[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09C 1/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812434.3

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100365074C

[22] 申请日 2003.5.27 [21] 申请号 03812434.3

[30] 优先权

[32] 2002. 5.31 [33] US [31] 60/384,629

[32] 2003. 2.11 [33] US [31] 10/365,090

[86] 国际申请 PCT/US2003/016766 2003.5.27

[87] 国际公布 WO2003/102084 英 2003.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.29

[73] 专利权人 JDS 单相公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 阿尔贝托·阿戈伊蒂亚

弗拉迪米尔·P·拉克沙

保罗·T·科尔曼

[56] 参考文献

WO9853011A1 1998.11.26

US6383638B1 2002.5.7

WO9323481A1 1993.11.25

EP0753545A2 1997.1.15

审查员 曹赞华

[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 樊卫民 郭国清

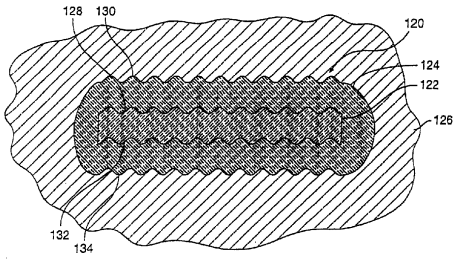
权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 8 页

[54] 发明名称

全介质光学衍射颜料

[57] 摘要

全介质衍射颜料薄片可以涂敷到物体上以给该物体赋予衍射效果而不实质改变物体的背景颜色。在一种情况下，这些衍射颜料薄片可以涂敷到白色物体上以赋予白色衍射效果。 可以选择在衍射颜料薄片内介质层的厚度以提供薄膜干涉和源自在用衍射光栅压花的层之间界面的衍射。 在一些情况下，薄膜干涉除了提供衍射效果外还可以提供色移。



1. 一种不含金属反射层的全介质衍射颜料薄片，包括：

包括具有衍射光栅图案的表面的无机介质薄膜层。

2. 根据权利要求1所述的全介质衍射颜料薄片，还包括在第一无机介质薄膜层的表面上形成衍射界面的第二介质薄膜层。

3. 根据权利要求2所述的全介质衍射颜料薄片，其中第二介质薄膜层包括在第二表面上的衍射光栅图案，该第二表面在无机介质薄膜层的远侧。

4. 一种不含金属反射层的全介质衍射颜料薄片，包括：

多个介质薄膜层，该多个介质薄膜层中的至少一个包括衍射光栅图案，该全介质衍射颜料薄片具有在空气中测量的在可见光谱内的至少20%的平均反射率。

5. 根据权利要求4所述的全介质衍射颜料薄片，其中全介质衍射颜料薄片在空气中测量的在可见光谱内的平均反射率不大于90%。

6. 根据权利要求4所述的全介质衍射颜料薄片，其中多个介质薄膜层中的至少一些形成二向色滤波器。

7. 根据权利要求6所述的全介质衍射颜料薄片，其中二向色滤波器在第一观察角度反射第一颜色，在第二观察角度反射第二颜色。

8. 根据权利要求4所述的全介质衍射颜料薄片，其中衍射光栅图案通过多个介质薄膜层中的至少一些邻近层被复制。

9. 根据权利要求 4 所述的全介质衍射颜料薄片，其中多个介质薄膜层包括高指数介质材料和低指数介质材料的交替层。

10. 一种不含金属反射层的全介质颜料薄片，包括：

具有衍射光栅图案的多个介质层，所述衍射光栅图案通过该多个介质层被复制以在邻近介质层之间形成衍射界面。

11. 根据权利要求 10 所述的全介质颜料薄片，其中衍射界面提供了在空气中测量的在 20%到 90%之间的组合反射率。

12. 一种衍射颜料组合物，包括：

颜料媒质和

分散在该颜料媒质中的权利要求 1 的多个全介质衍射颜料薄片。

13. 根据权利要求 12 所述的衍射颜料组合物，其中全介质衍射颜料薄片还包括：

布置在第一介质层的衍射光栅图案上用于形成第一衍射界面的第二介质层，复制该衍射光栅图案以在第二介质层和颜料媒质之间形成第二衍射界面。

14. 根据权利要求 12 所述的衍射颜料组合物，其中全介质衍射颜料薄片包括奇数个介质层，其包括复制衍射光栅图案并与颜料媒质形成衍射界面的第一外部层和第二外部层。

15. 根据权利要求 14 所述的衍射颜料组合物，其中第一外部层和第二外部层是高指数层，颜料媒质是低指数媒质。

16. 根据权利要求 14 所述的衍射颜料组合物，其中第一外部层和第二外部层是低指数层，颜料媒质是高指数媒质。

17. 根据权利要求 12 所述的衍射颜料组合物，其中全介质衍射颜料薄片包括不与颜料媒质形成衍射界面的外部介质层。

18. 根据权利要求 17 所述的衍射颜料组合物，其中外部介质层是低指数层，颜料媒质是低指数媒质。

19. 根据权利要求 12 所述的衍射颜料组合物，其中颜料媒质是透明的。

20. 根据权利要求 12 所述的衍射颜料组合物，其中颜料媒质是带颜色的或被染色的。

21. 根据权利要求 12 所述的衍射颜料组合物，其中全介质衍射颜料薄片还包括薄膜光学干涉结构。

22. 根据权利要求 21 所述的衍射颜料组合物，其中薄膜光学干涉结构提供了色移作为观察角度的函数。

23. 一种给物品表面赋予衍射效果的方法，该方法包括：

提供具有背景颜色的物体，和

将全介质衍射颜料薄片涂敷到该物体上，其中该衍射颜料薄片不含金属反射层。

24. 根据权利要求 23 所述的方法，其中背景颜色为白色，赋予物品的衍射效果为白色衍射效果。

25. 根据权利要求 23 所述的方法，其中衍射效果基本上保持了物体的背景颜色。

26. 根据权利要求 23 所述的方法，其中全介质衍射颜料薄片包括薄膜干涉结构，将全介质衍射颜料薄片涂敷到物体上还给物品赋予了

色移效果。

全介质光学衍射颜料

相关申请的交叉参考

本专利申请要求普通拥有的临时美国专利申请 60/384,629 的优先权，其发明名称为“ALL-DIELECTRIC OPTICAL DIFFRACTIVE PIGMENTS”，由 Alberto Argoitia, Vladimir Raksha, and Paul Kohlmann 在 2002 年 5 月 31 号提出申请（代理档案号 No. FP0223P）。

关于联邦资助的研究或开发的声明

不适用。

缩微胶片附录的参考

不适用。

发明领域

一般地，本发明涉及变色颜料，更具体地涉及全介质衍射颜料，包括具有薄膜干涉结构的全介质衍射颜料。

发明背景

变色颜料(“OVPs”™)应用广泛。它们可以用于涂料或油墨中，或者与塑料混合。这些涂料或油墨用于装饰目的或作为货币上的防伪措施。尽管这些颜料薄片可能非常小，但其光学效果源于薄片的整体效果，所述薄片常常总是与衬底平面对准。一类 OVP 使用衬底上的薄膜层形成 F-P(Fabry-Perot)型光学结构。通常，用介质(间隔物)层将光吸收材料层与反射层分开。可以添加附加层达到附加的效果，如添加附加的间隔物一吸收剂层对。反射层通常是金属层，使颜料薄片变得不透明。用不透明颜料薄片印刷或者涂色的图像也是不透明的，或颜料薄片暗化或改变了下面的颜色。

可以使用(高一低一高)^n 或者(低一高一低)^n 方式的介质材料交替层制造透明颜料薄片来形成光学干涉堆，所述光学干涉堆通常被称为二向色堆。二向色颜料薄片本质上可以是透明的，反射一种颜色并透射另一种颜色。用一些二向色颜料薄片印刷的图像的颜色随观察角度变化，这些颜料允许套印，所以观察者可以通过这些二向色颜料薄片看见下面的图像。

另一类颜料用衍射图案(光栅)如一系列凹槽来产生衍射干涉结构。衍射光栅在薄片的反射层中形成，类似于在衍射箔中形成的图案。衍射颜料已经用来在印刷介质上和在涂料如汽车涂料中产生虹彩效果。不幸地，反射层通常是不透明的，这样衍射颜料薄片暗化或改变了下面的颜色，对于 F-P 型不透明颜料薄片也是如此。

一段时期内，流行使用珠光涂料和珠光添加剂给汽车、摩托车、船、头盔和其他物体涂色。很多这样的颜料用加工过的云母薄片制成，所述云母薄片用高指数材料如氧化铁或二氧化钛等涂覆。云母和/或涂层的厚度可以变化以获得不同的珠光颜色；但是，用这些颜料制成的涂料不能显示衍射效果。

发明概述

依照本发明实施方案生产的颜料薄片在没有金属反射层的条件下提供衍射效果。在具体实施方案中，衍射颜料薄片具有在无机介质薄膜层的表面上形成的衍射光栅。当颜料薄片分散在载体如油墨载体或涂料载体中时，或者当第二薄膜层在衍射光栅图案上形成时，所述表面提供了一个衍射界面。在一些实施方案中，衍射光栅图案通过第二和可能的后续薄膜层被复制，形成附加的衍射界面。当具有五层或较少介质层的颜料薄片分散在载体中时，能产生强烈的衍射效果。

