

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4431392号  
(P4431392)

(45) 発行日 平成22年3月10日(2010.3.10)

(24) 登録日 平成21年12月25日(2009.12.25)

(51) Int.Cl.	F 1
C09C 3/00 (2006.01)	C09C 3/00
B32B 7/02 (2006.01)	B32B 7/02 103
G02B 5/18 (2006.01)	G02B 5/18

請求項の数 15 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2003-554423 (P2003-554423)  
 (86) (22) 出願日 平成14年10月7日 (2002.10.7)  
 (65) 公表番号 特表2005-513207 (P2005-513207A)  
 (43) 公表日 平成17年5月12日 (2005.5.12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/032006  
 (87) 国際公開番号 WO2003/053674  
 (87) 国際公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)  
 審査請求日 平成17年10月3日 (2005.10.3)  
 (31) 優先権主張番号 10/029,405  
 (32) 優先日 平成13年12月20日 (2001.12.20)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500015858  
 フレックス プロダクツ インコーポレイ  
 テッド  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95  
 407-7370 サンタ ローザ マリ  
 ナ ウェイ 1402  
 (74) 代理人 100090583  
 弁理士 田中 清  
 (74) 代理人 100098110  
 弁理士 村山 みどり  
 (72) 発明者 アルゴイチア, アルベルト  
 アメリカ合衆国 95401 カリフォル  
 ニア州 サンタローザ オクシデンタルサ  
 ークル 411

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】無色多層回折顔料およびホイル

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第1の主表面、反対側の第2の主表面、および少なくとも1つの側面をもち、前記第1の主表面に回折構造を有する反射体層と、

前記反射体層の前記第1の主表面の上にあり、前記反射体層の回折構造と合致する回折構造を有する第1の誘電体層と、

前記第1の誘電体層の上にあり、前記誘電体層の回折構造と合致する回折構造を有する第1の吸収体層と、

を備えた無色回折顔料フレーク又はホイルであって、

前記顔料フレーク又はホイルが拡散照明条件下での可視スペクトル範囲において約30%未満の平均背景反射率を有する、無色回折顔料フレーク又はホイル。

## 【請求項 2】

前記回折構造が、1mmあたり約1100本を超える数を有する回折格子パターンである、請求項1に記載の顔料フレーク又はホイル。

## 【請求項 3】

前記回折構造が、1次回折光ビームと2次回折光ビームの角分離を生み出す能力を有し、そのため、前記1次回折光ビームと前記2次回折光ビームが、約400nmから約800nmまでの波長で角度的に重なり合わない、請求項1又は2に記載の顔料フレーク又はホイル。

## 【請求項 4】

10

20

前記反射体層の前記第2の主表面の上にある第2の誘電体層と、前記第2の誘電体層の上にある第2の吸收体層とを含む、請求項1に記載の顔料フレーク又はホイル。

【請求項5】

約400nmから約700nmまでの波長で平均反射率から約5パーセント未満の反射率の変動を有する、請求項1に記載の顔料フレーク又はホイル。

【請求項6】

顔料媒体と、前記顔料媒体中に分散された、複数の請求項4に記載の顔料フレークとを備える、無色回折顔料組成物。

【請求項7】

無色回折顔料フレークであって、

10

アルミニウムまたはクロムを含み、第1の主表面および反対側の第2の主表面を有する中心層と、

前記中心層の前記第1および第2の主表面のそれぞれの上にあって、約450nm以下の波長で約1QWOT以下の光学的厚さをそれぞれが有するフッ化マグネシウム層と、

それぞれのフッ化マグネシウム層の上にあるクロム層と、

それぞれの前記クロム層を覆う外側層とを備え、

前記顔料フレークが前記各層にそれぞれ複製された回折構造を有し、無色の背景上に虹色回折効果を示す、無色回折顔料フレーク。

【請求項8】

前記第1および第2の誘電体層が、約400nm以下の波長で約2QWOT以下の光学的厚さを有する、請求項4に記載の顔料フレーク又はホイル。

20

【請求項9】

前記第1および第2の誘電体層が、前記反射体層を実質的に取り囲む連続した誘電体層の一部分を構成する、請求項4に記載の顔料フレーク又はホイル。

【請求項10】

前記第1および第2の吸收体層が、前記誘電体層を実質的に取り囲む連続した吸收体層の一部分を構成する、請求項4に記載の顔料フレーク又はホイル。

【請求項11】

前記ホイルがさらにウェブ担体を含み、前記ウェブ担体が前記ウェブ担体と前記反射体層の間、または前記ウェブ担体と前記吸收体層の間に配置された剥離層を含む、請求項1に記載の無色回折ホイル。

30

【請求項12】

前記ホイルを基板に積層するための接着剤層をさらに含む、請求項11に記載のホイル。

【請求項13】

前記接着剤層が、ホットスタンプ可能接着剤、感圧型接着剤、永久接着剤、透明接着剤およびUV硬化型接着剤からなるグループから選択される、請求項12に記載のホイル。

【請求項14】

前記接着剤層が、前記反射体層または前記吸收体層上にある、請求項13に記載のホイル。

40

【請求項15】

前記第1の吸收体層の上にある第3の誘電体層と、前記第3の誘電体層の上にある第3の吸收体層と、前記第2の吸收体層の上にある第4の誘電体層と、前記第4の誘電体層の上にある第4の吸收体層とをさらに備える、請求項4に記載の顔料フレーク又はホイル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は一般に、光学効果顔料およびホイルに関する。詳細には本発明は、さまざまなくぼみ構造をその表面に有し、それによって選択された光学効果を生み出すことができる回折顔料フレーク(薄片)およびホイル(箔)に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

