

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09C 1/00

C09D 5/36 C09D 5/32



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01812186.1

[43] 公开日 2003 年 9 月 3 日

[11] 公开号 CN 1440446A

[22] 申请日 2001.4.6 [21] 申请号 01812186.1

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 27 [33] US [31] 09/626,041

[86] 国际申请 PCT/US01/11135 2001.4.6

[87] 国际公布 WO02/10290 英 2002.2.7

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.31

[71] 申请人 福来克斯产品公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 肯特 E·库尔特 托马斯·迈耶

约翰 S·马泰乌奇

罗杰 W·菲利普斯

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

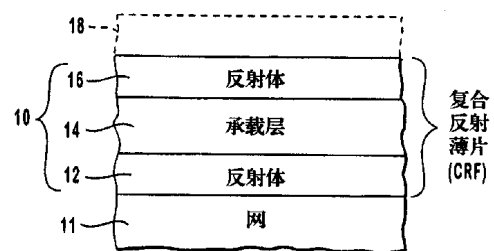
代理人 林 潮 王维玉

权利要求书 12 页 说明书 22 页 附图 6 页

[54] 发明名称 复合反射薄片基颜料,其制法和包含它们的着色剂

[57] 摘要

本发明提供一种薄片基颜料,该颜料改进了可见光波长范围内的特定反射特性。该薄片基颜料具有多个复合反射薄片,每一个在承载层的一面或相对的双面上形成。该薄片结构呈现的单轴抗压强度远远大于相应的单轴抗拉强度。在制造和施加过程中,薄片的这种结构提供刚性和脆性破裂的好处,这最终在可见光波长范围内给颜料提供了理想的平面和镜面反射特性。在这些复合反射薄片的周围可形成多种外镀层,例如各种介电层和/或吸收剂层,以便在颜料中产生所需的光学特性。本发明还公开了反射性薄片基颜料的制造方法,以及含聚合物介质的着色剂组合物和多种复合反射薄片。



ISSN 1008-4274

1. 一种复合反射薄片，其在做颜料使用时反射率高，该薄片包含：

5           一种有第一主表面、反向第二主表面和至少一个侧表面的中心承载层，该承载层厚度在约 50 nm 到约 1000 nm 的范围内，而且

          该承载层的第一和第二主表面的每一面上有反射体层，但在该至少一个侧表面上没有反射体层，各反射体层的厚度在约 10 nm 到约 150 nm 的范围内。

10

2. 权利要求 1 的薄片，其中该承载层由一种无机材料和包括金属的该反射体层组成。

15

3. 权利要求 1 的薄片，其中该承载层包含一种绝缘材料，该材料选自金属氟化物、金属氧化物、金属硫化物、金属氮化物、金属碳化物及其组合。

20

4. 权利要求 1 的薄片，其中该承载层包含的绝缘材料选自氟化镁、一氧化硅、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硫化锌、氧化钨、氮化铝、氮化硼、碳化硼、碳化钨、碳化钛、氮化钛、氮化硅、玻璃薄片、类金刚石碳以及它们的组合。

25

5. 权利要求 1 的薄片，其中该承载层包含一种选自天然片晶矿物、合成片晶材料及其组合的材料。

30

7. 权利要求 1 的薄片，其中该承载层包含一种选自碳、石墨、

硅、金属硅化物、由 III、IV 或 V 族元素形成的半导体化合物、具有体心立方晶体结构的金属、金属陶瓷组合物或化合物、半导体玻璃及其组合的材料。

5           8. 权利要求 1 的薄片，其中该反射体层包含一种选自铝、铜、银、金、铂、钯、镍、钴、锡、铌、铬、钛及其组合或合金的材料。

          9. 权利要求 1 的薄片，其在至少一个反射体层上进一步包含一光学涂层。

10

          10. 权利要求 9 的薄片，其中该光学涂层包括一层或多层，该层由选自绝缘材料、吸收体材料及其组合的一种材料组成。

15

          11. 权利要求 1 的薄片，其在至少一个反射体层上进一步包含一保护层。

          12. 权利要求 11 的薄片，其中该保护层由绝缘材料组成，该绝缘材料选自金属氟化物、金属氧化物、金属硫化物、金属氮化物、金属碳化物及其组合。

20

          13. 权利要求 11 的薄片，其中该保护层由具有蒸汽和气体阻挡性能的有机材料组成。

25

          14. 权利要求 13 的薄片，其中该有机材料包含亚二甲苯基的聚合物。

          15. 权利要求 11 的薄片，其在至少一个保护层上进一步包含一光学涂层。

30

          16. 一种在作为颜料使用时提供高反射率的复合反射薄片，该薄

片包含：

一种有顶表面、底表面和至少一个侧表面的中心承载层，该承载层由具有第一厚度的基本上脆性的材料组成；和

5 在顶表面和底表面的每一面上有具有第二厚度的反射体层，但在该至少一个侧表面上没有反射体层，由基本上延性的材料组成至少一个反射体层；

其中第一厚度和第二厚度的比足以促使该延性反射体层的基本上脆性的断裂。

10 17. 权利要求 16 的薄片，其中该第一厚度的范围是约 50 nm 到约 150 nm。

18. 权利要求 16 的薄片，其中该第二厚度的范围是约 10 nm 到约 150 nm。

15 19. 一种在作为颜料使用时提供高反射率的复合反射薄片，该薄片包含：

一种有基本上光滑且平行的第一和第二主表面的中心承载层；和在该承载层的第一和第二主表面的每一面上的反射体层，该反射体层的至少一层是一种基本上重复其下第一或第二主表面的连续薄膜；

20

其中该复合反射薄片的反射率大于约 80%。

25 20. 权利要求 19 的薄片，其中该承载层的厚度在约 50 nm 到约 150 nm 的范围内。

21. 权利要求 19 的薄片，其中该每个反射体层的厚度在约 10 nm 到约 150 nm 的范围内。

30 22. 一种高反射薄片基颜料，其包含：

具有实质刚度的许多复合反射薄片，这些复合反射薄片的每一片包括一个有第一主表面、反向第二主表面和至少一个侧表面的中心承载层，并且在该承载层的第一和第二主表面的每一面上有反射体层，但在该至少一个侧表面上没有反射体层；

- 5           基本上包围每块复合反射薄片的第一绝缘涂层；和  
            基本上包围该第一绝缘涂层的第一吸收体涂层。

23. 权利要求 22 的颜料，其中该承载层包含一种绝缘材料，这种绝缘材料选自氟化镁、一氧化硅、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、  
10       硫化锌、氧化钨、氮化铝、氮化硼、碳化硼、碳化钨、碳化钛、氮化钛、氮化硅、玻璃薄片、类金刚石碳以及它们的组合。

24. 权利要求 22 的颜料，其中该承载层包含前薄片材料，其选自云母钙钛矿、云母状氧化铁、涂层云母、氮化硼、碳化硼、碳、石  
15       墨、玻璃、氧化铝、二氧化硅及其组合。

25. 权利要求 22 的颜料，其中该承载层包含一种选自碳、石墨、硅、金属硅化物、由 III、IV 或 V 族元素形成的半导体化合物、具有体心立方晶体结构的金属、金属陶瓷组合物或化合物、半导体玻璃及其组合的材料。  
20

26. 权利要求 22 的颜料，其中该反射体层包含一种选自铝、铜、银、金、铂、钯、镍、钴、锡、铌、铬、钛及其组合或合金的材料。

27. 权利要求 22 的颜料，其中该第一绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小。  
25

28. 权利要求 27 的颜料，其中该第一绝缘涂层包含一种选自二氧化硅、氧化铝、氟化镁、氟化铝、氟化铈、氟化镧、氟化铝钠、氟化钕、氟化钐、氟化钡、氟化钙、氟化锂及其组合的材料。  
30

29. 权利要求 27 的颜料，其中该第一绝缘涂层包含一种选自丙烯酸酯、全氟代烯烃、聚四氟乙烯、氟化乙烯丙烯及其组合的材料。

5           30. 权利要求 27 的颜料，其中该第一绝缘涂层的折射率大于约 1.65。

10           31. 权利要求 30 的颜料，其中该第一绝缘涂层包含一种选自硫化锌、氧化锌、氧化锆、二氧化钛、碳、氧化铟、氧化锡铟、五氧化二钽、二氧化铈、氧化钇、氧化铈、氧化铁、氮化镓、碳化镓、氧化镓、氧化镧、氧化镁、氧化钆、氧化镨、氧化钆、三氧化铋、碳化硅、氮化硅、一氧化硅、三氧化硒、氧化锡、三氧化钨及其组合的材料。

15           32. 权利要求 22 的颜料，其中该第一绝缘涂层的厚度在约 50 nm 到约 800 nm 的范围内。

            33. 权利要求 22 的颜料，其中该第一吸收体涂层包含一种选自铬、镍、铁、钛、铝、钨、钼、铌、Ni-Cr-Fe 及其组合或合金的材料。

20           34. 权利要求 22 的颜料，其中该第一吸收体涂层的厚度在约 2 nm 到约 80 nm 的范围内。

            35. 权利要求 22 的颜料，其中该复合反射薄片的单轴抗压强度大于其单轴抗拉强度至少约 6 倍。

25           36. 权利要求 22 的颜料，其进一步包含一个基本上包围第一吸收体涂层的第二绝缘涂层，和一个基本上包围该第二绝缘涂层的第二吸收体涂层。

30           37. 权利要求 36 的颜料，其中该第一和第二绝缘涂层的折射率

约 1.65 或更小。

38. 权利要求 36 的颜料，其中该第一和第二绝缘涂层的折射率大于约 1.65。

5

39. 权利要求 36 的颜料，其中该第一绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小，而该第二绝缘涂层的折射率大于约 1.65。

40. 权利要求 36 的颜料，其中该第一绝缘涂层的折射率大于约 1.65，而该第二绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小。

10

41. 一种高反射薄片基颜料，其包含：

具有实质刚度的许多复合反射薄片，这些复合反射薄片的每一片包括一个有第一主表面、反向第二主表面和至少一个侧表面的中心承载层，并且在该承载层的第一和第二主表面的每一面上有反射体层，但在该至少一个侧表面上没有反射体层；