与具有不透明金属反射体的衍射薄片不同，依照本发明的全介质衍射颜料薄片的一些实施方案是半透明的，并可具有与它们所涂敷其上的物体相匹配的反射和/或透射颜色。在其他实施方案中，具有高一低一高一低一高光学设计、居中在 550nm 的全介质衍射颜料薄片在涂敷到白色物体上时提供了白色衍射效果。可选择地将这些实施方案涂敷到有色表面上，以在不会基本改变表面的背景颜色的情况下赋予衍射效果。在依照本发明实施方案制造的全介质衍射颜料薄片的一些实施方案中，可以选择介质层的厚度以产生薄膜干涉，并赋予色移或珠光效果以及衍射效果。

附图简述

图 1A 为依照本发明一个实施方案的在压花衬底上形成的普通多层介质堆的简化横截面。

图 1B 为依照本发明一个实施方案的全介质衍射颜料薄片的简化横截面。

图 1C 为依照本发明另一个实施方案的全介质衍射颜料薄片的简化横截面。

图 2A 为对于依照本发明实施方案的三个不同光学设计测量的反射率相对波长的一组简化曲线。

图 2B 为结合图 2A 讨论的样品的一组简化的测角分光光度曲线。

图 3A 为对于三个不同中性光学设计测量的反射率相对波长的一组简化曲线。

图 3B 为图 3A 中所示样品的一组测角分光光度曲线。

图 4A 为一组比较衍射和非衍射样品的反射率相对波长的简化曲线。

图 4B－4D 显示了在不同观察角度上，三种不同全介质颜料样品的几组简化测角分光光度颜色轨线和色度的曲线。

图 4E 比较了在共同观察角度上图 4B-4D 中所示样品的测角分光光度曲线。

图 5 为依照本发明实施方案的涂色物品的简化横截面。

图 6 为依照本发明实施方案的方法的简化流程图。

书面描述

I. 前言

在无金属反射体的情况下，使用具有介质层的颜料薄片得到衍射效果。衍射效果可以与使用全介质多层光学堆的薄膜干涉效果技术组合。由此，全介质薄片是不含金属反射层的薄片。这种组合产生了以前没有看到的崭新颜色效果。介质涂层基本上为非吸收材料，导致了具有高透射率或高反射率的多层堆，这与使用本质上是不透明的金属反射层的衍射结构不同。被透射或反射的颜色取决于光学设计，是这种全介质体系的补充。

对于一些设计，被反射或/和透射的颜色将随入射光线的角度强烈偏移。在颜色偏移设计的情况下，颜色效果是唯一的，因为在散射光条件下，当观察角度增加时，颜色从高波长向低波长变化。但是，在高度方向性照明条件（如日照）下，颜色随角度以相反的方向从低波长向高波长变化。在散射光中，所观察到的颜色受源自光学薄膜干涉的变色效果的颜色支配，而在高度方向性光线中，变色效果源于衍射。

在具有组合光照条件的一些情况下，因为能同时看见两种物理颜色偏移现象(衍射和薄膜干涉)，颜色以不寻常的方式变化。另外，全介质颜料可以是部分透明的，所以已涂覆物体的固有颜色也将影响物体的最终外观，或者能观察到在全介质颜料下面的图像。

对于一些其他光学设计，颜料的“背景颜色”将不随入射光线的角度显著偏移。鉴于产生颜料的全介质光学堆可以是半透明的，在物体上观察到的背景颜色可以强烈地依赖于在涂敷涂料前的物体的固有(基底)颜色。尤其是，可以制备在背景颜色中产生很小变化和在一些情形下基本没有变化的全介质衍射颜料。这些颜料可以用来获得白色

衍射效果，换句话说，一个显示基本上白色或珠光的物体根据观察角度可呈现可变化的感知颜色、明度、色调、和/或色度。

例如，由薄膜层制成的 HLHLH 型光学设计不会呈现特征颜色色调，所述薄膜层具有在 530nm 的 1/4 波长光学厚度(“QWOT”)，用 ZnS 作为高折射率(H)材料和 MgF_2 作为低折射率(L)材料。这些材料仅仅是示例性的，可以使用其他介质材料，如使用 TiO_2 作为高指数材料，使用 SiO_2 作为低指数材料。很多其他合适的材料为人们所熟知并可以多种组合被使用。作为这里用到的，高指数材料的折射率大于约 1.65，优选大于约 2，低指数材料的折射率小于约 1.65。每个高指数层不是必须都由相同的高指数材料制成，或者每个低指数层不是必须都由相同的低指数材料制成，可以将材料在一层内分级或混合。

当沉积在凹槽频率为每毫米 1300 到 3000 行之间的线性隔栅状箔上时，5 层光学设计显示了强烈的衍射颜色效果。将光学薄膜层从压花箔上移去，加工为颜料薄片。当这个特定颜料被涂敷到已涂白色的物体上时，在散射光(如多云天气)中观察到的颜色受物体的白色支配，但是在高度方向性照明条件(如日光)下，物体将呈现衍射的虹彩效果。当相同的光学设计从 530nm 偏移到较低或较高波长时，颜料将分别在反射时呈现浅蓝或微红色调，在透射时呈现淡黄或淡绿色调。

具有不透明金属反射体的衍射颜料在涂敷到白色背景上时产生一种颜色。这样，这些颜料不能提供白色衍射效果，但经常在铝反射体情况下提供银色或浅灰色衍射效果；在镍反射体情况下提供淡黄色效果；在铜反射体情况下提供微红色效果。类似地，当将这些具有金属反射体的衍射颜料涂敷到有色背景上时，即使金属反射层是半透明的，衍射颜料将淡化背景颜色。例如，在红色背景上涂敷金属衍射颜料会产生粉红色衍射效果，而不是红色衍射效果。这样，依照本发明实施方案的全介质衍射颜料可以被涂敷到预先涂色或另外有色的物体

上，以在产生衍射效果的同时提供基本上保持物体颜色的衍射效果。可以结合具体背景颜色来选择（设计）衍射效果以获得特定效果。

薄膜干涉结构可以和全介质衍射结构结合以提供透明(透亮的或带颜色的)颜色偏移衍射颜料。薄膜干涉结构本质上是介质薄膜堆，其不具有在 F-P 型干涉结构中经常用到的一类金属化反射体层。因此，介质薄膜堆可以是透明的，典型地带有特征颜色偏移，它和颜料薄片或箔的衍射效果共同作用以提供独特的光学效果。

II. 示例性薄片

图 1A 为依照本发明一个实施方案，在衬底 102 上形成的普通多层衍射箔的简化横截面。衬底不是衍射箔 100 的一部分，已经用衍射结构 103 形成图案(衍射光栅图案)，介质材料层被沉积在压花衬底上。图案可以是例如简化的衍射图案或全息的图像图案。衬底可以是一个压花塑料片材，如一卷聚对苯二甲酸乙二醇酯(“PET”)，薄膜层可沉积在例如粘辊体系中。衬底也可以是压花金属箔片或层压材料，或压花晶片、载片、及毛坯。

依照本发明的实施方案适于生产颜料薄片的一种技术包括在压花 PET 辊上沉积连续的薄膜层以形成衍射介质堆。将介质堆与 PET 衬底或“网”分离，通过如研磨和拣选加工为颜料薄片。合适的颜料薄片典型地为约 10-1,000 微米宽，约 1-2 微米厚，但是这些尺寸只是示例性的，在一些实施方案中颜料的宽度通常小于 100 微米。

任选的隔离层 104 可以在衬底 102 的上面形成以加速从衬底除去沉积层。隔离层可以是水溶性的，如 CaO、CaF_2、Na_3AlF_6(冰晶石)、$NaNO_3$ 和 NaCl。包括有机材料、金属和半导体的其他材料可以用于隔离层。尽管使用 NaCl(“盐”)时用水可以激活隔离层，但是其他材料可以用酸性溶液、碱性溶液、或包括有机溶剂的其它溶剂来释放。

介质薄膜光学堆 105 在衬底 102 和任选的隔离层 104 上形成，介质光学堆具有多个具有高折射率(H)材料 106、110 和低折射率(L)材料 108、112 的交替层。介质光学堆的交替高、低指数层可以在衬底 102 上以多种构造形成，如$(HL)^n$、$(LH)^n$、$(LHL)^n$、$(HLH)^n$ 以及它们的组合，其中 n 是一个 1 到 100 之间的整数，典型地为 2-4，L 和 H 层各自是在选定设计波长上的 1/4 波长厚度。其它合适的光学设计也可以通过不同光学厚度的 H 和 L 涂层的组合获得，在一些设计中，一些层可能不具有相同波长的 1/4 波长厚度。类似地，一些光学设计可能是对称的，如 $H(LH)^n$。

衍射衬底箔可以由带有直线的、交叉的或其它构造的凹槽制造。凹槽的形状可以是三角形的、正弦曲线形、方波形等。在这些种类的颜料中，已涂敷物体的光学外观强烈依赖于零级和更高级的衍射效率。不同级的效率通过选择箔衬底光栅的凹槽深度、形状和频率实现。

薄膜层可以从衬底移开，作为薄膜涂敷或者加工为颜料薄片用于例如涂料、油墨、粉末涂层、化妆品、塑料挤出物和铸件中。薄膜层在与衬底脱离之前可以粘合到转移衬底或者背衬上。

图 1B 是依据本发明的一个实施方案，全介质衍射颜料薄片 120 的简化横截面。压花介质薄片衬底 122 已经用一个外部介质层 124 封装，分散在载体 126 如涂料载体或油墨载体中。或者，不用外部介质层封装薄片衬底。

