

申請日期	87. 2. 04.
案 號	87101419
類 別	u9c 1/00



C4

公告本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 562841  
~~新~~型

一、發明 名稱	中 文	具透明中間層之多層干擾顏料
	英 文	"MULTILAYER INTERFERENCE PIGMENT WITH A TRANSPARENT MIDDLE LAYER"
二、發明人 創作	姓 名	1.傑哈德 普法夫 2.瑪詩亞斯 更斯 3.格德 包爾 4.克里斯堤那 史妝可 5.馬汀 佛如
	國 籍	1.-5.均德國
	住、居所	1.-5.均德國達斯達特市法蘭克福路250號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商馬克專利公司
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國達斯達特市法蘭克福路250號
	代 表 人 名 姓	1.哈柏爾 博士 2.賓士 博士

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：	A6
大類：	B6
IPC分類：	

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權德國 1997年2月27日 19707806.0 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(1)

本發明係關於一種多層干擾顏料，其包含具低折射率材料與金屬或具高折射率材料的交替層，而其中間層則是以具低折射率透明或半透明材料形成。

具有高折射率材料與低折射率材料交替層之多層顏料為一般所熟知。其主要包括者為金屬氧化物。然而該高折射率材料亦可取半透明金屬層取代。金屬氧化物層的製造係以溼法，即令金屬鹽溶液的金屬氧化物水合物沉澱於一基材材料，或是在真空以蒸汽附著或噴濺方法製得。例如，美國專利字號第4,434,010號所述之一種多層干擾顏料，其即包含一反射材料(鋁)中間層，以及以二各具高與低折射透明介電材料，如二氧化鈦與二氧化矽的交替層，位於中間鋁層的兩側。在該顏料進一步具體實例中，連接中間鋁層的各層係由氟化鎂與鉻形成。此種顏料被用於證卷方面的印刷。

在JP H7-759 (A)中述及一種具金屬光澤的多層干擾顏料。其包含以二氧化鈦與二氧化矽交替層塗覆之基材。該基材係由鋁，金或銀片，或塗覆金屬層的雲母與玻璃片所形成。此顏料具有高隱匿能力。在需要顏料材料具高透明性的用途方面，例如在農業用薄膜方面，此一顏料並不適用。此外，其另一缺點在於該種干擾顏料典型的深度效果無法產生，這是因為形成核心部份金屬層有高度的光折射，使得位於應用媒介更深層的顏料顆料，僅能對光學外觀提供非常少的助益。干擾效果因此僅限於位在金屬層的各層。

## 五、發明說明(2)

本發明之目的在於提供一種實質透明干擾顏料，其具有強烈干擾色彩，以及與角度密切關連的干擾色彩。另外，本發明的在於提供在可見光範圍與紅外線範圍具有特殊光譜特性的顏料。

此目的可藉本發明之包含一具低折射率透明或半透明材料中間層，與一金屬或具高折射率材料交替層，及具低折射率材料層位於中間層兩側的多層干擾顏料而達到。

根據本發明之下列製備該新穎顏料方法亦可達到該目的：

- 施覆一包含水或溶劑可溶材料的離型層於一基材，
- 令包含具低折射率材料及金屬或具高折射率材料交替層的疊層系統附著於離型層，其所施覆之中間層為低折射率之透明或半透明材料層，
- 令離型層溶解以移出在基材上成形之疊層系統，並對該片狀干擾顏料清洗與乾燥，
- 於氮氣流內加熱處理該顏料到 $100^{\circ}\text{C}$ 至 $300^{\circ}\text{C}$ ，及
- 研磨並分類該處理後顏料。

本發明亦可提供作為用於顏料漆，印刷墨水，塑膠與化妝品及製造薄膜用途之新穎顏料。

該高折射率材料為具有或不具有吸收性質之金屬氧化物，或金屬氧化物混合物，例如 $\text{TiO}_2$ ， $\text{ZrO}_2$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ， $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 或 $\text{ZnO}$ ，或是具高折射率的化合物，例如鈦酸鐵，氧化鐵水合物或次氧化鈦，或是這些化合物相互混合，或與其它金屬氧化物混合之混合物及/或混合相。

