 pode ser formado sem a camada absorvente. Neste modelo de realização, a camada dielétrica 84 é formada por contíguos revestimentos ópticos dieléctricos altos/baixos (H/L) similares às pilhas ópticas dieléctricas anteriormente descritas. Assim, a camada dielétrica 84 pode ter a estrutura de revestimento  $(HL)^n$ ,  $(LH)^n$ ,  $(LHL)^n$ ,  $(HLH)^n$ , ou outras configurações similares, onde  $n=1-100$  e as camadas L e H são  $1QW$  num desenho de comprimento de onda.

A Figura 5 ilustra outra estrutura de revestimento alternativo para um floco 100 de pigmento que muda de cor. O floco 100 inclui uma secção nuclear magnética 82 e uma única camada dielétrica 84, que se estende sobre as superfícies de topo e fundo da secção de núcleo magnético 82 para formar um pré-floco electrográfico 86. A secção de núcleo 82 pode ser um RMF, ma RMP ou uma camada magnética. O pré-floco electrográfico 86 tem duas superfícies laterais 88 e 90. Embora a superfície lateral

90 seja homogénea e apenas formada pelo material dieléctrico da camada dieléctrica 84, a superfície lateral 88 tem distintas regiões superficiais 88a, 88b, 88c de dieléctrico, secção nuclear magnética, e dieléctrica, respectivamente. O pré-floco 86 electrográfico é ainda revestido em todos os lados com uma camada absorvente 92. A camada absorvente 92 está em contacto com a camada dieléctrica 84 e a secção 82 de núcleo magnético na superfície lateral 88.

A estrutura do floco de pigmento 100 ocorre tipicamente devido a um processo de revestimento de um pré-floco similar ao que está divulgado no Pedido U.S. com o n° de Série 09/512 116 anteriormente descrito. Os pré-flocos podem ser um floco electrográfico, no qual um revestimento dieléctrico encapsula completamente um RMF ou RMP (ver Figura 4), ou uma camada magnética (ver Figura 10). Os pré-flocos são partidos em pré-flocos do tamanho pretendido usando qualquer processo de fragmentação convencional, tal como por trituração. Os pré-flocos de tamanho pretendido incluirão alguns pré-flocos de tamanho pretendido com camadas dieléctricas de topo e de fundo sem revestimento dieléctrico nas superfícies laterais do pré-floco, tal como está apresentado no modelo de realização do floco 40 na Figura 2 no qual o RMF 42 está revestido com as camadas dieléctricas de topo e de fundo 44 e 46. Outros pré-flocos de tamanho pretendido terão uma única camada dieléctrica que se estende sobre ambas as superfícies de topo e de fundo da secção de floco de núcleo magnético, deixando uma

superfície lateral da secção de floco de núcleo magnético exposta, tal como apresentada no pré-floco electrográfico 86 na Figura 5. Devido ao processo de fragmentação, substancialmente todos os pré-flocos de tamanho pretendido têm pelo menos uma porção de uma superfície lateral exposta. Os pré-flocos de tamanho pretendido são então revestidos em todos os lados com uma camada absorvente tal como está apresentada nos flocos das Figuras 4 e 5.

A Figura 6 ilustra um floco magnético compósito ("CMF") 120 que compreende uma camada de suporte dieléctrico central 122 com primeira e segunda camada magnéticas, 124, 126 sobre as suas maiores superfícies opostas. Ao inserir a camada dieléctrica entre as camadas magnéticas, o CMF 120 é significativamente estabilizado e reforçado, tendo maior rigidez. Camadas dieléctricas adicionais (não apresentadas) podem eventualmente ser adicionadas a camadas magnéticas sobrepostas 124, 126. Estas camadas dieléctricas adicionais adicionam durabilidade, rigidez, e resistência à corrosão ao CMF 120. O CMF 120 pode ser usado como um floco de pigmento por si só ou pode ser usado como uma secção de núcleo magnético com camadas adicionais aplicadas sobre os mesmos. As camadas magnéticas 124, 126 podem ser formadas por qualquer dos materiais magnéticos anteriormente descritos.

O material dieléctrico usado para a camada de suporte 122 é preferivelmente inorgânico, visto ter-se descoberto que os materiais dieléctricos inorgânicos têm

boas características de fragilidade e rigidez. Vários materiais dielétricos que podem ser utilizados incluem fluoretos de metal, óxidos de metal, sulfuretos de metal, nitretos de metal, carburetos de metal, combinações dos mesmos e afins. Os materiais dielétricos podem estar num estado cristalino, amorfo ou semi-cristalino. Estes materiais estão disponíveis e são facilmente aplicados por processos de deposição de vapor físico ou químico. Exemplos de materiais dielétricos adequados incluem fluoreto de magnésio, monóxido de silício, dióxido de silício, óxido de alumínio, dióxido de titânio, óxido de tungstênio, nitreto de alumínio, nitreto de boro, carbureto de boro, carbureto de tungstênio, carbureto de titânio, nitreto de titânio, nitreto de silício, sulfureto de zinco, flocos de vidro, carvão do tipo diamante, combinações dos mesmos e afins. Alternativamente, a camada de suporte 122 pode ser composta por um material em pré-floco dielétrico ou cerâmico pré-formado com uma proporção de alto aspecto tal como um mineral de plaquetas naturais (por ex., mica peroskovite ou talco), ou plaquetas sintéticas formadas a partir de vidro, alumina, dióxido de silício, carvão, óxido de ferro com mica, mica revestida, nitreto de boro, carbureto de boro, grafite, oxiclureto de bismuto, várias combinações dos mesmos e afins.

Num modelo de realização alternativo, em vez de uma camada de suporte dielétrico 122, vários materiais semi-condutores e condutivos com uma proporção suficiente de resistência tênsil até compressiva podem funcionar como

uma camada de suporte. Exemplos desses materiais incluem silício, silicetos de metal, compostos semi-condutores formados por qualquer do grupo de elementos III, IV, ou V, metais com uma estrutura de cristal cúbico centrado no corpo, composições ou compostos de cermet, vidros semicondutores, várias combinações dos mesmos e afins. Deverá ter-se em conta, contudo, que, dos ensinamentos aqui descritos, qualquer material de suporte que produza a funcionalidade aqui descrita e seja capaz de actuar como uma camada rígida com qualidade do tipo vidro é um substituto aceitável para um destes materiais.

A espessura da camada de suporte 122 pode estar numa gama desde cerca de 10 nm até cerca de 1.000 nm, preferivelmente desde cerca de 50 nm até cerca de 200 nm, embora estas gamas não devam ser consideradas como restritivas.

A Figura 7 ilustra uma partícula magnética compósita ("CMP") 140. A CMP 140 é um desenho de duas camadas com uma camada magnética 142 que, substancialmente, rodeia e encapsula uma camada de suporte central 144 tal como uma camada dieléctrica. Ao inserir a camada de suporte dentro da camada magnética, a CMP 140 é significativamente estabilizada e rígida. A camada de suporte adiciona rigidez e durabilidade ao floco de pigmento. A camada magnética 142 pode ser formada por qualquer dos materiais magnéticos anteriormente descritos. A camada de suporte 144 pode ser formada pelos mesmos materiais atrás descritos para

suportarem a camada 122 do CMF 120. A CMP 140 pode ser usada como uma partícula de pigmento por si só ou pode ser usada como uma secção de núcleo magnético com camadas adicionais aplicadas sobre o mesmo. Por exemplo, uma camada dieléctrica exterior pode ser adicionada para se sobrepor à e encapsular a camada magnética 142. Esta camada dieléctrica exterior adiciona durabilidade, rigidez, e resistência à corrosão à CMP 140.

A Figura 8 ilustra uma estrutura de revestimento para um floco 160 de pigmento que muda de cor na forma de um encapsulado. O floco 160 tem uma camada 162 de núcleo fino, que pode ser formada por um material dieléctrico ou outro, como atrás se explicou para a camada de suporte 122. A camada nuclear 162 é revestida em todos os lados com uma camada magnética 164, que pode ser composta pelos mesmos materiais como atrás descritos para a camada magnética 22 do RMF 20. Eventualmente, uma camada reflectora 168 pode ser aplicada sobre uma camada magnética 164. Materiais adequados para a camada reflectora 168 incluem os materiais que foram descritos para a camada reflectora 24 ou o RMF 20. A camada reflectora produz efectivamente a função reflexiva do floco 160, protegendo a camada magnética 164 de estar presente opticamente. A camada de núcleo 162 e a camada magnética 164 podem ser fornecidas como um CMP 166 que é revestido com as outras camadas. Alternativamente, a CMP 166 pode ser substituída com um CMF tal como foi apresentado na Figura 6. Uma camada dieléctrica de encapsulação 170, rodeia substancialmente a camada

reflectora 168 e a camada magnética 164. Uma camada absorvente 172, que se sobrepõe à camada dielétrica 170, produz uma encapsulação exterior do floco 160.