15

基本上包围每块复合反射薄片的第一绝缘涂层；和  
基本上包围该第一绝缘涂层的第二绝缘涂层。

42. 权利要求 41 的颜料，其中该承载层包含一种绝缘材料，这种绝缘材料选自氟化镁、一氧化硅、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、硫化锌、氧化钨、氮化铝、氮化硼、碳化硼、碳化钨、碳化钛、氮化钛、氮化硅、玻璃薄片、类金刚石碳以及它们的组合。

20

43. 权利要求 41 的颜料，其中该承载层包含前薄片材料，其选自云母钙钛矿、云母状氧化铁、涂层云母、氮化硼、碳化硼、碳、石墨、玻璃、氧化铝、二氧化硅及其组合。

25

44. 权利要求 41 的颜料，其中该承载层包含一种选自碳、石墨、硅、金属硅化物、由 III、IV 或 V 族元素形成的半导体化合物、具有

30

体心立方晶体结构的金属、金属陶瓷组合物或化合物、半导体玻璃及其组合的材料。

5 45. 权利要求 41 的颜料, 其中该反射体层包含一种选自铝、铜、银、金、铂、钯、镍、钴、锡、铌、铬、钛及其组合或合金的材料。

46. 权利要求 41 的颜料, 其中该第一绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小。

10 47. 权利要求 46 的颜料, 其中该第一绝缘涂层包含一种选自二氧化硅、氧化铝、氟化镁、氟化铝、氟化铈、氟化镧、氟化铝钠、氟化钪、氟化钇、氟化钡、氟化钙、氟化锂及其组合的材料。

15 48. 权利要求 46 的颜料, 其中该第二绝缘涂层包含一种吸收材料, 该材料选自氧化铁、一氧化硅、氧化铬、碳、氮化钛、氧化低价钛及其组合。

49. 权利要求 41 的颜料, 其中该第一绝缘涂层的折射率大于约 1.65。

20

50. 权利要求 49 的颜料, 其中该第一绝缘涂层包含一种选自硫化锌、氧化锌、氧化锆、二氧化钛、碳、氧化铟、氧化锡铟、五氧化二钽、二氧化铈、氧化钪、氧化铈、氧化铈、氧化铁、氮化钪、碳化钪、氧化钪、氧化镧、氧化镁、氧化钪、氧化锆、氧化钪、三氧化铈、碳化硅、氮化硅、一氧化硅、三氧化硒、氧化锡、三氧化钨及其组合的材料。

25

51. 权利要求 49 的颜料, 其中该第二绝缘涂层包含一种吸收材料, 该材料选自氧化铁、一氧化硅、氧化铬、碳、氮化钛、氧化低价钛及其组合。

30



52. 权利要求 46 的颜料，其中该第二绝缘涂层的折射率大于约 1.65。

53. 权利要求 52 的颜料，其进一步包含一个基本上包围第二绝缘涂层的第三绝缘涂层，和一个基本上包围该第三绝缘涂层的第四绝缘涂层。

54. 权利要求 53 的颜料，其中该第三绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小，而该第四绝缘涂层的折射率大于约 1.65。

10

55. 权利要求 49 的颜料，其中该第二绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小。

56. 权利要求 55 的颜料，其进一步包含一个基本上包围第二绝缘涂层的第三绝缘涂层，和一个基本上包围该第三绝缘涂层的第四绝缘涂层。

15

57. 权利要求 56 的颜料，其中该第三绝缘涂层的折射率大于约 1.65，而该第四绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小。

20

58. 一种高反射薄片基颜料，其包含：

具有实质刚度的许多复合反射薄片，这些复合反射薄片的每一片包括：

一个有第一主表面、反向第二主表面和至少一个侧表面的中心承载层，该承载层的厚度在约 50 nm 到约 1000 nm 的范围内；并且

25

在该承载层的第一或第二主表面的任一面上有至少一反射体层，但在该至少一个侧表面上没有反射体层；该至少一个反射体层的厚度在约 10 nm 到约 150 nm 的范围内；并且

一种膜涂层包围每个复合反射薄片。

30

59. 权利要求 58 的颜料,其中该承载层的厚度在约 50 nm 到约 150 nm 的范围内。

60. 权利要求 58 的颜料,其中该膜涂层包含一种金属陶瓷材料。

5

61. 权利要求 58 的颜料,其中该膜涂层包含至少一种磁性材料层。

62. 权利要求 61 的颜料,其中该磁性材料包含一种钴-镍合金。

10

63. 权利要求 58 的颜料,其中该膜涂层包含至少一 IR 反射材料层。

64. 权利要求 63 的颜料,其中该 IR 反射材料选自铟的氧化物、氧化铟、五氧化二钒、氧化铯、硼化镧及其组合。

15

65. 权利要求 58 的颜料,其中该膜涂层是一种吸收材料。

66. 权利要求 65 的颜料,其中该吸收材料包含一种有机染料。

20

67. 权利要求 65 的颜料,其中该吸收材料包含一种无机着色剂材料。

68. 一种制造高反射薄片基颜料的方法,包括步骤:

25

在一种网材料的顶表面上形成一种第一反射体层;

在该第一反射体层上形成中心承载层;

在该中心承载层上形成第二反射体层制备核心薄片膜;以及

将该核心薄片膜从网材料上除去以便制造许多复合反射薄片。

30

69. 权利要求 68 的方法,进一步包括围绕这些复合反射薄片形

成一层或多层涂层的步骤。

5 70. 权利要求 69 的方法，其中该涂层包含基本上包围每片复合反射薄片的至少一绝缘涂层，并且至少一吸收体涂层基本上包围该绝缘涂层。

71. 权利要求 70 的方法，其中该绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小。

10 72. 权利要求 70 的方法，其中该绝缘涂层的折射率大于约 1.65。

73. 权利要求 69 的方法，其中这些涂层包含基本上包围每片复合反射薄片的第一绝缘涂层，以及基本上包围该第一绝缘涂层的第二绝缘涂层。

15 74. 权利要求 73 的方法，其中该第一绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小。

20 75. 权利要求 73 的方法，其中该第一绝缘涂层的折射率大于约 1.65。

76. 权利要求 73 的方法，其中该第二绝缘涂层包含一种吸收材料。

25 77. 权利要求 74 的方法，其中该第二绝缘涂层的折射率大于约 1.65。

78. 权利要求 75 的方法，其中该第二绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更小。

30

79. 权利要求 69 的方法，其中一个或多个涂层包含金属陶瓷材料。

80. 权利要求 69 的方法，其中一个或多个涂层包含磁性材料。

5

81. 权利要求 69 的方法，其中一个或多个涂层包含 IR 反射材料。

82. 权利要求 69 的方法，其中一个或多个涂层包含有机染料。

10

83. 权利要求 69 的方法，其中一个或多个涂层包含无机着色剂材料。

15

84. 权利要求 69 的方法，其中用选自真空气相沉积法、化学气相沉积法、电化学沉积法、溶胶-凝胶水解法、溅射法、热解法及其组合的一种方法形成该一个或多个涂层。

85. 权利要求 69 的方法，进一步包括在聚合物介质中分散复合反射薄片以形成着色剂的步骤。

20

86. 权利要求 85 的方法，其中该着色剂是漆料或墨。

87. 一种着色剂组合物，其包含：

一种聚合物介质；和

25

分散在该聚合物介质中且围绕它们形成一层或多层涂层的许多复合反射薄片，这些复合反射薄片的每一片包含：

一个有第一主表面、反向第二主表面和至少一个侧表面的中心承载层，该承载层的厚度在约 50 nm 到约 1000 nm 的范围内；并且

30

在该承载层的第一或第二主表面的每一面上有至少一反射体层，但在该至少一个侧表面上没有反射体层；该至少一个反射体层的厚度在约 10 nm 到约 150 nm 的范围内。

88. 权利要求 87 的着色剂组合物，其中该一个或多个涂层包括至少一个基本上包围每片复合反射薄片的绝缘涂层，和至少一个基本上包围该绝缘涂层的吸收体涂层。

5

89. 权利要求 87 的着色剂组合物，其中该一个或多个涂覆层包括基本上包围每片复合反射薄片的第一绝缘涂层，和基本上包围该第一绝缘涂层的第二绝缘涂层。

10

90. 权利要求 87 的着色剂组合物，进一步包含一种添加剂材料。

91. 权利要求 87 的着色剂组合物，其中该聚合物介质是漆料或墨。

## 复合反射薄片基颜料，其制法和包含它们的着色剂

### 5 发明领域

本发明一般涉及薄片基颜料。本发明更具体涉及镜面反射率改良的复合反射性薄片基颜料。

### 相关技术

10 颜料通常用于给予涂料、墨、压出制品、漆料 (paint)、抛光剂 (finish)、玻璃、陶瓷和化妆品等光学和其它性能。现有多种不同颜料，其中的一些是金属薄片基的。这些金属薄片含薄膜金属层，其用于改进应用中的光泽、闪光、发光、吸收、隐藏和/或反射特性。然而，这些颜料的光学性能正好被其中各金属薄片的固有局限性所约束。

15

通常，对于要在整个可见光波长(约 300-800 nm)范围获得最大镜面反射率的应用来说，公知应当将金属薄片尽可能平地独立放置。作为许多薄片的集合体，其最大反射率及由此的最大亮度是在薄片集体平面取向以便将最大量金属薄片的表面区域暴露在入射光下并尽可能多地反射该光时出现的。

20

但是，影响这些反射率特性的主要因素是薄片用于具体应用时薄片的大小或外形尺寸。例如，如果薄片厚，在一种应用中，结合在一起的许多厚薄片阻止了在一个通常平或水平的单面中它们堆在一起，  
25 因为邻近的薄片由于它们的厚度不能方便地彼此重叠。结果，许多薄片不利地以基本垂直的方式取向，而且多数薄片不能使它们的表面区域平行于共同的平面。这时照在非平面颜料上的入射光受到极端散射而非镜面反射。因此，厚的薄片减低了该应用的理想反射性能。就更小范围而言，厚薄片经常引起其它困难，例如涂布应用中涂料自动喷  
30 枪堵塞。

同样为人们周知的是，随着薄片厚度减少，到达薄片变成如此薄(即，非刚性或软垂的)程度的点，以致于它们开始卷曲和/或起皱。此薄片平面度降低增加了入射光的散射，并且降低了所需的镜反射率。

