

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：9-137703

※ 申請日期：92.12.29

※IPC 分類：G01B5/28

壹、發明名稱：(中文/英文)

堅固多層磁性顏料及箔片

ROBUST MULTILAYER MAGNETIC PIGMENTS AND FOILS

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商菲利克斯產品公司

FLEX PRODUCTS, INC.

代表人：(中文/英文)

羅伊 W 拜

BIE, ROY W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州聖塔羅莎市瑪琳娜路1402號

1402 MARINER WAY, SANTA ROSA, CALIFORNIA 95407-7370, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 瓦拉迪米爾 P 洛克夏
RAKSHA, VLADIMIR P.
2. 保羅 G 庫布斯
COOMBS, PAUL G.
3. 查爾斯 T 馬坎斯
MARKANTES, CHARLES T.
4. 迪軒 朱
CHU, DISHUAN

住居所地址：(中文/英文)

1. 美國加州聖塔羅莎市哈潑大道1692號
1692 HOPPER AVENUE, SANTA ROSA, CALIFORNIA 95403, U.S.A.
2. 美國加州聖塔羅莎市得文夏區4733號
4733 DEVONSHIRE PLACE, SANTA ROSA, CALIFORNIA 95405,
U.S.A.
3. 美國加州聖塔羅莎市史東尼點路155號21室
155 STONY POINT ROAD, NO. 21, SANTA ROSA, CALIFORNIA
95401, U.S.A.
4. 美國加州羅納公園市馬琳區1534號
1534 MARLIN PLACE, ROHNERT PARK, CALIFORNIA 95928,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

- 1.-4.均美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2003年02月13日；10/366,638

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2003年02月13日；10/366,638

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體而言係關於顏料及箔片。詳言之，本發明係關於具有磁性層且亦可具有可變光學特徵之堅固多層顏料薄片及箔片，以及包含該等多層磁性顏料薄片之顏料組合物。

【先前技術】

吾人已研發出各種顏料、著色劑與箔片，以用於種類廣泛之應用。例如，已經研發磁性顏料以用於如裝飾性炊具、製作圖案化表面以及安全裝置等應用。同樣，已經研發了色移顏料以用於如化妝品、墨水、塗層材料、裝飾物、陶瓷製品、汽車塗料、防偽熱衝壓以及用於安全文件與貨幣之防偽墨水。

色移顏料、著色劑及箔片顯示根據入射光角度變化或隨觀測者之視角之改變而改變顏色之屬性。可藉由用於形成薄片或箔片塗層結構之光學薄膜之適當設計或分子種類 (molecular species) 之適當定向，來控制顏料及箔片之色移屬性。可藉由諸如形成薄片及箔片之各層之厚度與每一層之折射率等參數之改變來達到所要效果。處於不同視角或入射光角度時所發生之在觀察到的顏色中之變化，是構成該等層之材料的選擇性吸收與波長相依之干涉效應相組合之結果。起因於經過多重反射之光波之疊加的干涉效應，會造成不同角度下觀察到的色移。反射最大值之位置與強度會隨視角改變而改變，此係由於材料之各種層中的光路

徑長度差異會改變干涉效應，其中干涉效應會在特定波長處選擇性地增強。

已經使用各種途徑以達到該種色移效應。例如，將小的多層薄片(一般由多個薄膜層構成)分散於整體介質(諸如塗料或墨水)中，隨後可將該介質塗敷於一物體之表面。視情況可為該等薄片外塗敷塗料以達到所要顏色與光學效應。另一途徑為以可變層來封裝小型金屬或矽化基板，且隨後將該封裝之基板分散於整體介質(諸如塗料或墨水)中。此外，已於基板材料上製得由多個薄膜層構成之箔片。

一種產生多層薄膜結構之方法為藉由於其上具有一釋放層之可撓性幅板材料上形成該結構。可藉由形成薄塗層結構之技術中熟知之方法(如PVD、濺鍍或類似方法)，將各層沈積於幅板上。隨後將該多層薄膜結構自幅板材料移除，以用作薄膜色移薄片，可將該等薄片加入聚合物介質，例如各種用作墨水或塗料之顏料媒劑。除了色移薄片外，可向墨水或塗料加入添加劑以獲得所要色移效果。

已自一包括相同基本層之多層薄膜結構形成色移顏料或箔片。其包括一(多個)吸收層、一(多個)介電層及一視情況使用之反射層，其中該等層之順序可改變。已形成具有一對稱多層薄膜結構之塗層，例如：吸收體/介電體/反射體/介電體/吸收體；或吸收體/介電體/吸收體。亦已形成具有一非對稱多層薄膜結構之塗層，例如：吸收體/介電體/反射體。

關於磁性顏料，菲利普斯(Phillips)等人的美國專利第

4,838,648號(以下稱爲"菲利普斯'648")揭示了一種薄膜磁性色移結構，其中可將磁性材料用作一反射層或吸收層。一種所揭示之磁性材料爲鈷鎳合金。菲利普斯'648揭示具有以下結構之薄片與箔片：

上色覆蓋層(dyed superstrate)/吸收體/介電體/磁性層/基板；上色覆蓋層/吸收體/介電體/磁性層/介電體/吸收體/上色覆蓋層；以及黏接劑/磁性層/介電體/吸收體/可釋放之硬塗層/基板。

施密德(Schmid)等人之歐洲專利公告EP 686675B1(以下稱爲"施密德")中揭示將一磁性層合併入一多層薄片之嘗試，其描述了在介電層與一中心鋁層之間包括一磁性層的層狀色移結構，具體結構如下：

氧化物/吸收體/介電體/磁體/Al/磁體/介電體/吸收體/氧化物。

因此，施密德使用鋁小板，且隨後用磁性材料塗敷此等小板。然而，因爲鋁爲第二光亮之金屬(僅次於銀)，且因此任何磁性材料反射率都比鋁低，所以上覆之磁性材料使得顏料之反射屬性降級。另外，施密德以自球磨法生成之鋁小板著手，而球磨方法在所能達到之層光滑性方面之受到限制。

因此，需要能夠克服或避免先前薄片及箔片之不足的改良之磁性顏料薄片及箔片。

【發明內容】

本發明係關於具有磁性屬性之多層顏料薄片及箔片。該

等顏料薄片在一磁性核心之相對側面上具有一堆疊層結構，或者可形成為一封裝結構，其中磁性核心周圍具有封裝層。該堆疊層結構內之磁性核心包括一夾於相對絕緣層之間的磁性層，而該等相對絕緣層又夾於相對反射層之間。同樣，該封裝結構內之磁性核心包括一由一絕緣層環繞之磁性層，而該絕緣層又由一反射層環繞。當曝露於嚴酷環境下時，顏料薄片內之絕緣層能大體上防止薄片發生腐蝕。

該等顏料薄片與箔片之一些具體實施例處於不同入射光或檢視角度時會顯示離散色移。該等色移具體實施例顯示離散色移，從而於入射光或視角之第一角度具有第一顏色，且於入射光或視角之第二角度具有與該第一顏色不同之第二顏色。

可將該顏料薄片散置於液體介質(如塗料或墨水)中，以產生著色劑組合物，以隨後應用於物體或紙張。可將該等箔片層壓至各種物體，或將其形成於一載體基板上。

自以下說明與隨附之申請專利範圍可更加明瞭本發明之此等以及其它特徵，或可藉由按照以下所陳述之方式實踐本發明來瞭解本發明之此等以及其它特徵。

【實施方式】

本發明係關於具有磁性層之多層顏料薄片及箔片，以及併入了該等磁性薄片之顏料組合物。該等薄片及箔片可用於：製作肉眼不可見之安全特徵；為安全裝置製作假像或三維空間類影像；或將裝飾性特徵加入產品中。與衆多習

知之磁性薄片不同，本發明之薄片不僅僅是由可磁化材料構成，而是包括可磁化與不可磁化材料兩者。例如，本發明涵蓋的顏料薄片與箔片中，於一磁性層與一反射層之間安置有一絕緣層。當曝露於嚴酷環境下時，該顏料薄片及箔片內之絕緣層能大體上防止薄片及箔片發生腐蝕。

已發現具有與一金屬反射層(如鋁)鄰接之磁性層的磁性顏料最適合溫度與濕度受控之環境。於諸如戶外、高濕度以及鹽霧或鹽溶液之嚴酷環境下，由於該帶較多負電之金屬(如鋁)發生電偶腐蝕，因此該種磁性顏料會降級。