Vários processos de revestimento podem ser utilizados na formação das camadas de revestimento absorvente e dielétricas por encapsulação. Por exemplo, métodos preferidos adequados para formar a camada dielétrica, incluem deposição de vapor por vácuo, hidrólise de sol-gel, CVD num leito fluidificado, plasma a jusante sobre tabuleiros vibratórios cheios de partículas, e deposição electroquímica. Um processo sol-gel de SiO<sub>2</sub> adequado está descrito na Patente U.S. n° 5 858 078 de Andes et al., cuja divulgação está aqui incorporada como referência. Outros exemplos de técnicas de revestimento por sol-gel adequadas úteis na presente invenção estão divulgados na Patente U.S. n° 4 756 771, de Brodalla; Zink et al., "Optical Probes and Properties of Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Method", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 61, pp. 204-208 (1989); e McKiernan et al., "Luminescence and Laser Action of Coumarin Dyes Doped in Silicate and Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Technique", *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1(1), pp. 87-103 (1991); com as divulgações de cada uma destas aqui incorporadas como referência.

Métodos preferidos adequados para formarem as camadas absorventes incluem deposição de vapor por vácuo e aspersão sobre um leito de partículas mecanicamente

vibratório, tal como é divulgado no pedido de patente co-pendente comumente atribuído com o n° de série 09/389 962, apresentado a 3 de Setembro de 1999, intitulado *Methods and Apparatus for Producing Enhanced Interference Pigments*, que está aqui incorporado como referência na sua totalidade. Alternativamente, o revestimento absorvente pode ser depositado por decomposição através da pirólise de compostos metálicos orgânicos ou de processos de CVD relacionados que podem ser efectuados num leito fluidificado tal como foi descrito na Patente U.S. n° 5 364 467 e 5 763 086 para Schmid et al., cujas divulgações estão aqui incorporadas como referência. Se não for efectuada mais trituração, estes métodos resultam numa secção de floco de núcleo encapsulado com materiais dieléctricos e absorventes em redor dos mesmos. Várias combinações dos processos de revestimento atrás referido podem ser utilizados durante o fabrico de flocos de pigmento com revestimentos múltiplos de encapsulação.

Num método de formar o revestimento absorvente, flocos em pó ou outros pré-flocos revestidos são colocados num transportador vibratório de forma quadrada numa câmara de revestimento por vácuo tal como foi divulgada no pedido U.S. n° de série 09/389.962, atrás debatido. O transportador vibratório de revestimento inclui tabuleiros de transportador que são configurados numa disposição inclinada que se sobrepõe de maneira que os flocos em pó viagem ao longo de um caminho de circulação dentro da câmara de vácuo. Enquanto os flocos circulam ao longo deste

caminho são efectivamente misturados por agitação constante de maneira que a exposição ao material de revestimento absorvente vaporizado seja uniforme. A mistura eficiente também ocorre no fim de cada tabuleiro do transportador à medida que os flocos caem em cascata de um tabuleiro e sobre o próximo tabuleiro. O absorvente pode ser sequencialmente revestido sobre os flocos à medida que, repetidamente, se deslocam sob uma fonte material de revestimento.

Quando se usam tabuleiros do transportador vibratório para revestir o absorvente, é importante que os flocos em pó rolem aleatoriamente sob a fonte de material de revestimento tal como alvos de aspersão e não fiquem sujeitos a "soldadura metálica" ou colagem. Essa soldadura metálica ou colagem pode ocorrer entre duas superfícies planas de metais reactivos quando esses metais são depositados num vácuo. Por exemplo, o alumínio tem uma elevada propensão para aderir a si próprio, ao passo que o crómio não o faz. Materiais absorventes adequados podem ser aplicados tanto como um material único ou como uma camada de cobertura exterior sobre um material absorvente diferente subjacente.

A Figura 9 ilustra um floco magnético revestido por dieléctrico ("DMF") 180. O DMF 180 é um desenho de três camadas com uma estrutura de película fina geralmente simétrica com uma camada magnética central e pelo menos uma camada dieléctrica quer numa das ou em ambas as maiores

superfícies opostas da camada magnética central. Assim, tal como se mostrou, a DMF 180 inclui uma camada magnética 182 ensanduichada entre uma camada dielétrica 184 e uma camada dielétrica oposta 186. Ao inserir a camada magnética entre as camadas dielétricas, o DMF tem maior rigidez e durabilidade.

A Figura 10 ilustra uma partícula magnética revestida ("DMP") 200. A DMP 200 é um desenho de duas camadas com uma camada dielétrica 202 substancialmente rodeando e encapsulando uma camada magnética central 204.

Cada uma das camadas nas estruturas de revestimento do DMF 180 e da DMP 200 podem ser formadas pelos mesmos materiais e espessuras como camadas correspondentes descritas em modelos de realização anteriores. Por exemplo, a camada dielétrica no DMF 180 e na DMP 200 podem ser formadas pelos mesmos materiais e na mesma gama de espessuras como atrás explicado para a camada dielétrica 44 do floco 40, e as camadas magnéticas no DMF 180 e DMP 200 podem ser formadas dos mesmos materiais e nas mesmas gamas de espessura como atrás explicado para a camada magnética 22 do floco 20. O DMF 180 e a DMP 200 podem, cada, ser usados como um floco ou partícula de pigmento, ou podem ser usados como uma secção de núcleo magnético com camadas adicionais aplicadas sobre os mesmos.

A Figura 11 ilustra um floco de pigmento 220 que muda de cor o qual não usa um reflector (com alta

reflectância, isto é, um metal óptico). O floco 220 é um desenho de três camadas com uma estrutura de fina película multicamada geralmente simétrica em lados opostos de uma secção de núcleo magnético 222, que pode ser um DMF ou uma DMP. Assim, a primeira e a segunda camada absorventes 224a e 224b são formadas em superfícies maiores opostas de secção nuclear magnética 222. Estas camadas de floco 220 podem ser formadas por um revestimento em teia e um processo de remoção do floco como anteriormente descrita.

A Figura 11 ilustra ainda uma estrutura de revestimento alternativo (com linhas fantasma) para o floco 220 que muda de cor, no qual a camada absorvente é revestida em redor da secção nuclear magnética 222 num processo de encapsulação. Em conformidade, as camadas absorventes 224a e 224b são formadas como parte de uma camada de revestimento contínuo 224 rodeando substancialmente a estrutura de flocos sob as mesmas.

Assim, o floco de pigmento 220 pode ser incorporado quer como um floco em pilha de fina película multicamada ou uma partícula encapsulada por fina película multicamada. Materiais adequados e espessuras para as camadas absorventes, dieléctricas e magnéticas do floco 220 são iguais às que atrás foram explicadas.

Alguns flocos da invenção podem ser caracterizados como estruturas de interferência de fina película multicamada na qual as camadas ficam em planos

paralelos de maneira que os flocos têm uma primeira e uma segunda superfície exterior planas paralelas e uma espessura de aresta perpendicular à primeira e à segunda superfície exterior plana paralela. Esses flocos são produzidos para terem uma proporção de aspecto de pelo menos cerca de 2:1 e, preferivelmente, cerca de 5-15:1 com uma estreita distribuição de tamanho de partícula. A proporção de aspecto dos flocos é garantida tomando a proporção da dimensão plana mais longa da primeira e da segunda superfície exteriores até à dimensão da espessura da aresta dos flocos.

Um método presentemente preferido de fabricar uma pluralidade de flocos de pigmento, tendo cada um dos quais a estrutura de revestimento de fina película multicamada do floco 40 mostrado na Figura 2, é baseado em técnicas convencionais de revestimento de teia usadas para fazer películas finas ópticas. Embora o floco 40 seja aqui seguidamente descrito, as outras estruturas de floco aqui explicadas também podem ser fabricadas com um processo similar ao que é a seguir descrito. Em conformidade, uma primeira camada absorvente é depositada numa teia de material flexível tal como tereftalato de polietileno (PET) que tem uma camada removível eventual sobre a mesma. A camada absorvente pode ser formada por um processo de deposição convencional tal como PVD, CVD, PECVD, aspensão, ou afins. Os métodos de deposição atrás referidos, permitem a formação de uma camada absorvente discreta e uniforme de uma espessura pretendida.

Seguidamente, uma primeira camada dieléctrica é depositada sobre a camada absorvente até uma espessura óptica pretendida por um processo de deposição convencional. A deposição da camada dieléctrica pode ser conseguida por um processo de deposição de vapor (por exemplo, PVD, CVD, PECVD), que resulta em que a camada dieléctrica fenda sob a tensão imposta como transições dieléctricas entre a fase de vapor e a fase sólida.