5 另外，当在应用中将这些薄片施加到表面上时，如果薄片过薄，则它们会呈现该表面外形上的任何微观缺陷。例如，如果其外形粗糙，则这些薄片会相应地粗糙或不平。由于薄片扭曲以便与该表面一致，则平面度降低，这再次增加了对入射光的散射并降低了需要的镜反射率。一些制造方法能将通过熟知技术“破碎过的”金属的单独、较大的薄层或膜制成更小的、薄片大小的颗粒。

10

结果有了两种类型的破碎，“延性的”或“脆性的”。延性破碎使金属在断裂发生前在接近断口附近区域发生基本上塑性的变形。该变形造成大量畸形区域，这些区域呈现成不利的平面特性。如前述，

15 这些畸形区域，例如具有卷曲或起皱金属的区域，不利地倾向于散射并漫射照在其上的入射光。另一方面，脆性破碎趋于在断裂发生前使金属发生小的或非塑性的变形，这能尽可能保持较大金属薄层最初平面度地制造金属薄片。因此，希望在制造中发生脆性断裂是有利的。然而，有高反射性的大部分金属不发生脆性断裂。

20

事实上，仅以下材料可能发生脆性断裂，这些材料的抗压强度（compressive strength）比其相应的抗拉强度（tensile strength）更大。这是因为分布在整个材料中的内部结合强度构成了张力和压缩分量。抗拉强度补偿了向材料平面外的力，而抗压强度与该平面内的力有关。因此，相近的抗压强度和抗拉强度会导致延性变形，因为进平面内和出平面外的相对强度是相等的。相反，当抗压强度大于抗拉强度且材料强度指向平面内而非指向平面外时，发生脆性变形。从而，当施加力时，比抗拉强度更高的抗压强度会导致键断裂和材料破裂。因此，例如抗拉强度约 13-24 lb/in<sup>2</sup> 而抗压强度约 13-24 lb/in 的铝将最可能

25

30 在单轴应力下经历压延断裂，该应力会引起铝产生不利的反射特

性。而且，一旦铝弯曲或变形，由于会产生压延破裂，铝保持形变并且不利的反射特性将持续。从而，想要不产生降低反射率的畸形地制造金属薄片，例如铝是困难的。

5           周知的是，破碎机理不仅在金属薄片制造过程中是重要的，而且在其使用期间同样重要。例如，应用过程中，例如涂料或墨溶剂的干燥中，在薄片上也诱发应力。这些应力由表面张力引起，再次造成薄片经受破裂或变形。由于在应用加工期间薄片脆性破裂趋于产生保持了较大薄片大部分的最初平面性的更小薄片，而不是产生卷曲或变形的薄片，所以薄片的平面度和反射性能改善。因此，薄片的脆性是一种不仅在制造过程中优选的特性，而且是一种应用中优选的特性。

15           现有技术已经尝试简化薄、硬且脆的薄片的制造并促进反射性能的改善。然而所有现有方案涉及折衷。例如在美国专利 5198042 中教导，将金属薄片与其它材料和金属合金化，以便减少薄薄片的不利卷曲、褶皱和可延展性。然而，合金化减弱了薄片的反射性能。美国专利 4213886 中公开了表面结合 (bound) 品种，该品种在涂料树脂中控制薄片平面。然而此方法需要薄片和树脂的化学修整，以便获得与该品种的化学相容性。这种相容性是难有的，而且还没有证明是可行的。

20           在美国专利 4629512 中，将薄片漂浮在树脂涂料中。不利的是，此方法使薄片的耐用性受到打击，因为薄片未被保护。这种打击主要包括腐蚀，其不仅使薄片腐蚀，而且趋于在应用中带来斑点或褪变色外观。另外，如果此方法与另一种树脂性应用例如外用清漆 (clear overcoat paint) 一道使用，则由于溶剂渗透，该外涂层本身将趋于不利地干扰薄片的平面取向。反射性能将再次降低。

25           在美国专利 5593773 中公开了预先破裂的薄片，其有如此小的纵横比 (aspect ratio)，以致于基本上不可能发生薄片的畸形。但是，收



缩的纵横比也相应地缩减薄片固有的反射能力。这是因为，当纵横比变得更小，则薄片有更多机会变得缺乏定向，所谓缺乏定向是有关薄片使它们的平面平行于基底表面排列而言的。

5           在美国专利 3622473 中，通过氧化薄片的反射体形成一种刚硬的外氧化层，从而薄片的刚性增加。然而每当使用氧化物，薄片固有的反射性能就会降低。另外，一般在薄片上的缺陷位置处形成氧化物，这时其将趋于影响横跨薄片表面的均匀性。这种非均匀性引起反射性降低，而且也造成斑点的应用外观。

10

已经做过各种尝试，以便通过在薄片表面周围施加单或多层涂料而改进薄片的刚性。至今，由于涂层对光散射的贡献更大，所以单层涂层已如此之厚，使得反射性能不利地减弱。而多层涂层甚至引起更多散射并且不利地引起光在各层之间的界面漫射。

15

另外，现有涂层通常是有机，其固有低弹性模量限制了仍为非常薄金属薄片提供结构刚性的所能施加的涂层能够多薄。不利地，自然的厚度限制仍如此之大，以致于其它施加方法受此厚度的持续限制 (remain burdened)。这些方法包括经自动喷涂涂料枪喷雾薄片的方法。而且，当应用于溶剂中时，有机涂料因为与溶解有关的影响，最终引起结构刚性的丧失。

20

最近，日本公开特许公报 10-259316 公开了一种高反射颜料的制造方法，其在玻璃薄片表面溅射金属薄膜。该玻璃薄片的平均颗粒直径为 10-300 微米且平均厚度为 1-20 微米，通过溅射法在其上形成 50-200 埃的钛金属膜。日本公开特许公报 10-316883 中公开了制备高反射颜料的方法，其中在无机薄片例如玻璃、云母、铝或石墨薄片上溅射铁或镍合金的金属薄膜。

25

30           尽管存在一些刚硬且易于脆性断裂的反射涂层，但是因为这些涂

层不使用金属薄片，所以它们不同于大多数其它现有涂层。例如，美国专利 4309075 中教导多层涂层仅是模仿了金属薄片，以高和低折射率的交替叠层产生一种反射体，该反射体模仿了金属薄片的反射性能。在美国专利 3123490 中描述了另一实例，其中 ZnS 层的顶或底部涂覆了 MgF<sub>2</sub>。尽管刚性并且经历了脆性破裂，但是此结构一般较厚(约 215 nm)，而且不能用于许多要求薄薄片的应用中。另外，为了获得类似金属薄片的效果，常常需要交替高-低折射率涂层的大量层。随着厚度和层数增加，制造的复杂性和经济负担也相应地增加。

因此，希望找到廉价地制造薄、刚性且脆的金属薄片的替代方法，该薄片具有改进的反射特性，因此改进了金属薄片基颜料的反射性。

### 发明概述

按照这里具体实施且泛泛描述的本发明，完成前述任务是通过，提供有许多复合反射薄片的薄片基颜料，每个复合反射薄片由一个中心承载层和至少一个反射体层形成，该反射体层在中心承载层的任一或一对相对的主表面上。中心承载层可为绝缘材料，其为反射层提供光滑、刚硬的支撑。该复合反射薄片结构非常薄，其呈现比相应的单轴抗拉强度大许多的单轴抗压强度。在制造和应用中，此结构提供刚性和脆性断裂的好处，这最终为颜料在可见光范围内提供有利的平面和镜面反射特性。理想的刚性和脆性性能使成形的核心薄片膜在制造过程中容易地断裂成小的核心薄片部分，同时不使薄片变得卷曲和起皱。该复合反射薄片还有大的纵横比，使得应用中大量的入射光得到有利的反射。

25

按照本发明的不同实施方案，能围绕所制造的复合反射薄片形成一层或多层涂覆层。这些涂层能为颜料提供各种需要的光学特性，例如色移，色增强、磁性能、日光吸收性等。这些涂层还提供增强的耐化学性和耐久性，保护下面造成高镜面反射率的金属层。

30

5 在一个按照本发明制造高反射薄片基颜料的方法中，第一反射层在网材料的顶表面上形成，并在该第一反射层上形成绝缘承载层。然后，在该绝缘中心承载层上形成用于完成核心薄片膜的第二反射层。然后，从网材料上除去核心薄片膜，以便制造许多有实质刚度的复合反射薄片，以便给颜料提供高反射率。然后围绕这些所需的复合反射薄片形成一层或多层涂覆层。

10 在按照本发明制造高反射薄片基颜料的一个替代方法中，第一和第二反射层同时沉积在预成型刚硬薄片的第一和第二主表面上，形成复合反射薄片。然后围绕该所需的复合反射薄片形成一层或多层涂覆层。

15 由以下描述和所附权利要求书，或通过实践本发明，本发明的其它方面和特点将变得更完全显而易见，或可被领会。

15

#### 附图简述

20 为了更全面理解获得本发明上述及其它优点的方式，将通过引用其特定的实施方案，提供本发明更具体的描述。应当理解的是，这些附图仅描述了本发明的典型实施方案，因此不能理解为对本发明范围的限制，以下将带有额外特殊性和细节地通过附图描述和解释制造和使用按目前理解的本发明的最好方式，在这些附图中：

图 1A - 1C 是按照本发明的复合反射核心薄片膜各替换实施方案横截面简图；

25 图 2A 和 2B 是按照本发明替换实施方案的薄片基颜料颗粒的横截面简图；

图 3A - 3D 是按照本发明进一步替换实施方案的薄片基颜料颗粒的横截面简图；

图 4A 和 4B 是按照本发明其它替换实施方案的薄片基颜料颗粒的横截面简图；

30 图 5A 和 5B 是按照本发明进一步替换实施方案的薄片基颜料颗

粒的横截面简图；

图 6 是显示本发明其它替换实施方案的薄片基颜料颗粒的横截面简图；以及

5 图 7 是按照本发明进一步替换实施方案的薄片基颜料颗粒的横截面简图；

### 发明详述

10 本发明涉及在约 300 – 约 800 nm 的可见光范围内具有改进的镜（specular）反射率特性的薄片基颜料。本发明的特征是提供带反射外层的颜料薄片的核心部分，该反射外层一般是在用于形成核心薄片部分的中心承载层任一侧上的金属。中心承载层为核心薄片部分提供刚硬支撑和脆性断裂特性。本发明的另一个特征中，用一层或多层绝缘、吸收性层和/或其它光学层包围该核心薄片部分，以提供许多颜料颗粒。