多種多様な応用に対してさまざまな顔料、着色剤およびホイルが開発された。例えば、パターン形成された表面の生成、保全デバイスの製造などの応用に使用される回折顔料がすでに開発されている。回折パターンおよびエンボスは、その美しい視覚効果および実用的な視覚効果のため、実際に広く応用されている。

## 【0003】

非常に望ましい1つの装飾効果は、回折格子によって生み出される視覚的な虹色効果 (iridescent effect) である。この人目をひく視覚効果は、回折格子で反射させることによって光をその色成分に回折させたときに生じる。回折格子の本質は一般に、材料中の線ないし溝からなり、山／谷構造を形成する繰返し構造である。可視スペクトル範囲の望ましい光学効果は、回折格子が、反射性の表面上に、指定された深さの規則正しい間隔の溝を有するときに生じる。

10

## 【0004】

回折格子などの構造が、特に連続するホイル上にホログラフィ像を形成する目的に使用されたときに、色を変化させる特性を有することはよく知られている。上述の回折性表面の1つの特徴は、指向性照明下でより良好に視覚化されることである。優勢な指向性光源の下で照明の角度または見る角度によって変化するこの連続的かつ急激な色変化は、それぞれの次の回折ビームの波長に基づく光の角分散によって生じる。対照的に、通常の室内灯、曇り空の太陽光などの拡散光源を使用して回折性着色剤または像を照明しても、この回折性着色剤または像に含まれる視覚情報の多くは現れず、見えるのは一般に、エンボス加工された表面からの有色または無色の背景反射だけである。

20

## 【0005】

印刷された不規則な表面上に透明媒介物中の小さな回折性粒子断片を分散させることによって、このようなデバイスによって生み出される光学効果を利用する試みが実施された。このような試みには、可視光を分散させて、回折性表面に対する見る人の方向または照明の幾何学的配置によって見る人が異なる色を知覚するようにする、さまざまな回折構造が含まれる。しかし、これまでに生み出された構造には、多くの目的に対して美しさの点で望ましくないきらきら光る外観など、それぞれに限界がある。

30

## 【0006】

例えば、米カリフォルニア州 Los Angeles の Spectratek Technologies Inc. 社は、照明方向または見る方向によって色が変化する粒子を生み出す比較的に大型の回折フレークを製造している。しかしながら、このフレークの大きさは、はっきりとした「きらきら光る」外観の一因にもなる。また、厚いフレークは互い高い角度に積み上がりやすく、彩度の低下およびきらきら光る原因となる色変化を引き起こす。このようなフレークが特許文献1（米国特許第6242510号）に記載されており、これには、「多くの角度で光を反射するプリズム形小板18に特有のこの能力によって、見る人の場所の線が変化するにつれて絶えず変化する像が提示される。この効果は全体として、クリスタルまたは粉碎されたガラスの放射状の輝き、あるいは星明りの瞬きに似た、小さく明るい無数の反射として最もよく記述される」と述べられている（第5欄、56～62行目）。

40

## 【特許文献1】米国特許第6242510号

## 【0007】

Spectratek社の資料には、この粒子の最小サイズが50×50ミクロンと記載されている。この比較的に大きなサイズのため、この粒子は個々別々の粒子として視認される傾向がある。さらに、このフレークの厚さは約12ミクロンなので、50ミクロン粒子のアスペクト比は約4:1でしかも、比較的に大きな100ミクロン粒子でも約8:1にしかならず、したがって粒子どうし、および粒子と基板の間の協力的な配向が妨げられる。多くの塗装法および印刷法において50ミクロンよりも小さい微粒子が求められていることがよく認識されているにもかかわらず、粒径が小さい粒子も、またはアスペク

50

ト比が大きな粒子、すなわちアスペクト比が約 8 : 1 を超える粒子も市販されていない。分析によれば、これらの市販フレークは、厚いプラスチックフィルム層によって保護された金属ホイルを含む。この金属層が回折構造を形成しており、この回折構造は、1 mmあたり約 1,700 本から 1,800 本 (本 / mm) に相当する間隔の深さ約 140 nm の線状の起伏を含んでいる。

#### 【0008】

応用によっては、フレークベースの顔料によって得られるこれまでの色変化よりも、連続ホイルの形態の回折格子で得られる連続的な色変化のほうが好ましい。その上に回折格子を有する粒子を生み出す従来の構造および方法は、ホイル構造によって得られる光学的特徴を達成するのには不適当な粒子しか生み出さない。これまで、1つの構造パラメータの変更は、たとえ光学的性能に対して潜在的に有益なものであって、他の重要な特徴に対して不利な影響を不可避的に有していた。粒子が大きいときには、その配向の悪さによってきらきら光る効果が生じる。粒子が小さく配向があまりよくないときには、複数の色がはっきりと区別できず、これらの色が混ざり合った外観を示しやすい。したがって、非常に平行な照明下でも、連続ホイルの特徴であるはっきりとした明るい色ではなく、色あせた色範囲が知覚される。

#### 【0009】

色転移する保全インクに求められるものなどのより均一な色を提供する1つの試みが、Lee の米国特許第 5,912,767 号 (以下「Lee」) に記載されている。Lee は、均一な外観を得るために、1,600 から 2,000 本 / mm の溝 (溝の幅は 0.4 から 0.6 ミクロン) を有する円形に配置された回折の特徴を有する粒子が必要であることを開示している。好ましい一実施例では、Lee は、色の見えの均一性を向上させる1つの方法は、それぞれの粒子の中心からの距離に関して溝の間隔を調整する方法であることを開示している。しかし、円形格子構造は、有効な線の本数が限られてしまうために、明るさが非常に低くなってしまいそうである。線の本数は、単純な線状格子型構造を有する同じサイズの粒子と比べて、非常に小さい 20 ミクロン粒子の下位領域を表す。さらに、Lee は、粒子の厚さまたは溝の深さについて教示しておらず、このような複雑な粒子を製造する効率的な方法または経済的な方法を開発する動機となりうる性能を数量化していない。