O núcleo magnético é então depositado. No caso de camadas reflectoras, uma primeira camada reflectora é então depositada por PVD, CVD, ou PECVD sobre a primeira camada dieléctrica, assumindo as características da camada dieléctrica fendida subjacente. As camadas magnéticas são então aplicadas por evaporação de feixe e aspersão, electrodeposição ou CVD, seguida pela deposição de uma segunda camada reflectora.

A esta segue-se a deposição de uma segunda camada dieléctrica sobre a segunda camada reflectora e, preferivelmente, tendo a mesma espessura óptica que a primeira camada dieléctrica. Finalmente, uma segunda camada absorvente é depositada sobre a segunda camada dieléctrica e, preferivelmente, tem a mesma espessura física da primeira camada absorvente.

Seguidamente, a teia flexível é removida, quer por dissolução num líquido previamente seleccionado quer por meio de uma camada de libertação, ambas as quais são

bem conhecidas dos especialistas na técnica. Em resultado, uma pluralidade de flocos são fracturados ao longo das fendas das camadas durante a remoção da teia da película fina multicamada. Este método de manufacturar flocos de pigmento é similar ao que é mais completamente descrito na Patente U.S. nº 5 135 812 para Phillips et al. Os flocos de pigmento podem ser mais fragmentados, se assim se desejar, por, por exemplo, trituração dos flocos até um tamanho pretendido usando um triturador a ar, de maneira que cada um dos flocos de pigmento tenha uma dimensão sobre qualquer superfície do mesmo que vá desde cerca de 2 micrones até cerca de 200 micrones.

Para conferir durabilidade adicional aos flocos que mudam de cor, pode ser utilizado um processo de recozimento para tratar termicamente os flocos a uma temperatura na gama de desde cerca de 200 - 300°C e, preferivelmente, desde cerca de 250-275°C, durante um período de tempo que vai desde cerca de 10 minutos até cerca de 24 horas, e, preferivelmente, um período de tempo de cerca de 15-60 minutos.

Outras estruturas de floco de pigmento, métodos de os formar e características adicionais compatíveis com as mesmas podem ser encontradas em *Phillips '648*, Patente U.S. nº 4 705 356 para Berning et al., e a Patente U.S. nº 6 157 489 para Bradley et al.; Os pedidos de patente nº 09/685.468 para Phillips et al., 09/715.937 para Coombs et al., 09/715.934 para Mayer et al., 09/389.962 para Phillips

et al., e 09/539.695 para Phillips et al. Um especialista na técnica reconhecerá, à luz do que aqui é divulgado, que as camadas magnéticas previamente debatidas podem ser combinadas com as estruturas de revestimento divulgadas nas patentes e aplicações atrás referidas tais como substituindo uma camada reflectora com o RMF ou a RMP aqui divulgados para se obterem estruturas de revestimento úteis adicionais.

Referindo-nos agora à Figura 12, o floco 240 é um desenho de multicamada tendo uma estrutura de película fina geralmente simétrica nos lados opostos de uma camada magnética tal como um núcleo magnético reflexivo 242, que pode ser qualquer floco ou partícula de pigmento magnético que não muda de cor tendo propriedades reflexivas aqui descritas ou conhecidas na técnica. Por exemplo, o núcleo magnético reflexivo 242 pode ser uma única camada magnética reflexiva tal como uma camada monolítica de Ni ou de outro metal reflexivo magnético, ou pode ser uma estrutura magnética tal como Al/Fe/Al. Uma primeira camada colorida tal como a camada absorvente selectiva 244a e uma segunda camada colorida tal como a camada absorvente selectiva 244b são formadas em superfícies maiores opostas ou núcleo magnético reflexivo 242. Estas camadas coloridas de floco 240 podem ser formadas por um revestimento em teia e um processo de remoção de flocos como anteriormente descrito.

A Figura 12 ilustra ainda uma estrutura de revestimento alternativo (com linhas fantasma) para o floco

240, no qual uma camada colorida tal como uma camada absorvente selectiva 244 é revestida em redor de um núcleo magnético reflexivo 242 num processo de encapsulação. Em conformidade, as camadas absorventes selectivas 244a e 244b são formadas como parte de uma camada de revestimento contíguo 244, que rodeia substancialmente a estrutura do floco sob a mesma. Métodos de encapsulação adequados para formarem o floco 240 são como descritos no Pedido U.S. com o n° de série 09/626 041, apresentado a 27 de Julho de 2000.

Assim, o floco de pigmento 240 pode ser incorporado quer como um floco em pilha de película fina multicamada quer como uma partícula encapsulada de película fina multicamada. Materiais adequados e espessuras para uso no núcleo magnético reflexivo do floco 240 são os mesmos que foram atrás explicados, desde que tanto as propriedades reflexivas como as magnéticas sejam mantidas.

As camadas coloridas do floco 240 podem ser formadas por uma variedade de diferentes materiais absorventes e/ou reflectores numa ou mais camadas. Preferivelmente, as camadas coloridas tais como camadas absorventes selectivas são formadas para terem uma espessura de desde cerca de 0,05  $\mu\text{m}$  até cerca de 5  $\mu\text{m}$  e, mais preferivelmente, desde cerca de 1  $\mu\text{m}$  até cerca de 2  $\mu\text{m}$ , por processos de revestimento convencional para matérias corantes, quando um material corante orgânico for utilizado para formar as camadas absorventes selectivas.

Preferivelmente, as camadas coloridas são formadas para ter uma espessura desde cerca de 0,05  $\mu\text{m}$  até cerca de 0,10  $\mu\text{m}$  quando forem utilizados materiais metálicos coloridos ou outros corantes inorgânicos.

Exemplos de corantes orgânicos adequados que podem ser usados para formarem as camadas absorventes selectivas do floco 240 incluem ftalocianina de cobre, corantes à base de perileno, corantes à base de antraquinona, e afins; corantes azo e corantes azo metálicos tais como alumínio vermelho (RLW), alumínio cobre, alumínio bordeaux (RL), alumínio vermelho fogo (ML), alumínio vermelho (GLW), alumínio violeta (CLW), e afins; assim como combinações ou misturas dos mesmos. Esses corantes podem ser aplicados por técnicas convencionais de revestimento e até por evaporação.

As camadas coloridas do floco 240 podem também ser formadas por uma variedade de pigmentos convencionais orgânicos ou inorgânicos aplicados unicamente ou dispersos num veículo pigmentado. Esses pigmentos estão descritos no *NPIRI Raw Materials Data Handbook*, Vol. 4, "Pigments" (1983).

Noutro modelo de realização, as camadas absorventes selectivas do floco 240 compreendem uma matriz de sol-gel que sustém um pigmento colorido ou corante. Por exemplo, a camada absorvente selectiva pode ser formada por um óxido de alumínio ou dióxido de silício aplicado por um

processo de sol-gel com corantes orgânicos absorvidos em poros do revestimento de sol-gel ou ligados à superfície do revestimento. Corantes orgânicos adequados usados no processo de revestimento de sol-gel incluem os que estão disponíveis sob as designações comerciais Aluminiumrot GLW (alumínio vermelho GLW) e Aluminiumviolett CLW (alumínio violeta CLW) da Sandoz Company. O Alumínio vermelho GLW é um complexo azo metálico contendo cobre e o alumínio violeta CLW é um corante azo puramente orgânico. Exemplos de técnicas de revestimento de sol-gel úteis na presente invenção estão divulgados nos seguintes pedidos: Patente U.S. nº 4.756.771 para Brodalla (1988); Zink et al., "Optical Probes and Properties of Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Method", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 61, pp. 204-208 (1989); e McKiernan et al., "Luminescence and Laser Action of Coumarin Cyes Dopes in Silicate and Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Technique", *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1(1), pp. 87-103 (1991).

Noutro modelo de realização, as camadas coloridas de floco 240 podem ser formadas por um material corante inorgânico. Corantes inorgânicos adequados incluem absorventes selectivos tais como nitreto de titânio, nitreto de crómio, óxido de crómio, óxido de ferro, alumina dopada por cobalto e afins, assim como metálicos coloridos tais como cobre, latão, titânio e afins.

Deve entender-se que várias combinações dos corantes, pigmentos e corantes atrás referidos também podem

ser utilizados para se conseguir uma característica de cor pretendida para o floco 240. Os corantes orgânicos, pigmentos e corantes aqui debatidos podem ser usados na invenção para se conseguir pigmentos com cores vivas e propriedades magnéticas.

Várias modificações e combinações dos modelos de realização que precedem estão também consideradas dentro do âmbito da invenção. Por exemplo, revestimentos ópticos dieléctricos adicionais, absorventes, e/ou outros, podem ser formados em redor de cada um dos modelos de realização do floco ou da partícula, ou numa película reflectora compósita antes da formação do floco, para produzir mais características ópticas pretendidas. Esses revestimentos adicionais podem fornecer efeitos de cor adicionais aos pigmentos. Por exemplo, um revestimento dieléctrico colorido adicionado a um floco que muda de cor, actuaria como um filtro de cor no floco, fornecendo um efeito de cor subtractivo que muda a cor produzida pelo floco.