15

参见附图，其中类似的结构使用类似的附图标记，这些附图仅显示用于理解本发明的必要结构。

20 图 1A 描述本发明用于制造高反射薄片基颜料的复合反射核心薄片膜的一个实施方案。该核心薄片膜包括：在柔韧材料网 11 上通过常规沉积方法形成的一个核心薄片部分 10，其进一步详细描述如下。该核心薄片部分 10 提供由核心薄片膜形成的用作复合反射薄片(CRF)的结构。该核心薄片部分 10 可具有三层核心结构，该结构包括插入在中心承载层 14 相对主表面上一对反射体层 12 和 16 之间的中心承载层 14。另外，可在承载层 14 上仅形成一个反射体层 12 或 16，以便制造一种双层核心结构。

25

图 1A 还表明，如果需要，能在核心薄片部分 10 上选择性地形成一层或多层薄膜层 18 (如假想层所示)，例如光学涂层，只要核心薄片部分的功能性保持不变。例如可先于这些薄片从网 11 上取下之前，

30

在核心薄片部分 10 的一侧或双侧上形成各种绝缘体、吸收体和/或其它光学的涂层，涂层厚度取决于所需的颜料光学特性。然后，这些薄片能用于光学涂料薄片的制造，并用于形成重复的光学涂层，或可接受进一步的涂层加工以便产生围绕这些薄片的附加光学层。重复光学涂层结构可按照美国专利 4434010 所公开的，在基体表面上沉积，该专利经引用并入本发明。

10 另一种用于制造本发明薄片基颜料的复合反射核心薄片膜如图 1B 所示，且包括一个中心承载层 14，例如插入相对的反光层 12 和 16 之间的一个绝缘层。另外，在反射体层 16 上形成保护层 17，并在邻接的反光层 12 上形成保护层 19。

15 图 1C 显示制造薄片基颜料的复合反射核心薄片膜的一个进一步实施方案，其包括图 1B 中表示的相同特征，并在保护层 17 上具有增加的一层或多层薄膜层 18 (用假想层表示)。如果需要，还能在保护层 19 和网 11 之间形成一层或多层薄膜层。

20 按照本发明一个实施方案的复合反射薄片包含：一种有顶表面、底表面和至少一个侧表面的中心承载层，该承载层由具有第一厚度的基本上脆性的材料组成。在顶表面和底表面的每一面上有具有第二厚度的反光层，但在该至少一个侧表面上没有反光层，由基本上延性的材料组成至少一个反光层。第一厚度和第二厚度的比足以诱使该延性反光层的基本上脆性的断裂。

25 按照本发明另一实施方案的复合反射薄片包括，有基本上光滑且平行的第一和第二主表面的中心承载层，在该承载层的第一和第二主表面的每一面上有反光层。该反光层的至少一层是一种基本上重复其下承载层的第一或第二主表面的连续薄膜。

30 在一个优选实施方案中，本发明的复合反射薄片包括一种厚度在

约 50 nm 到约 150 nm 范围内的中心承载层，和在绝缘层相对侧面上的反射体层，每一反射体层的厚度在约 10 nm 到约 150 nm 的范围内。

5 本发明的复合反射薄片作为颜料使用时提供高反射率。例如，这些复合反射薄片能有大于约 80% 的反射率。

10 如上述，核心薄片部分 10 的中心承载层 14 可由绝缘材料组成。所用的这些绝缘材料优选无机材料、因为已经发现无机绝缘材料有良好的脆性和刚度。可利用的各种绝缘材料包括金属氟化物、金属氧化物、金属硫化物、金属氮化物、金属碳化物及其组合等等。该绝缘材料可以是结晶、无定形或半结晶态。这些材料易得而且易于用物理或化学气相沉积法施加。合适的绝缘材料实例包括氟化镁、一氧化硅、二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化钨、氮化铝、氮化硼、碳化硼、碳化钨、碳化钛、氮化钛、氮化硅、硫化锌、玻璃薄片、类金刚石碳以及它们的组合等。

20 替代地，中心承载层 14 可由事先成形绝缘或陶瓷的高纵横比的前薄片材料组成，例如由天然小片矿物（如，云母钙钛矿(mica peroskovite)）或合成小片组成，合成小片由玻璃、氧化铝、二氧化硅、碳、云母状 (micaceous) 氧化铁、涂层云母、氮化硼、碳化硼、石墨等形成。该中心承载层不应当解释为限于绝缘材料，因为各种半导体和导体材料抗拉强度对抗压强度的比率足够作为用于延性反射材料承载层的函数。这些材料的实例包括碳、类金刚石碳、石墨、硅、金属硅化物、由 III、IV 或 V 族元素形成的半导体化合物、具有体心立方晶体结构的金属、金属陶瓷 (cerment) 组合物或化合物、半导体玻璃及其各种组合等。然而从本发明的教导将会理解到，提供本发明所述功能性并能够作为具有类似玻璃质地刚硬层的任何支撑材料将是这些材料的一种可接受的替代物。

30 中心承载层的厚度能够在约 50 nm 到约 1000 nm 的范围内，优选

在约 50 nm 到约 150 nm 的范围内但是这些范围不应当看作限定性的。基于所用实际反射体层以及所选择的支撑涂层材料，改变承载层的涂层厚度范围。例如，当使用二氧化硅和氟化镁作承载层时，基于该涂层的强度，选择厚度的下限为约 50 nm，当更薄超过该限度时，该涂层的强度将不够强，以致在挠性反射体层施加的应力和应变下不能保持结构的完整性(并因此不能保持薄片的刚性)。

反射体层 12 和 16 由以下选择的材料组成，这些材料具有适于所要求用途颜料的反射特性。优选的反射体材料是铝，其有良好的反射特性同时保持廉价和容易形成薄层的优点。然而，鉴于本发明教导会理解到，可用其它反射材料代替铝。例如可用铜、银、金、铂、钯、镍、钴、铌、铬、锡、钛及这些金属或其它金属的组合或合金作为反射材料。其它有用的反射材料非限定地包括，其它过渡金属以及镧系金属以及它们的组合。另外，还可用金属碳化物、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物、它们的组合或金属与这些材料中的一种或多种作为反射材料。

虽然反射体材料的厚度可在约 10 nm 到约 150 nm 的范围内，但此范围不应当看作限定。例如，可为反射体层选择约 10 nm 的下限，以便反射体层为半透明状。随着反射体层厚度增加，该反射体层变得更加不透明。选择 150 nm 作为上限主要是为了在最终颜料中保持直径对厚度的高纵横比。对某些目的用途，甚至能接受更厚的厚度。在更优选的范围内，该反射体层的厚度为约 80 nm 到约 150 nm。至于约 80 nm 的下限是为了让铝层获得便于反射的基本上不透明的厚度而选择的限度。

依据这些反射体层的天然属性，可如上述在这些反射体层的顶部施加额外的保护层 17 和 19，形成核心薄片部分的外表面。该保护层可由绝缘材料组成，这些绝缘材料例如上述用于中心承载层的那些材料。另外，这些保护层能由有机材料组成，这些有机材料具有显著的

蒸汽和气体阻挡性能，例如帕利灵(PARYLENE)，一种对-亚二甲苯基的聚合物或由含亚二甲苯基官能团的单体合成的其它共聚物。

5 这些保护层的厚度可在约 10 nm 到约 150 nm 的范围内，但此范围不应当看作限定。保护层的涂层厚度范围可基于所用的实际反射体层及所选择的涂层材料而改变。当以铝作反射体层并以二氧化硅、一  
10 氧化硅或氟化镁中的一种作保护层时，基于旨在形成连续保护涂层的沉积作用，选择保护层的厚度下限为约 10 nm，超过此限度，当更薄时，保护层将不足以在最终应用中或在随后的涂层加工中防止周围介质的有害反应。约 150 nm 的上限是基于保护性承载层在厚度超过 150  
15 nm 时开始发生颜色干涉的观察而选择的。在要利用颜色干涉的场合下，可使用更厚的承载层。

应当认识到，如果采用增加厚度的保护层，则能降低中心承载层的厚度。可主要基于经济和生产效率方面的考虑选择形成中心承载层  
20 所用的材料和方法。当该中心层、反射层和保护层被沉积在网材料上以便稍后移除和换向形成核心薄片微粒时，能随着保护层厚度成比例地增加而大体上减少中心承载层的厚度，因为在该核心薄片膜从该网基底上剥离下来之前，该前体核心薄片膜不会受到应力作用。

25 尽管本发明的复合反射薄片厚度极低，但是已令人惊奇地发现，核心薄片部分 10 有三层结构的薄片具有作为高反射颜料使用的足够刚度，这主要由于中心承载层的固有单轴强度所致。例如，二氧化硅绝缘承载层，其单轴抗压强度为约 160000(磅/英寸<sup>2</sup>) 而单轴抗拉强度为约 7000(磅/英寸<sup>2</sup>)，该承载层防止了反射体层的挠曲、弯曲或其它变形。铝的抗拉强度约等于其抗压强度。尽管当在绝缘承载层上按照  
30 本发明形成了铝层，但核心薄片部分的单轴抗压强度(磅/英寸<sup>2</sup>)令人惊奇地大于单轴抗拉强度(磅/英寸<sup>2</sup>)约 8 倍。这一令人惊奇的结果得到周知的脆性断裂理论的经验性支持，该理论即格里菲思定律(Griffith's theory)。这种强度上的实质性区别有利地将通常只在塑性变



形后断裂的铝层转变成为无塑性变形的脆性断裂模式。

5 在一个优选的脆性范围内，当核心薄片部分的单轴抗压强度高于单轴抗拉强度的至少约 6 倍时，反射体层得到该承载层的满意强化。虽然核心薄片部分可具有量值上少于约 6 倍抗拉强度的抗压强度，但这时薄片趋于呈现类似于延性断裂特性的不利断裂特性。脆性断裂特性有利地起到使许多复合反射薄片易于从更大膜上分离的作用，或者有利地在制造过程中选择性减少供特定应用的颗粒尺寸，并方便独立薄片在使用期间随受到的应力所发生的断裂。