該金屬以鋁、鉻，鎳，鉻-鎳合金，或銀為較佳。鉻與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

### 五、發明說明(3)

鋁在本文內為較佳，因其易於附著。另外，此處各層具有易於控制的反射率與高抗腐蝕性。

具低折射率材料為  $MgF_2$  或如  $SiO_2$ ， $Al_2O_3$  之金屬氧化物，或其混合物，其並同樣可具吸收性或非吸收性性質。若有需要，該具低折射率材料可以加入鹼金屬氧化物或鹼土金屬族氧化物為成份。

具低折射率材料則以採用聚合物較佳，例如丙烯酸酯。所用單體分子量在 200 到 1000 之間，並以單，雙，或三丙烯酸酯提供。至於官能基則包含烴類，多元醇，多元醚，聚矽氧或是氟化之類似聚四氟乙烯單體。此類單體可由電子束或紫外線照射方式聚合。所得到片層的對溫度穩定性可達  $250^\circ C$ 。丙烯酸酯層折射率範圍在 1.35 到 1.60 間。更詳細相關資料可在 David G. Shaw 與 Marc G. Langlois 於 1995 年 San Francisco MRS 會議所提 "Use of a new high speed acrylate deposition process to make novel multilayer structures"，及 1995 年 Illinois 州 Chicago 市 Society of Vacuum Coaters 所提 "A new high speed process for vapor depositing fluoro and silicone acrylates for release coating applications" 等文獻中得到。

高折射率層與低折射率層的折射率差異應至少 0.1。

高折射率層的層厚度值應調整在 20 nm 與 700 nm 間，以介於 60 nm 與 500 nm 間為較佳。金屬層層厚應調整到 5 至 20 nm 以得到半透明性。

多層系統能夠達到的最大可能反射，係視其層數與各層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 五、發明說明(4)

折射率而訂：

$$R = \left[ \frac{1 - (n_H / n_L)^{2p} n_H^2}{1 + (n_H / n_L)^{2p} n_H^2} \right]^2$$

這方程式中的  $n_H$  為高折射率層的折射率， $n_L$  為低折射率層的折射率， $p$  為層數(層數目)。此方程式在層數為  $2p+1$  內為正確。

最大反射層厚度在任何狀況下均為  $d = \lambda/4n$ ，或其倍數，而  $\lambda$  為波長。疊層厚度與數目視所需干擾色彩及干擾色彩角度關連性的效果而定。 $\lambda$  範圍在 400 nm(紫色光)到約 750 nm(紅光區)之間。為使得得到適當色彩，層厚度必須依光學較弱媒介折射率作調整。另外，此新穎顏料亦可用於製造能在鄰近波長區(紫外線-紅外線)具選擇性的適當顏料。

在精密光學方面，例如鏡面層的製造上，所用為光束分割儀或濾光器，及到 100 及以上的層數。此種數量的層數在製備顏料方面並無必要。通常在此的層數低於 10。

各單層係由根據已知技藝的金屬噴濺方式製造，所用金屬如鋁，或鉻，或合金，例如 Cr-Ni 合金，及金屬氧化物，例如氧化鈦，氧化矽或氧化錫銻，或使用金屬，金屬氧化物，或丙烯酸酯加熱汽化。

製備本新穎顏料較佳方式為真空帶塗覆，如美國專利字號第 5,440,446 號所述製備高壓容器的方法，以及 EP 0 733 919 號所述干擾色彩濾光器的製造。

## 五、發明說明(5)

干擾層系統所用基材為一聚乙稀對苯二甲酯(PET)彈性帶其它為聚酯、聚丙烯酸酯、聚乙稀(PE)或聚丙烯(PP)。

離型層使用於基材上的目的,是為能使干擾層系統由彈性帶上,在附著完成後脫離,其包含水或溶劑可溶材料,例如聚乙稀乙二醇,臘或聚矽氧。所用溶劑為水或丙酮。

在下文中,將對蒸汽附著干擾層施覆作更詳細說明:

在蒸汽附著技藝中,欲汽化物質在真空中加熱並蒸發。蒸汽於基材表面凝結後,得到所需薄層。蒸發作用在金屬容器(鎢,鉬或鈿金屬片所製盆)中以通過電流法直接加熱,或是以電子束撞擊。