Os flocos de pigmento da presente invenção podem ser espalhados no seio de um meio de pigmento para produzir uma composição corante que pode ser aplicada a uma vasta variedade de objectos ou papéis. Os flocos de pigmento adicionados a um meio produzem uma resposta óptica predeterminada através do incidente de radiação sobre uma superfície do meio solidificado. Preferivelmente, o meio de pigmento contém uma resina ou mistura de resinas que pode ser seca ou endurecida por processos térmicos tais como

ligação cruzada térmica, endurecimento térmico ou evaporação por solvente térmico ou por ligação cruzada fotoquímica. Meios de pigmento úteis incluem várias composições poliméricas ou ligantes orgânicos tais como resinas alquídicas, resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas de poliuretano, resinas vinílicas, epoxis, estirenos e afins. Exemplos adequados destas resinas incluem melamina, acrilatos tais como metacrilato de metilo, resinas de ABS, formulações para tintas de escrever e de pintura baseadas em resinas alquídicas, e várias misturas das mesmas. Os flocos combinados com os meios de pigmento produzem uma composição corante que pode ser usada directamente como uma tinta de escrever ou de pintura, ou matéria plástica moldável. A composição corante pode também ser utilizada como um aditivo a tintas de escrever ou de pintura convencionais, ou a matérias plásticas.

O meio de pigmento também contém, preferivelmente, um solvente para a resina. Para o solvente, geralmente, pode ser usado quer um solvente orgânico quer água. Também se pode usar no meio um solvente volátil. Quanto ao solvente volátil, é preferível usar um solvente que seja tanto volátil como diluível, tal como um diluente. Em particular, uma secagem mais rápida do meio de pigmento pode ser conseguida aumentando a quantidade do solvente com uma composição de reduzido ponto de ebulição como metiletilcetona (MEK).

Além disso, os flocos podem ser eventualmente misturados com várias matérias aditivas tais como flocos de pigmento convencionais, partículas, ou corantes de diferentes tons, croma e brilho para se conseguirem as características de cor desejadas. Por exemplo, os flocos podem ser misturados com outros pigmentos convencionais, quer do tipo interferência quer do tipo de não interferência, para produzirem uma gama de outras cores. Esta composição previamente misturada pode ser dispersa num meio polimérico tal como tinta de escrever ou de pintura, plástico ou outro veículo de pigmento polimérico para uso de maneira convencional.

Exemplos de materiais aditivos adequados que podem ser combinados com os flocos da invenção incluem plaquetas altamente reflectoras ou altamente cromáticas, que não mudam de cor, que produzem efeitos de cor únicos, tais como plaquetas de  $MgF_2/Al/MgF_2$  ou plaquetas de  $SiO_2/Al/SiO_2$ . Outros aditivos adequados que podem ser misturados com os flocos magnéticos que mudam de cor incluem pigmentos lamelares tais como flocos multicamada que mudam de cor, flocos de alumínio, flocos de grafite, flocos de vidro, óxido de ferro, nitreto de boro, flocos de mica, flocos de mica revestida a  $TiO_2$  com base em interferência, pigmentos de interferência baseados em múltiplos substratos silicáticos revestidos do tipo placa, pigmentos de interferência metal-dieléctricos ou totalmente dieléctricos, e afins; e pigmentos não lamelares tais como pó de alumínio, negro de fumo, azul ultramarino, pigmentos

à base de cobalto, pigmentos ou corantes orgânicos, pigmentos inorgânicos à base de rutila ou espinela, pigmentos naturais, pigmentos inorgânicos tais como dióxido de titânio, talco, caulino e afins; assim como várias misturas dos mesmos. Por exemplo, pigmentos tais como pó de alumínio ou negro de fumo podem ser adicionados para controlar a luminosidade e outras propriedades da cor.

Os flocos magnéticos que mudam de cor da presente invenção são particularmente adequados para uso em aplicações onde são pretendidos corantes altamente cromáticos e duráveis. Usando os flocos magnéticos que mudam de cor numa composição corante, podem ser produzidas tintas de escrever ou de pintura altamente cromáticas e duráveis nas quais o olhar de seres humanos pode detectar efeitos de cor. Os flocos que mudam de cor da invenção têm uma vasta gama de propriedades de mudança de cor, incluindo grandes alterações cromáticas (grau de pureza da cor) e também grandes mudanças de tom (cor relativa) com um ângulo de visão variável. Assim, um objecto colorido com uma tinta de pintura contendo os flocos que mudam de cor da invenção irá mudar de cor dependendo de variações no ângulo de visão ou do ângulo do objecto relativo ao olhar que visualiza.

Os flocos de pigmento da invenção podem ser fácil e economicamente utilizados em tintas de escrever e de pintura que podem ser aplicadas em vários objectos ou papéis, tais como veículos motorizados, dinheiro e documentos de segurança, aparelhos domésticos, estruturas

arquitectónicas, pavimentos, tecidos, artigos de desporto, embalagem/invólucros de electrónica, embalagem de produtos, etc. Os flocos que mudam de cor também podem ser utilizados na formação de matérias plásticas coloridas, composições de revestimento, extrusões, revestimentos electrostáticos, vidro e matérias cerâmicas.

Geralmente, as películas metalizadas da invenção têm uma estrutura de revestimento em película fina não simétrica que pode corresponder às estruturas em camada num lado de um RMF em qualquer um dos modelos de realização atrás descritos relacionados com flocos em pilhas de película fina. As películas metalizadas podem ser laminadas em vários objectos ou podem ser formadas num substrato de suporte. As películas metalizadas da invenção também podem ser usadas numa configuração de estampagem a quente onde a pilha de película fina da película metalizada é removida de uma camada removível de um substrato pelo uso de um adesivo activado termicamente e aplicado numa contra-superfície. O adesivo pode ser, quer revestido numa superfície da película metalizada oposta ao substrato, quer aplicado na forma de um adesivo activado por UV na superfície da qual será fixada a película metalizada.

A Figura 13 ilustra uma estrutura de revestimento de uma película metalizada que muda de cor 300 formada num substrato 302, que pode ser qualquer material adequado tal como uma teia de PET flexível, substrato de suporte, ou outro material de plástico. Uma espessura adequada para o

substrato 302 é, por exemplo, de cerca de 2 a 7 mils. A película metalizada 300 inclui uma camada magnética 304 sobre o substrato 302, uma camada reflectora 306 sobre a camada magnética 304, uma camada dielétrica 308 sobre a camada reflectora 306 e uma camada absorvente 310 sobre a camada dielétrica 308. As camadas magnéticas, reflectoras, dielétricas e absorventes podem ser compostas pelos mesmos materiais e podem ter as mesmas espessuras como atrás foram descritas para as camadas correspondentes nos flocos 20 e 40.

A película metalizada 300 pode ser formada por um processo de revestimento em teia, com as várias camadas como atrás foram descritas, dispostas sequencialmente numa teia por técnicas de deposição convencional para formar uma estrutura de película metalizada de película fina. A película metalizada 300 pode ser formada numa camada removível de uma teia de maneira que a película metalizada possa ser subsequentemente removida e ligada a uma superfície de um objecto. A película metalizada 300 também pode ser formada num substrato de suporte, que pode ser uma teia sem uma camada removível.

A Figura 14 ilustra um modelo de realização de uma película metalizada 320 disposta numa teia 322 com uma eventual camada removível 324 sobre a qual está depositada uma camada magnética 326, uma camada reflectora 328, uma camada dielétrica 330 e uma camada absorvente 332. A película metalizada 320 pode ser utilizada ligada à teia

322 como um suporte quando não se emprega uma camada removível. Alternativamente, a película metalizada 320 pode ser laminada até um substrato transparente (não apresentado) por meio de uma eventual camada de adesivo 334, tal como um adesivo transparente ou adesivo curável de ultravioletas (UV), quando se usa a camada removível. A camada de adesivo 334 é aplicada sobre a camada absorvente 332.

A Figura 15 ilustra um modelo de realização alternativo em que uma película metalizada 340 com as mesmas camadas de película fina como a película metalizada 320 está disposta sobre uma teia 322 com uma eventual camada removível 324. A película metalizada 340 é formada de maneira que a camada absorvente 332 seja depositada sobre a teia 322. A película metalizada 340 pode ser utilizada ligada à teia 322 como um suporte, que é preferivelmente transparente, quando uma camada removível não é utilizada. A película metalizada 340 pode também ser ligada a um substrato tal como uma contra-superfície 342 quando a camada removível é usada, por meio de uma camada adesiva 334 tal como um adesivo estampado a quente, um adesivo sensível a pressão, um adesivo permanente e afins. A camada de adesivo 334 pode ser aplicada na camada magnética 326 e/ou na contra-superfície 342.