#### 【0010】

Kimoto 他の米国特許第 6,112,388 号 (以下「Kimoto」) は、金属ホイルを保護し堅固にするために無機誘電体層を使用することを教示している。Kimoto では、1 ミクロンとかなり厚い誘電体層が必要であり、最終的な粒子の厚さは約 2.5 ミクロンから 3 ミクロンになる。望ましい粒径は 25 ミクロンから 45 ミクロンなので、これによってアスペクト比は約 10 : 1 から 22 : 1 になる。このようなアスペクト比の下端では、コーティングされた物品または塗装された物品の表面に対する粒子の非方向性が優勢となり、比較的に大きな厚さと相俟って外面が粗くなる。この粗い表面によって外観が損なわれ、このような表面は、自動車用塗料などの多くの応用で特に問題となる。より厚い光沢の上部コーティングによってこの粗さを部分的にマスクできるとはいえ、それによってコストおよび製造サイクルタイムは増大する。アスペクト比を改善するために粒径を増大させると、塗料吹付け応用に対してこのような粒子は大きすぎ、さらに観測可能なきらきら光る効果も増大すると考えられる。このような粒子は他の塗装または印刷方法にはなじむかもしれないが、無機材料の破壊強靭性を増大させるのにこの金属層の厚さは不十分であるので、粒子は非常にもろく砕けやすい。したがって、高アスペクト比の利益を、結果として得られる製品で得ることはできない。

#### 【0011】

金属フレークにエンボス加工する方法は、回折性粒子を製造する従来の方法の1つである。しかし、永続的な調整高さを得るためにこのようなフレークを塑性変形させる必要があるため、明るい明瞭な色を生み出すのに必要な光学特性を持たない粒子が生まれる。例えば、Kato 他の米国特許第 6,168,100 号 (以下「Kato」) は、回折起伏パタ

10

20

30

40

50

ーンを有する金属フレークをエンボス加工する方法を開示している。K a t o の図 7 には、密度が約 1,300 本 / mm、深さが約 800 nm の溝を有するフレークの実際の顕微鏡写真が示されている。0.4 ミクロンから 1 ミクロンとされる金属層の実際の厚さは溝の深さよりも小さく、フレークは波打っているように見える。光学的性能は、安定した表面微細構造を必要とするので、エンボス加工プロセスは金属ホイルを塑性変形させなければならず、ホイルの厚さに対して溝の深さをかなり大きくしなければならない。溝の補強効果のため、結果として得られる波形構造は、溝の方向を横切って平らになると予想されるが、フレークは溝の方向に明瞭な湾曲を有するようである。

#### 【 0 0 1 2 】

同様に、M i e k k a の米国特許第 5 5 4 9 7 7 4 号および 5 6 2 9 0 6 8 号は、金属フレークインク、金属効果インク、光学スタックから形成された顔料を有するインクなどのインクを、エンボス加工された金属薄片の上に塗布することによって、着色剤の光学効果を強化する方法を開示している。これらの特許は、塗装または印刷技法と適合させるために、このようなエンボス加工された金属薄片顔料は、10 ミクロンから 50 ミクロンの粒径を有していなければならないとしている。正弦波の形状を有する線状溝の場合の回折特徴密度は、約 600 本 / mm 超、深さは約 500 nm 未満でなければならないと開示されている。

#### 【 0 0 1 3 】

M i e k k a 他の米国特許第 5 6 7 2 4 1 0 号、5 6 2 4 0 7 6 号、6 0 6 8 6 9 1 号および 5 6 5 0 2 4 8 号は、金属の厚さが 10 nm から 50 nm のエンボス加工された薄く明るい金属粒子を形成する方法を開示している。これは、エンボス加工された開放表面をアルミニウムで被覆することによって実施される。これらの特許は、回折特徴密度が 500 から 1,100 本 / mm でなければならないこと、および同じ方法を使用して、エンボス加工された担体フィルムまたは基板に対応した構造を有する多層薄膜光学スタックを製作できることを提唱している。しかし、エンボス技法は薄いフレークに限定される。これはエンボス技法によって、望ましくないフレークの変形（湾曲または平坦からの逸脱）および / または破碎が生じる可能性があるからである。これによって微粒子の角解像度および全体的な明るさが低減する。

#### 【 0 0 1 4 】

以上をまとめると、従来技術は、再組成し物体の表面に適用したときにある色分散を全体として生み出す回折格子型の構造を有する微粒子を製造するさまざまな方法を教示している。従来の回折微細構造は、波長に従った可視光の特性角分散を生み出しが、粒子の微細構造および微細機構の他の態様は、望ましくないきらきら光る外観を有する粒子の集合体に都合がよい。これは、従来の微粒子を用いて印刷または塗装された物品の最終的な外観に現れている。印刷または塗装されたこのような物品は、微粒子のサイズ、厚さおよび脆さによって明らかに限定された外観を有する。したがって、微細構造を有する従来の回折微粒子はいずれも、湾曲した表面に、連続した虹色の中の明瞭な色帯を示す見た目が美しい塗料、印刷されたインク、またはラミネートを提供する目的には役立たない。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 1 5 】

本発明は、無色多層回折顔料フレークおよびホイル、ならびにこのような顔料フレークを含む回折組成物に関する。この回折顔料フレークおよびホイルはその上に、回折格子パターン、ホログラフィ像パターンなどの回折構造を有する。この回折構造は、上記フレークまたはホイルがその上に形成される回折構造を有する基板から複製されたものである。回折顔料フレークおよびホイルはその上に、選択された光学効果を生み出すさまざまな回折構造を有して形成することができる。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 1 6 】