10

本发明的复合反射薄片可为不一致或一致形状的，这取决于制造方法和需要的最终用途。不过，为了简洁，将不论薄片的形状或一致性，而以“直径”区分这些薄片。在目前优选的实施方案中，薄片的直径在约 1-100 微米的范围内，且更优选在约 5-25 微米的范围内。15 本发明薄片的薄片直径对薄片厚度的纵横比在约 6.5-625 的范围内，并更优选在约 50-250 的范围内。正如周知的那样，纵横比越大，薄片会平放的越平坦，因此，反射率增加。由于许多现有颜料和/或薄片具有的最佳纵横比仅为约 15，所以应当显而易见的是，本发明薄片的纵横比会自然地获得实质上改进的反射率性能。

20

制造本发明薄片基颜料的第一种方法首先涉及核心薄片部分 10 25 的制造方法。通过常规的沉积方法，例如物理气相沉积法(PVD)，如图 1A 中所示，在网 11 的上表面上形成第一反射体层 12，并在反射体层 12 上形成中心承载层 14。网 11 由能在常规辊涂设备中采用的挠性材料制造。然后，用一种沉积方法在中心承载层 14 上形成第二反射体层 16，以便完成有实质刚度的核心薄片膜，从而提供高反射率。然后将该核心薄片膜从网 11 上取下，以便制造许多复合反射薄片。替代性地，在从网 11 上经可溶性脱模层(未示出)取下薄片膜之前，可通过常规沉积方法在核心薄片部分 10 上形成额外的保护层和/或薄膜层，例如在图 1B 和图 1C 中所示。此后，可围绕这些复合反射薄片形 30

成一层或多层薄膜涂覆层，以便制造各种颜料产品，这些将进一步详细讨论如下。

5 优选通过常规气相沉积法完成中心承载层的沉积，以便在承载层由蒸汽相转变成固相时所施加的应力下，该承载层会破裂。所沉积的反射体层变得具有破裂承载层的特性。以此方式，该承载层将脆薄的反射体层加固成刚硬的反射体膜，该膜拥有趋于以脆性而非延性方式使反射体层沿该承载层的裂纹断裂的特性。此后，随着用预选择液体溶解除去或用脱模剂除去该挠性网，这两种方法均是本领域众所周知的，  
10 沿着承载层的裂纹断裂出许多复合反射薄片。这类制造技术与授予 Phillips 等人的美国专利 5135812 中更全面描述的类似，该专利内容特别需要经引用并入本发明。

15 一经制造出来，每片独立复合反射薄片具有异常平坦的特性，这使每一薄片甚至在裂口附近仍然极平坦光滑。反过来，这种平坦和光滑的特征使进一步的薄膜涂覆层沉积无表面畸形困扰，这与现有颜料有粗糙或不平的薄片部分不同。

20 将复合反射薄片研磨成适于所需应用的尺寸。一旦完成研磨，依据颜料在应用中使用时需要的光学性能，在核心薄片部分上沉积各种额外的薄膜涂覆层，以便形成本发明的薄片基颜料。值得注意的是，含无机绝缘材料的颜料薄片能够在制造中的任一阶段被研磨确定尺寸，但是含有机绝缘体的颜料薄片，优选在施加该有机绝缘体之前，将颜料薄片研磨到最终应用尺寸。

25

虽然前述内容涉及制造相对两侧带双反射体层的复合反射薄片，但是预料也能在中心承载层的单侧上涂覆反射体层，而且在制造和使用期间仍会获得理想的性能。但是，单反射体层一般会要求用本领域技术人员熟知的技术进行应力平衡，以便防止薄片的卷曲。但是为了  
30 满意地改进薄片刚度并提升制造过程中有用的对称性，双反射体层薄

片是作为核心薄片部分的优选实施方案。

5 在替代的制造方法中，该中心承载层包含一种预成型颗粒，带反射层，该反射层是用各种方法沉积的，例如化学金属镀，化学气相沉积或物理气相沉积，其中在涂层期间将这些颗粒在液体、气体或真空中分配。应当注意到，当用这些方法制造薄片时，中心承载层必须有足够的厚度以便在这些加工过程中保持核心薄片的刚度。

10 以下将详细讨论本发明薄片基颜料的各种替换实施方案，使复合反射薄片(CRF)的核心部分带有围绕它的额外涂层。

图 2A 显示按照本发明一个实施方案的薄片基颜料颗粒 20a 的横截面，其具有 CRF 的核心薄片部分 10。基本上包围或包囊核心薄片部分 10 形成第一绝缘涂层 24。该绝缘涂层 24 由具有“低”折射率的材料组成，该折射率在本发明中定义为约 1.65 或更小的折射率。用于绝缘涂层 24 的合适低折射率材料包括二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、金属氟化物例如氟化镁(MgF<sub>2</sub>)、氟化铝(AlF<sub>3</sub>)、氟化铈(CeF<sub>3</sub>)、氟化镧(LaF<sub>3</sub>)、氟化铝钠(例如 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 或 Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>)、氟化钕(NdF<sub>3</sub>)、氟化钐(SmF<sub>3</sub>)、氟化钡(BaF<sub>2</sub>)、氟化钙(CaF<sub>2</sub>)、氟化锂(LiF)、它们的组合或折射率约 1.65 或更小的任何其它低折射率材料。例如可用做低折射率材料的有机单体和聚合物，包括二烯或烯烃例如丙烯酸酯(例如，甲基丙烯酸酯)、全氟代烯烃、聚四氟乙烯(TEFLON)、氟化乙烯丙烯(FEP)及其组合等。优选形成绝缘涂层 24，以便使具体设计波长处的许多半波长的光学厚度，与物理厚度在约 50 nm 到约 800 nm 的范围内，优选在约 72 nm 到约 760 nm 的范围内，且更优选在约 200 nm 到约 600 nm 的范围内。

基本上包围或包囊绝缘涂层 24 形成第一吸收体涂层 26。合适作为吸收体涂层 26 的材料包括全部金属或金属化合物，或其它材料，该材料具有可见光谱内一致的吸收性或选择吸收性。这些材料的实例

包括：铬、镍、铁、钛、铝、钨、钼、铌、碳和硅；金属的硫化物、氮化物、磷化物和氧化物；其组合及合金，例如铬镍铁合金(Ni-Cr-Fe)；绝缘基质中混合的金属；吸收性绝缘材料例如氧化铁(例如， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、一氧化硅( $\text{SiO}$ )、氧化铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、碳、氮化钛( $\text{TiN}$ )、氧化低价钛( $\text{TiO}_x$ ，其中  $x$  小于 2.0)，及其组合等；或者能够在可见光谱内作为一致或选择性吸收体的其它物质。这些吸收性物质优选具有折射率( $n$ )实数部分对折射率虚数部分，消光系数( $k$ )，的比率满足关系： $0.1 < n/k < 10$ 。优选形成该吸收体涂层 26 以便使物理厚度在约 2 nm 到约 80 nm 的范围内，更优选在约 3 nm 到约 30 nm 的范围内。然而应当理解，为了改变颜料的光学性能，预计绝缘和吸收体涂覆层仍可具有其它厚度。

应当理解，厚度薄的吸收体涂层无需是连续的，仍然起光学吸收体的作用。例如，许多吸收体材料的岛或点能满足做吸收体的要求。

绝缘涂层 24 和吸收体涂层 26 是围绕颜料颗粒 20a 的核心薄片部分 10 由常规涂层方法形成的。例如，形成绝缘涂层的合适优选方法非限定地包括，在流化床中的真空气相沉积法、溶胶-凝胶水解法、化学气相沉积法(CVD)，电化学沉积法和在薄片表面聚合有机单体的方法。用于形成吸收体涂层的合适方法非限定地包括，真空气相沉积法、向颗粒的机械振动床上溅射的方法，这些方法一般性公开在 1999 年 9 月 3 日提交的登记共同未决专利申请系列号第 09/389,962 号中，标题是“制造增强干涉颜料的方法和设备”，其全部内容经引用并入本发明。替代地，吸收体涂层可通过金属有机化合物高温分解或与 CVD 有关的方法分解沉积，该与 CVD 有关的方法可在流化床中进行，其描述于 Schmid 等人的美国专利 5,364,467 和 5,763,086 中，这些专利的内容经引用并入本发明。如果不进行进一步研磨，则这些方法导致用绝缘和吸收体材料围绕核心薄片部分对其进行包囊。可在带多层围绕涂层的颜料薄片制造期间使用以上涂层方法的不同组合。

图 2B 是按照本发明替代实施方案的薄片基颜料颗粒 20b 的横截

面视图。颜料颗粒 20b 包括与上述颜料颗粒 20a 类似的构成, 包括 CRF 的核心薄片部分 10。基本上包围或包囊核心薄片部分 10 形成第一绝缘涂层 25。该绝缘涂层 25 由具有“高”折射率的材料组成, 其在本发明中定义为大于约 1.65 的折射率。合适用做绝缘涂层 25 的高折射率材料包括硫化锌(ZnS)、氧化锌(ZnO)、氧化锆( $ZrO_2$ )、二氧化钛( $TiO_2$ )、碳、氧化铟( $In_2O_3$ )、氧化锡铟(ITO)、五氧化二钽( $Ta_2O_5$ )、二氧化铈( $CeO_2$ )、氧化钇( $Y_2O_3$ )、氧化铕( $Eu_2O_3$ )、氧化铁例如(II)二铁(III)氧化物( $Fe_3O_4$ )和三氧化二铁( $Fe_2O_3$ )、氮化钪(HfN)、碳化钪(HfC)、氧化钪( $HfO_2$ )、氧化镧( $La_2O_3$ )、氧化镁(MgO)、氧化钕( $Nd_2O_3$ )、氧化镨( $Pr_6O_{11}$ )、氧化钐( $Sm_2O_3$ )、三氧化铋( $Sb_2O_3$ )、碳化硅(SiC)、氮化硅( $Si_3N_4$ )、一氧化硅(SiO)、三氧化硒( $Se_2O_3$ )、氧化锡( $SnO_2$ )、三氧化钨( $WO_3$ )及其组合等。优选形成绝缘涂层 25, 以便使物理厚度在约 50 nm 到约 800 nm 的范围内, 而且更优选在约 72 nm 到约 760 nm 的范围内。