Quando se utiliza uma aplicação de estampagem a quente, a pilha óptica da película metalizada é disposta de maneira que a superfície opticamente exterior seja

adjacente à camada removível. Assim, por exemplo, quando a película metalizada 340 na Figura 15 é removida da teia 322, a camada absorvente 332 está opticamente presente no exterior. Num modelo de realização preferido, a camada removível 324 é uma capa dura transparente que se mantém sobre a camada absorvente 332 para proteger as camadas subjacentes depois da transferência da teia 322.

Outros pormenores de fabrico e uso de pilhas ópticas como películas metalizadas de estampagem a quente podem ser encontrados nas Patentes U.S. nº 5 648 165, 5 002 312, 4 930 866, 4 838 648, 4 779 898 e 4 705 300.

Referindo-nos agora à Figura 16, um modelo de realização da invenção é ilustrado na forma de um artigo óptico 400 tendo estruturas ópticas em pares. O artigo óptico 400 inclui um substrato 402 com uma superfície superior 404 e uma superfície inferior 406. O substrato 402 pode ser flexível ou rígido e pode ser formado por qualquer material adequado tal como papel, plástico, cartão, metal ou afins e pode ser opaco ou transparente. A primeira e a segunda estrutura de revestimento em pares que são se sobrepõem 408, 410 estão dispostas na superfície superior 404 de maneira a sobrepor a primeira e a segunda região que não se sobrepõem sobre a superfície 404. Assim, a primeira e a segunda estrutura de revestimento 408, 410 não estão sobrepostas mas estão fisicamente separadas uma da outra sobre a superfície 404, embora numa relação de uma contra a outra. Por exemplo, num modelo de realização, a primeira

estrutura de revestimento 408 pode estar na forma de um rectângulo ou quadrado e está disposta com um recesso 412 formado por uma segunda estrutura de revestimento 410, estando também na forma de um rectângulo ou quadrado que forme um limite ou esquadria que rodeie a primeira estrutura de revestimento 408. Assim, quando o artigo óptico 400 é visto de cima, as estruturas 408, 410 podem ser vistas simultaneamente.

A primeira estrutura de revestimento 408 tem um primeiro pigmento 414 formado por flocos ou partículas magnéticos de pigmento, tais como flocos magnéticos que mudam de cor, construídos da maneira atrás descrita para produzir uma assinatura magnética. As propriedades magnéticas do pigmento 414 são fornecidas por uma camada magnética não opticamente observável dentro de um ou mais dos flocos ou partículas magnéticos. A segunda estrutura de revestimento 410 tem um segundo pigmento 416 formado por flocos ou partículas de pigmento não magnético, tal como flocos não magnéticos que mudam de cor. Alternativamente, a segunda estrutura de revestimento 410 podia ser formada para conter os pigmentos magnéticos e a primeira estrutura de revestimento 408 podia ser formada para conter os pigmentos não magnéticos. Os pigmentos 414, 416 estão dispersos num veículo de pigmento líquido solidificado 418, 420, de um tipo convencional, de maneira que os pigmentos 414, 416 produzam as características ópticas pretendidas. Por exemplo, o veículo líquido pode ser um veículo de tinta de escrever convencional ou um veículo de tinta de pintura

convencional de um tipo adequado.

Num modelo de realização alternativo, o artigo óptico 400 pode ser formado usando uma estrutura de película metalizada magnética adequada, tal como as películas magnéticas que mudam de cor atrás divulgadas, em lugar da estrutura de revestimento 408, e pelo uso de uma estrutura de película metalizada não magnética tal como uma película metalizada que muda de cor convencional no lugar da estrutura de revestimento 410. As propriedades magnéticas da estrutura de película metalizada magnética são assim produzidas por uma camada magnética que não é opticamente observável. A primeira e a segunda estrutura de película metalizada em pares que não se sobrepõem, uma magnética e uma não magnética, seriam colocadas sobre a superfície superior 404 do substrato 402 de maneira a ficarem por cima da primeira e da segunda região que não se sobrepõem sobre a superfície 404.

Outros artigos ópticos com estruturas opticamente variáveis em pares, que podiam ser modificados para incluírem camadas magnéticas numa das estruturas em pares tal como aqui são divulgadas, estão explicados na Patente U.S. nº 5 766 738 para Phillips et al.

Referindo-nos agora à Figura 17, outro modelo de realização da invenção é ilustrado na forma de um artigo óptico 450 tendo estruturas ópticas em pares, sobrepostas. O artigo óptico 450 inclui um substrato 452 tendo uma

região de superfície superior 454. O substrato 452 pode ser formado pelos mesmos materiais como descritos para o substrato 402 apresentado na Figura 16. Uma estrutura de revestimento de pigmento magnético 456 sobrepõe-se à região de superfície superior 454 do substrato 452. A estrutura de revestimento de pigmento magnético 456 inclui uma pluralidade de pigmentos magnéticos multicamada 458, tais como os que estão descritos anteriormente, que são dispersos num veículo de pigmento solidificado. As propriedades magnéticas da estrutura de revestimento do pigmento 456 são produzidas por uma camada magnética não observável opticamente dentro de cada um dos pigmentos magnéticos multicamada 458. Uma estrutura de revestimento de pigmento não magnético 460 sobrepõe-se em pelo menos uma porção da estrutura de revestimento de pigmento magnético 456. A estrutura de revestimento de pigmento não magnético 460 inclui uma pluralidade de pigmentos não magnéticos 462 dispersos num veículo de pigmento solidificado.

Num modelo de realização alternativo do artigo óptico 450, uma estrutura de revestimento de pigmento não magnético pode ser usada em vez da estrutura de revestimento de pigmento magnético 456 sobrepondo-se à região da superfície superior 454 do substrato 452. Uma estrutura de revestimento de pigmento magnético é então usada em lugar da estrutura de revestimento de pigmento não magnético 460.

Noutro modelo de realização alternativo, o artigo

óptico 450 pode ser formado usando uma estrutura de película metalizada magnética adequada, tal como as películas magnéticas que mudam de cor atrás divulgadas, em vez da estrutura de revestimento 456. Uma estrutura de película metalizada, tal como uma película metalizada que muda de cor convencional, é então usada em lugar da estrutura de revestimento 460. Alternativamente, uma estrutura de película metalizada não magnética pode ser usada em vez da estrutura de revestimento 456, e uma estrutura de película metalizada magnética é então usada em vez da estrutura de revestimento 460.

As respectivas estruturas de película metalizada ou de revestimento de pigmento em artigos ópticos 400 ou 450 podem ser seleccionadas para produzirem cores idênticas ou idênticos efeitos de mudança de cor aos artigos 400 e 450, ou podem ser seleccionadas para produzirem cores diferentes ou efeitos diferentes de mudança de cor. Claro que um especialista na técnica irá reconhecer que uma variedade de combinações de características ópticas podem ser usadas seleccionando revestimentos apropriados ou películas metalizadas com as características ópticas desejadas para adicionar vários aspectos de segurança a artigos ópticos 400 e 450.

Embora as estruturas de película metalizada ou de revestimento de pigmento usadas nos artigos 400 e 450 possam ter substancialmente a mesma cor ou efeitos de cor, por ex., os mesmos efeitos de mudança de cor, só uma das

estruturas de película metalizada ou de revestimento de pigmento nos artigos suporta a assinatura magnética escondida. Portanto, embora o olhar de seres humanos não possa detectar as características magnéticas da estrutura de película metalizada ou de revestimento de pigmento, um sistema de detecção magnética tal como um detector rotativo Faraday pode ser usado para detectar a assinatura magnética escondida no pigmento ou película metalizada e qualquer informação que aí esteja magneticamente codificada.

Do que antecede, pode ver-se que têm sido fornecidas estruturas de película fina que têm propriedades tanto magnéticas como, eventualmente, de mudança de cor, que podem ter muitos tipos diferentes de aplicações, particularmente quando se pretenda segurança adicional.

Por exemplo, uma estrutura ou dispositivo formado com os pigmentos da invenção, pode ser colocado num padrão de código de barras que produziria um dispositivo de código de barras que muda de cor e que pode aparecer num rótulo ou no próprio artigo. Um código de barras desse tipo funcionaria como um código de barras que muda de cor e que poderia ser lido tanto por leitores ópticos como magnéticos. Um desses dispositivos de código de barras que muda de cor produziria três características de segurança: o próprio código de barras, a característica de mudança de cor e a característica magnética. Além disso, a informação pode ser codificada nas camadas magnéticas dos pigmentos da invenção. Por exemplo, as camadas magnéticas podiam

registrar informações típicas que são suportadas por um cartão de crédito numa tira magnética. Além disso, os pigmentos da invenção podiam ser utilizados para pôr os números na base dos cheques, de maneira que as informações contidas no cheque fossem lidas magneticamente como nos cheques de hoje enquanto também produziam uma característica óptica variável.