電偶腐蝕(亦稱為異金屬腐蝕)為材料在某些條件下與另外的材料接觸時發生氧化或腐蝕的過程。發生電偶腐蝕必須存在三個特定條件。首先，必須存在兩種不同電化學性之異金屬。第二，此兩種金屬必須互相接觸以於此兩種金屬之間提供一導電路徑。第三，亦必須存在一傳導路徑，其允許金屬離子自帶較多負電之金屬(陽極)移動至帶較多正電之金屬(陰極)。若此等三個條件中有一個不存在，則不會發生電偶腐蝕。

為減少具有鄰接異金屬之磁性顏料中之腐蝕，消除上述三個電偶腐蝕條件之一即可。最易於消除之條件為異金屬之間的電接觸，其可藉由將極薄之絕緣層放置於異金屬之間得以消除。以下將更具體說明具有該種絕緣層之各種顏料及箔片之具體實施例。

於本發明之各種具體實施例中，隨著入射光角度或檢視者之視角變化，該等顏料薄片及箔片之色度與色調也大大

偏移。該種光學效應(稱為角光度(gonochromaticity)或"色移")使得所檢視到之顏色隨照明或檢視角度而變化。因此，該等顏料薄片及箔片於入射光或檢視之第一角度顯示第一顏色，且於入射光或檢視之第二角度顯示與該第一顏色不同之第二顏色。可將該顏料薄片散置於液體介質(如塗料或墨水)中，以產生各種色移著色劑組合物，以隨後應用於物體或紙張。可將該等箔片層壓至各種物體，或將其形成於一載體基板上。

大體而言，本發明之色移顏料薄片可在一磁性核心層之相對側面上具有一對稱堆疊塗層結構，可具有一大多數層位於該磁性層之一側上之不對稱塗層結構，或可由環繞一磁性核心之一個或更多封裝塗層形成。該等色移薄片及箔片之塗層結構大體包括：一磁性核心，其包括一磁性或可磁化層與其它可選擇層；一位於該磁性核心上方之絕緣層；一位於該絕緣層上方之反射層；一位於該反射層上方之介電層；以及一位於該介電層上方之吸收層。此處所使用之表示各層之間之關係的術語"位於……上方"意為包括相互鄰接之各層以及不相鄰接之各層。

藉由大體上達到較高之色度與亮度，本發明呈現出對習知磁性顏料的顯著改良。藉由將較暗之磁性材料放入反射體內，本發明實現了兩個目標：1)反射層之反射率得以維持；以及2)觀測者無法區分不具有磁性材料內部核心之色移顏料與具有磁性材料核心之此種顏料。例如，並排檢視兩個經塗敷物體，一個在塗層中具有磁性材料且一個不具

有，對於觀測者來說，二者看上去相同。然而，除了色移效應外，該磁性色移顏料亦提供一轉換安全特徵 (covert security feature)。由此，使用一磁性偵測系統，即可藉由(例如)一法拉第轉子偵測器來讀取顏料中之磁性轉換標記。

可藉由將本發明之顏料薄片曝露於外部磁力中，從而定向某些薄片之平面來使其垂直於包含該等薄片之塗層之表面，以產生假像或三維類影像效應。未由磁場定向之顏料薄片之平面表面通常平行於塗層表面。三維類影像效果係由粒子之對準排列所致，從而由磁場來定向縱橫比，意即，顏料薄片之最長部分沿磁場線自對準。在2001年5月7日申請，名為"藉由使用磁性顏料產生成像塗敷物品之方法 (Methods For Producing Imaged Coated Articles By Using Magnetic Pigments)"之同在申請中的美國專利申請案序號第09/850,421號進一步詳細描述使用此處所揭示之磁性顏料形成假像或三維類影像之方法，該案之揭示內容以引用的方式併入本文。

可使用習知之薄膜沈積技術來形成本發明之色移薄片與箔片，該等技術在形成薄塗層結構之技術領域中已為人所熟知。該等薄膜沈積技術之非限制性實例包括物理氣相沈積(PVD)、化學氣相沈積(CVD)、CVD之電漿增強(PE)變體(例如PECVD或下游PECVD)、濺鍍、電解沈積以及其它能導致形成離散均勻薄膜層之類似沈積方法。

可藉由各種製造方法來形成本發明之色移顏料薄片。例如，可藉由一幅板塗敷製程來形成該等顏料薄片，於該製

程中，藉由習知沈積技術將各層相繼沈積於幅板材料上，從而形成一薄膜結構，隨後使其破裂並(例如)藉由使用溶劑來將其自幅板移除，從而形成複數個薄膜薄片。

於另一製造方法中，將至少包括磁性層之一個或多個薄膜層沈積於一幅板上以形成一薄膜，隨後使其破裂並將其自幅板移除，從而形成複數個顏料預薄片。若需要，則可藉由研磨使該等預薄片變成碎片。接著，在隨後的封裝製程中以剩餘的層塗敷該等預薄片，從而形成複數個顏料薄片。

於另一製造方法中，可於隨後的封裝製程中塗敷磁性粒子，從而形成複數個顏料薄片。當使用封裝製程來形成薄片之外層時，應理解每一相應之封裝層為一由一種環繞該薄片結構之材料構成之連續層。

現在參考諸圖，其中相同結構均具有相同參照編號。圖1描繪根據本發明一具體實施例之反射性磁性薄片(RMF)20。RMF 20可為一大體對稱薄膜結構，其包含一磁性層22、一位於磁性層22之一主要表面上方之第一絕緣層25以及一位於磁性層22之一相對第二主要表面上方之第二絕緣層26。一第一反射層27位於第一絕緣層25上方，且一第二反射層28位於第二絕緣層26上方。

藉由將絕緣層插入反射層與磁性層之間，可避免薄片發生電偶腐蝕。此外，如圖1所示，磁性層位於外反射層之間，從而避免該等反射層發生光學屬性降級，且薄片仍保持高反射率。

可藉由如前所述之幅板塗敷製程形成對應於RMF 20之薄片，其中，各層相繼沈積於幅板材料上，以形成薄膜結構，隨後使其碎裂並將其自幅板移除以形成複數個薄片。或者，可將第一與第二反射層27與28形成爲一鄰接反射層29(以虛線展示)之一部分，反射層29大體上環繞先前藉由幅板塗敷製程形成之磁性層22及絕緣層25與26。

可將RMF 20用作顏料薄片或用作(例如)色移顏料內之上方塗敷有額外層之一核心區。在色移顏料之情況下，維持反射層之高反射率對於保持顏料之高亮度與色度非常重要。以下將更詳細討論RMF 20之塗層結構中之每一層。

磁性層22可由任何磁性或可磁化材料構成，例如鎳、鈷、鐵、釩、錒、鐳、鉕及其合金或氧化物。例如，可使用鈷鎳合金，其中鈷與鎳之重量比分別爲約80%與約20%。鈷鎳合金中每種此等金屬的重量比例可增加或減少約10%，且仍能達到所要結果。因此，以重量計該合金中之鈷之含量可爲約70%至約90%，且以重量計該合金中之鎳之含量可爲約10%至約30%。諸合金之其它實例包括Fe/Si、Ni/Fe(例如，鎳鐵導磁合金)、Fe/Ni、Fe/Co、Fe/Ni/Mo及其組合物。亦可使用SmCo₅、NdCo₅、Sm₂Co₁₇、Nd₂Fe₁₄B、Sr₆Fe₂O₃、TbFe₂、Al-Ni-Co類型之硬磁材料及其組合物，以及Fe₃O₄、NiFe₂O₄、MnFe₂O₄、CoFe₂O₄類型之尖晶石鐵氧體或YIG(鈮鐵石榴石)或GdIG(釩鐵石榴石)類型之石榴石及其組合物。

儘管可使用此廣泛範圍中之磁性材料，但在本發明之一些具體實施例中較佳爲軟磁體。此處所使用之術語"軟磁體"

指任何表現出鐵磁屬性但曝露於磁力後剩磁大體上為零之材料。軟磁體對於一所施加之磁場顯示出快速回應，但磁場移除後，其磁場特徵非常低(矯頑磁場(H_c)=0.05-300奧斯特(Oe))或為零，或者其會保持非常低之磁力線。此外，此處所使用之術語"硬磁體"(亦稱為永久磁體)指任何可表現出鐵磁屬性且曝露於磁化力後具有持久剩磁之材料。鐵磁材料為任何磁導率大體上大於1且表現出磁滯屬性之材料。