压花介质薄片衬底具有与外部介质层明显不同的折射率，以建立衍射界面 128。尽管介质颜料薄片只有 3 层，但是形成了 4 个衍射界面 128、130、132、134。第一衍射界面 130 在载体 126 和外部介质层 124 之间，第二衍射界面 128 在外部层和薄片衬底 122 之间；第三衍射界面 132 在薄片衬底和外部介质层的另一侧之间，第四衍射界面 134 在外部介质层的另一侧和载体之间。每个衍射界面可以对颜料的衍射

效果有贡献，因为薄片是全介质的，允许未被上面的界面衍射的光被下面的界面衍射。在带有金属反射体层的常规衍射薄片中，上面介质层的衍射效果对薄片的衍射没有显著贡献，因为在介质层和周围载体之间的折射率差异不是足够大，且这些层的厚度典型地对衍射效果没有贡献。

分散在适当载体中的 3 层介质堆可以典型地获得 20-40%范围内的反射率。例如，当用在需要通过颜料的高度透射率的应用中比如当套印图像时，这些低反射率衍射颜料是所需要的。当使用具有较低反射率的全介质颜料薄片时，应该避免颜料薄片的重叠，因为透射过上部薄片的光可以衍射穿过下部薄片，从两薄片衍射穿过的光可能发生干涉，降低衍射的“霓虹”效果。这些低反射率薄片可以在相对低的浓度使用或涂敷以避免重叠介质衍射颜料薄片。

外部介质层可以采用溶胶-凝胶法或包括各种等离子体辅助真空沉积法的真空沉积法、或其他方法涂敷。在具体实施方案中，载体有低的折射率，而外部介质层有高的折射率。在其他实施方案中，外部介质层可以具有有对衍射无贡献的光滑外表面。在那种情况下，需要避免与载体形成反射界面，例如通过在低指数载体中使用低指数外部层。在一些情况下，用分散在载体中的衍射光栅压花的单层介质薄片产生了衍射效果，比如在低指数载体中的高指数压花薄片，或反之亦然。

图 1C 为依照本发明的另一个实施方案的全介质衍射颜料薄片 140 的简化横截面。外部层 142、144 为高指数材料，中心层 146 也一样，中间层 148、150 为低指数层，提供了一个通常称为 HLHLH 的光学设计。即，高指数层由具有高折射率的材料制成，低指数层由具有低折射率的材料制成。依照本发明的其他实施方案的类似颜料薄片可以有更多或更少的层。这个设计和其他具有奇数层的设计提供了都是高指数层的外部层 142、144。对将被分散在低指数载体中的薄片而言这种

造型是需要的，因为如果外部层的外表面用衍射光栅压花，两个外部层都将在载体中提供衍射界面。低指数外部层将在低指数载体中趋于“消失”，即使它在空气中产生反射界面。或者，5 层薄片可具有用于例如高指数载体中的 LHLHL 光学设计。

一般地，需要在尽可能少的层中获得希望的颜料效果。可以依照颜料薄片需要的反射率选择层数。在高-低介质堆中使用常规材料，3 层堆典型地可以在空气中获得约 20-40%之间的平均反射率，5 层堆典型地具有约 70%的反射率，11 层堆典型地具有约 90%的反射率。在白色衍射颜料的例子中，需要空气中约 20%的平均反射率以提供合适的衍射效果，而在一些实施方案中，需要空气中小于 90%的平均反射率以提供强烈的衍射效果，但是允许一些到达或来自下面衬底的透射。更多的层通常产生更多的反射直到介质堆接近完全反射。这样，只有少数介质层的颜料薄片可以达到合适的反射率，以得到所需的衍射效果。当然，反射率涉及具有特定波长的光，除了其它变量以外还取决于所使用的材料。

可以选择介质堆中层的厚度来提供二向色效果，其中一种颜色的光被反射，另一种颜色的光穿过堆被透射。这些二向色堆经常呈现通常称为色变的现象。色变是随着观察角度(或照明角度)变化被感知颜色中的变化。二向色效果与介质衍射结构的组合是特别需要的，以避免具有低到中等反射率的重叠介质衍射薄片的破坏性干涉。二向色设计实际上起滤波器作用。相比于白色衍射颜料薄片(中心在可见光谱区)，具有二向色效果的衍射颜料将显示部分可见光谱，滤掉其他部分。衍射颜料可以用展示极少色变的薄膜堆制作，通过将光学设计置于可见光谱(白色)中间或通过利用不产生显著薄膜干涉、但提供反射界面以产生衍射效果的介质薄膜堆。

III. 实验结果

依照本发明实施方案，制造和测试了许多不同种类的介质衍射颜料薄片。颜料薄片以 0.3：3.9(颜料：粘结剂)的比率混合到透明的涂料粘结剂中以形成涂料配方。通过利用刮刀压延颜料，将涂料制剂涂敷于 LENETA™卡片(通常，卡片具有白色区域和黑色区域)上。刮掉油墨或涂料通常使颜料薄片在卡片外表面的平面上变平。可以利用其他技术如喷涂、涂染、丝网印刷或凹版印刷来涂敷涂料或油墨，这些技术基本上将颜料薄片与衬底平面对准。

在带有 DATA COLOR SF600+分光光度计的漫射光照明下，使用累计球进行反射率测定。测角分光光度(“色变”)测定依照标准 CIE™色度学规则在 45°入射角、从-32°到 80°接受角在黑色 Leneta™卡片区域上进行。

制造了几个在背景颜色中本质上显示中性的样品。这些颜料可以用在白色物体上以得到白色衍射效果。类似地，透明的全介质颜料可以用在有色物体上，以在基本不改变基色的条件下提供散射效果。例如，透明的衍射颜料薄片可以涂敷在红色物体上以获得红色衍射效果。使用金属反射体的衍射颜料由于通常不透明的金属层通常使下面物体的颜色发亮或变暗。

图 2A 是依照本发明实施方案，测量 3 个不同光学设计的反射率相对波长的一组简化曲线。第一条曲线 200 是设计波长为 450nm、使用 ZnS 作为高指数材料、使用 MgF_2 作为低指数材料的 5 层设计(HLHLH)。衍射光栅为 2000 行/mm。当在反射方向观察时，光学设计具有浅蓝色的色调作为背景颜色。

第二条曲线 202 为一个九层设计，其第一层为在 500nm 的 1 个 1/4 波长厚度的 ZnS，第二层为在 495nm 的 2 个 1/4 波长厚度的 MgF_2，第三层为在 500nm 的 1 个 1/4 波长厚度的 ZnS，第四层为在 495nm 的 1 个 1/4 波长厚度的 MgF_2，第五层为在 400nm 的 1 个 1/4 波长厚度的

ZnS，第六层为在397nm的2个1/4波长厚度的MgF_2，第七层为在400nm的2个1/4波长厚度的ZnS，第八层为在397nm的2个1/4波长厚度的MgF_2，第九层为在400nm的2个1/4波长厚度的ZnS。衍射光栅具有1400行/mm的行间隔。这个光学设计在颜色中相当中性。

第三条曲线204为七层设计，其第一层为在434nm的2个1/4波长厚度的ZnS，第二层为在375nm的2个1/4波长厚度的MgF_2，第三层为在391nm的2个1/4波长厚度的ZnS，第四层为在354nm的2个1/4波长厚度的MgF_2，第五层为在391nm的2个1/4波长厚度的ZnS，第六层为在375nm的2个1/4波长厚度的MgF_2，第七层为在434nm的2个1/4波长厚度的ZnS。衍射光栅具有1400行/mm的行间隔。在反射方向观察时，这个光学设计具有金黄色色调作为背景颜色。

图2B是图2A中所示样品的一组简化测角分光光度曲线。第一条曲线206说明了结合图2A中的第一条曲线200讨论的淡蓝色样品的色变。第二条曲线208说明了结合图2A中的第二条曲线202讨论的中性样品的色变。第三条曲线210说明了结合图2A中第三条曲线206讨论的金黄色样品的色变。类似地，可以为其他背景颜色设计和制造其他图案。

图2A中显示的反射率曲线说明了光谱的一部分比另一部分具有较高的反射率的典型特征。在可见光谱内全介质薄片的平均反射率是在约400-700nm之间平均所得的反射率。对于全介质衍射薄片，没有被反射的光通常透射穿过薄片。这样，透射特征曲线是反射率曲线的反相。平均反射率在薄片的反射率和透射率之间提供了平衡指示。在本发明的一个实施方案中，在全介质颜料薄片的可见光谱内的平均反射率为至少20%(在空气中测定)以提供需要的衍射效果。在另一个实施方案中，在全介质颜料薄片的可见光谱内的平均反射率不大于90%(在空气中测定)，以允许透射光穿过衍射颜料薄片到达下面的衬底，并使得印刷在下面衬底上的颜色或图像可被观察到。

图 3A 为测定 3 个不同中性光学设计的反射率相对波长的一组简化曲线。层的不同数量(“层数”)影响颜料的总反射率。这些设计中的每一个都位于可见光区的中间以避免展示特殊的背景色调。所以这三个例子都有 1400 行/mm 的衍射光栅图案，每个样品使用 ZnS 作为高指数材料，使用 MgF_2 作为低指数材料。第一条曲线 300 显示了三层设计(HLH)的反射性能，每层在 550nm 有一个 1/4 波长厚度。尽管具有 3 层介质堆的单个颜料薄片可以达到 20－40％的反射率，但是据信，这里的较高反射率归因于在光背景上的许多颜料薄片层，以及多层薄片对整体反射率有贡献。第二条曲线 302 说明了七层设计的反射性能：在 500nm 有(HLH)；在 550nm 有(L)；在 600nm 有(HLH)。第三条曲线 304 显示了七层设计的反射性能：在 500nm 有(HLHLH)，在 550nm 有(L)，在 600nm 有(HLHLH)。