Os exemplos que se seguem são indicados para ilustrar a presente invenção e não se destinam a limitar o âmbito da invenção.

#### Exemplo 1

Uma amostra de revestimento magnético de três camadas foi preparada com alumínio de 1000 Å, ferro de 1000 Å e alumínio de 1000 Å (Al/Fe/Al). A amostra de revestimento foi preparada numa máquina de revestimento de rolos usando uma teia de poliéster de 2 mil. revestida com uma camada removível orgânica (solúvel em acetona). Depois de retirar o revestimento de três camadas da teia para formar partículas em floco de pigmento, as partículas foram filtradas e o seu tamanho medido expondo as partículas em álcool isopropílico a agitação ultrassónica durante 5 minutos usando um soldador sónico Branson. O tamanho das partículas foi determinado usando um instrumento de medição de tamanho de partículas Horiba LA-300 (sistema baseado em dispersão de laser). O tamanho médio de partícula foi determinado como sendo 44 µm (desvio padrão de 22 µm) na

dimensão planar, com uma distribuição gaussiana. A seguir à medição de tamanhos, as partículas de pigmento foram filtradas e secas.

Um peso seco de pigmento magnético para ligante (tinta para pintura de acabamento de automóveis da Du Pont) na proporção de 1:4 foi alastrado em cima de uma folha de cartão fino (cartão Leneta). Um "ensaio de alastramento" é uma amostra de tinta de escrever ou de pintura que é barrada sobre papel para se avaliar a cor. Tipicamente, um ensaio de alastramento é formado com a aresta de uma faca de amassar ou espátula pelo qual se "alastra" uma pequena porção de tinta de escrever ou de pintura para se obter uma fina película da tinta de escrever ou de pintura. Alternativamente, o alastramento faz-se usando uma vareta Mayer puxada através de um cartão Leneta e através de uma pequena porção de tinta de pintura. Um íman em folha convencional foi colocado sob o cartão enquanto se fazia o alastramento e deixado no seu lugar até o veículo de pintura secar. O resultado dos campos magnéticos nesta amostra de pigmento era o de criar áreas claras e escuras paralelas no pigmento. Ao usar um visualizador de área ultra pequena (USAV, 2,3 mm) sobre um espectrofotómetro SF-600 DataColor, as áreas claras de alumínio da amostra de pigmento tinham uma luminância reflexiva, Y, de 53% ao passo que as áreas escuras tinham uma luminância reflexiva de 43%. Contudo, foi difícil adaptar a abertura às linhas escuras e claras, sugerindo que a diferença em claridade pode actualmente ser superior a estas medidas.

Exemplo 2

Uma amostra de tinta magnética foi preparada misturando uma amostra de 0,5 g de pigmento magnético do Exemplo 1 (Al/Fe/Al) com 3,575 g de veículo de tinta Intaglio padrão (veículo de tinta de elevada viscosidade) e 0,175 g de um secador de tinta. A amostra de tinta foi desenhada em papel usando uma faca de amassar plana. Uma tira magnética com a palavra "FLEX" cortada da mesma foi colocada por baixo do papel durante o passo de alastramento. O padrão das linhas magnéticas na tinta magnética seca era prontamente visível como tiras de preto e branco (cor de prata) com a palavra "FLEX" prontamente aparente. A imagem óptica da palavra "FLEX" na amostra de tinta era visível a incidência normal e a aproximadamente um ângulo de visão de 45 graus.

Exemplo 3

Uma amostra de tinta magnética foi preparada como no Exemplo 2 usando um veículo de tinta de escrever Intaglio e colocada sobre papel com um íman em folha colocado atrás. O íman tinha um corte com uma letra "F" estilizada. Além do pigmento magnético (Al/Fe/Al) orientando as linhas de campo magnético, o corte "F" estava gravado em relevo afastado do papel e tinha uma aparência de prata brilhante. O "F" manteve-se sobre a área circundante em cerca de 6 micrones. Isto era provocado pelo papel ligeiramente empurrado para dentro do recesso "F" do

íman pela força da faca de amassar que alastrava a tinta Intaglio altamente viscosa. Depois de o papel relaxar, a área "F" manteve-se brilhante com os flocos Al/Fe/Al orientados paralelos à superfície do papel mas numa altura escalonada acima do revestimento circundante.

#### Exemplo 4

Uma letra "F" estilizada foi cortada de um íman em folha flexível usando uma faca x-acto. Um cartão de ensaio de alastramento foi colocado por cima de e em contacto com o íman em folha. Um pigmento magnético que muda de cor de acordo com a invenção foi misturado com um veículo à base de resina acrílica e aplicado sobre o cartão com uma vareta de medição em arame de #22. O ensaio de alastramento resultante tinha linhas pretas sobrepostas às riscas que replicavam o padrão de campo fora do "F" estilizado no íman de folha por baixo do cartão. Toda a superfície do cartão de alastramento exibia efeitos de mudança de cor. Quando o padrão do "F" estilizado foi observado, o "F" estilizado só tinha efeitos de mudança de cor, enquanto que o fundo tanto tinha efeitos de mudança de cor como as linhas pretas sobrepostas.

Os pedaços da letra "F" estilizada cortados do íman em folha foram usados noutra ensaio de alastramento com o mesmo pigmento magnético e veículo anteriormente descritos neste exemplo. O resultante ensaio de alastramento tinha linhas pretas sobrepostas às riscas que

replicavam o padrão de fundo com os pedaços magnéticos do "F" estilizado cortados. Toda a superfície do ensaio de alastramento exibia um efeito de mudança de cor. Onde o padrão do "F" estilizado foi observado, o "F" estilizado tanto tinha efeitos de mudança de cor como linhas pretas sobrepostas, enquanto que o fundo apenas tinha efeitos de mudança de cor.

Assim, em ambas as instâncias, toda a superfície dos cartões do ensaio de alastramento exibiam efeitos de mudança de cor, enquanto que as áreas directamente por cima dos ímanes tinham, adicionalmente, linhas pretas às riscas sobrepostas devido ao padrão do campo magnético.

Os modelos de realização descritos devem ser considerados em todos os sentidos apenas como ilustrativos e não como sendo restritivos. O âmbito da invenção está, portanto, indicado pelas reivindicações em anexo mais do que pela descrição que as antecede. Todas as alterações que surgem com o significado e alcance de equivalência das reivindicações devem ser considerados como estando abrangidos no seu âmbito.

Lisboa, 3 de Janeiro de 2012

**REIVINDICAÇÕES**

1. Um artigo óptico que compreende:

um substrato (406) que suporta uma primeira e uma segunda estrutura óptica em par (408, 410)

caracterizado por

a primeira e a segunda estrutura óptica em par (408, 410) produzirem substancialmente efeitos ópticos idênticos de mudança de cor,

a segunda estrutura óptica em par (410) é uma estrutura não magnética que compreende flocos não magnéticos que mudam de cor (416), e a primeira estrutura óptica em par (408) compreende flocos magnéticos que mudam de cor (414).

2. O artigo óptico é definido na reivindicação 1, onde o substrato tem uma primeira e uma segunda região que não se sobrepõem sobre uma superfície do substrato;

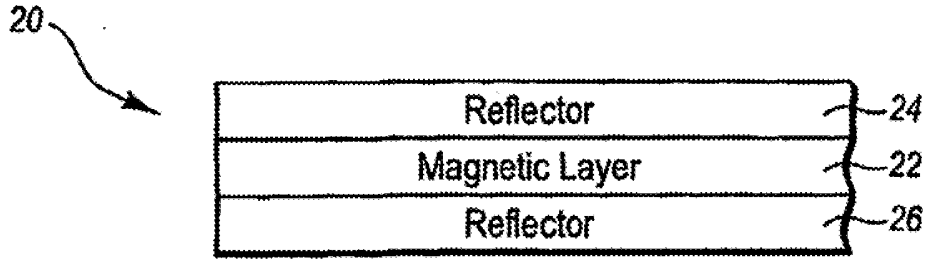
a primeira estrutura óptica (408) em par cobre a primeira região, e

a segunda estrutura óptica (410) em par cobre a segunda região.

3. O artigo óptico como definido na reivindicação 1, onde a primeira estrutura óptica (456) se sobrepõe a pelo menos uma porção da segunda estrutura óptica em par (460).