用於形成本發明之薄片與箔片中之磁性層之磁性材料之矯頑磁力較佳小於約2000 Oe，且更佳小於約300 Oe。矯頑磁力指材料被外部磁場消磁之能力。矯頑磁力值愈高，移除磁場後將該材料消磁所需之磁場則愈高。在本發明之一些具體實施例中，所使用之磁性層較佳為"軟"磁性材料(易於消磁)，其與具有較高矯頑磁力之"硬"磁性材料(難以消磁)相對。根據本發明之磁性色移設計之箔片、顏料或著色劑之矯頑磁力較佳範圍為約50 Oe至約300 Oe。此等矯頑磁力低於標準記錄材料。因此，於磁性色移顏料與磁性非色移顏料中使用軟磁體之本發明之諸具體實施例係對習知技術之改良。於顏料薄片中使用軟磁性材料使得薄片分散更容易而不會聚集。

可將磁性層22形成為具有適當之物理厚度，其為約20奈米至約3000奈米，且較佳為約50奈米至約150奈米。

絕緣層25與26可由任何適合之電絕緣材料構成，例如介電材料或某些半導體材料。例如，該等絕緣層可由氟化鎂、氧化鋁、氧化鎳或其組合物，以及任何其它適合用於薄膜

製造過程且具有適當電絕緣屬性之絕緣材料構成。

該等絕緣層具有有效厚度，以藉由切斷顏料薄片之金屬反射層(下文將討論)與磁性層之間的電路徑，來大體上避免顏料薄片發生腐蝕。例如，該等絕緣層可各自具有至少為約10奈米(且較佳為約20奈米至40奈米)之物理厚度。

反射層27與28可由各種反射材料構成。目前之較佳材料為一或多種金屬、一或多種金屬合金或其組合物，因為它們具有高反射率且易於使用，但亦可使用非金屬反射材料。用於反射層之適合金屬材料之非限制性實例包括鋁、銀、銅、金、鉑、錫、鈦、鈮、鎳、鈷、銻、鈳、鉻、銻及其組合物或合金。可將反射層24、26形成為具有適合之物理厚度，其為約20奈米至約1000奈米，且較佳為約50奈米至約100奈米。

在薄片20之一替代具體實施例中，可提供非對稱薄膜薄片，其包括一薄膜堆疊結構，該結構具有與圖1所示之磁性層22之一側上之相同層。於此具體實施例中，該非對稱薄片包括磁性層22、覆蓋磁性層22之絕緣層25以及覆蓋絕緣層25之反射層27。此等層中的每一層都由與上述薄片20之相應各層相同之材料構成，並具有與它們相同的厚度。

於另一替代具體實施例中，可視情況添加相對之介電層以覆蓋薄片20之反射層27與28。此等相對之介電層能增加薄片20之耐久性、剛性與耐蝕性。或者，可形成一封裝介電層，以大體上環繞反射層27、28與磁性層22。該(等)介電層可視情況為透明或可選擇性地吸收，以賦予顏料薄片之

顏色效果。其後將針對圖2之具體實施例，說明適於該種介電層之介電材料之實例。

圖2描繪根據本發明另一具體實施例之一基於一RMF之磁性色移顏料薄片40。該薄片40為一大體對稱之多層薄膜結構，其於一RMF 42之相對側面上具有塗層，該RMF 42具有一五層結構，如圖1中所示之RMF。如圖2所示，第一介電層44與第二介電層46分別位於RMF 42之相對側面上方。第一吸收層48與第二吸收層50分別位於各介電層44與46上方。可自以上所述之圖1之RMF的相同材料形成RMF 42，同時，以下將更詳細說明薄片40之介電層與吸收層。

可藉由一如前所述之幅板塗敷製程形成對應於薄片40之薄片，其中將薄片40之各層相繼沈積於幅板材料上以形成一薄膜結構，隨後使該結構碎裂並將其自該幅板移除以形成複數個薄片。

介電層44與46充當薄片40之薄膜堆疊結構中之間隔片。將該等介電層形成為具有有效光學厚度，以賦予干擾色與所要之色移屬性。該等介電層視情況可為透明，或可選擇性吸收，以有助於顏料之顏色效果。該光學厚度為一眾所熟知之光學參數，其定義為乘積 ηd ，其中 η 為層之折射率，且 d 為層之物理厚度。一般而言，吾人用四分之一波光學厚度(QWOT)來表示層之光學厚度，QWOT等於 $4 \eta d / \lambda$ ，其中 λ 為發生一QWOT條件之波長。視所要之色移而定，該等介電層之光學厚度範圍可為約400奈米設計波長處的約2 QWOT至約700奈米設計波長處的9 QWOT，且較佳為

400-700奈米處的2-6 QWOT。視所要顏色特性而定，該等介電層可具有為約100奈米至約800奈米(且較佳為約140奈米至約650奈米)之物理厚度。

用於介電層44與46之適合材料包括具有"高"折射率(此處將其界定為大於約1.65)之材料，以及具有"低"折射率(此處將其界定為約1.65或更低)之材料。每一介電層都由單一材料或由各種材料組合物及組態形成。例如，該等介電層可僅由低折射率材料或僅由高折射率材料、兩種或兩種以上低折射率材料之混合物或多個子層、兩種或兩種以上高折射率材料之混合物或多個子層、或低折射率與高折射率材料之混合物或多個子層組成。此外，該等介電層可部分或完全由高/低介電光學堆疊形成，以下將進一步詳細討論。當一介電層部分地由一介電光學堆疊形成時，該介電層之剩餘部分則可由如上所述之單一材料或各種材料組合物與組態組成。

適用於介電層44與46之高折射率材料之實例包括：硫化鋅(ZnS)、氧化鋅(ZnO)、氧化鋯(ZrO_2)、二氧化鈦(TiO_2)、金剛石類碳、氧化銦(In_2O_3)、氧化銦錫(ITO)、五氧化二鉭(Ta_2O_5)、氧化鈰(CeO_2)、氧化釷(Y_2O_3)、氧化鎳(Eu_2O_3)、鐵氧化物(例如四氧化三鐵((II)diiron(III)oxide)(Fe_3O_4)與三氧化二鐵(Fe_2O_3))、氮化鈦(HfN)、碳化鈦(HfC)、氧化鈦(HfO_2)、氧化釷(La_2O_3)、氧化鎂(MgO)、氧化釷(Nd_2O_3)、氧化鐳(Pr_6O_{11})、氧化鈿(Sm_2O_3)、三氧化二銻(Sb_2O_3)、一氧化矽(SiO)、三氧化二硒(Se_2O_3)、氧化錫(SnO_2)、三氧化

鎢(WO_3)、其組合物及類似物。

適用於介電層 44 與 46 之低折射率材料之實例包括：二氧化矽(SiO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、金屬氟化物(例如氟化鎂(MgF_2)、氟化鋁(AlF_3)、氟化鈰(CeF_3)、氟化鏷(LaF_3)、鋁鈉氟化物(例如 Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$)、氟化釹(NdF_3)、氟化鈿(SmF_3)、氟化鋇(BaF_2)、氟化鈣(CaF_2)、氟化鋰(LiF)、其組合物，或任何其它折射率為約 1.65 或更低之低折射率材料。例如，可使用有機單體及聚合物作為低折射率材料，包括二烯烴化合物或烯烴化合物，如丙烯酸酯(例如，丙烯酸甲酯)、全氟烯烴、聚四氟乙烯(Teflon)、氟化乙烯丙烯(FEP)、其組合物以及類似物。

應理解：以上所列之若干介電材料一般以非理想配比形式存在，其通常需視將該介電材料沈積為一塗層所用之具體方法而定，且以上所列之化合物名稱表示近似的理想配比。例如，雖然一氧化矽與二氧化矽分別具有 1:1 與 1:2 之矽：氧之標稱比，但一特定介電塗層之實際矽：氧之比會自此等標稱值稍作變化。該種非理想配比介電材料亦在本發明之範圍內。

如以上所提及，該等介電層可由高/低介電光學堆疊形成，該等堆疊具有低折射率(L)與高折射率(H)材料之交替層。當一介電層由一高/低介電堆疊形成時，角度之色移將視堆疊中之層之組合折射率而定。適用於介電層之堆疊組態之實例包括 LH、HL、LHL、HLH、HLHL、LHLH 或大體為 $(\text{LHL})^n$ 或 $(\text{HLH})^n$ (其中 $n=1-100$)，及其各種多層(multiple)