图 3B 为图 3A 中所示样品的一组简化测角分光光度曲线。可以看出该刻度与图 2B 中显示的一组曲线不同，色变通常小一些。第一条曲线 306 为三层设计，第二条曲线 308 为七层设计，第三条曲线 310 为十一层设计。这些样品具有相对较小的色变，这在一些应用中是需要的。

IV. 衍射和非衍射颜料薄片的比较

通过将薄膜层沉积在聚合物网衬底上的隔离层上，从而形成介质衍射颜料。两个聚合物网衬底用衍射光栅压花。一个介质衍射颜料薄片样品在用具有 1400 行/mm 频率的衍射光栅压花的衬底上制造，另一个薄片样品在用具有 2000 行/mm 频率的衍射光栅压花的衬底上制造。通过将相同薄膜层沉积在光滑(未压花的)的聚合物网衬底上的隔离层上，从而制造非衍射全介质颜料。当与油墨载体混合并涂敷于黑色背景时，没有衍射光栅的颜料薄片只显示了蓝到紫(“色移”)色，没有衍射光学效果，而具有 1400 行/mm 的衍射光栅的颜料薄片和具有 2000 行/mm 的衍射光栅的颜料薄片除了偏移的蓝到紫的背景颜色

外还都显示了衍射光学效果。这三个色移样品在后文称为“蓝色二向色”样品。

用于制造所有三个蓝色二向色颜料薄片样品的涂层设计如下：

在 440nm 为 1 个 1/4 波长厚度的 MgF_2/在 440nm 为 1 个 1/4 波长厚度的 ZnS/

在 440nm 为 1 个 1/4 波长厚度的 MgF_2/在 440nm 为 1 个 1/4 波长厚度的 ZnS/

在 440nm 为 1 个 1/4 波长厚度 MgF_2/在 440nm 为 1 个 1/4 波长厚度的 ZnS/

在 440nm 为 1 个 1/4 波长厚度的 MgF_2/在 440nm 为 3 个 1/4 波长厚度的 ZnS。

图 4A 显示了用漫射 8° 累计球测量三个蓝色二向色颜料样品的一组反射率曲线。每个蓝色二向色颜料样品与透明的载体混合，压延至黑色卡片上。第一条曲线 400 显示了用具有 1400 行/mm 的蓝色二向色衍射颜料薄片制造的样品的反射率。第二条曲线 402 显示了用具有 2000 行/mm 的蓝色二向色衍射颜料薄片制造的样品的反射率，第三条曲线 404 显示了非衍射蓝色二向色样品的反射率。反射率颜色数据说明颜料压延的样品呈现主要是浅蓝色的颜色。

图 4B-4D 为上面所讨论的 1400 行/mm、2000 行/mm 和“单一的”(非衍射的)样品的几组简化的测角分光光度颜色轨线和色度曲线。色变曲线(通常称为 a*b*表)和反射率数据用 MURAKAMI 测角分光光度仪获取。a*b*表显示了用颜料薄片组合物涂覆的固定样品物体的颜色(a*, b*坐标)变化。

图 4B 显示了当照明角度变化时，用 1400 行/mm 的衍射光栅制造的蓝色二向色颜料薄片样品在不同观察角度上的颜色轨线。这些颜色轨线有助于理解当观察用颜料涂覆(例如着色)的曲线物体时观察者体

验到的颜色变化。每个颜色轨线代表一个恒定的观察角度，连接被测数据点（色值）的轨迹连续线代表一系列照明角度。

为了理解观察者对于用颜料涂覆的弯曲物体的感知，当观察者和照明角度都变化时，单条轨线是不够的。依照本发明实施方案，在 a*b* 图表中与观察者和照明条件递增量相反的颜色空间可以帮助理解通过用涂料或油墨涂覆弯曲表面获得的光学效果。本发明的颜料的一个优点及其在涂料中的应用是在照明条件范围内突出了物体的弯曲。颜色空间可以由第一条轨线上的任何点绘出或得到，其中轨线上的运动代表照明源倾角相对于曲面法线的变化。可以绘制邻近的轨线以对应观察者方向上的变化如当固定观察者观察物体弯曲部分时发生的变化。

图 4B 中 a*b*图表中的第一条曲线(颜色轨线)403 代表 12°的固定观察角度，第二条曲线 405 代表 20°的固定观察角度，第三条曲线 407 代表 30°的固定观察角度，第四条曲线 409 代表 40°的固定观察角度，第五条曲线 411 代表 50°的固定观察角度，第六条曲线 413 代表 60°的固定观察角度，第七条曲线 415 代表 70°的固定观察角度，第八条曲线 417 代表 80°的固定观察角度。

图 4C 显示了用具有 2000 行/mm 的衍射光栅制造的蓝色二向色颜料薄片的颜色轨线。在图 4C 的 a*b*图表中的第一条曲线(颜色轨线)403’代表 12°的固定观察角度，第二条曲线 405’代表 20°度的固定观察角度，第三条曲线 407’代表 30°的固定观察角度，第四条曲线 409’代表 40°度的固定观察角度，第五条曲线 411’代表 50°的固定观察角度，第六条曲线 413’代表 60°度的固定观察角度，第七条曲线 415’代表 70°的固定观察角度，第八条曲线 417’代表 80°度的固定观察角度。

图 4D 显示了没有衍射光栅图案所制造的单一蓝色二向色颜料薄片样品的颜色轨线。在图 4D 的 a*b*图表中的第一条曲线(颜色轨线)403”代表了 12°的固定观察角度，第二条曲线 405”代表了 20°的固

定观察角度，第三条曲线 407”代表了 30°的固定观察角度，第四条曲线 409”代表了 40°的固定观察角度，第五条曲线 411’’代表了 50°的固定观察角度，第六条曲线 413”代表了 60°的固定观察角度，第七条曲线 415’’代表了 70°的固定观察角度，第八条曲线 417”代表了 80°的固定观察角度。

对于每个观察角，在仪器的照明源方向以 10°为增量从法线向样品从 0°跳变到 70°时，由颜料的全部光谱响应计算得到图 4B-4D 中的颜色坐标。这样，每条曲线上的每个数据点代表照明源方向上的 10°跳变。这样，每个数据点上照明源的角度值可以通过从每个轨线终端的开始或末端计算测定，其在图表中标记为 0 或 70。这样，对于关于样品表面的 50°观察角，从法线方向到 70°入射角扫描照明源可导致对应于轨线的被观察颜色。

图 4E 为关于上面图 4A-4C 论述的三个蓝色二向色样品在 50°观察角度上的一组色变曲线。第一条曲线 418 表示当照明角度从法线到样品从 0°变化到 70°时具有 1400 行/mm 的蓝色二向色颜料样品，第二条曲线 420 表示具有 2000 行/mm 的蓝色二向色颜料样品，第三条曲线 422 表示平面的(未压花的)非衍射蓝色颜料样品。

对于非衍射蓝色颜料，在图 4E 的 a*b*图表中所示的颜色轨线 422 形成一个在镜面反射条件附近具有顶点 428 的椭圆形状，以逆时针方式前进，在原点有相对的顶点 410，对于这些非衍射二向色颜料薄片而言这是典型的轨线路径。这类颜色轨线是在其他照明和观察角度下的非衍射二向色颜料的颜色轨线的前兆。

对于衍射蓝色二向色颜料，在图 4E 的 a*b*图表中显示的轨线 418、420 不会形成通常与二向色颜料相关的规则颜色轨线。这些轨线的不规则路径以最小重叠覆盖了很宽范围的颜色空间，这将沿着弯曲表面提供更高的颜色对比和区别性颜色。这样，相比于用相似的没有

衍射结构的色移二向色颜料，沿着用衍射的色移蓝色二向色颜料涂覆的弯曲表面的各种区域将呈现不同组的颜色。

在光学衍射和干涉效果组合的地方，着色范围通常不是关于点对称的，但对于观察者和照明的每一位置而言它将是唯一的。通过将色移效果和衍射颜色组合，物体的曲率和深度将在散射和高度校准的照明条件下变化的独特配色方案中是突出的。图 4E 显示了在 50°观察、入射光以 10°的间隔在 0°到 70°变化时样品的颜色轨线。非衍射样品的最高色度接近镜面反射(50°入射)428。但是，在具有频率为 1400 行/mm 的衍射颜料情况下，最高色度在离法线大约 10°的照明方向上获得。在具有 2000 行/mm 的样品情况下，0°(法线)照明 408 是形成最高色度的条件。当然，其他凹槽频率、形状、深度等将以先前没有见过的新的不同方式改变颜色轨线。

V. 应用

图 5 是依照本发明实施方案的物品 500 的部分简化横截面。物体或衬底 502 已经用一层常规涂料 504 着色、或另外涂覆或染色。例如，在一些实施方案中，衬底可以为白色，省略了涂料层。依照本发明实施方案的涂料层 506 已经涂敷到物品上。这种涂料包括分散在载体 510 如涂料载体或油墨载体中的全介质衍射颜料薄片 508。在一个实施方案中，载体是透明的，在另外一个实施方案中载体是带颜色的，但是载体通常是透明的以利用颜料薄片的衍射特征。有色的二向色衍射颜料组合物可以用来获得衍射效果，类似于在白色物体上使用“白色”(中性)衍射颜料组合物。例如，红色二向色衍射颜料组合物可以涂敷到红色物体上以获得红色衍射效果。