形成一种吸收体涂层 26 以便基本上包围或包囊绝缘涂层 25。该吸收体涂层 26 可用如上述颗粒 20a 的同样材料形成并处于同样的厚度范围。可通过同样的常规涂层方法包围核心薄片部分 10 形成绝缘涂层 25 和吸收体涂层 26, 这些方法如以上关于颗粒 20a 所讨论的。

图 3A-3D 是按照本发明进一步替代实施方案的薄片基颜料颗粒的横截面视图。如图 3A 中所示, 涂料颗粒 30a 具有与上述关于颗粒 20a 相同构成的内部结构。这些构成包括: CRF 的核心薄片部分 10、由低折射率材料包围核心薄片部分 10 形成的第一绝缘涂层 24 和包围绝缘涂层 24 形成的第一吸收体涂层 26。颜料颗粒 30a 额外包括, 包围吸收体涂层 26 的由低折射率材料形成的第二绝缘涂层 34, 和包围绝缘涂层 34 形成的第二吸收体涂层 36。第一和第二绝缘涂层的折射率为约 1.65 或更少。该额外绝缘和吸收体涂层可通过以上常规涂层方法由与上述关于颗粒 20a 讨论的相同材料形成并有相同的厚度范围。

图 3B 描述了按照本发明一个替代实施方案的颜料颗粒 30b。该

颜料颗粒 30b 有与上述讨论的颗粒 20b 同样构成的内部结构。这些结构包括：CRF 的核心薄片部分 10、由高折射率材料包围核心薄片部分 10 形成的第一绝缘涂层 25 和包围绝缘涂层 25 形成的第一吸收体涂层 26。颜料颗粒 30b 额外包括：包围吸收体涂层 26 的高折射率材料形成的第二绝缘涂层 35，和包围绝缘涂层 35 形成的第二吸收体涂层 36。第一和第二绝缘涂层的折射率大于约 1.65。该额外绝缘和吸收体涂层可通过以上常规涂层方法由与上述关于颗粒 20b 讨论的相同材料形成并有相同的厚度范围。

10 图 3C 中描述了按照本发明进一步替代实施方案的颜料颗粒 30c。颜料颗粒 30c 具有与以上讨论的颗粒 30a 基本相同的结构，不同的是，包围吸收体涂层 26 形成高折射率材料的第二绝缘涂层 35。因此，绝缘涂层 24 具有约 1.65 或更小的折射率，而绝缘涂层 35 具有大于约 1.65 的折射率。

15 图 3D 中描述了按照本发明另一个替代实施方案的颜料颗粒 30d。颜料颗粒 30d 具有与以上讨论的颗粒 30b 基本相同的结构，不同的是，包围吸收体涂层 26 形成低折射率材料的第二绝缘层 34。因此，绝缘涂层 25 具有大于约 1.65 的折射率，而绝缘涂层 34 具有约 1.65 或更小的折射率。

20 图 4A 和 4B 是按照本发明其它替代实施方案的薄片基颜料颗粒的横截面简图。如图 4A 所示，颜料颗粒 40a 的内部结构和图 2A 中颗粒 20a 的内部结构构成相同。这些构成包括：CRF 的核心薄片部分 10、和由低折射率材料包围核心薄片部分 10 形成的第一绝缘涂层 24。另外，颜料颗粒 40a 包括：基本上包围第一绝缘涂层 24 的第二绝缘涂层 44。第二绝缘涂层 44 由吸收性绝缘材料组成，该材料选择性吸收有利的特定波长范围的光，例如氧化铁(例如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、一氧化硅、氧化铬、碳、氮化钛、氧化低价钛( $\text{TiO}_x$ ，其中  $x$  小于 2.0)及其组合等。

30

图 4B 描述了颜料颗粒 40b，其内部结构与图 2B 中颗粒 20b 的内部结构构成相同。这些构成包括：CRF 的核心薄片部分 10 和由高折射率材料包围核心薄片部分 10 形成的第一绝缘涂层 25。另外，颜料颗粒 40b 包括：吸收性材料的第二绝缘涂层 44，例如以上讨论的，其基本上包围第一绝缘涂层 25。

图 4A 和 4B 实施方案中的绝缘涂层能通过上述常规涂层方法形成。

图 5A 和 5B 是按照本发明额外替代实施方案的薄片基颜料颗粒的横截面简图，形成这些颗粒带有交替的高和低折射率涂层。如图 5A 中所示，颜料颗粒 50a 的内部结构与图 4A 中颗粒 40a 的内部结构构成相同。这些构成包括：CRF 的核心薄片部分 10 和由低折射率材料包围核心薄片部分 10 形成的第一绝缘涂层 24。另外，颜料颗粒 50a 包括：基本上包围第一绝缘涂层 24 的高折射率材料的第二绝缘涂层 52，基本上包围第二绝缘涂层 52 的低折射率材料的第三绝缘涂层 54，和基本上包围第三绝缘涂层 54 的高折射率材料的第四绝缘涂层 56。

如图 5B 所示，颜料颗粒 50b 的内部结构与图 4A 中颗粒 40b 的内部结构构成相同。这些构成包括：CRF 的核心薄片部分 10 和由高折射率材料包围核心薄片部分 10 形成的第一绝缘涂层 25。另外，颜料颗粒 50b 包括：基本上包围第一绝缘涂层 25 的低折射率材料的第二绝缘涂层 53，基本上包围第二绝缘涂层 53 的高折射率材料的第三绝缘涂层 55，和基本上包围第三绝缘涂层 55 的低折射率材料的第四绝缘涂层 57。

在图 5A 和 5B 的实施方案中，额外的高和低折射率绝缘涂层能够通过以上常规涂层方法由与上述关于颗粒 20a 和 20b 绝缘涂层所讨论的相同材料形成并有相同的厚度范围。

本发明上述颜料颗粒的实施方案(图 2A-5B)在具有色移 (shifting) 性质的颜料、非色移颜料、具有色增强性质、高反射率性质、磁性质和着色金属的颜料的制备中特别有用。例如, 高折射率绝缘材料用于涂覆层能够制造纯色颜料, 而低折射率绝缘材料能制造具有色移性质的颜料。

图 6 是表示本发明其它替代实施方案的薄片基颜料颗粒 60 的横截面视图。该颜料颗粒 60 包括: CRF 的核心薄片部分 10 和在核心薄片部分 10 上形成的薄膜涂层 62。可由一层或多层的多种不同材料形成薄膜涂层 62。用常规涂层方法例如以上讨论的那些方法形成厚度约 3 nm 到约 4000 nm(4  $\mu\text{m}$ ), 优选约 50 nm 到约 800 nm, 更优选约 200 nm 到约 600 nm 的薄膜涂层 62。

在一个实施方案中, 薄膜涂层 62 可以是金属陶瓷(陶瓷-金属)材料 64, 该材料给颜料提供日光的选择吸收性能。在 H. Gurev 标题为“选择性日光吸收剂和结合它的结构”的专利申请(美国系列号第 86,076, 1979 年 10 月 18 日申请, 目前放弃)中, 举例说明了形成金属陶瓷材料的原料和方法。前述已放弃的申请经引用明确并入到本发明。

在另一个实施方案中, 薄膜涂层 62 可为至少一层磁材料 66。该磁涂层能用于制造磁色移颜料, 该颜料用于例如信用卡、支票或条形码图案的应用中。一个优选的磁涂层设计是钴-镍合金的对称应用, 钴和镍的重量比分别是 80% 和 20%, 将其围绕核心薄片部分 10 沉积。利用核心薄片部分 10 的进一步磁性色移涂覆层描述于美国专利 4,838,648 中, 经引用将其明确并入本发明。

在进一步的实施方案中, 颜料颗粒 60 的薄膜涂层 62 能由至少一层红外线(IR)反射材料 68 组成。合适的 IR 反射材料包括例如锡、铋和铝等各种掺杂剂的铟的氧化物; 氧化铕( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、五氧化二钒



(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、氧化铼(ReO<sub>3</sub>)、硼化镧(LaB<sub>6</sub>)及其组合等。

5 图 7 是表示本发明其它替代实施方案的薄片基颜料颗粒 70 的横截面视图。该颜料颗粒 70 包括：CRF 的核心薄片部分 10 和在核心薄片部分 10 上形成的辐射吸收材料(例如，可见光或红外线辐射)的涂层 72。涂层 72 可由一层或多层的多种不同材料形成。优选，用常规涂层方法例如以上讨论的那些方法形成厚度约 3 nm 到约 400 nm(4 μm)，更优选约 50 nm 到约 200 nm 的薄膜涂层 72。

10 在一个实施方案中，涂层 72 可由有机染料 74 形成。合适的有机染料的实例包括铜酞菁、二萘嵌苯和蒽醌等；偶氮染料和金属偶氮染料，例如铝红 RLW、铜铝合金、铝枣红 RL、铝火红 ML、铝红 GLW、铝紫 CLW 等等；及其组合或混合物。

15 在另一个实施方案中，可由溶胶-凝胶法施加的氧化铝或二氧化硅形成涂层 72，有机染料吸收到溶胶-凝胶涂层的孔中，或者粘到该涂层的表面上。适用于溶胶-凝胶涂层法的有机染料包括得自山度士公司的如下商品名的染料：Aluminiumrot GLW(铝红 GLW)和 Aluminiumviolett CLW(铝紫 CLW)。铝红 GLW 是一种含铜的金属络合偶氮染料，而铝紫 CLW 是一种纯粹的有机偶氮染料。用于本发明的溶胶-凝胶涂层技术的实例在以下专利中公开：1988 年授予 Brodalla 的美国专利 4,756,771；Zink 等人的“光探针和溶胶-凝胶法制造的铝硅酸盐玻璃的性质”(Optical Probes and Properties of Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Method)，《聚合物材料科学与工程》(Polym Mater. Sci. Eng.)，第 61 卷 204-208 页(1989)；以及 McKiernan 等人的“掺杂在溶胶-凝胶法制备的硅酸盐和铝硅酸盐玻璃中的香豆素染料的发光和激光作用”(Luminescence and Laser Action of Coumarin Dyes Doped in Silicate and Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Technique)，《无机有机金属聚合物杂志》(J.Inorg. Organomet. Polym)，1(1)，第 87-103 页 (1991)。经引用将所有这些内容并入本