具体的には、特定の回折表面微細構造、ならびに強化された光学効果を提供する物理的

10

20

30

40

50

および微小機械的な特質を有する回折顔料フレークおよびホイルを製造することができる。所望の光学効果に応じて、最適な回折効果を有するフレークおよびホイルを製造するのに適した格子付き微細構造が選択される。このような光学効果は、例えば見る人が位置を変えると変化しきらきら光る人目をひく強い光学効果を生み出す回折光学系と反射光学系の適当な組合せによって生み出される。いくつかの実施形態では、回折光学効果が、回折組成物またはホイルを物体に適用したときに暗い低明度背景などの無色の背景上に虹色光学効果として視覚的に知覚される。

#### 【0017】

回折顔料フレークは、反射コア層の両側に対称に積み重ねられたコーティング構造を有し、または反射層の片側に積み重ねられた非対称コーティング構造を有し、あるいは反射コア層を取り囲む1つまたは複数のカプセル化コーティングを有するように形成することができる。この回折顔料フレークを塗料、インクなどの液体媒体中に散在させて、さまざまな物体に塗布する回折組成物を生み出すことができる。ホイルはさまざまな物体に積層することができ、または担体基板上に形成することができる。回折組成物およびホイルをさまざまな物体に適用して、独特の装飾用の特徴、視覚的に知覚できる保全用の特徴、および視覚以外の方法で知覚できる保全用の特徴を追加することができる。

10

#### 【0018】

本発明のこれらの特徴および他の特徴は、以下の説明および添付の請求項からより明白となり、または本発明を実施することによって知覚することができる。

上に挙げた本発明の利点および特徴ならびに他の利点および特徴を得る方法を示すため、上で簡単に説明した発明を、添付図面に示された本発明の具体的な実施形態を参照して詳細に説明する。これらの図面は、本発明の典型的な実施形態を示すだけであり、したがって本発明の範囲を限定するものではないことを理解されたい。添付図面を使用し本発明の追加の特殊性および詳細を説明する。

20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

本発明は、無色多層回折顔料フレークおよびホイル、ならびにこのような顔料フレークを含む回折組成物を対象とする。この回折顔料フレークおよびホイルを使用して、独特の装飾用の特徴を製品に追加し、視覚的に知覚できる保全用の特徴および視覚以外の方法で知覚できる保全用の特徴をさまざまな物体に追加することができる。この回折顔料フレークおよびホイルはその上に、回折格子パターン、ホログラフィ像(holographic image)パターンなどの回折構造を有する。この回折構造は、フレークまたはホイルの下の回折構造を有する基板から複製されたものである。選択された光学効果を生み出すさまざまな回折構造を上に有する回折顔料フレークおよびホイルを形成することができる。

30

#### 【0020】

本明細書で使用する用語「無色(achromatic)」は、顔料フレークまたはホイルが背景色または彩度を実質的に生み出さないことを言う。本発明の顔料フレークおよびホイルの背景は、実質的に彩度特性を持つことなく明度特性においてより暗い陰影(例えば黒またはグレー)を有する。その回折光学効果は、無色回折顔料またはホイルを物体に適用したときに、暗い背景上に虹色の光学効果として視覚的に知覚される。例えば、本発明のいくつかの実施形態では、物体に適用された回折ホイルおよび回折組成物が、自分が生み出す黒またはグレーの背景などの無色低明度背景上に虹色回折光学効果を示す。

40

#### 【0021】

高反射金属層を含む回折格子構造が、入射放射をゼロ次以外の回折ビームに分散させることはよく知られている。このことは、不可視光線が強い虹色を生み出すことを示している。その色自体は、照明の角度および見る人の位置によって変化する。この光学効果は、入射放射の指向性が高いとき、すなわち明るい太陽光線またはスポット照明であるときの装飾目的に最もよく利用されている。このような場合には、銀色の領域または明るい金属的な領域に取り囲まれた虹色が見える。しかし、照明が、拡散するもので、高度に平行で

50

はなく、多くの異なる角度から到達する場合には、明るい金属的な外観が支配的となる。高反射層自身のこのような金属的な外観は、いくつかの装飾目的に対して望ましくないばかりでなく、比較的に少量の拡散光が平行光源の利益を圧倒することを可能にする。すなわち、指向性光源が存在しても、虹色が容易に見られるのは拡散照明が実質的に排除されているときだけである。

【0022】

本発明の1つの利点は、装飾目的の回折格子の色特性を完全に達成し、同時に、他の見る条件または照明条件下で銀色の外観または明るい金属的な外観を回避できることである。本発明はさらに、平行照明と拡散照明の両方を含む照明条件下で前述の美的な利点を達成する。

10

【0023】

本発明のこれらの利点および他の利点は、回折構造の背景反射率を低減して、拡散照明下での色が明るい金属的な外観ではなく明度の低いグレーとなるようにすることによって達成される。背景反射率の低減は、反射層に入射する光および反射層から放射される光の強度を調整する追加の層を構造に追加することによって、または反射性の低い材料を代わりに使用することによって達成する。これによって、拡散照明条件下での背景の総平均可視反射率が約30%未満の回折構造を生み出す。例えば、約400nmから約700nmまでのスペクトル波長範囲の絶対反射率が約20%を超えないように反射率を可視スペクトル全体にわたって同時に低減させることによって、回折構造の外観をグレーまたは中間色とすることができる。