在具体实施方案中，用白色涂料对物体着色，然后用依照本发明实施方案的涂料复涂。如果衍射颜料薄片在颜色上为中性的，这给物体赋予了白色衍射效果，这可以显著地加亮物体的曲线表面。在其他实施方案中，当在第一观察角度观察时，衍射颜料不呈现可感知的背

景颜色，但当在第二观察角度观察时，衍射颜料除了呈现衍射颜色外，还呈现背景颜色。

VI. 示例性方法

图 6 是依照本发明实施方案，制造具有衍射效果的物品的方法的简单流程图 600。提供了具有背景颜色的物体(步骤 602)。背景颜色可以涂在具有常规涂料的物体上，或者可以是组成该物体的材料的颜色。在具体实施方案中，背景颜色为白色。含有全介质衍射颜料薄片的涂料被涂敷到物体上(步骤 604)。涂料可具有透明的或染色的载体，可以含有其他颜料。衍射颜料薄片除了是衍射性的之外还可以包括二向色的或另外提供薄膜干涉。

本发明在不背离其精神或本质特征的条件下可以以其他具体形式体现。所述实施方案在所有方面被认为只是说明性的而非限制性的。因此，通过附加的权利要求书而不是前面的记述说明了本发明的范围。所有在等价于权利要求书的意义和范围内的变化都包含在它们的范围内。

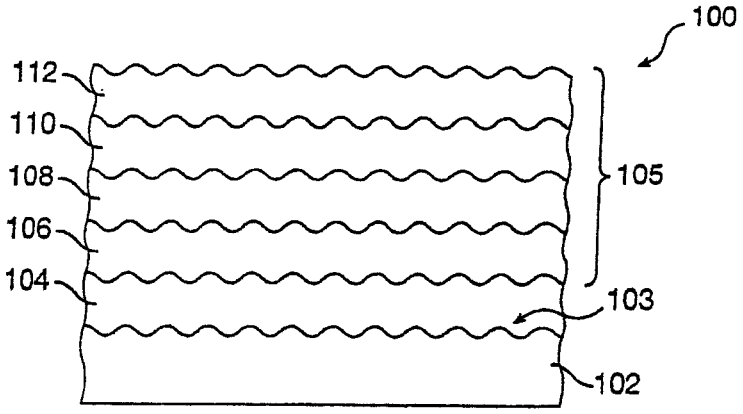

100
112
110
108
106
104
105
103
102

图1A

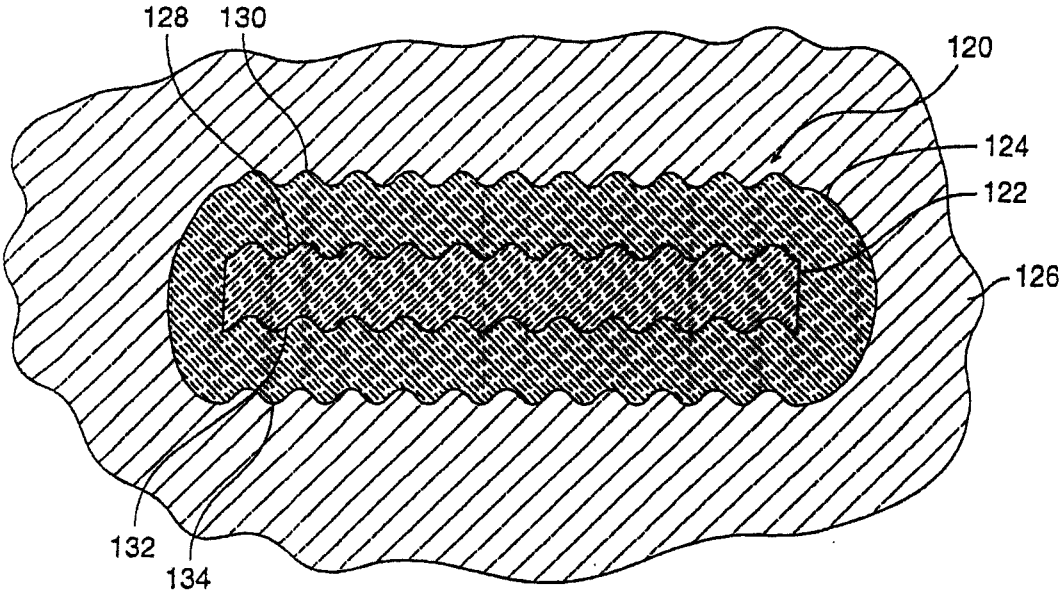

128
130
120
124
122
126
132
134

图1B

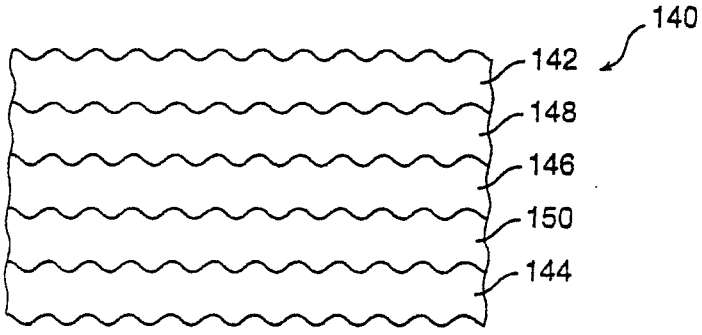

140
142
148
146
150
144

图1C

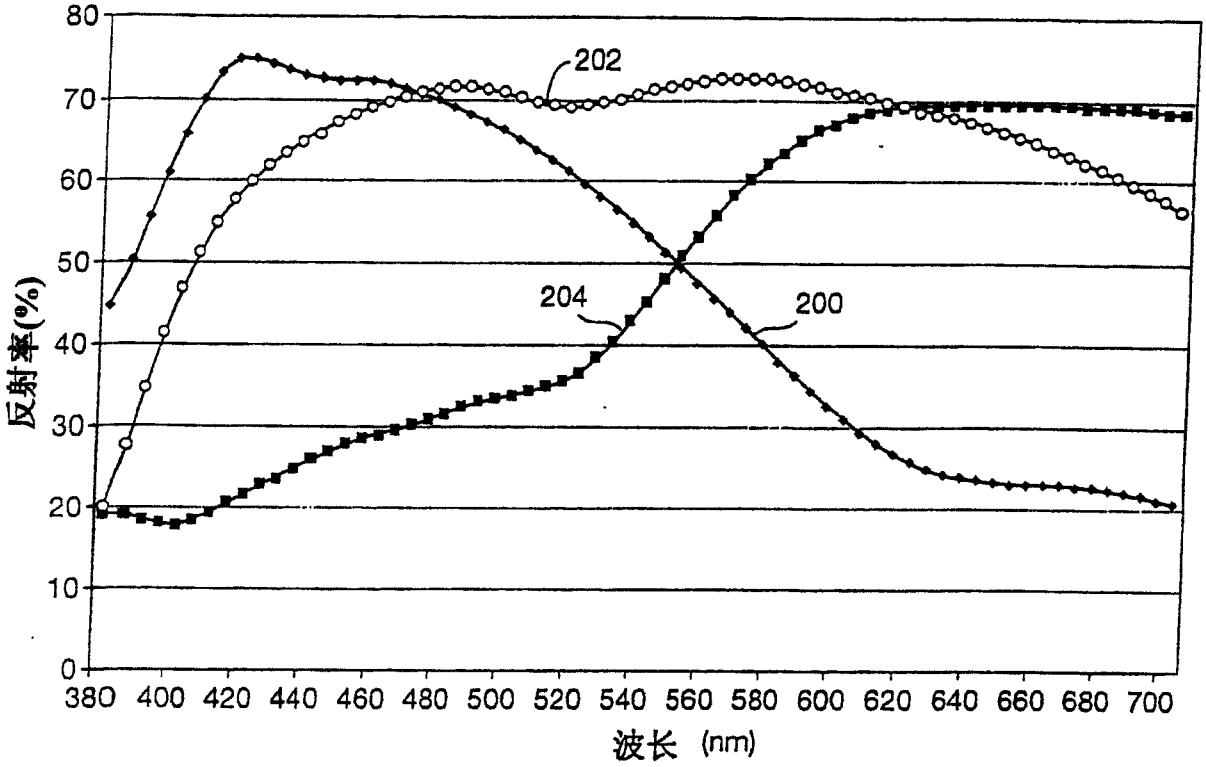

80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率(%)
202
204
200
380 400 420 440 460 480 500 520 540 560 580 600 620 640 660 680 700
波长 (nm)