或組合。於此等堆疊中，例如，LH表示低折射率材料與高折射率材料之離散層。

於一替代具體實施例中，形成了具有梯度折射率的高/低介電堆疊。例如，該堆疊可由具有以下梯度折射率之層形成：由低至高梯度折射率、由高至低梯度折射率、[低至高至低]ⁿ梯度折射率、[高至低至高]ⁿ梯度折射率(其中n=1-100)、及其組合與多層。相鄰層之折射率之逐漸變化(例如由低至高折射率與由高至低折射率)產生梯度折射率。還可在以不同比例沈積或共沈積兩種材料(例如L與H)過程中，藉由改變氣體來產生該等層之梯度折射率。各種高/低光學堆疊可用於增強色移效能，向介電層提供抗反射屬性，並改變本發明之顏料之可能顏色空間。

介電層44與46可各由相同材料或不同材料構成，且每一層都可具有相同或不同之光學或物理厚度。應理解：當介電層由不同材料構成或具有不同厚度時，該等薄片於其各側面上顯示不同顏色，且將薄片混合在顏料或塗料混合物內所得之混合物將顯示新的顏色，其為兩種顏色之組合。所得顏色係基於來自薄片之兩個側面之兩種顏色的加色理論。於繁多的薄片，所得顏色為兩種顏色之加色和，其是由具有不同側面定向朝向觀測者之薄片的隨機分佈引起。

薄片40之吸收層48與50可由任何具有所要吸收屬性之吸收材料構成，包括均勻吸收或非均勻吸收電磁光譜之可見光部分的材料。因此，視所要之顏色特性而定，可使用選

擇性吸收(非均勻吸收)材料或非選擇性吸收(均勻吸收)材料。例如，吸收層可由非選擇性吸收金屬材料構成，其沈積至一定厚度，於該厚度，該吸收層至少部分吸收或半透明。

適合之吸收材料之非限制性實例包括金屬吸收體，例如鉻、鋁、鎳、銀、銅、鈮、鉑、鈦、鈳、鈷、鐵、錫、鎢、鉬、銻與鈮，以及其相應氧化物、硫化物與碳化物。其它適合之吸收材料包括碳、石墨、矽、鍺、金屬陶瓷、三氧化二鐵或其它金屬氧化物、混合於介電基質中之金屬以及其它能夠充當可見光譜中之非選擇性或選擇性吸收體之物質。可使用以上吸收材料之各種組合物、混合物、化合物或合金來形成薄片40之吸收層。

以上吸收材料之適合合金之實例包括：鉻鎳鐵合金(Ni-Cr-Fe)、不銹鋼、基於鎳之合金(hastalloy)(例如，Ni-Mo-Fe；Ni-Mo-Fe-Cr；Ni-Si-Cu)以及基於鈦之合金，例如鈦與碳之混合物(Ti/C)、鈦與鎢之混合物(Ti/W)、鈦與鈮之混合物(Ti/Nb)、鈦與矽之混合物(Ti/Si)及其組合物。

如以上所提及，吸收層亦可由吸收金屬氧化物、金屬硫化物、金屬碳化物或其組合物構成。例如，一種較佳吸收硫化物材料為硫化銀。其它適合吸收層之化合物之其它實例包括基於鈦之化合物，例如氮化鈦(TiN)、氧氮化鈦(TiN_xO_y)、碳化鈦(TiC)、碳氮化鈦(TiN_xC_z)、碳氧氮化鈦($TiN_xO_yC_z$)、矽化鈦($TiSi_2$)、硼化鈦(TiB_2)及其組合物。於 TiN_xO_y 與 $TiN_xO_yC_z$ 之情況下，較佳情況為 $x=0$ 至 1 ， $y=0$ 至 1 ，

且 $z=0$ 至 1 ，其中， TiN_xO_y 中 $x+y=1$ ，且 $TiN_xO_yC_z$ 中 $x+y+z=1$ 。對於 TiN_xC_z 而言，較佳情況為 $x=0$ 至 1 且 $z=0$ 至 1 ，其中 $x+z=1$ 。或者，吸收層可由位於 Ti 基質中之基於鈦之合金構成，或者可由位於基於鈦之合金之基質中之 Ti 構成。

熟習此項技術者應當理解：吸收層亦可自磁性材料形成，例如鈷鎳合金或先前所述之其它磁性材料。如此可藉由減少所需材料之數目來簡化磁性色移顏料之製造。

將吸收層形成為具有一定物理厚度，視吸收層材料之光學常量與所要峰移而定，其範圍為約 3 奈米至 50 奈米，且較佳為約 5 奈米至 15 奈米。該等吸收層可各由相同材料或不同材料構成，且每一層都可具有相同或不同之物理厚度。

於薄片 40 之一替代具體實施例中，可提供不對稱色移薄片，其包括一薄膜堆疊結構，該結構具有與圖 2 所示之 RMF 42 之一側面上之相同層。因此，該不對稱色移薄片包括 RMF 42、覆蓋 RMF 42 之介電層 44 以及覆蓋介電層 44 之吸收層 48。此等層中的每一層都可由與上述薄片 40 之相應層相同之材料構成並具有與它們相同的厚度。此外，可藉由一如上所述之幅板塗敷製程形成不對稱色移薄片，於該方法中，將各層相繼沈積於幅板材料上以形成一薄膜結構，隨後使該結構碎裂並將其自該幅板移除以形成複數個薄片。

於另一替代具體實施例中，可形成無吸收層之薄片 40。於此具體實施例中，相對介電層 44 與 46 由如前所述之高/低 (H/L) 介電光學堆疊形成。因此，可組態介電層 44 與 46，使

得薄片 40 具有塗層結構： $(HL)^n/RMF/(LH)^n$ 、 $(LH)^n/RMF/(HL)^n$ 、 $(LHL)^n/RMF/(LHL)^n$ 、 $(HLH)^n/RMF/(HLH)^n$ 或其它相似組態，其中 $n=1-100$ ，且該等 L 與 H 層於設計波長處為 1 個四分之一波長(QW)。

作為一般規則，若貴金屬表中兩種金屬之原子勢能之代數差大於 ± 0.3 伏特，則其間會發生電偶腐蝕。鋁/鎳對之勢能差為 -1.41 伏特，其表示：當將具有一七層設計(例如 $Cr/MgF_2/Al/Ni/Al/MgF_2/Cr$)之顏料浸入電解溶液或曝露於潮濕環境中時，存在驅使該顏料中之鋁發生電偶腐蝕之驅動力。該七層設計之顏料對曝露於鹼或其它鹼性溶液中尤其敏感。為了減少該種顏料中鋁之腐蝕，可藉由將此處所述之絕緣層置於異金屬 Al 與 Ni 之間，來消除這兩種異金屬間之電接觸。於此方案中，七層顏料之設計變為九層顏料，如圖 2 所示，其中將兩個絕緣層插入鋁層與磁性層之間，如下所示：

$Cr/MgF_2/Al/MgF_2$ 20 奈米 / 磁性複合物 / MgF_2 20 奈米 / $Al/MgF_2/Cr$

為便於製造，此具體實施例中之兩個絕緣層可由氟化鎂製得，氟化鎂為該顏料之介電層之一構成組分。製造具有 MgF_2 之絕緣層的顏料要求以下兩個額外步驟：以一部分塗敷之多層堆疊來重繞聚酯輥(幅板)；及沈積該氟化鎂絕緣層。在一替代製造方案中，藉由在氧存在下經由鋁之反應蒸發來沈積 20 奈米厚之 Al_2O_3 膜，從而將鋁層與鎂層分隔。

於另一替代製造方案中，氧化第一反射層(如鋁)之表

面，且氧化位於該氧化之反射層上方之磁性層之表面，從而於該等異金屬之間形成氧化膜。對該製程而言，離子槍安裝於距離鋁源很近之下游與磁性材料源之上游之間。以此方式，使得正自一鋁源沈積至已沈積於第一吸收層上的第一介電層上之第一鋁層經過一氧化區，其中第一鋁層之表面發生氧化以形成緻密氧化鋁絕緣薄膜。氧壓、離子槍功率以及聚酯輥之重繞速度均為用於控制該 Al_2O_3 薄膜厚度之參數。於下一步驟中，將磁性材料(例如，鎳)沈積於該絕緣 Al_2O_3 薄膜之上。於氧化區內，一緻密NiO層形成於該磁性材料之表面上，從而使該磁性層與相繼之第二鋁層絕緣。該NiO層為一p型半導體，其提供了鎳層與第二鋁層之電間隔。於沈積該第二鋁層後，形成了第二介電層(如一氟化鎂間隔片)，隨後形成第二吸收層(如一銻吸收體)，以完成具有以下設計之光學堆疊：