該干擾層系統可以使用傳統帶蒸汽塗覆單元製備。該蒸汽附著單元包含一般所用組件,例如真空鍋爐,真空泵系統,壓力計及控制單元,蒸發器元件,例如電阻式蒸發器(盆)或電子束蒸發器,一組層厚度量測與控制系統,一組建立所設定壓力條件元件,以及氧氣的氣體入口反調節系統。

高真空蒸汽附著技藝於Vakuum-Beschichtung, Volumes 1-5; Editors Frey, Kienel與Löbl, VDI Verlag 1995中有詳細敘述。

以噴濺技藝施覆層上的敘述如下:

在噴濺技藝情況或是陰極原子化情況下,基材與板狀的塗覆材料(目標)間均會產生氣體放電(電漿)。塗覆材料受到由電漿而來高能量離子撞擊,例如氫離子,因而產生摩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(6)

擦或原子化。經原子化塗覆材料的原子與分子附著於基材，而形成所需薄層。

金屬與合金特別適於噴濺技藝。它們可高速率原子化，尤其是在所謂的"DC Magnetron"方法。如氧化物或次氧化物或氧化物混合物的化合物亦可作高頻噴濺而原子化。各層的化學組成是由塗覆材料(目標)的組成而決定。但是其仍可以被加入物質於形成電漿氣體而影響。特別氧化物或氮化物層是以在氣體空間加入氧或氮以製得。

各層結構可藉適當方式影響之，例如以電漿離子撞擊成長中的層。

噴濺技藝同樣在 Vakuun-Beschichtung, Volume 1-5 ; Edtors Frey, Kienel與Löbl, VDI Verlag 1995中有所敘述。

施覆於層上的原理原則在美國專利字號第5,440,466與EP 0 733 919中均有敘述，並引用在以下操作：

整個塗覆單元位在一傳統真空室1。取聚酯帶3捲繞於一分散滾輪2，而在其一側已攜有一金屬層。該聚酯帶於金屬化作用前先供予一離型層。該聚酯帶3經由一旋轉鼓4導出，並捲繞於承接滾輪5。滾輪6與7作為張力與導向滾輪。

該帶通過金屬化站8，並在此處由真空蒸發附著或噴濺法附著於半透明金屬層。該帶再經過高速蒸發器9。於此蒸發器內，一氣態丙烯酸酯單體附著到基材帶金屬層上，形成一薄層。該帶再經送入一照射站10，在此以電子或紫外光照射。此照射用起始丙烯酸酯單體的聚合作用。該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(7)

帶再於其後通過第二金屬化站11。另一丙烯酸酯單體層在站12施覆，再於照射站13聚合，其方式與站9及站10進行步驟相同。經此之後，該塗覆有二半透明金屬層，及位於其間二丙烯酸酯層的帶，於通過張力滾輪7後捲繞。

實質上，該帶會第二次通過真空單元，而金屬層與丙烯酸酯層與第一次通過時相同的將附著其上，但此次操作中不包括站12與13。

在包含有一中間吸收層，二金屬層，與位於中間層兩側各一丙烯酸酯層的7層系統，需要通過此真空塗覆單元兩次。

經塗覆操作後，該多層塗覆於一水浴中，在較佳為相對高溫下，以刷洗，剝離或較佳的潤溼方式，溶解離型層而脫離。

當以丙烯酸酯為具低折射率材料時，則有必要在相當低的90到273K溫度範圍下研磨該顏料。

以下範例目的在於示範說明本發明。

### 範例1

如圖1所示，在一真空蒸汽附著單元內，取鉻或鋁與丙烯酸酯，交替蒸發附著於一聚酯帶，以製造含有7層的干擾顏料。該聚酯帶塗覆有硬脂離型層。在經過二鉻與二丙烯酸酯層蒸發附著後，該帶重新再送入通過真空單元一次，然而與第一次通過的二鉻層不同，此次僅附著一丙烯酸酯層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 五、發明說明(8)

顏料各層構造

層號	材料	層厚(nm)
1	鉻	17
2	丙烯酸酯	325
3	鉻	17
4	丙烯酸酯	325
5	鉻	17
6	丙烯酸酯	325
7	鉻	17

該層系統使用丙酮令其與基材帶脫離，且以丙酮清洗並乾燥。所得顏料於其後在氮氣流加熱到300°C 90分鐘，再送入平均顆粒尺寸為40μm的Netsch研磨機30分鐘，與二氧化碳乾冰混合到-5到-10°C。