图2A

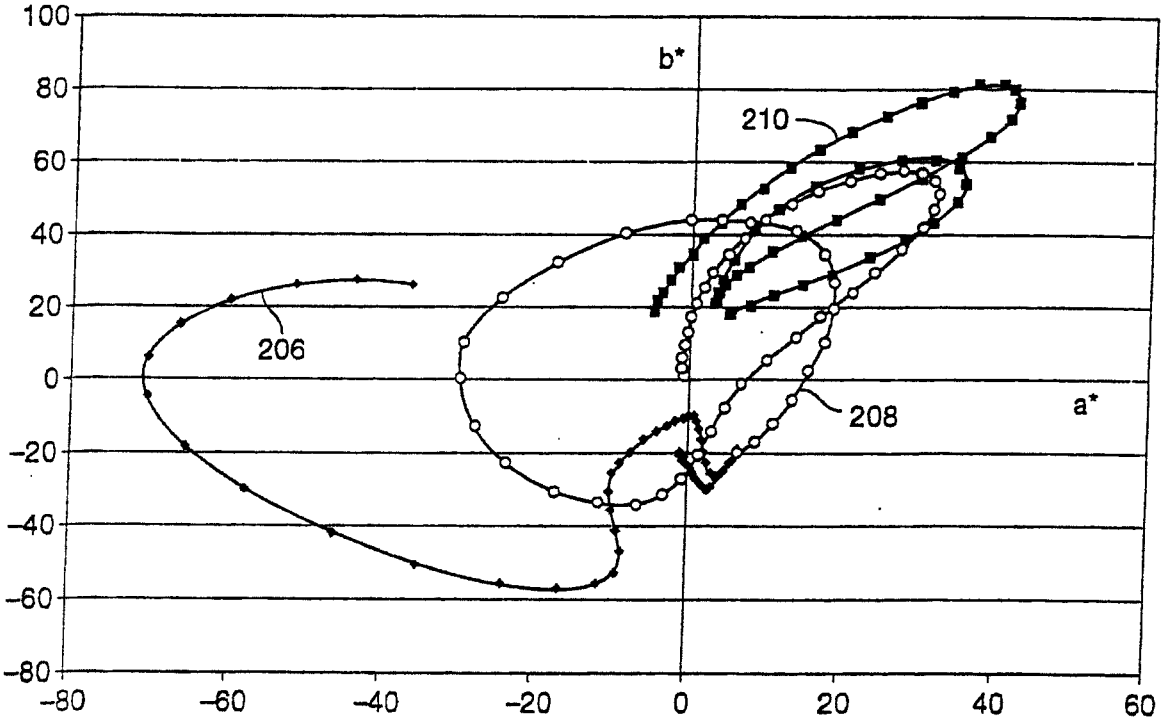

100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
b*
210
206
208
a*
-80 -60 -40 -20 0 20 40 60

图2B

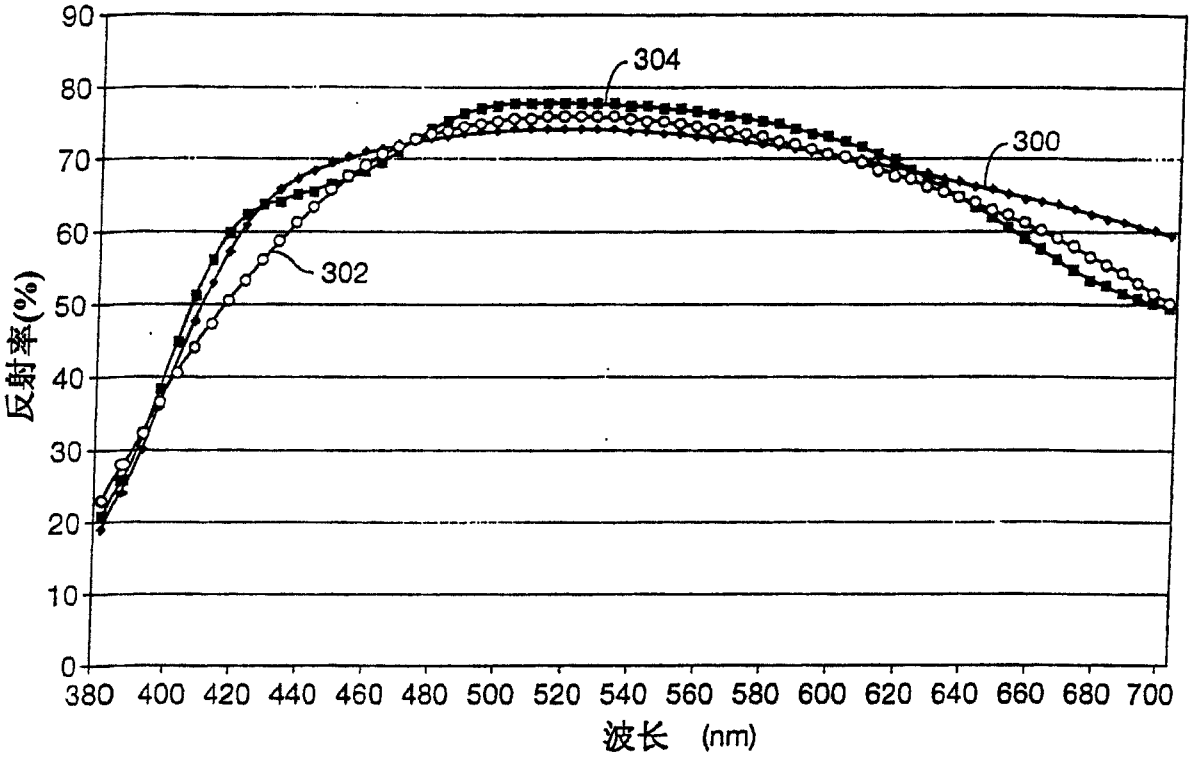

90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率(%)
304
300
302
380 400 420 440 460 480 500 520 540 560 580 600 620 640 660 680 700
波长 (nm)

图3A

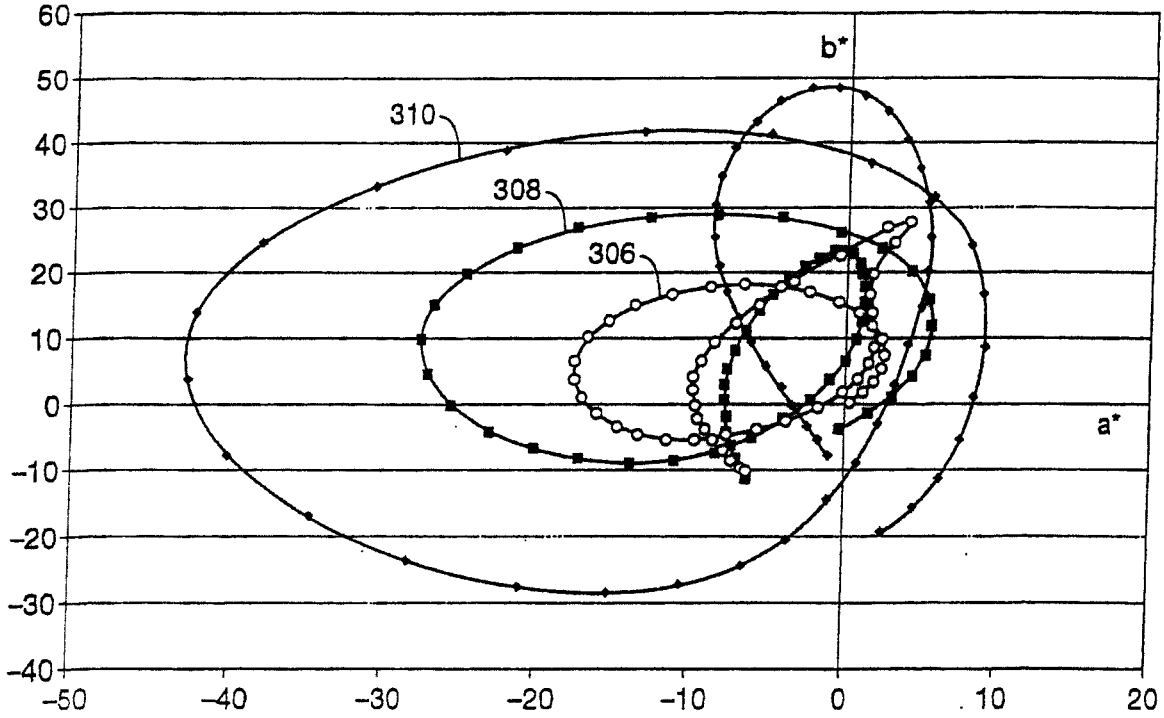

60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
b*
310
308
306
a*
-50 -40 -30 -20 -10 0 10 20