20

25

30

发明。

在进一步的实施方案中，涂层 72 能够由无机着色剂材料 76 形成。合适的无机着色剂材料包括氮化钛、氮化铬、氧化铬、氧化铁、钴掺杂氧化铝及其组合或混合物等。可使用有机染料和无机着色剂以便获得明亮颜色的颜料。

前述实施方案的各种改进和组合也应当认为属于本发明的范围。例如，可包围以上每一颗粒实施方案，或者在形成薄片之前的复合反射薄膜上形成额外的绝缘、吸收体和/或其它光学涂层，以便获得更需要的光学特性。

可用多种涂层方法向按照本发明实施方案的复合反射薄片施加各种涂覆层，例如上述的涂层方法。另外，适用于形成本发明涂覆层的各种涂层方法和设备在以上的共同未决申请第 09/389,962 中有详细描述。

本领域的技术人员应当理解，在复合反射薄片上形成各种涂覆层使得邻近涂覆层一般由不同的材料组成。例如，在由第一绝缘层包裹且邻接第二绝缘层或吸收层的复合反射薄片，第一绝缘层将由不同于第二绝缘层或吸收层材料材料组成。

在许多应用中用到本发明的薄片基颜料，例如漆料、墨（ink）、涂料组合物、挤压件、静电喷涂物、玻璃和陶瓷等应用中。例如，通过散布这些颜料薄片到液体介质中作为漆料或墨使用，随后能将该漆料或墨施加到各种目的物上，本发明的颜料可容易且经济地用于各种用途的着色剂。

替换地，能将本发明的颜料薄片与其它附加薄片预混合，以便通过添加不同色彩、色度和亮度的薄片，获得需要的颜色。例如，本发

5 明的薄片能与其它常规颜料混合，干涉型或非干涉型的，以便产生某一范围的其它颜色。本发明的薄片能与高色度或高反射性的小片结合，以便产生单色效果，例如  $\text{MgF}_2/\text{Al}/\text{MgF}_2$  小片或  $\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$  小片。能与本发明颜料薄片混合的其它合适添加剂包括：层状颜料，例如铝片、石墨薄片、玻璃薄片、氧化铁薄片、氮化硼薄片、云母薄片、基于干涉的  $\text{TiO}_2$  涂层云母薄片、基于多涂层层状硅酸盐基底的干涉颜料及金属-绝缘或全绝缘干涉颜料等，以及非薄层状颜料例如铝粉、碳黑、群青、钴基颜料、有机颜料或染料，金红石基或尖晶石基无机颜料，天然存在的颜料，无机颜料例如二氧化钛、滑石、瓷土等，以及其各种混合物。然后，这些预混合的薄片能够以常规方式分散到聚合物介质例如漆料、墨或其它聚合物颜料载体中使用。

15 着色剂例如采用本发明颜料的漆料和墨能够施加到许多不同目的物和纸张上。这些目的物和纸张的实例包括：机动车、货币和安全文档、家用电器、建筑总体结构、地板、体育用品、织物、电子电路组装/外壳、玩具等。

20 本发明可不背离其精神和实质特征地表达为其它特定形式。所描述的实施方案无论从哪方面来看仅应看作说明性的而非限定。因此，本发明的范围由所附的权利要求书作出说明，而不是以上的说明书。所有等价于权利要求含义和范围的改变都应当包含在这些权利要求的范围内。