20

【0024】

顔料フレークの回折構造、ホイルの回折構造などの本発明に基づく回折構造は、拡散照明条件下で可視スペクトル範囲（すなわち約400nmから約700nm）において約30%未満、好ましくは約20%未満の平均背景反射率を有することを特徴とする1つまたは複数の反射層を含む。約400nmから約700nmまでの反射率の平均反射率からの変動が約5パーセント未満であることが好ましい。より高次の回折ビームの少なくとも1つの中に反射色が観測可能である。この1つまたは複数の反射層は、金属、金属合金、金属間化合物、半導体およびこれらの組合せから選択された材料を含むことができ、この材料は、その本来の形態で約50%未満の反射率を有する。さらに、この1つまたは複数の反射層と照明源の間に、誘電体材料の1つまたは複数の層を配置することができる。

30

【0025】

他の実施形態では、この回折構造中に、この1つまたは複数の反射層とともに、金属、金属合金、金属間化合物、半導体およびこれらの組合せから選択された追加の材料層も存在することができる。この回折構造中では、1つまたは複数の反射層と照明源の間に配置された吸収層を使用することもできる。この吸収層は、1つまたは複数の無機材料あるいは1つまたは複数の有機染料または染料化合物から形成することができる。

【0026】

他の実施形態では、1つまたは複数の反射層が、実質的に透明な層と別の材料の間の界面によって形成され、この透明層と別の層の屈折率が実質的に異なる。この実施形態はさらに、実質的に不透明な吸収層を含むことができ、前記透明層は、この不透明な吸収層と照明源の間に配置される。

40

【0027】

本発明の利点は、本発明の回折構造を有する塗料、インク、あるいは他の表面コーティングまたは層状組織を塗布することによって、任意の形状の物品の表面で達成することができる。塗布されたコーティングは、媒介物または結合剤中に分散した複数の小板形粒子を含む。これらの粒子はそれぞれ、その少なくとも1つの表面に回折格子構造を有する。格子構造は、ゼロ次回折ビームの強度が低下し、1次以上の回折ビームの強度が増大するように選択された密度ないしピッチ、および深さを有する。

【0028】

本発明のいくつかの実施形態では、回折顔料フレークが、反射コア層の両側に対称に積

50

み重ねられたコーティング構造を有することができ、または、反射コア層を取り囲むカプセル化コーティングを有する回折顔料フレークを形成することができる。この回折顔料フレークを塗料、インクなどの液体媒体中に散在させて、さまざまな物体に塗布する回折組成物を生み出すことができる。回折ホイルはさまざまな物体に積層することができ、または担体基板上に形成することができる。選択された光学効果を生み出すさまざまな回折構造を上に有する回折顔料フレークおよびホイルを形成することができる。

【0029】

所望の光学効果に応じ、最適な回折効果をもたらす回折フレークおよびホイルを製造するのに適した格子微細構造を選択する。例えば、顔料フレークまたはホイルは、1 mmあたり約1100本(本/mm)超の格子線を有する回折格子パターンなど、広範囲にわたる光学効果を生み出すより高い密度の回折格子微細構造を含むことができる。

10

【0030】

本発明のいくつかの実施形態では、回折フレークおよびホイルが、見る人が位置を変えると変化しきらきら光る人目をひく強い光学効果を提供する。この光学効果は、回折光学系と反射光学系の適当な組合せによって生み出される。このような人目をひく光学効果は虹色効果を含み、装飾用の特徴と視覚的に知覚できる保全用の特徴の両方を生み出すのに使用することができる。

【0031】

本発明の他の実施形態では、回折顔料フレーク中に目に見えない保全用の特徴を含めることができる。このような実施形態では、回折効果が、紫外線(UV)波長範囲、赤外線(IR)波長範囲など、可視波長以外の波長範囲でしか知覚できない。この目に見えない特徴は、UVまたはIR波長範囲のみで選択的に回折効果を生み出す格子を使用することによって生み出される。例えば、約500本/mm未満の格子密度を有するフレークは、垂直入射において、人間の眼に見えるスペクトル範囲では知覚できる回折効果を示さないが、約800nmから約1600nmの波長範囲では回折効果を示し、これを分析機器で読むことができる。したがって、このような回折フレークの存在を迅速かつ正確に検出するように従来のIR検出装置を構成することができる。一方、肉眼ではこの回折構造の存在を検出することはできない。

20

【0032】

本発明のフレークは、約500nmから約2ミクロン(2,000nm)、好ましくは約800nmから約1400nm(1.4ミクロン)の物理的厚さを有するように形成されることができる。本発明のフレークの形状は均一ではないが、本発明のフレークは、約50ミクロン以下、好ましくは約25ミクロン以下の平均粒径、またはその主表面に沿った「幅」を有することができる。本発明のフレークのアスペクト比、すなわちフレークの幅対フレークの厚さは約2:1よりも大きく、好ましくは少なくとも約10:1、より好ましくは少なくとも約25:1である。

30

【0033】

本発明の顔料の形成に使用する材料に応じて、回折構造または顔料は、このフレーク状粒子が実質的に堅固となる十分な係数および厚さを有する1つまたは複数の追加の層を含むことができる。この実質的に堅固な粒子のアスペクト比が約5:1、約20:1など、約2:1よりも大きいとき、顔料粒子は互いに協調して選択的に整列し、その結果、コーティングされた任意の形状の物品は、連続シートまたはホイルの上に形成された回折構造と実質的に同じ外観を有するようになる。

40

【0034】

代替実施形態では、本発明の回折構造を連続シートまたはホイルの上に形成し、次いで、装飾先の物品と共に積層または接合することができる。本発明の回折ホイルは、約500nmから約3ミクロン、好ましくは約800nmから約1200nmの物理的厚さを有するように形成することができる。