基板/Cr/MgF₂/Al/Al₂O₃/Ni/NiO/Al/MgF₂/Cr

離子槍方法中之絕緣層之厚度可低於約20奈米，因為相較於藉由熱或反應蒸發所沈積之薄膜，此等層體具有更高密度。該製程之優點在於該製程與形成一七層堆疊所使用之製程很類似，只有聚酯輥通過塗敷機的數目不同，但該離子槍製程能產生一堅固之九層設計，其於潮濕環境與電解溶液中能夠抗腐蝕。

圖3描繪根據本發明之另一具體實施例之一反射磁性封裝(RME)薄片60。該RME薄片60具有三層塗層結構，其中反射層62大體上環繞並封裝絕緣層63，該層環繞核心磁性

層 64。反射層 62 與磁性層 64 之間的絕緣層 63 防止薄片 60 發生電偶腐蝕。此外，如圖 3 所示，由於磁性層位於外反射層內，因此反射層之光學屬性不會降級且反射層能保持高反射率。

REM 薄片 60 可用作顏料粒子，或可用作一其上塗敷有額外層之核心粒子。反射層 62、絕緣層 63 以及磁性層 64 可由與先前所討論之薄片 20 中之相應層相同之材料構成，且可具有與它們相同之厚度。

於薄片 60 之一替代具體實施例中，可視情況添加介電層來覆蓋反射層 62，以增加薄片 60 之耐久性、剛性以及耐蝕性。該介電層視情況可為透明，或可選擇性吸收，以有助於顏料薄片之顏色效果。

圖 4 描繪基於針對圖 1 與圖 3 所討論之 RMF 或 RME 薄片之封裝形式之磁性色移顏料薄片 80 的一替代塗層結構(虛線表示)。該薄片 80 具有一磁性核心區 82，其為一 RMF 或一 RME 薄片，其可由一大體上環繞磁性核心區 82 之封裝介電層 84 外塗敷。吸收層 86(其外塗敷介電層 84)為薄片 80 提供外封裝。圖 4 中之薄片 80 之一側上之半球形虛線表示介電層 84 與吸收層 86 可形成為磁性核心區 82 周圍之連續層。

或者，磁性核心區 82 與介電層可為一薄膜核心薄片堆疊之形式，其中可在 RMF 磁性核心區 82 之頂表面與底表面(而不是至少一側之表面)上預先形成相對之介電層 84a 與 84b，且由吸收層 86 來封裝該薄膜堆疊。亦可將一封裝製程用於在薄片 80 上形成額外層，例如一封蓋層(未圖示)。該顏

料薄片80表現出離散色移，使得該顏料薄片於入射光或檢視之第一角度處具有第一顏色，並於入射光或檢視之第二角度處具有與該第一顏色不同之第二顏色。

於另一替代具體實施例中，可形成無吸收層之薄片80。於此具體實施例中，介電層84由類似於前述介電光學堆疊之鄰接高/低(H/L)介電光學塗層形成。因此，該介電層84可具有以下塗層結構： $(HL)^n$ 、 $(LH)^n$ 、 $(LHL)^n$ 、 $(HLH)^n$ 或其它類似組態，其中 $n=1-100$ ，且該等L與H層在一設計波長處為1 QW。

可利用各種習知塗敷方法藉由封裝形成該等介電層與吸收層。例如，適用於形成介電層之方法包括真空氣相沈積、溶膠-凝膠水解、在一流化床內之CVD、下游電漿至裝滿粒子之振盪盤上以及電化學沈積。適用於形成該等吸收層之方法包括真空氣相沈積以及濺鍍至一粒子機械振盪床上，如第US 6,241,858 B1號專利中所揭示，該案之以引用之方式併入本文中。或者，可經由有機金屬化合物之熱解引起的分解或可能需在一流化床上進行之相關CVD製程，來沈積吸收塗層。若不進行進一步研磨，則此等方法會形成一封裝磁性核心，在該核心周圍具有介電層與吸收層。在製造具有多重封裝塗層之顏料薄片時，可利用以上塗敷製程之各種組合。

亦可將前述具體實施例之各種修改與組合視為在本發明之範圍內。例如，可於以上每一具體實施例之周圍形成額外之介電層、吸收層及/或其它光學塗層，從而產生其它所

要光學特性。該等額外塗層能夠向顏料提供其它顏色效果。

此外，可於前述每一顏料具體實施例之外表面上形成一光學透明覆蓋塗層以提高耐久性。例如，圖2虛線描繪位於吸收層50上方之第一透明覆蓋塗層52，以及一位於吸收層48上方之第二透明覆蓋塗層54。圖4虛線描繪一環繞吸收層86之光學透明覆蓋塗層90。該透明覆蓋塗層可由任何能夠提供保護之合適透明材料構成，例如前述高折射率與低折射率介電材料，以及聚合物(例如丙烯酸酯及苯乙烯)、玻璃狀材料(例如矽酸鹽與硼矽玻璃)或其組合物。可將該透明覆蓋塗層形成為具有一適當之物理厚度，其為約5奈米至10微米，且較佳為約100奈米至約1微米。

在2001年4月27日申請、名為"多層磁性顏料與箔片(Multi-layered Magnetic Pigments and Foils)"之同在申請中的專利申請案序號第09/844,261號中揭示額外薄片具體實施例，其可經修改以在一磁性層與一反射層之間包括絕緣層，該案之揭示內容以引用之方式併入本文中。

可將本發明之顏料薄片散佈於顏料介質中，以產生可應用於廣泛範圍之物體或紙張的著色劑組合物。添加至介質之該等顏料薄片藉由入射至固化介質之一表面上的輻射產生一預定光學回應。該顏料介質較佳包含樹脂或樹脂之混合物，其能藉由熱製程(例如熱交聯、熱固化(thermal setting)或熱溶劑蒸發)，或藉由光化學交聯來乾燥或硬化。

適合之顏料介質包括各種聚合組合物或有機黏合劑，例如醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚氨酯樹脂、乙烯樹脂、環氧樹

脂、苯乙烯樹脂及其類似物。適合之樹脂之實例包括三聚氰胺、丙烯酸酯(例如丙烯酸甲酯)、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)樹脂、基於醇酸樹脂之墨水與塗料調配物及其各種混合物。該顏料介質亦較佳包括用於樹脂之溶劑，例如有機溶劑或水。與該等顏料介質組合之薄片會產生著色劑組合物，可將其直接用作塗料、墨水或可塑之塑膠材料。亦可該著色劑組合物用作習知塗料、墨水或塑膠材料之添加劑。

此外，可視情況將該等薄片與各種添加材料(例如習知之顏料薄片、粒子或不同色調、色度與亮度之染料)摻合，以達到所要之顏色特性。例如，可將該等薄片與其它習知之干涉類型或非干涉類型顏料混合，以產生一定範圍的其它顏色。隨後可將此預摻合組合物散佈於聚合物介質(例如塗料、墨水、塑膠或其它聚合顏料媒劑)中，以便以習知方式加以使用。在先前參照之同在申請中的專利案序號第09/844,261號中揭示合適添加劑材料之實例。

本發明之磁性色移薄片尤其適用於需要高色度與耐久性著色劑之應用中。藉由於著色劑組合物中使用該等磁性色移薄片，可產生高色度耐久塗料或墨水，其中人眼可覺察到可變之顏色效果。本發明之色移薄片具有範圍廣泛之色移屬性，包括變化之視角下之色度(色純度)之大偏移以及還有色調(相關色)之大偏移。因此以包含本發明之色移薄片之塗料而著色的物體將視視角或物體相對於檢視眼睛之角度的變化而改變顏色。

本發明之顏料薄片可很容易且經濟地用於塗料與墨水中，該等塗料可應用於各種物體或紙張，如機動車輛、貨幣與安全文件、家用電器、建築結構、地板、織物、運動商品、電子包裝/外殼、產品包裝等等。亦可將該等色移薄片用於形成著色之塑膠材料、塗料組合物、擠壓物(extrusion)、靜電塗層、玻璃與陶瓷材料。