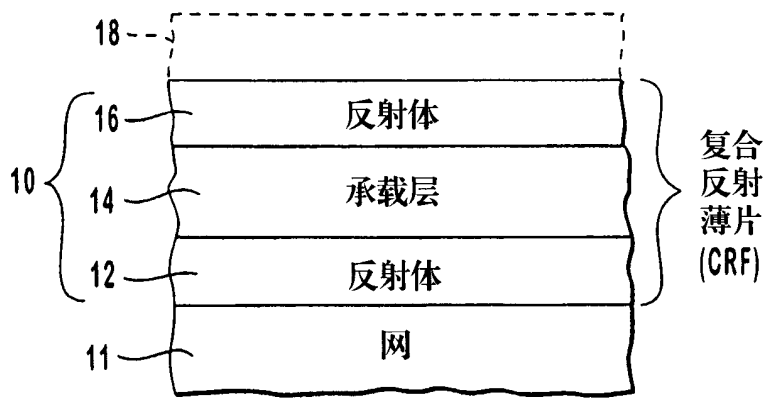


图 1A

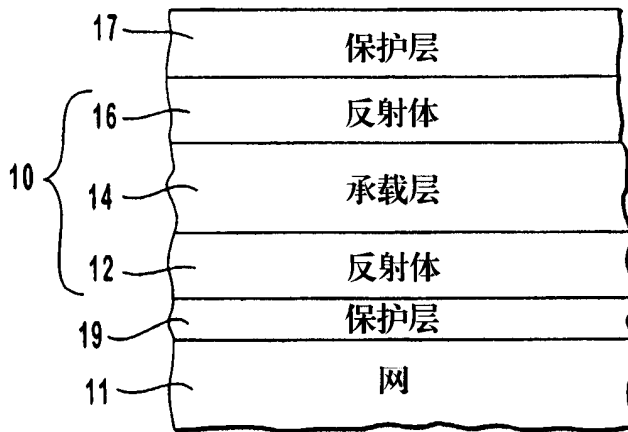


图 1B

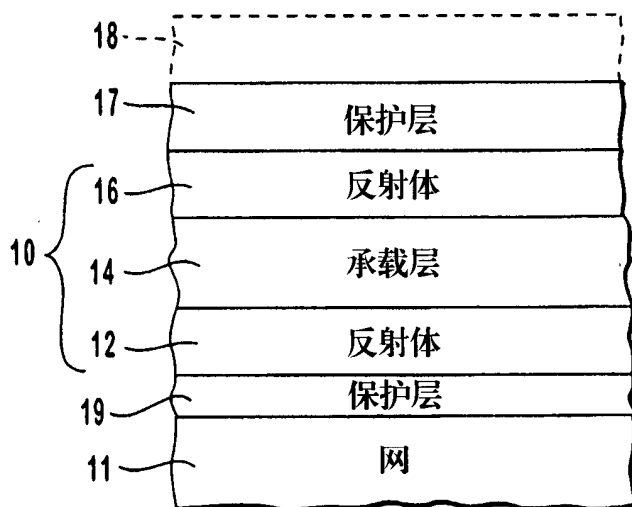


图 1C

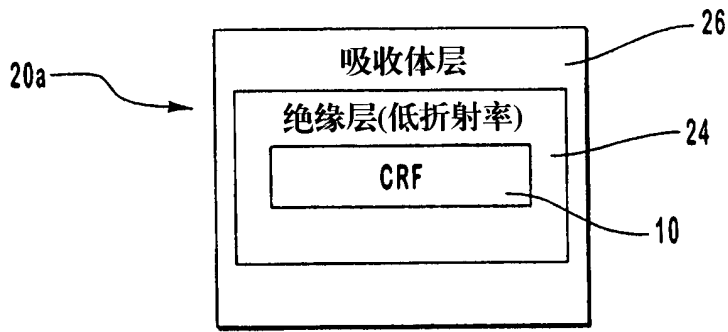


图 2A

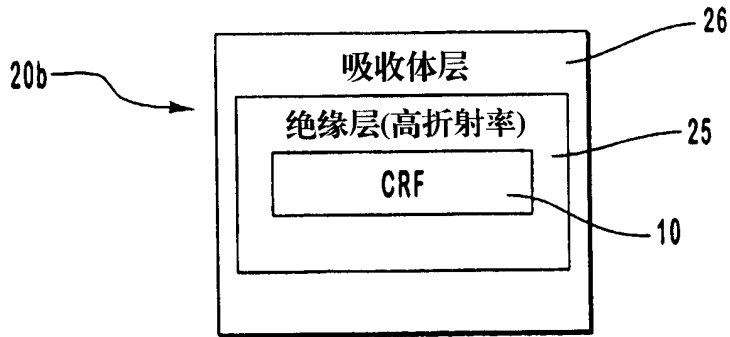


图 2B

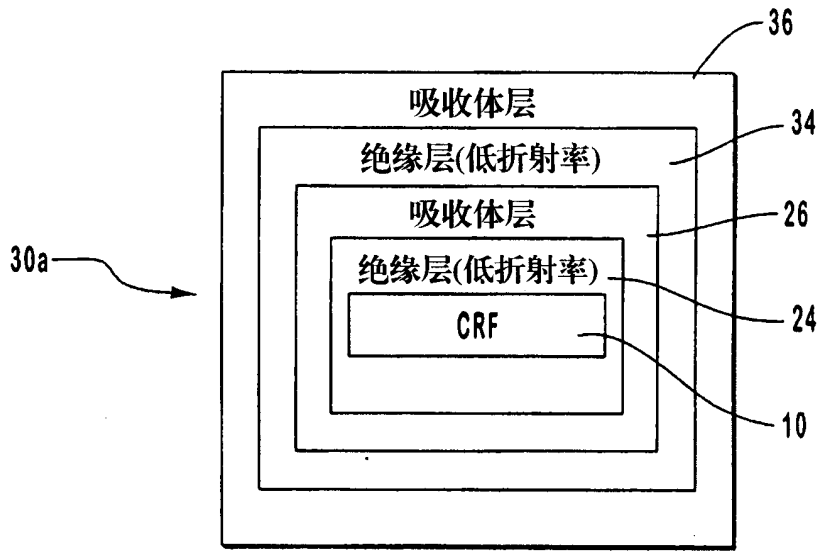


图 3A

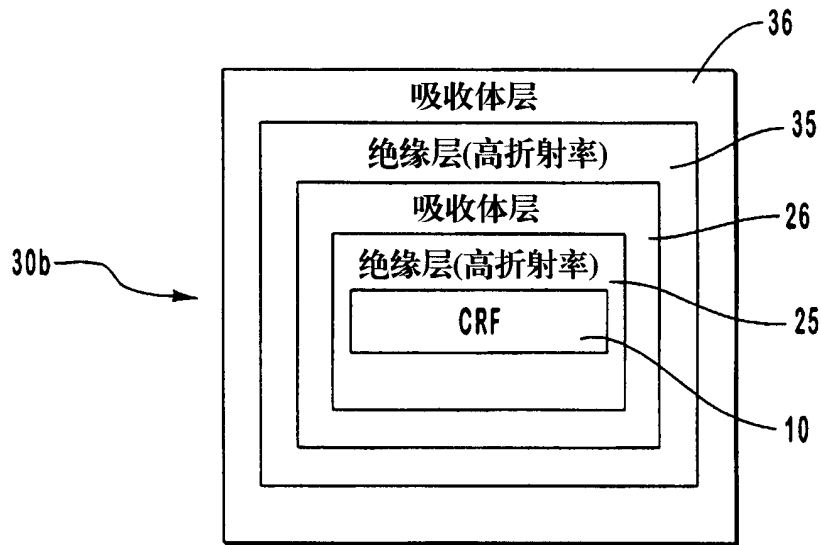


图 3B

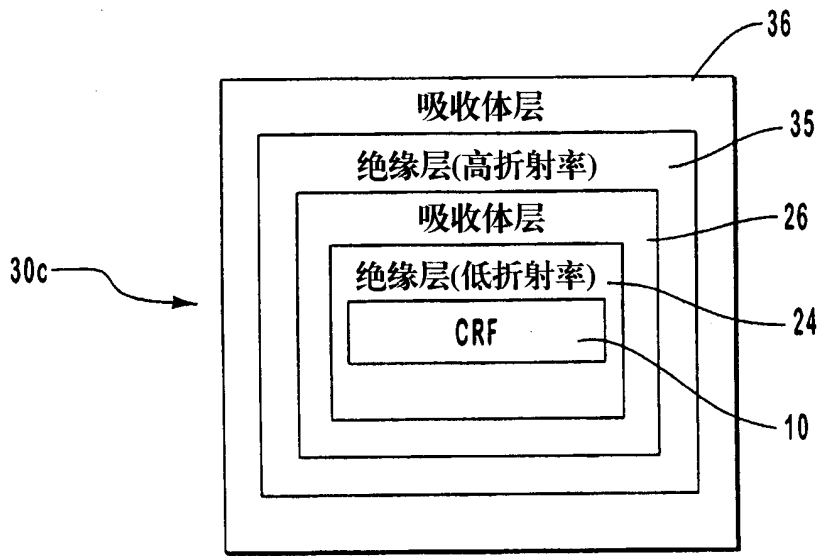


图 3C

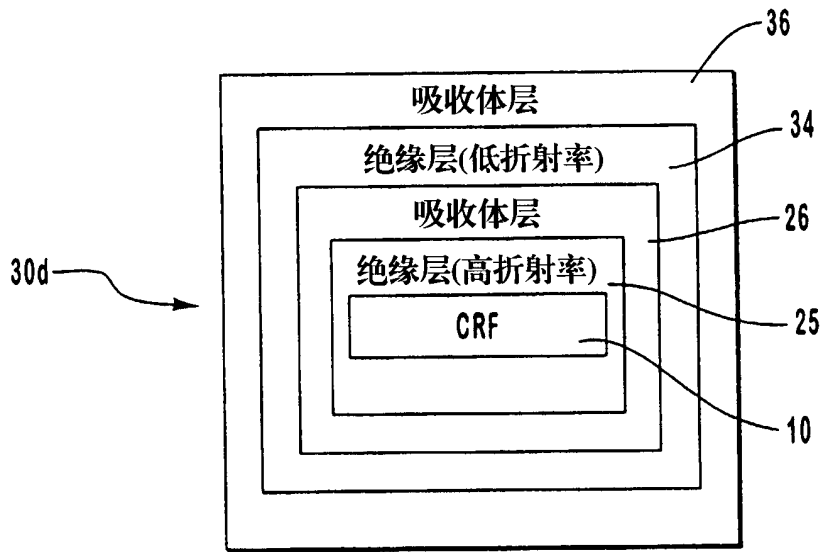


图 3D

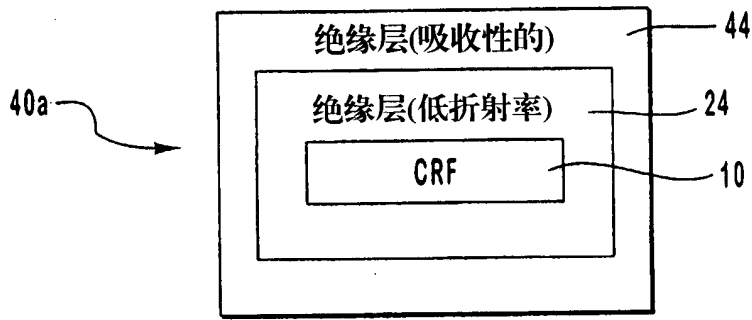


图 4A



图 4B

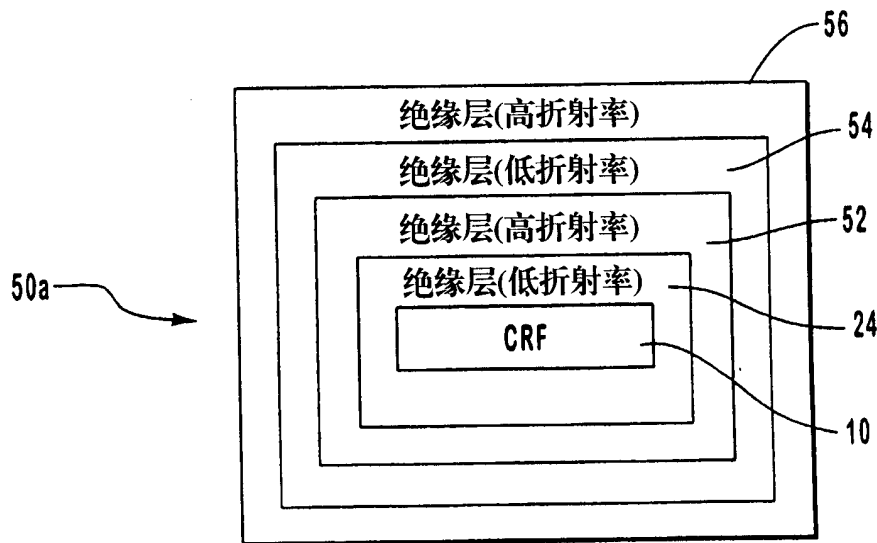


图 5A



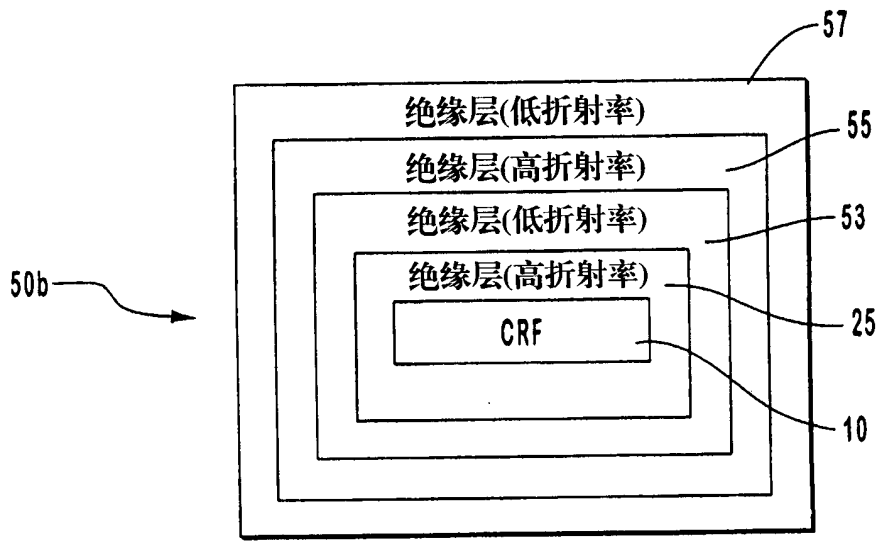


图 5B

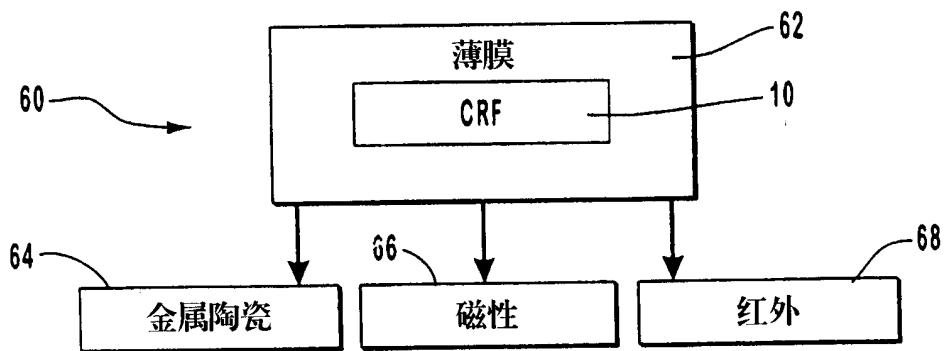


图 6

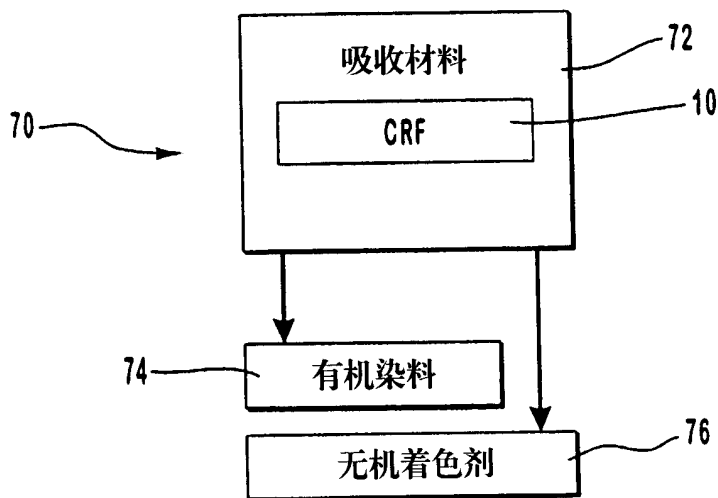


图 7