【0035】

フレークまたはホイルの表面の回折構造の格子線密度は、垂直入射から少なくとも約6

50

0度までの垂直入射で照明したときに、1次以上の回折ビーム中の可視波長範囲に対応する光が、それよりも高次の回折ビーム中の同じ波長範囲の光から実質的に角分離 (angular separation) されるように、約1,200本/mm超であることが好ましい。さらに、格子の場合には溝の深さである回折構造の振幅は、所望の波長および/または入射角範囲にわたってゼロ次の回折ビームの強度が実質的に抑制され、その結果、1次以上のビームの強度が強化されるようなものとする。したがって、本発明の一実施形態では、回折構造が、密度が少なくとも約1,400本/mm、溝の深さが少なくとも約140nmの線状ブレーズ格子（のこぎり歯形の格子）である。本発明の他の実施形態では、回折構造が、密度が少なくとも約2,000本/mm、溝の深さが少なくとも約100nmの線状正弦波格子である。

10

### 【0036】

本発明のフレークの最適なアスペクト比および粒径は、構造化された表面を有し、剥離可能な中間コーティング層を有する基板の上に複数の薄膜層を付着させ、基板表面の形状を複製した適当な大きさのフレークが基板の表面から剥離するようにすることによって得ることが好ましい。本発明の回折フレークおよびホイルは、薄いコーティング構造を形成する技術分野で周知の従来の薄膜付着技法を使用して形成することができる。このような薄膜付着技法の例には、物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）、PECVD、ダウンストリーム PECVD などのプラズマ強化（PE）化学蒸着、スパッタリング、電解付着、および離散的かつ均一な薄膜層が形成される他の付着方法が含まれる。ただしこれらに限定されるわけではない。物理および化学蒸着法では、望ましくない表面の粗さを導入することなく、レリーフのあるなめらかな基板を十分に複製することができる。

20

### 【0037】

いくつかの実施形態では、特定の回折表面微細構造、ならびに強化された光学効果を提供し、従来の回折顔料の欠陥を克服する物理的およびマイクロ機械的属性を有する回折顔料フレークが製造される。従来の回折微粒子顔料では、反射回折色が、見る条件および照明条件に非常に敏感であり、そのため、回折微粒子が予め、相互排除的な以下の特性を持つていなければならない：1) コーティングされた物品の表面に対してすべての微粒子が実質的に平行な協調的な配向または他の好ましい配向を達成するのに都合のよい、小さい粒径、高い剛性および高いアスペクト比、2) 特性回折色の角度範囲および/または強度の制限、ならびに3) 小さい粒径に起因する固有の低下を克服する反射回折色の明るさの増強。他の特性を最適化するとき、本発明のフレークの表面の単純な線状格子構造は、同心格子、空間的に調整された格子などの従来技術で提案されているより複雑な格子構造よりも大きな明るさを与える。

30

### 【0038】

したがって、回折微粒子は、（小板またはフレークの長軸によって定義される基準面に対する）高さの空間変化などの回折構造を含む少なくとも1つの反射層を有する堅固な小板またはフレーク状の粒子を含むことが好ましい。反射層、堅固な透明オーバコーティングまたは堅固な中心層の機械的性質ため、フレークは実質的に堅固である。

### 【0039】

回折効果を有する暗い背景を生み出す無色回折フレークの一実施形態では、クロム層などの第2の（中心）不透明層の上に構造を堅固にする保護層を形成するため、フッ化マグネシウムなどの透明な誘電体材料を第1の層および第3の層として付着させることができる。あるいは、第1および第3の層が、中心の不透明層を実質的に取り囲む連続した誘電体層の一部分を形成することができる。MgF<sub>2</sub>層の厚さはそれぞれ約250nmから約450nmであることが好ましく、クロム層の厚さは約80nmから約160nmであることが好ましい。このような回折フレークの総厚は約1,400nm未満であり、約500nmから約900nmであることが好ましい。これらのフレークにおいて、クロム層の反射率はもともと低く、クロム層の低反射率光学特性によってフレークの暗い背景が生み出されるので、誘電体層の光学的厚さまたは屈折率はあまり重要ではない。言い換えると、クロムなどの低反射率層を使用すると、暗い無色回折顔料フレークの製造に使用できる

40

50

さまざまな厚さおよび誘電体材料を選択することができる。

【0040】

本発明の他の実施形態では、無色回折フレークが、第1の主表面と反対側の第2の主表面とを有しアルミニウムまたはクロムを含んだ中心層を含む。中心層の第1および第2の主表面の上にはフッ化マグネシウムの層があり、フッ化マグネシウム層はそれぞれ、選択された設計波長で約1/4波長の光学的厚さを有する。それぞれのフッ化マグネシウム層の上にはクロム層があり、それぞれのクロム層を外側層が覆い、外側層は、回折顔料フレークを実質的に堅固にするために十分な弾性率および厚さを有する。外側層は、フレークの1つまたは複数の内側層に環境保護を提供する。外側層は実質的に透明であることが好ましく、フッ化マグネシウムなどの誘電体材料からなることができる。

10

【0041】

本明細書の大部分の議論は回折格子を対象としているが、多くの実施形態で、回折格子の代わりにホログラフィ像パターンを使用することができることを当業者は理解されたい。

【0042】

回折格子設計技法

本発明の一態様では、所望の回折特性を有するフレークまたはホイルを製造するのに適した微細構造を回折格子理論を利用して選択する設計技法が提供される。この技法では、回折次数のうち鏡面反射の強度および空間位置を抑制しつゝまたは制御して最適な格子設計を得るために、従来の光学ソフトウェアを用いてさまざまな格子形状をモデル化することができる。モデル化に対しては、三角形対称格子、三角形ブレーズ格子、異なる上面サイズを有する方形波格子、異なる溝密度および深さ特性を有する正弦波格子など、さまざまな格子形状を選択することができる。次いでモデル化の結果を使用して、コーティング層を付着させて後に説明する顔料およびホイルを形成するための格子基板を選択することができる。モデル化の具体的な結果は後に実施例の項で説明する。