一般而言，本發明之箔片具有一非對稱薄膜塗層結構，其可對應於任何上述關於薄膜堆疊薄片之具體實施例中之一RMF之一側上之層結構。可將該等箔片層壓至各種物體，或使其形成於一載體基板上。亦可將本發明之箔片用於一熱衝壓組態，其中藉由使用熱激活黏著劑將箔片之薄膜堆疊自一基板之一釋放層移除，並將其塗敷至一對立表面(countersurface)。可將該黏著劑塗敷於與該基板相對之一薄片表面上，或以UV激活黏著劑之形式塗敷於該薄片將附著之表面上。

圖5描繪一形成於基板102上之色移箔片100之一塗層結構，基板102可為任何合適之材料，如一可撓性PET幅板、載體基板或其它塑膠材料。箔片100包括一位於基板102上方之磁性層104、一位於磁性層104上方之絕緣層106、一位於絕緣層106上方之反射層108，一位於反射層108上方之介電層110以及一位於介電層110上方之吸收層112。磁性層、絕緣層、反射層、介電層以及吸收層都可由與前述之薄片20與40中之相應層相同之材料構成，並可具有與它們相同之厚度。

可由一幅板塗敷製程形成箔片100，其具有如先前所述藉由習知沈積技術相繼沈積於一幅板上之各層，以形成一薄膜箔片結構。可將該箔片100形成於一幅板之釋放層上，從而可隨後將該箔片移除並將其附著至一物體之一表面。亦可將該箔片100形成於一載體基板上，該載體基板可為一無釋放層之幅板。

此外，可將一光學透明覆蓋塗層形成於本發明之薄片上，以改良耐久性。例如，圖5虛線描繪一位於吸收層112上方之透明覆蓋塗層114。該透明覆蓋塗層114可由任何產生保護之適當透明材料構成，例如前述關於本發明之顏料具體實施例之透明覆蓋塗層之材料，且可具有與該等塗層相同之厚度範圍。

在先前參照之同在申請中的專利案序號第09/844,261號中揭示了額外箔片具體實施例，如此處所述，其可經修改以在一磁性層與一反射層之間包括絕緣層。其它具體實施例(例如具有成對光學可變結構之各種光學物品)，可使用本發明之磁性顏料薄片與箔片。在申請案序號第09/844,261號中揭示該等光學物品。在申請案序號第09/844,261號中亦揭示磁性顏料與箔片之各種應用。

提供以下實例以說明本發明，且無意於限制本發明之範圍。

實例1

藉由將薄膜層沈積於一幅板上，從而製造具有相同厚度 MgF_2 與Cr但具有不同厚度之絕緣層之光亮色移顏料薄片之

不同樣品。將該薄膜層剝離以產生尺寸減少至約20奈米(單個薄片之平均尺寸)之薄片。

第一樣本顏料薄片具有一Cr/MgF₂/Al/MgF₂/Cr之習知五層設計。第二樣本顏料薄片為磁性且具有一Cr/MgF₂/Al/Ni/Al/MgF₂/Cr之七層設計。第三樣本顏料薄片為磁性且具有一Cr/MgF₂/Al/MgF₂/Ni/MgF₂/Al/MgF₂/Cr之九層設計。位於Al層與Ni層之間之MgF₂絕緣層之厚度為16奈米。第四樣本顏料薄片與該第三樣本具有相同之九層塗層設計，除了位於Al層與Ni層之間之MgF₂絕緣層之厚度為23奈米。第五樣本顏料薄片與該第三樣本具有相同之九層塗層設計，除了位於Al層與Ni層之間之MgF₂絕緣層之厚度為25奈米。第六樣本顏料薄片為磁性且具有一Cr/MgF₂/Al/Al₂O₃/Ni/Al₂O₃/Al/MgF₂/Cr之九層設計。位於Al層與Ni層之間之Al₂O₃絕緣層之厚度為20奈米。

實例2

將塗料媒劑與實例1之樣本之基本顏料以9:1之比例混合以製造塗料樣本。用刀片將該等塗料樣本分散於聚酯片上。將乾燥的1"x3"之經塗敷聚酯塊浸入2wt-%之NaOH水溶液中10分鐘。於浸泡測試前後量測每一樣本之顏色。使用色差 ΔE 比較受測試樣本。 $L^*a^*b^*$ 顏色空間中之色差 ΔE 表示顏色差異程度而不是方向，並用以下公式來界定。

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

其中 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 相應為 L^* 、 a^* 與 b^* 值之差值。一大 ΔE 表明顏料薄片中之薄膜層之降級造成一大色差。於此實例

中，該 ΔE 為曝露於NaOH中所造成之顏色變化。表1列出所有受測試塗料樣本之色差。

表 1

樣本	顏料設計	NaOH後之 ΔE
1	無異金屬之5層堆疊	34.20
2	無絕緣層之7層堆疊	54.77
3	具有16奈米厚MgF ₂ 絕緣層之9層堆疊	59.93
4	具有23奈米厚MgF ₂ 絕緣層之9層堆疊	39.32
5	具有25奈米厚MgF ₂ 絕緣層之9層堆疊	31.34
6	有20奈米厚Al ₂ O ₃ 絕緣層之9層堆疊	34.00

如表1中所顯示，於NaOH浸泡後樣本2與3較之於具有較厚絕緣層之樣本4-6具有一大得多的 ΔE 。樣本4-6顯示出與不具有異金屬之樣本1相似之色差。

可以其它具體形式來實施本發明，而不脫離其精神或基本特性。應將所有態樣中之所述具體實施例都視為僅具說明性而非限制性。因此，本發明之範圍由隨附申請專利範圍而非由前述說明來表明。於申請專利範圍之等價物之範圍與意義內之所有改變均包含在其範圍之內。

【圖式簡單說明】

為了說明本發明之以上及其它特徵，藉由參照隨附圖示中所圖解之其特定實施例更具體說明本發明。應瞭解此等圖示僅描繪本發明之一般實施例，且因此不可將其視為對其範圍之限制。藉由使用隨附圖式可額外詳細具體地說明並解釋本發明，其中：

圖1為根據本發明一具體實施例之磁性顏料薄片之塗層結構之示意圖；

圖2為根據本發明另一具體實施例之磁性顏料薄片之塗層結構之示意圖；

圖3為根據本發明又一具體實施例之磁性顏料薄片之塗層結構之示意圖；

圖4為根據本發明之替代具體實施例之磁性顏料薄片之塗層結構之示意圖；以及

圖5為根據本發明之磁性箔片之塗層結構之示意圖。

【圖式代表符號說明】

20	反射性磁性薄片
22, 64, 104	磁性層
25, 26, 63, 106	絕緣層
27, 28, 62, 108	反射層
29	鄰接反射層
40	磁性色移顏料薄片
42	RMF
44, 46, 84, 84a, 84b, 110	介電層
48, 50, 86, 112	吸收層
52, 54, 90, 114	透明覆蓋塗層
60, 80	薄片
82	RMF或RME
100	箔片
102	基板

伍、中文發明摘要：

本發明提供多層磁性顏料薄片與箔片。該等顏料薄片在一磁性核心之相對側面上具有一堆疊層結構，或者可形成爲一封裝結構，其中磁性核心周圍具有封裝層。該堆疊層結構內之磁性核心包括一夾於相對絕緣層之間的磁性層，而該等相對絕緣層又夾於相對反射層之間。同樣，該封裝結構內之磁性核心包括一由一絕緣層環繞之磁性層，而該絕緣層又由一反射層環繞。當曝露於嚴酷環境下時，該等顏料薄片內之絕緣層能大體上防止薄片發生腐蝕。該等顏料薄片與箔片之一些具體實施例處於不同入射光或檢視角度時會顯示離散色移。可將該等顏料薄片散置於液體介質(如塗料或墨水)中，以產生著色劑組合物，以隨後應用於物件或紙張。可將該等箔片層壓至各種物體，或將其形成於一載體基板(carrier substrate)上。

陸、英文發明摘要：

Multilayered magnetic pigment flakes and foils are provided. The pigment flakes can have a stacked layer structure on opposing sides of a magnetic core, or can be formed as an encapsulant structure with encapsulating layers around the magnetic core. The magnetic core in the stacked layer structure includes a magnetic layer that is sandwiched between opposing insulator layers, which in turn are sandwiched between opposing reflector layers. Similarly, the magnetic core in the encapsulant structure includes a magnetic layer that is surrounded by an insulator layer, which in turn is surrounded by a reflector layer. The insulator layers in the pigment flakes substantially prevent corrosion of the flakes when exposed to harsh environments. Some embodiments of the pigment flakes and foils exhibit a discrete color shift at differing angles of incident light or viewing. The pigment flakes can be interspersed into liquid media such as paints or inks to produce colorant compositions for subsequent application to objects or papers. The foils can be laminated to various objects or can be formed on a carrier substrate.