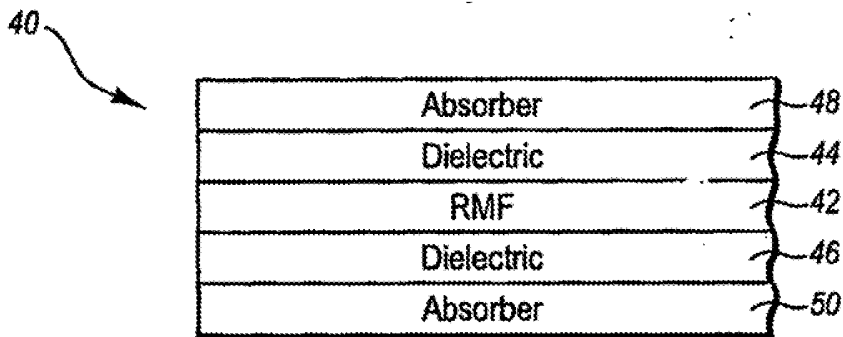
4. O artigo óptico como definido na reivindicação 1, onde a segunda estrutura óptica em par (460) se sobrepõe a pelo menos uma porção da primeira estrutura óptica em par (456).

Lisboa, 3 de Janeiro de 2012



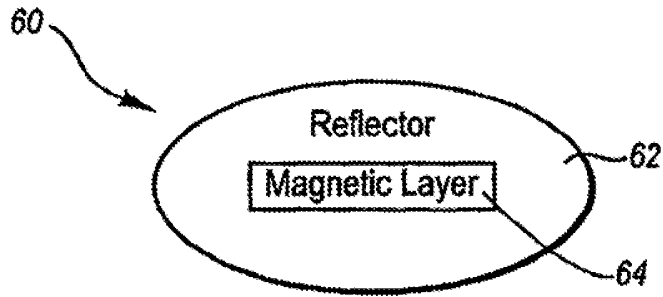
**Fig. 1**

Reflector / Camada Magnética / Reflector



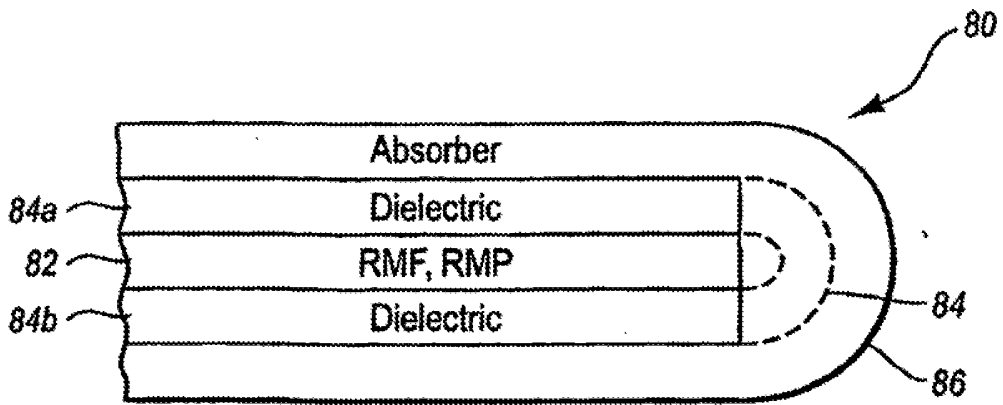
**Fig. 2**

Absorvente / Dielétrico / RMF / Dielétrico / Absorvente



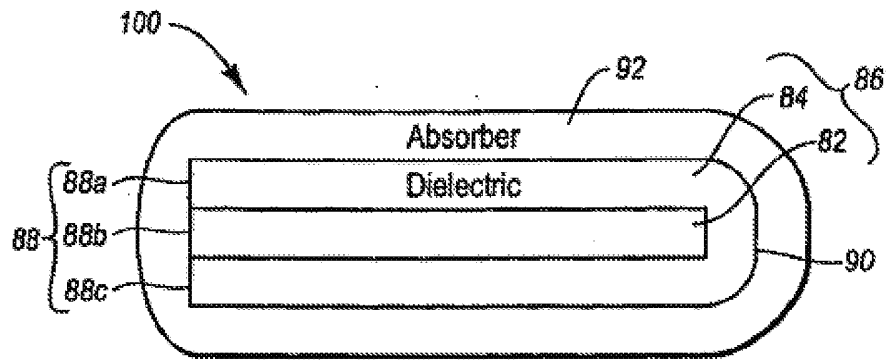
**Fig. 3**

Reflector / Camada Magnética



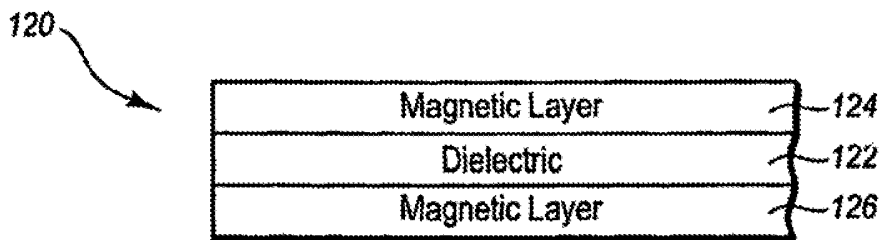
**Fig. 4**

Absorvente / Dieléctrico / RMF, RMP / Dieléctrico



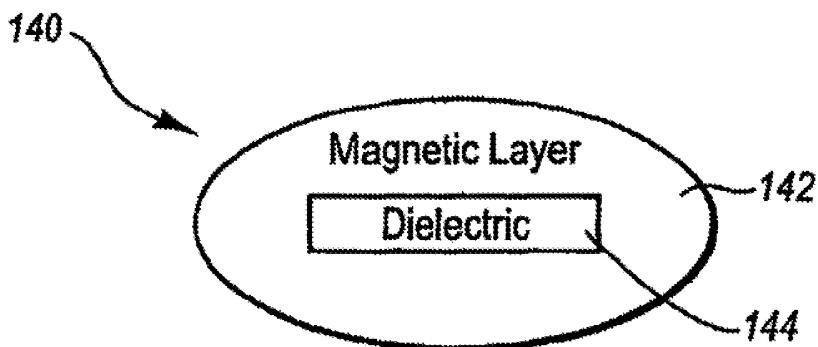
**Fig. 5**

Absorvente / Dieléctrico



**Fig. 6**

Camada Magnética / Dieléctrico / Camada Magnética



**Fig. 7**

Camada Magnética / Dieléctrico

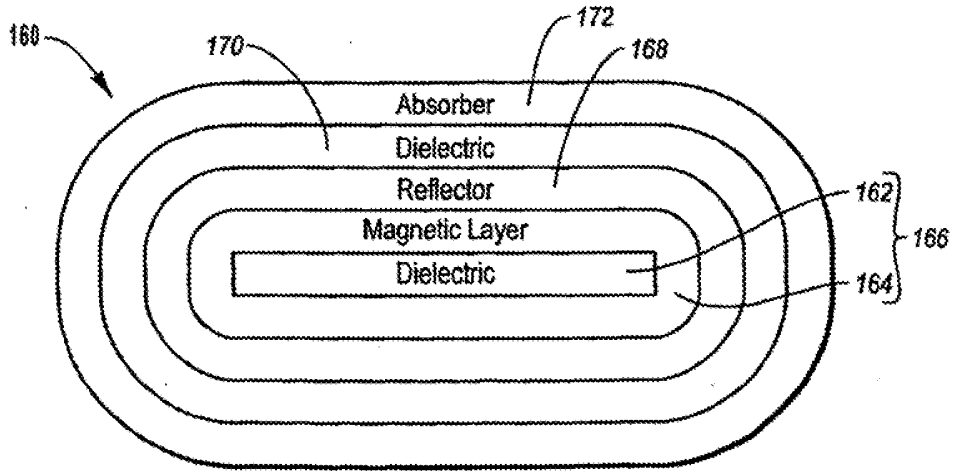


Fig. 8

Absorvente / Dieléctrico / Reflector / Camada Magnética /  
/ Dieléctrico

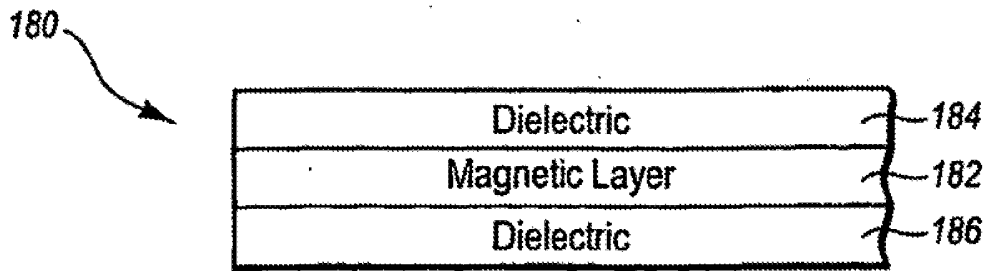
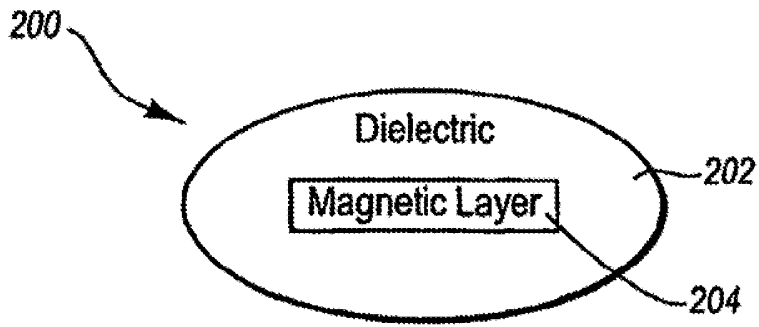