图3B

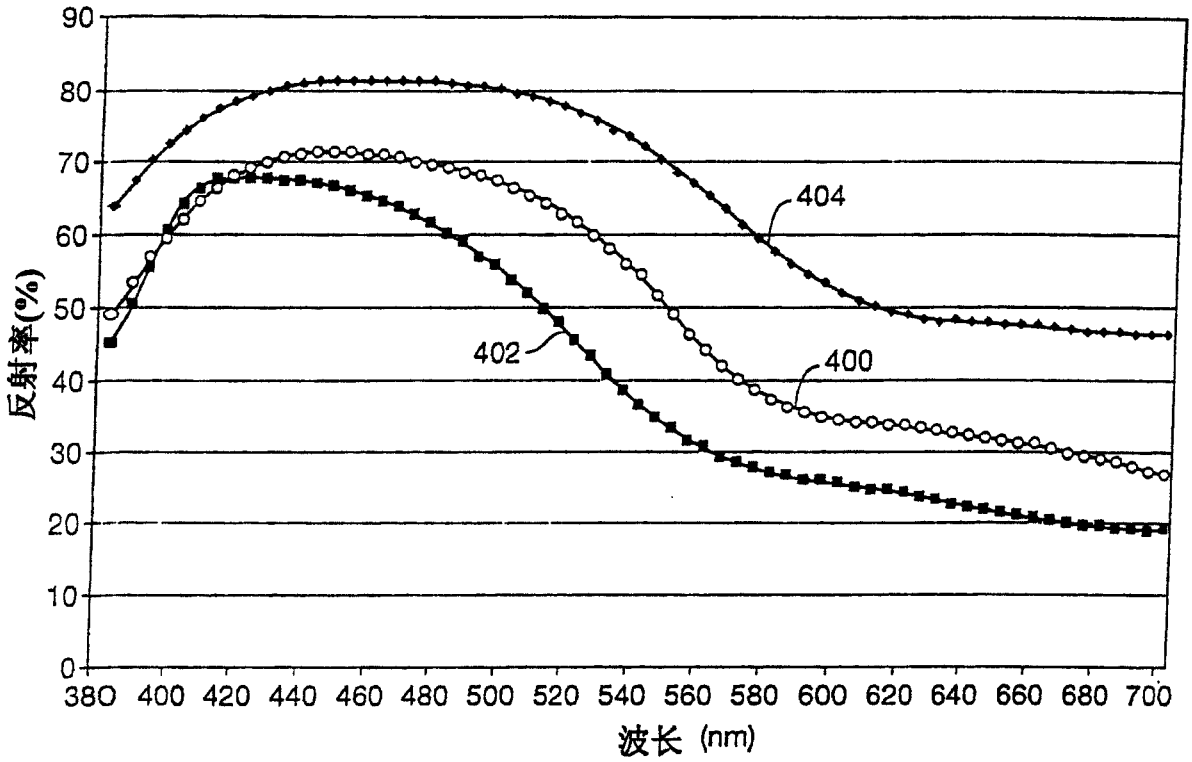

90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
反射率(%)
380 400 420 440 460 480 500 520 540 560 580 600 620 640 660 680 700
波长 (nm)
404
402
400

图4A

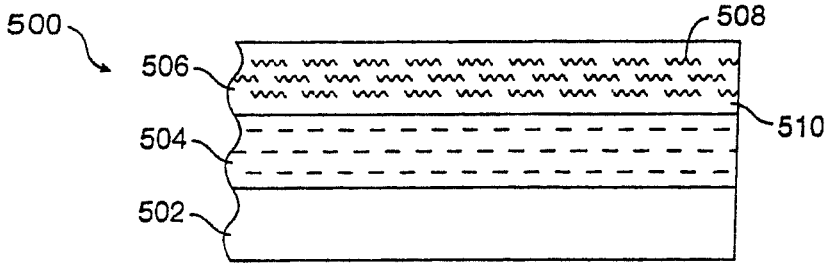

500
508
506
510
504
502

图5

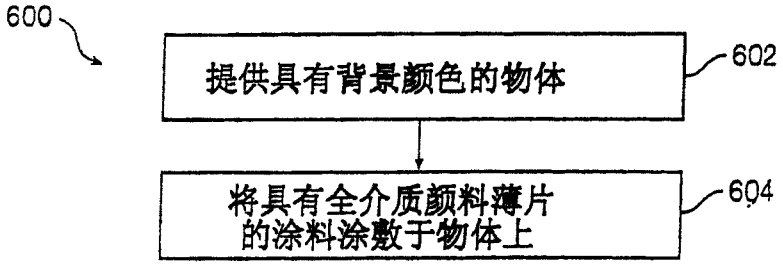

600
提供具有背景颜色的物体
602
将具有全介质颜料薄片
的涂料涂敷于物体上
604

图6

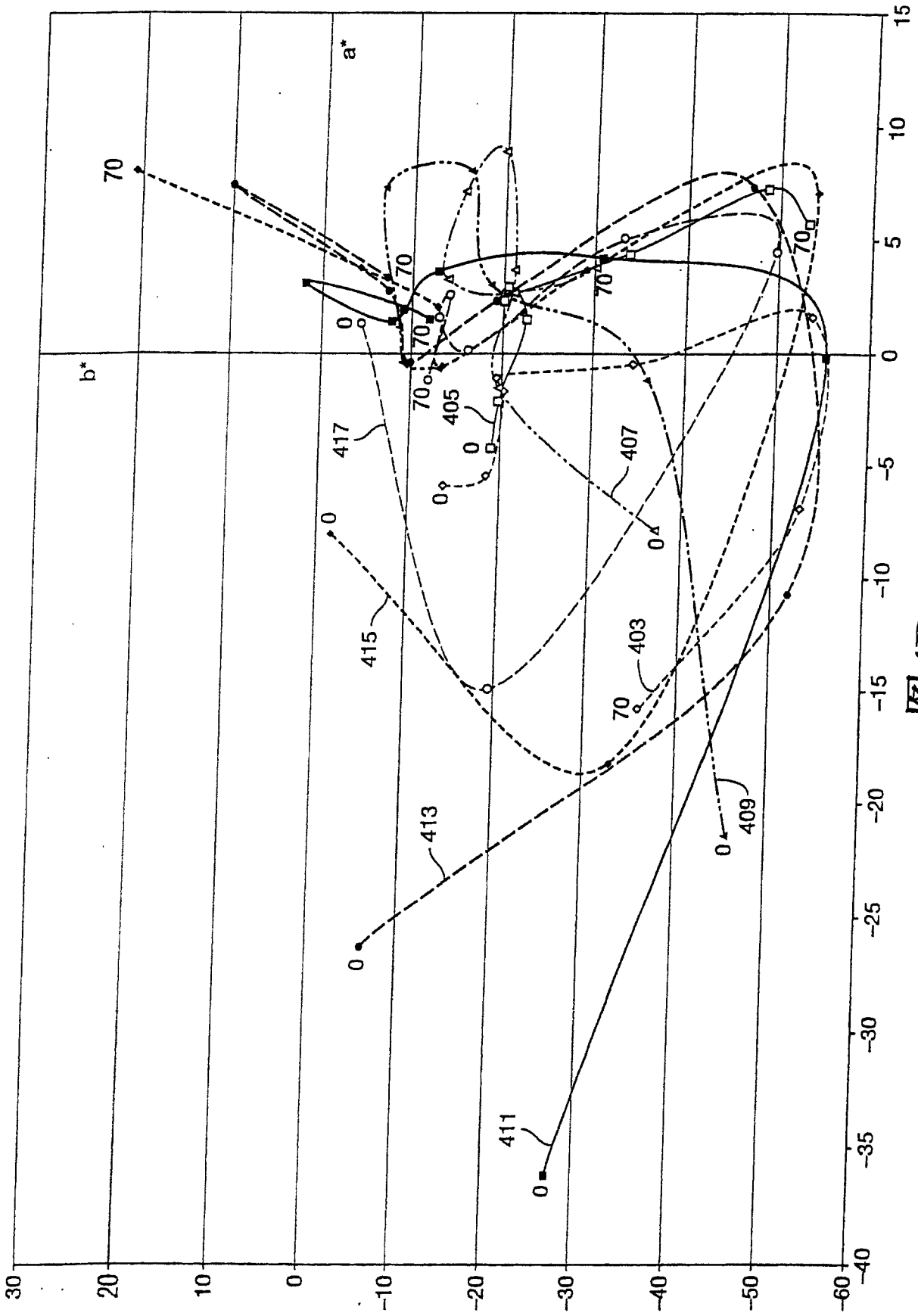

a*
b*
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
70
0
403
405
407
409
411
413
415
417