20

【0043】

回折格子理論によれば、ゼロ次およびそれ以降の次数の効率を最適化し、それによって所望の光学特性を有する格子付きフレークまたはホイルを製造することができる。これらのフレークまたはホイルは、最終的な所望の光学効果に応じて調整することができる回折光学特性を有する。従来の顔料の色は高い視角で強く退色するので、従来の顔料の屈折、反射、吸収および他の光学特性に加えて回折効果を導入することができる。その結果、回折顔料は、高い視角でも強い回折光ビームを生み出す。

30

【0044】

図1および図2は、多色光(白色光)のその成分波長(虹色)への分離(回折)を示す従来の回折格子10の動作の概略図である。図1に示すように、表面に対して垂直以外の角度で格子表面に入射した光は、鏡面効果色であるゼロ次反射すなわち鏡面反射を生み出す。回折格子10は、ゼロ次反射を取り囲む1次回折(-1次および1次)を生み出す。同様に、1次回折よりも大きな角度の2次回折も生み出される。

【0045】

図2に、回折表面に入射した光による色効果を示す。この場合、入射光は格子に対して垂直である。虹色に対応する1次色が、鏡面反射を取り囲むさまざまな角度で生み出される。

40

【0046】

固有の離散角度セットおよび格子ピーク間の所与の間隔「d」に対して、格子のそれぞれの刻面からの回折光は、他の刻面からの回折光と同位相であり、そのためこれらの回折光は、式1によって記述されるように結合して強め合う。

$$G_m = \sin \alpha + \sin \beta \quad (式1)$$

上式で、 $G = 1/d$  は溝の密度またはピッチ、 $\alpha$  は、入射光と格子の垂線との間の角度、 $\beta$  は、回折光と格子の垂線との間の角度、 $m$  は回折次数と呼ばれる整数である。 $m = 0$  では、すべての波長( )で  $\alpha = \beta$  であり、波長は互いに分離されず、格子は鏡として機

50

能する。これは鏡面反射またはゼロ次反射と呼ばれる。

【0047】

角分散は、波長  $\lambda$  と  $\lambda + \Delta\lambda$  の間の次数  $m$  のスペクトルの角発散  $\theta$  の尺度である。それは  $\theta = m / d \cos \theta$  と定義され、溝と溝の間の空間が狭いほど（密度が高いほど）、角分散は強くなることを示している。言い換えると、所与の次数  $m$  について、波長間の角分離は溝密度が高いほど大きくなる。

【0048】

所与の格子密度に対しては、次数が高いほど幅は広い（角分散は強い）が、スペクトルの重なりは低い密度の格子で生じる。これはさらに、次数間の標的角分散につながる。溝と溝の間の空間の幅が狭いほど、回折次数の分離は大きくなる。言い換えると、格子の溝と溝の間の空間が次数の分離を決定する。

【0049】

より大きなサイズの粒子上の格子は、粒子上に多くの格子線が存在するため、さまざまな次数の鮮明度を向上させ、分解能をより良好にする。分解能  $R$  は、隣接するスペクトル線を分離する格子の能力の尺度である。平面回折格子では分解能  $R$  が、式  $R = m N$  によって与えられる。ただし  $m$  は回折次数、 $N$  は、格子の表面の照明される溝の総数である。式 1 の  $G m$  を  $N d$  で置換すると、より意味のある式が得られる。

$$R = N d (\sin \theta + \sin \phi) / \lambda \quad (式 2)$$

上式で、量  $N d$  は単純に格子の幅 ( $W$ ) である。式 2 に表現されているように、 $R$  は、次数または溝の数に明示的には依存しない。これらのパラメータは、格子の幅、入射角および回折角に含まれている。達成可能な最大分解能は  $R_{max} = 2W / \lambda$  である。この理論上の分解能に到達する程度は格子表面の光学品質にも依存する。一般に、平面格子の平坦からの逸脱が  $10^\circ$  を超えると分解能の損失が生じると考えられている。

【0050】

光が格子の溝に平行に偏光されたときには P 偏光または TE 偏光が定義され、S 偏光または TM 偏光は、格子の溝に垂直に偏光された光である。

【0051】

式 1 は、入射光線および回折光線が溝に対して垂直な場合（分光機器中に垂直配置され、インプレーン（in-plane）回折と呼ばれる）に適用することができる。入射光が溝に対して垂直でない場合には、式 1 を下式のように修正しなければならない。

$$G m = \cos \theta (\sin \theta + \sin \phi) \quad (式 3)$$

上式で、 $\theta$  は、入射光路と格子の中心の溝に対して垂直な平面との間の角度である。 $\phi$  がゼロでない（格子が方位角方向に回転した）幾何配置では、回折スペクトルは平面上ではなく円錐上にあり、そのためこのようなケースは円錐回折と呼ばれる。

【0052】

さらに、所与の格子密度では、溝の深さがさまざまな次数の相対強度を決定する。

【0053】

回折格子理論に関する先の事項を使用して、本発明のフレークおよびホイルを製造するのに適した回折格子構造をモデル化し設計することができる。例えば、分解能の定義によれば、回折フレークの場合にはフレーク粒子が小さいほど高い溝密度が必要となる。さらに、ゼロ次の効果を抑制および/または制御し、1次の強度を最大化および/または最小化することによって、回折効果を増強することができ、連続する次数間のスペクトルの重なりは回折効果の損失を引き起こす。