## 範例2

以鉻及銀及氟化鎂交替蒸汽附著於聚乙烯對苯二甲酯膜，以製造包含7層的干擾顏料。該膜塗覆有硬脂離型塗覆。蒸汽附著是在Leybold AG公司，型號A 700 Q的高真空附著單元內進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

## 五、發明說明(9)

顏料各層構造

層號	材料	層厚(nm)
1	Cr	5
2	MgF <sub>2</sub>	453
3	Ag	10
4	MgF <sub>2</sub>	90
5	Ag	10
6	MgF <sub>2</sub>	453
7	Cr	5

此層系統以丙酮由膜脫離，並以丙酮清洗並乾燥，再於Netsch研磨機內研磨30分鐘。得到具有平均顆料尺寸為40 $\mu$ m的顏料。圖2所示為其反射光譜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

## 四、中文發明摘要(發明之名稱:具透明中間層之多層干擾顏料)

一種多層干擾顏料，其包含低折射率之透明或半透明材料之中間層，以及金屬或高折射率材料及低折射率材料之交替層，在於該中間層之任一側上，該低折射率材料以二氟化鎂或丙烯酸酯較佳，而金屬則以鋁或鉻較佳。

## 英文發明摘要(發明之名稱:"MULTILAYER INTERFERENCE PIGMENT WITH A TRANSPARENT MIDDLE LAYER")

Multilayer interference pigment consisting of a central layer of a transparent or semitransparent material of low refractive index and alternating layers of a metal or of a material of high refractive index and of a material of low refractive index either side of the central layer, the material of low refractive index preferably being magnesium fluoride or acrylate and the metal preferably being aluminium or chromium.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