9-137703
拾壹、圖式：

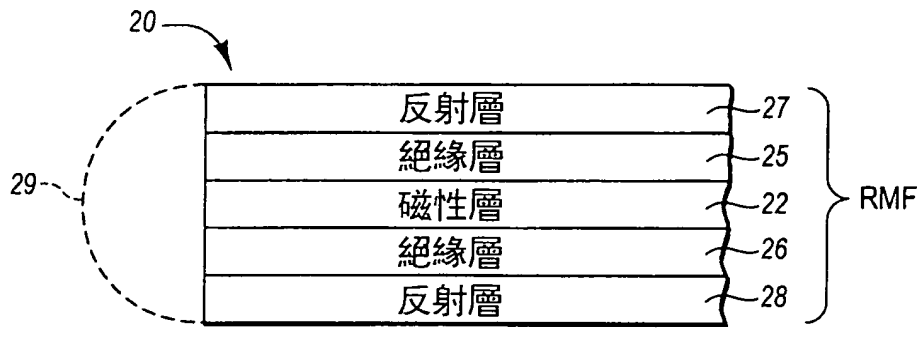


圖 1



圖 2

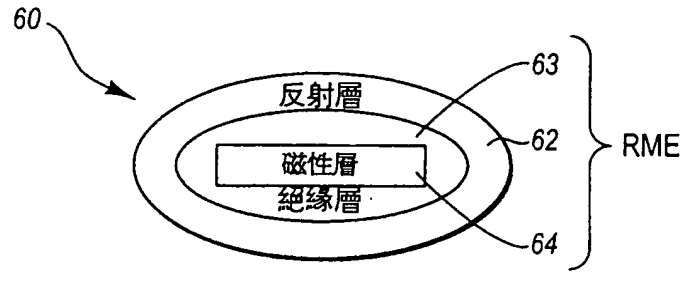


圖 3

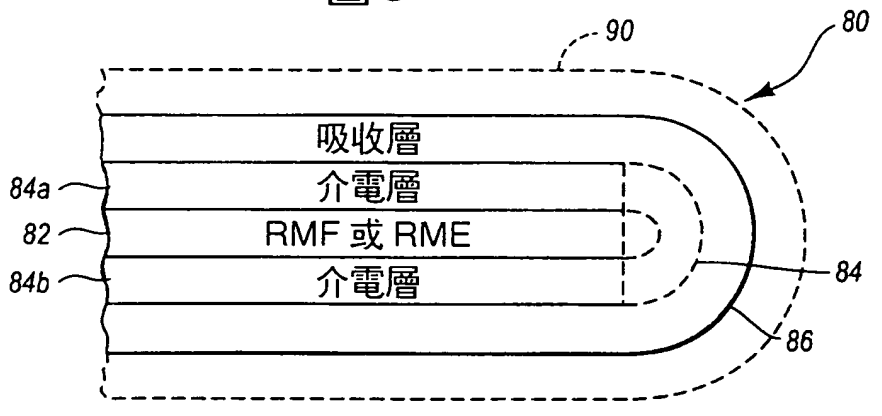


圖 4

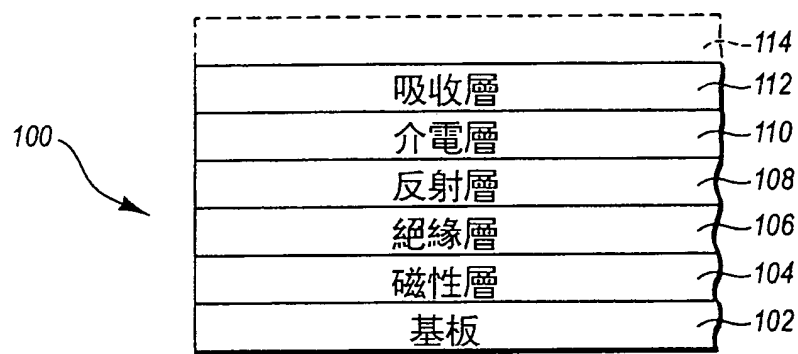


圖 5

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

20 反射性磁性薄片

22 磁性層

25 絕緣層

26 絕緣層

27 反射層

28 反射層

29 鄰接反射層

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

拾、申請專利範圍：

1. 一種磁性顏料薄片，其包括：
 - 一中心磁性層，其具有一第一主要表面、一相對之第二主要表面以及至少一個側表面；
 - 一第一絕緣層，其位於該磁性層之該第一主要表面上方；
 - 一第二絕緣層，其位於該磁性層之該第二主要表面上方；
 - 一第一反射層，其位於該第一絕緣層上方；以及
 - 一第二反射層，其位於該第二絕緣層上方；其中該等絕緣層具有可防止該顏料薄片發生腐蝕之厚度。
2. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該顏料薄片顯示一對應於該等反射層之反射率之反射率，並顯示基於該磁性層之相關磁性之磁性特性。
3. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該第一與第二絕緣層位於各個該第一與第二主要表面上方，但不位於該磁性層之該至少一個側表面上。
4. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該第一與第二反射層形成一鄰接反射層之部分，該鄰接反射層係環繞該磁性層與該等絕緣層。
5. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該磁性層包括軟磁性材料。
6. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該磁性層包括矯

PP年 月 日修正替換頁

頑磁力低於約2000 Oe之材料。

7. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該磁性層包括矯頑磁力低於約300 Oe之材料。
8. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該磁性層包括選自由下列物質組成之群之材料：鐵、鎳、鈷、鐵、釷、鈹、鎢及其合金或氧化物。
9. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該磁性層包括選自由下列物質組成之群之材料：Fe/Si、Fe/Ni、Fe/Co、Fe/Ni/Mo及其組合物。
10. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該磁性層包括硬磁性材料。
11. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該磁性層包括選自由下列物質組成之群之材料：SmCo₅、NdCo₅、Sm₂Co₁₇、Nd₂Fe₁₄B、TbFe₂及其組合物。
12. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該磁性層包括選自由下列物質組成之群之材料：Fe₃O₄、NiFe₂O₄、MnFe₂O₄、CoFe₂O₄、YIG、GdIG及其組合物。
13. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該磁性層具有一約20奈米至約3000奈米之物理厚度。
14. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該等絕緣層包括介電材料。
15. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該等絕緣層包括選自由下列物質組成之群之至少一種材料：氧化鋁、氟化鎂、氧化鎳及其組合物。

16. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該等絕緣層具有一至少約10奈米之物理厚度。
17. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該等反射層包括選自由以下物質組成之群之反射材料：鋁、銀、銅、金、鉑、錫、鈦、鈮、鎳、鈷、銻、銱、鉻、銻及其組合物或合金。
18. 如申請專利範圍第1項之顏料薄片，其中該等反射層具有一約20奈米至約1000奈米之物理厚度。
19. 一種磁性著色劑組合物，其包括：
 - 一顏料介質；及
 - 散佈於該顏料介質內之複數個顏料薄片，該等顏料薄片具有一多層結構，其係與申請專利範圍第1項所界定之該顏料薄片相同。
20. 如申請專利範圍第19項之著色劑組合物，其中該顏料介質包括選自由以下物質所組成之群之材料：丙烯酸三聚氰胺、聚氰酯樹脂、聚酯、乙烯樹脂、丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、ABS樹脂、環氧樹脂、苯乙烯樹脂、基於醇酸樹脂之墨水與塗料調配物及其混合物。
21. 一種磁性顏料薄片，其包括：
 - 一中心磁性層；
 - 一絕緣層，其環繞該磁性層；及
 - 一反射層，其環繞該絕緣層；其中該絕緣層具有可防止該顏料薄片發生腐蝕之厚度。