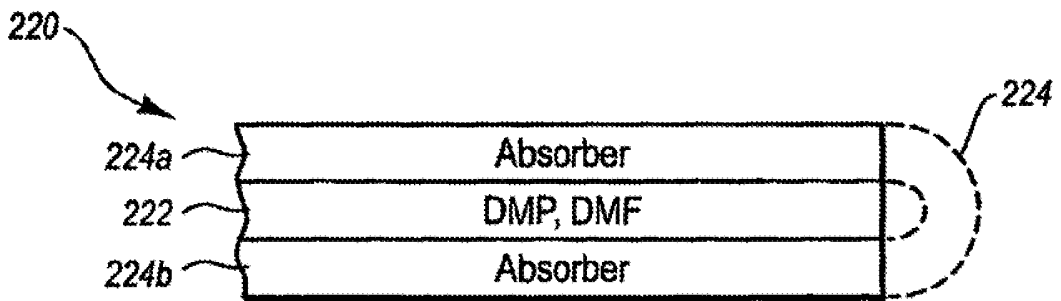
Fig. 9

Dieléctrico / Camada Magnética / Dieléctrico



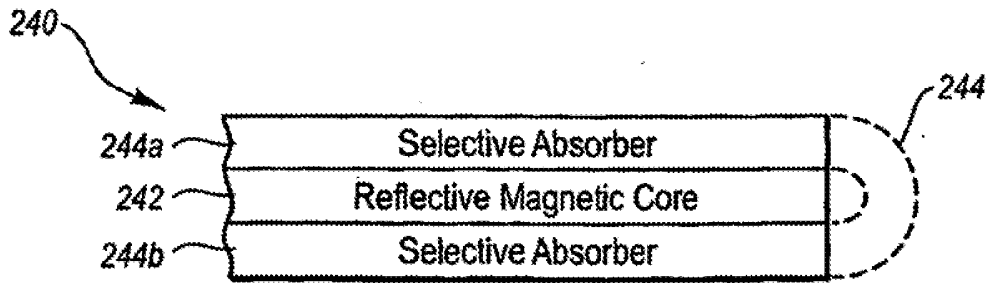
**Fig. 10**

Dieléctrico / Camada Magnética



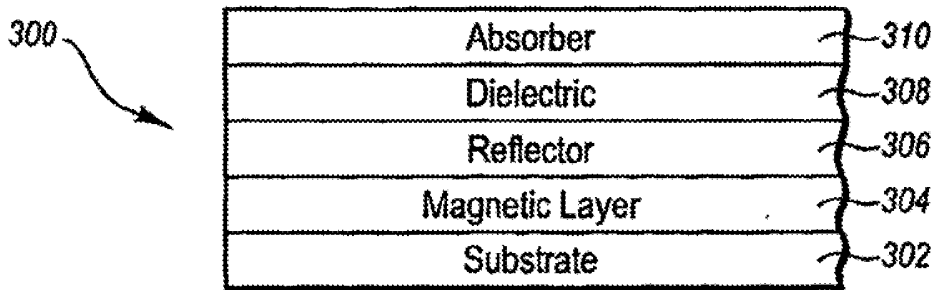
**Fig. 11**

Absorvente / DMP, DMF / Absorvente



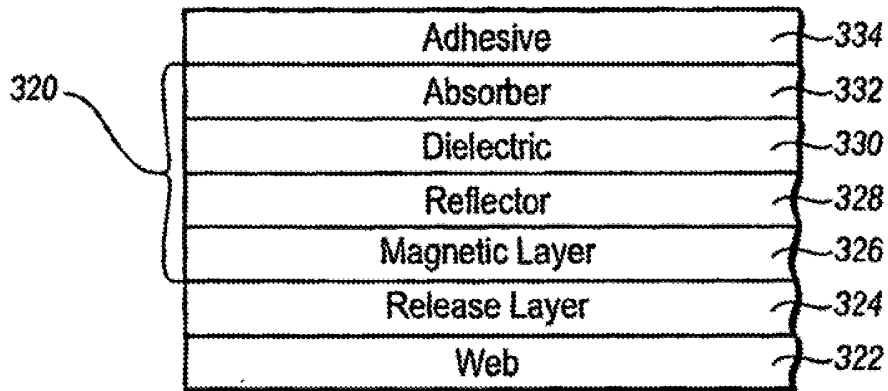
**Fig. 12**

Absorvente selectivo / Núcleo Magnético Reflexivo /  
/ Absorvente Selectivo



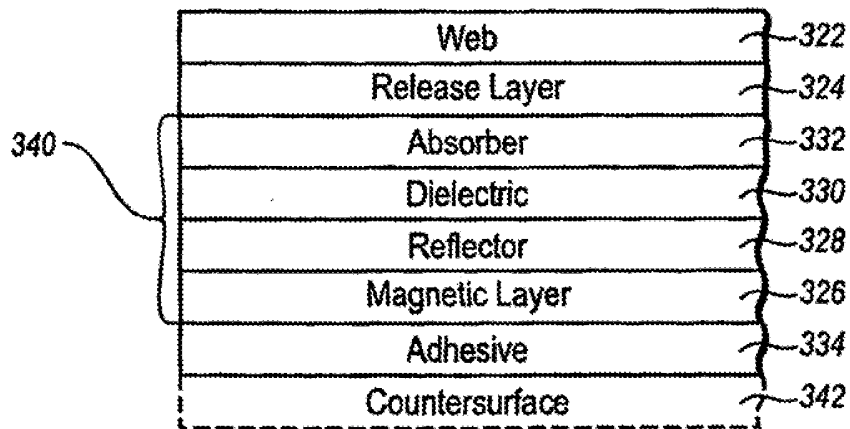
**Fig. 13**

Absorvente / Dieléctrico / Reflector / Camada Magnética /  
/ Substrato



**Fig. 14**

Adesivo / Absorvente / Dielétrico / Reflector / Camada Magnética / Camada removível / Teia



**Fig. 15**

Teia / Camada removível / Absorvente / Dielétrico /  
 / Reflector / Camada Magnética / Adesivo  
 Contra-superfície

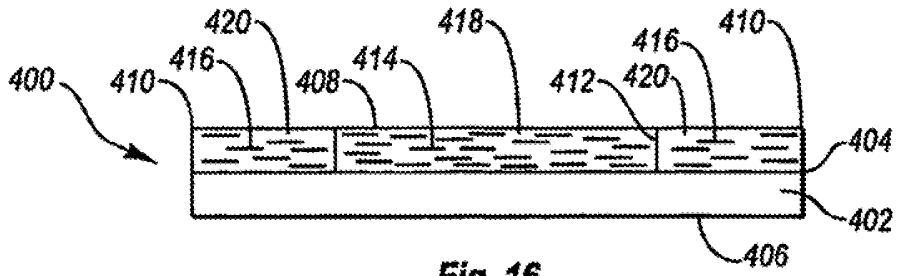


Fig. 16

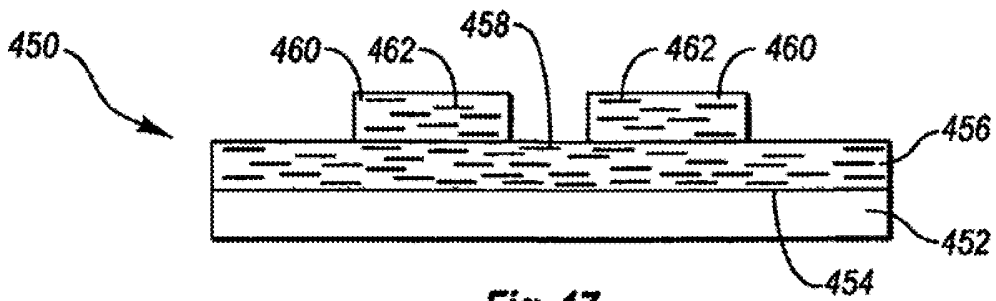


Fig. 17