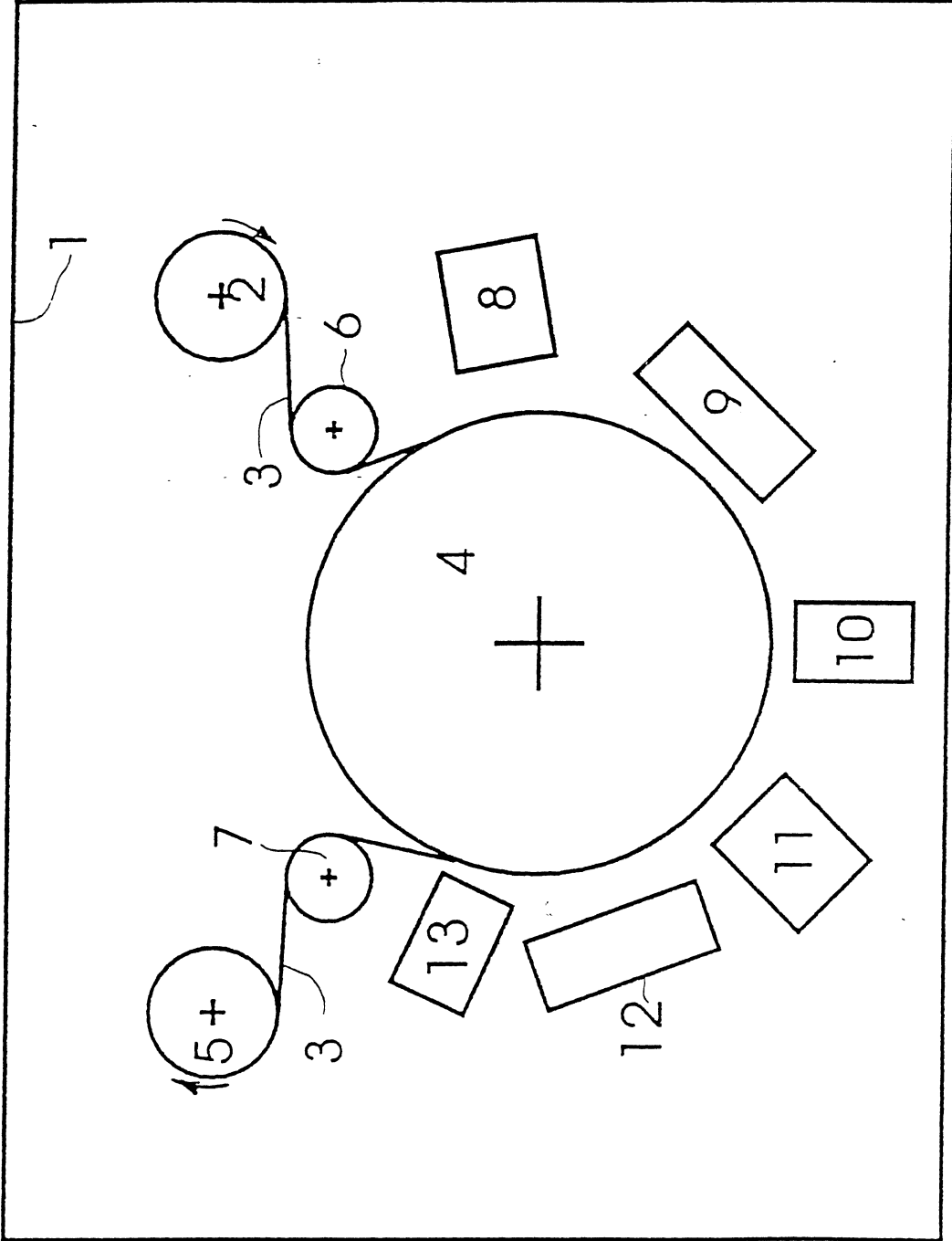
裝

訂

線



圖 1



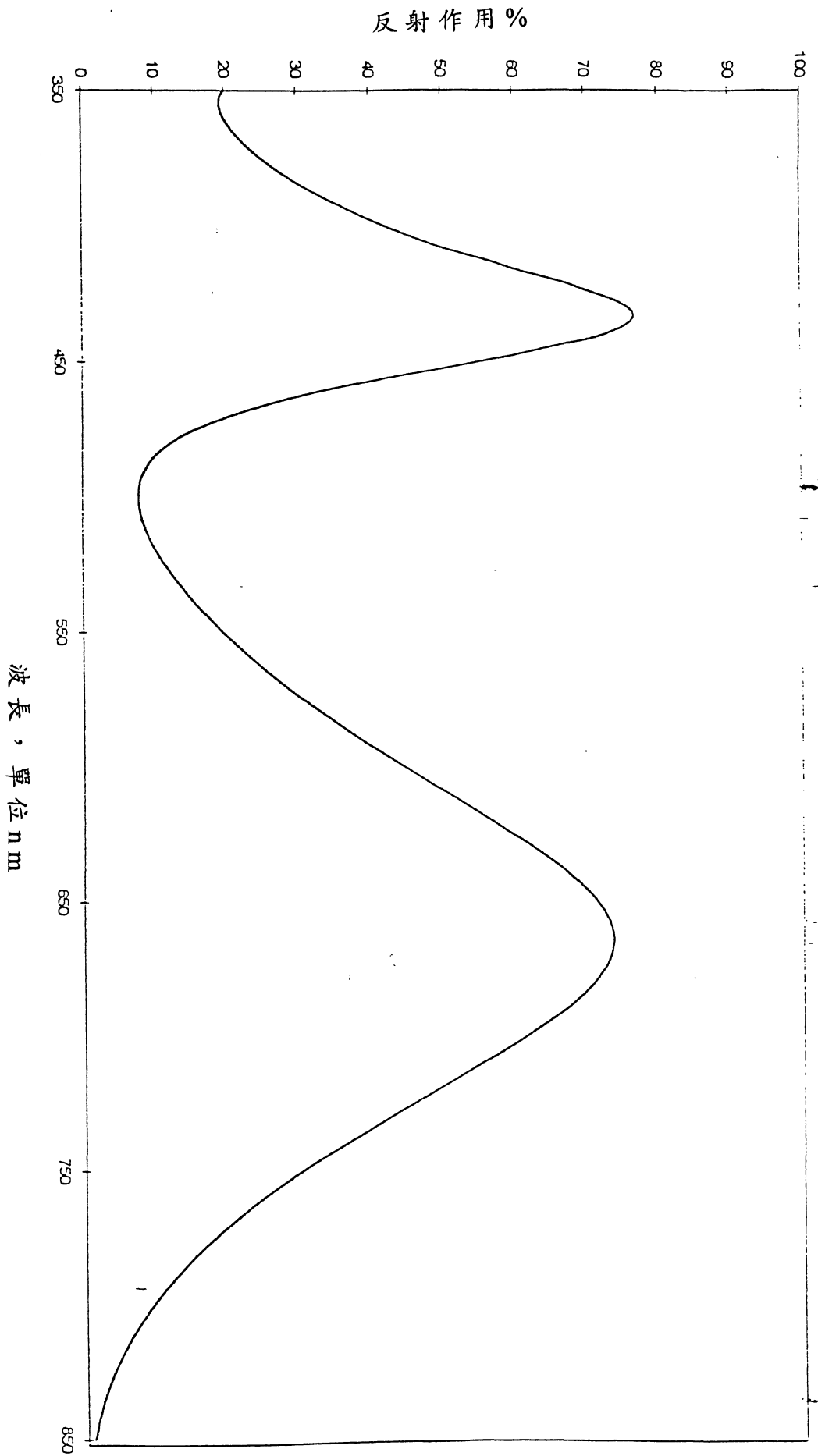


圖 2

## 六、申請專利範圍

修正  
年月日  
補充

1. 一種透明之多層干擾顏料，其包含選自  $MgF_2$ ，含丙烯酸酯之聚合物或  $SiO_2$  或  $Al_2O_3$  或其混合物之低折射率之透明或半透明材料之中間層，以及金屬或高折射率材料與低折射率材料之交替層，位於該中間層之任一側上。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之干擾顏料，其特徵在於該低折射率材料為  $MgF_2$ ，金屬氧化物，或一種聚合物。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之干擾顏料，其特徵在於該聚合物為一種丙烯酸酯。
4. 根據申請專利範圍第 2 項之干擾顏料，其特徵在於該金屬氧化物為  $SiO_2$ ， $Al_2O_3$ ，或其混合物。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之干擾顏料，其特徵在於該金屬為鋁，鉻，鎳，Ni-Cr 合金，或銀。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之干擾顏料，其特徵在於該高折射率材料為  $TiO_2$ ， $ZrO_2$ ， $Fe_2O_3$ ， $Cr_2O_3$ ， $ZnO$ ，或這些氧化物之混合物，或為鈦酸鐵，次氧化鈦，或此等化合物之混合物或混合相。