995726

22. 如申請專利範圍第21項之顏料薄片，其中該絕緣層包括介電材料。
23. 如申請專利範圍第21項之顏料薄片，其中該絕緣層包括選自由下列物質組成之群之材料：氧化鋁、氟化鎂、氧化鎳及其組合物。
24. 如申請專利範圍第21項之顏料薄片，其中該等絕緣層具有一約20奈米至40奈米之物理厚度。
25. 一種磁性著色劑組合物，其包括：
- 一顏料介質；及
 - 散佈於該顏料介質內之複數個顏料薄片，該等顏料薄片具有一多層結構，其係與申請專利範圍第21項所界定之該顏料薄片相同。
26. 一種磁性色移顏料薄片，其包括：
- 一中心磁性層，其具有一第一主要表面及一相對之第二主要表面；
 - 一第一絕緣層，其位於該磁性層之該第一主要表面上方；
 - 一第二絕緣層，其位於該磁性層之該第二主要表面上方；
 - 一第一反射層，其位於該第一絕緣層上方；
 - 一第二反射層，其位於該第二絕緣層上方；
 - 一第一介電層，其位於該第一反射層上方；
 - 一第二介電層，其位於該第二反射層上方；
 - 一第一吸收層，其位於該第一介電層上方；及

一 第二吸收層，其位於該第二介電層上方；

其中該顏料薄片顯示一離散色移，使得該顏料薄片於入射光或檢視之一第一角度處具有一第一顏色，且於入射光或檢視之一第二角度處具有一與該第一顏色不同之第二顏色，且該等絕緣層具有可防止該顏料薄片發生腐蝕之厚度。

27. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該等絕緣層包括介電材料。
28. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該等絕緣層包括選自由下列物質組成之群之至少一種材料：氧化鋁，氟化鎂、氧化鎳及其組合物。
29. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該等絕緣層具有一約20奈米至約40奈米之物理厚度。
30. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與該第二介電層包括具有一約為1.65或更低之折射率之介電材料。
31. 如申請專利範圍第30項之顏料薄片，其中該介電材料選自由以下物質組成之群：二氧化矽、氧化鋁、氟化鎂、氟化鋁、氟化銻、氟化鏷、氟化釹、氟化鈿、氟化鋇、氟化鈣、氟化鋰及其組合物。
32. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二介電層包括具有一大於約1.65之折射率之介電材料。
33. 如申請專利範圍第32項之顏料薄片，其中該介電材料選自由以下物質組成之群：硫化鋅、氧化鋅、氧化銻、二

PP年5月6日修正替換頁

氧化鈦、金剛石類碳、氧化銻、氧化銻錫、五氧化二鉍、氧化銻、氧化釷、氧化鎳、鐵氧化物、氮化鉛、碳化鉛、氧化鉛、氧化釷、氧化鎂、氧化鋁、氧化鋅、氧化鈦、三氧化二銻、一氧化矽、三氧化二硒、氧化錫、三氧化鎢及其組合物。

34. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二介電層具有相同之光學厚度。
35. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二介電層係由相同材料所構成。
36. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二介電層包括一具有高折射率材料與低折射率材料之複數個交替層之介電光學堆疊。
37. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二吸收層包括均勻吸收電磁光譜之可見光部分之材料。
38. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二吸收層包括非均勻吸收該電磁光譜之該可見光部分之材料。
39. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二吸收層包括選自由下列物質組成之群之吸收材料：鉻、鎳、鋁、銀、銅、鈮、鉑、鈦、鈮、鈷、鐵、錫、鎢、鉬、銻、銱、碳、石墨、矽、鍺及其化合物、混合物或合金。
40. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二吸收層包括選自由下列物質組成之群之吸收材料：金屬

氧化物、金屬硫化物、金屬碳化物及其組合物。

41. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二吸收層具有一約3奈米至約50奈米之物理厚度。
42. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二吸收層具有相同之物理厚度。
43. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二吸收層係由相同材料所構成。
44. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二反射層形成一鄰接反射層之部分，該鄰接反射層環繞該磁性層與該等絕緣層，該等第一與第二介電層形成一鄰接介電層之部分，該鄰接介電層環繞該鄰接反射層，且該等第一與第二吸收層形成一鄰接吸收層之部分，該鄰接吸收層環繞該鄰接介電層。
45. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二介電層形成一鄰接介電層之部分，該鄰接介電層環繞該等反射層、該等絕緣層與該磁性層，且第一與第二吸收層形成一鄰接吸收層之部分，該鄰接吸收層環繞該鄰接介電層。
46. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其中該第一與第二吸收層形成一鄰接吸收層之部分，該鄰接吸收層環繞該等介電層、該等反射層、該等絕緣層與該磁性層。
47. 如申請專利範圍第26項之顏料薄片，其進一步包括：一第一透明覆蓋塗層，其位於該第一吸收層上方；以及一第二透明覆蓋塗層，其位於該第二吸收層上方。

99年5月26日修訂

48. 如申請專利範圍第44項之顏料薄片，其進一步包括一環繞該吸收層之透明覆蓋塗層。
49. 如申請專利範圍第45項之顏料薄片，其進一步包括一環繞該吸收層之透明覆蓋塗層。
50. 如申請專利範圍第46項之顏料薄片，其進一步包括一環繞該吸收層之透明覆蓋塗層。
51. 一種磁性色移顏料組合物，其包括複數個色移顏料薄片，該等顏料薄片具有一多層結構，其係與申請專利範圍第26項所界定之該顏料薄片相同。
52. 一種磁性色移著色劑組合物，其包括：
一顏料介質；以及
散佈於該顏料介質內之複數個色移顏料薄片，該等顏料薄片具有一多層結構，其係與申請專利範圍第26項所界定之該顏料薄片相同。
53. 一種色移磁性顏料薄片，其包括：
一中心磁性層；
一絕緣層，其環繞該磁性層；
一反射層，其環繞該絕緣層；
一介電層，其環繞該反射層；及
一吸收層，其環繞該介電層；
其中該絕緣層具有可防止該顏料薄片發生腐蝕之厚度。
54. 如申請專利範圍第53項之顏料薄片，其進一步包括一環繞該吸收層之透明覆蓋塗層。

1999年5月6日修正審決案

55. 一種磁性色移顏料組合物，其包括複數個色移顏料薄片，該等顏料薄片具有一多層結構，其係與申請專利範圍第53項所界定之該顏料薄片相同。
56. 一種磁性色移著色劑組合物，其包括：
- 一顏料介質；以及
 - 散佈於該顏料介質中之複數個色移顏料薄片，該等顏料薄片具有一多層結構，其係與申請專利範圍第53項所界定之該顏色薄片相同。
57. 一種磁性顏料薄片，其包括：
- 一中心磁性層，其具有一第一主要表面及一相對之第二主要表面；
 - 一第一絕緣層，其包含一位於該磁性層之該第一主要表面上方之氧化膜；
 - 一第二絕緣層，其包含一位於該磁性層之該第二主要表面上方之氧化膜；
 - 一第一反射層，其包含位於該第一絕緣層上方之鋁；
 - 一第二反射層，其包含位於該第二絕緣層上方之鋁；
 - 一第一介電層，其位於該第一反射層上方；
 - 一第二介電層，其位於該第二反射層上方；
 - 一第一吸收層，其位於該第一介電層上方；及
 - 一第二吸收層，其位於該第二介電層上方；
- 其中該顏料薄片顯示了一離散色移，使得該顏料薄片於入射光或檢視之一第一角度處具有一第一顏色，且於入射光或檢視之一第二角度具有一與該第一顏色不同之

9P-5/16

第二顏色。

58. 如申請專利範圍第57項之顏料薄片，其中該第一與第二絕緣層包括氧化鋁。
59. 如申請專利範圍第57項之顏料薄片，其中該第一與第二絕緣層包括該磁性層之氧化物。
60. 如申請專利範圍第57項之顏料薄片，其中該第一絕緣層包括氧化鋁，且該第二絕緣層包括該磁性層之氧化物。
61. 一種色移干涉結構，其包括：
- 一磁性層；
 - 一位於該磁性層上方之絕緣層；
 - 一位於該絕緣層上方之反射層；
 - 一位於該反射層上方之介電層；及
 - 一位於該介電層上方之吸收層；
- 其中該干涉結構顯示一離散色移，使得該干涉結構於入射光或檢視之一第一角度處具有一第一顏色，且於入射光或檢視之一第二角度處具有一與該第一顏色不同之第二顏色，且該絕緣層具有可防止該干涉結構發生腐蝕之厚度。
62. 如申請專利範圍第61項之干涉結構，其中該干涉結構為一箔片。
63. 如申請專利範圍第62項之干涉結構，其進一步包括一位於該吸收層上方之透明覆蓋塗層。
64. 如申請專利範圍第62項之干涉結構，其進一步包括一用於支撐該箔片之基板載體。

pp. 5 76

65. 如申請專利範圍第61項之干涉結構，其中該干涉結構為一不對稱顏料薄片。