图4B

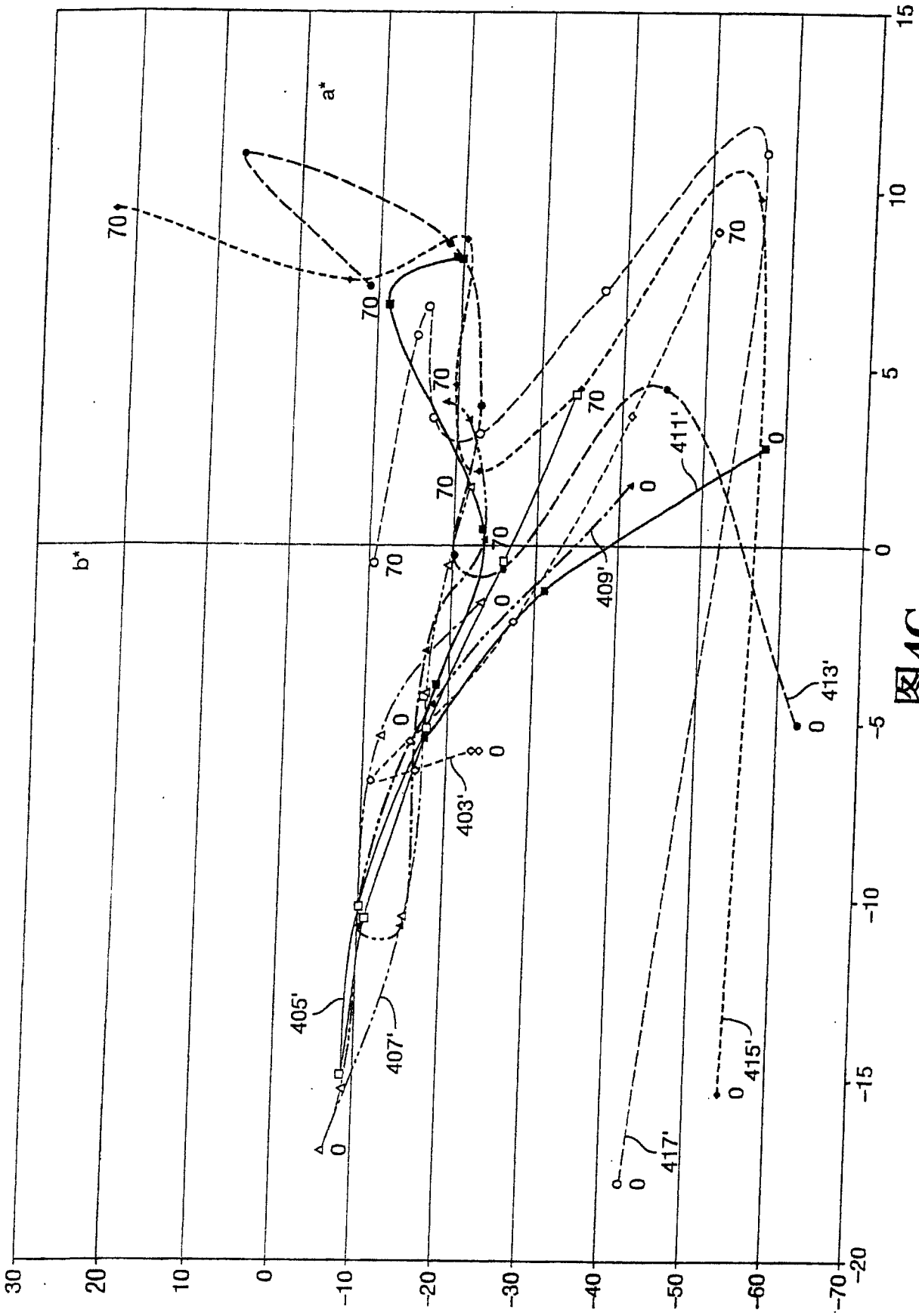

a*
b*
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
70
0
405'
407'
403'
409'
411'
413'
415'
417'

图4C

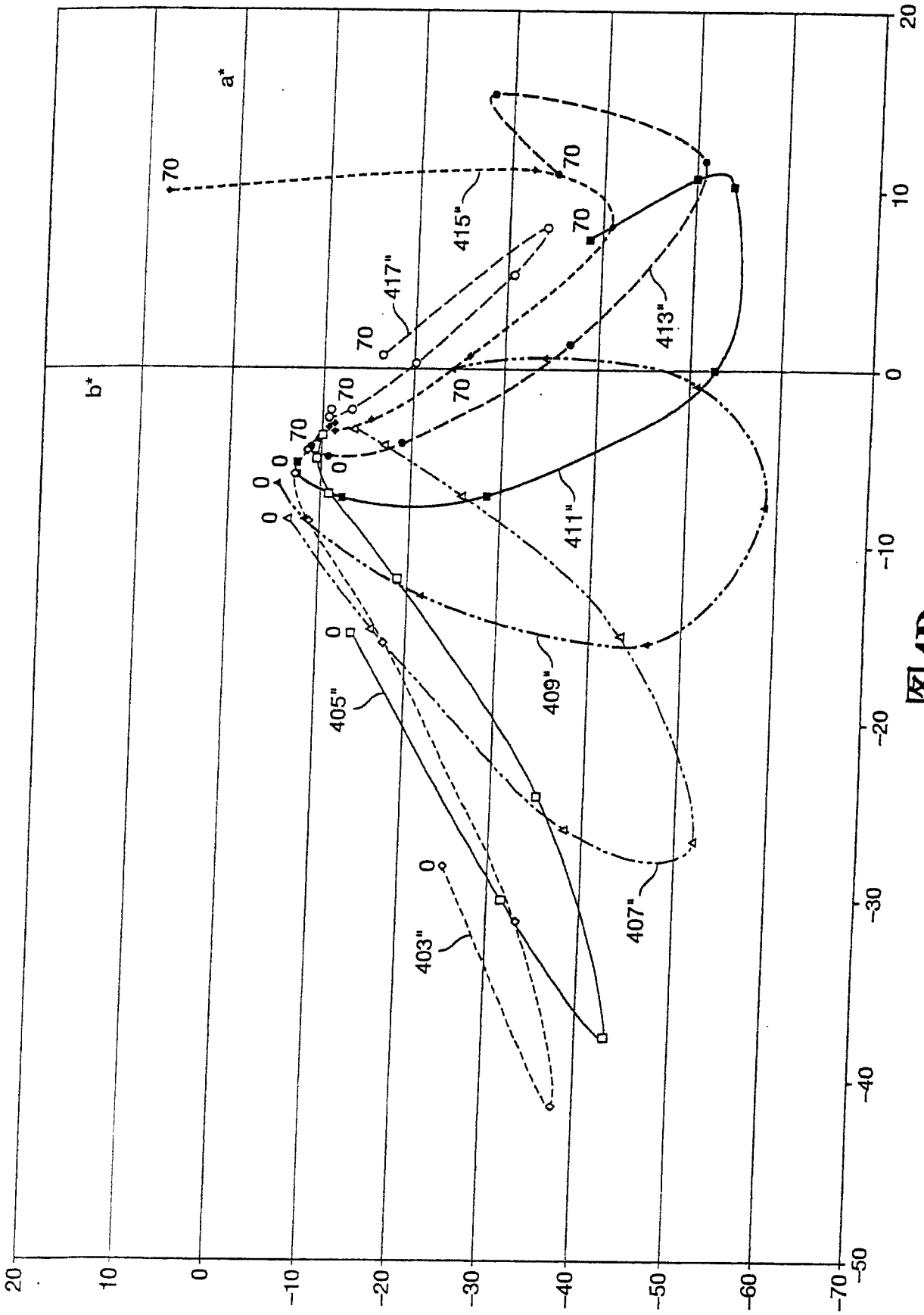

a*
b*
403"
405"
407"
409"
411"
413"
415"
417"
0
70
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-50
-40
-30
-20
-10
0
10
20

图4D

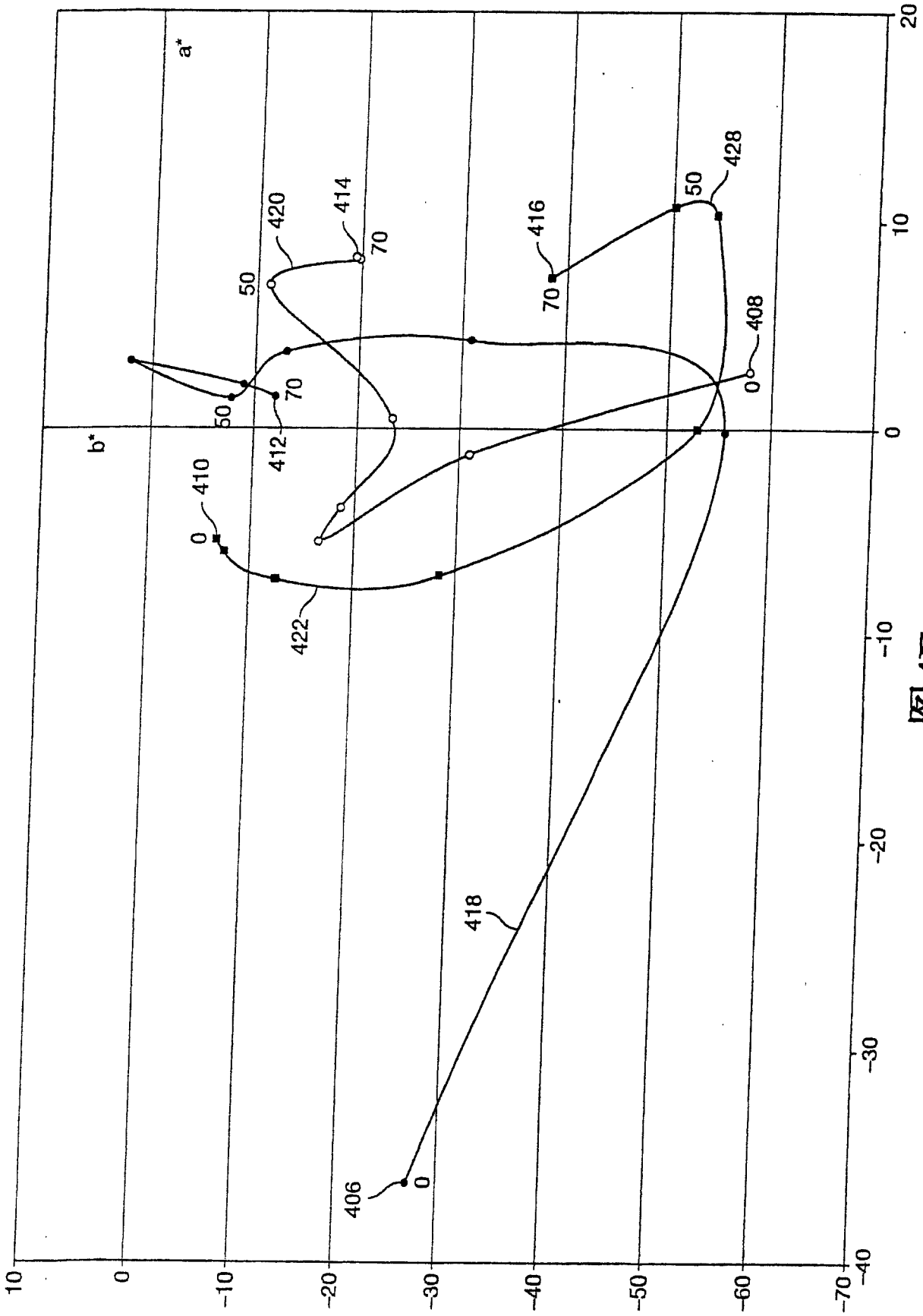

a*
b*
20
10
0
-10
-20
-30
-40
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
406
0
418
410
0
422
412
50
70
420
50
414
70
416
70
428
50
408
0

图4E