7. 一種製備根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之干擾顏料之方法，其特徵在於：
  - 將包含水或溶劑可溶材料之離型層塗敷至基材，
  - 將包含低折射率材料與金屬或高折射率材料之交替層之層系統沈積在該離型層上，經塗敷之中間層為低折射率之透明或半透明材料層，
  - 將所形成之層系統藉由溶解該離型層而自基材移除，並將所形成之小片狀形干擾顏料清洗與乾

## 六、申請專利範圍

燥，

- 使該顏料在氮氣流內，於100到300°C下接受熱處理，及
  - 將處理後之顏料研磨並分類。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其特徵在於該低折射率材料為 $MgF_2$ ，金屬氧化物，或聚合物。
  9. 根據申請專利範圍第7項之方法，其特徵在於該聚合物為丙烯酸酯。
  10. 根據申請專利範圍第7項之方法，其特徵在於該金屬氧化物為 $SiO_2$ ， $Al_2O_3$ ，或其混合物。
  11. 根據申請專利範圍第7項之方法，其特徵在於該金屬為鋁，鉻，鎳，Ni-Cr合金，或銀。
  12. 根據申請專利範圍第7項之方法，其特徵在於該高折射率材料為 $TiO_2$ ， $ZrO_2$ ， $Fe_2O_3$ ， $Cr_2O_3$ ， $ZnO$ ，或這些氧化物之混合物，或為鈦酸鐵，次氧化鈦，或此等化合物之混合物或混合相。
  13. 根據申請專利範圍第1至5項中任一項之顏料，其係用於油漆、印刷油墨水、塑膠及化妝品之著色。
  14. 根據申請專利範圍第1項之干擾顏料，其中該顏料係與習用顏料及與其它特殊作用顏料成混合物使用。
  15. 一種油漆、印墨油墨、塑膠及化妝品，其已使用根據申請專利範圍第1至5項中任一項之顏料著色。