【0054】

さらに、基板の平面に対して垂直な軸を中心にして格子を方位角方向に回転させた場合、鏡面反射（ゼロ次）を取り囲む回折次数の円錐が現れる。フレークベースの大部分の顔料応用では、塗料またはインク媒体が、ランダムに配向した小さな方位角顔料フレークの集団を含む。回折格子微細構造を有するフレークの場合、フレークのサイズおよびランダム配向は、集団の光学性能を決定する強力な因子である。したがって、塗料、インクなどの顔料媒体中の方位角方向にランダムに配向した回折顔料フレークは、非回折フレーク中

10

20

30

40

50

には存在しない環状の回折光を生み出す。

【0055】

さらに、入射ビームが格子の平面に対して垂直である場合（P偏光）、格子は、反射に対しても透過に対しても同じように機能する。したがって、反射体、誘電体および吸収体として機能する層に回折構造が重ねられると、光学的に可変のスタック、すなわち色転移するスタック中に複雑な光路が生じる。

【0056】

上述したとおり、格子の入射エネルギーに対するエネルギー量（効率）は、格子のタイプおよびその溝の深さの関数として変化する。そのため、モデル化によって格子を、特定の波長に対して最適化することができる。したがって、指定された格子線密度および溝深さを有する本発明のフレークおよびホイルの形成に使用するのに適した回折格子構造を選択することができ、これによって格子は希望どおりに最適化される。格子密度および深さは、先に概説した式および考察に基づいて特定の格子ごとに決定される。

10

【0057】

本発明のいくつかの実施形態では、格子線の密度が約1000から約4000本/mm、好ましくは約1400から約3500本/mm、より好ましくは約1400から約2000本/mmの回折格子パターンを有する格子構造が利用される。さらに、格子の溝の深さは、約20nmから約300nm、好ましくは約100nmから約250nmとすることができる。

【0058】

20

本発明で使用する格子構造としては、三角形対称格子、三角形プレーズ格子、方形波格子、正弦波格子など、さまざまな形状の格子を選択することができる。あるいは、異なる複数の平面に線スペクトルを同時に生み出す、垂直にまたは垂直以外の角度で交差した溝を有する交差格子とすることもできる。

【0059】

適当な格子構造の選択に関する追加の詳細が、2001年7月31日提出の同時係属米国特許出願第09/919346号に開示されている。この出願の開示は参照によって本明細書に組み込まれる。

【0060】

次に図面を参照する。図中、同種の構造には同種の符号が付されており、図面には本発明の理解に必要な構造だけが示されている。図3は、本発明に基づく回折顔料フレークまたはホイルの形成に使用することができる回折構造22を上面に有するウェブ（薄板）またはホイルの回折格子20の概略図である。格子線の密度および深さは、前に記載した式および考察に基づいて、利用する特定の格子について決定することができる。例えば、少なくとも1つのより高次の回折光ビームの強度およびカラーコントラストを増大させるため、形成されるフレークまたはホイルがその上に、ゼロ次の回折光ビームの強度が低下するように選択されたピッチおよび振幅を有する回折構造を持つように、回折格子を用いることができる。一実施形態では回折構造が、少なくとも約1,400本/mmのピッチを有し、少なくとも約140nmの表面深さの変化によって提供される振幅変化を有する。他の実施形態では、回折構造のピッチを約3,000本/mm以下、表面深さの変化を約220nm以下とすることができます。

30

【0061】

格子20の上面には、従来の付着技法などによって多層コーティング24が形成されており、そのため、薄膜構造を形成するコーティング24には回折構造22が複製されている。図示のとおり、コーティング24には格子20の形態が複製されており、そのため、コーティング24の格子20とは反対側の表面26には格子の山と溝が存在している。コーティング24の薄膜構造を使用してフレークを形成するときには、コーティング24を破碎し、次いで溶媒に溶解するかまたは剥離層を使用するなどして格子20からコーティング24を取り外し、複数の回折顔料フレークを形成する。回折構造は、顔料フレークの一方または両方の主表面の少なくとも一部分に形成される。コーティング24の薄膜構造

40

50

をホイルの形成に使用するときには、この薄膜構造を非剥離回折格子基板に適用する。

【0062】

コーティング24は一般に、反射体層と、反射体層の反射材料よりも実質的に高い弾性率を有する異なる材料からなる別の1つまたは複数の層とを含み、この1つまたは複数の層は回折顔料フレークの剛性を増大させる。例えば、反射体層の一方または両方の主表面に誘電体層を形成することができる。誘電体層は、実質的に透明な誘電体材料からなることができる。誘電体層の上に、吸収体層などの追加の層を形成することもできる。

【0063】

フレークまたはホイルの表面の回折構造は、1次回折光ビームと2次回折光ビームの角分離を生み出す能力を有し、そのため、1次回折光ビームと2次回折光ビームが、約400 nmから約800 nmまでの波長で角度的に重なり合わない。この回折構造はさらに、垂直入射において、ゼロ次の強度と1次の強度の比が少なくとも約0.25であり、ゼロ次と1次の回折または反射光ビーム間の角分離が少なくとも約30度であることを特徴とすることができる。

【0064】

フレークまたはホイルの表面の回折構造は、格子の深さが少なくとも約140 nmの少なくとも約1,400本/mmの回折格子パターンとすることができます。回折格子パターンが約1400から約3500本/mmの格子線を有し、格子の深さが約140 nmから約230 nmであることが好ましい。回折格子パターンが約1400から約1700本/mmの格子線を有し、格子の深さが約160 nmから約220 nmであるとより好ましい。

【0065】

利用するウェブまたはホイル格子はさまざまな商業源から得ることができる。また、ウェブまたはホイル格子は、エンボス加工された熱可塑性フィルムから製造することもできる。このエンボス加工は、フィルムの表面を熱によって軟化させ、次いでこのフィルムを、軟化した表面に回折格子またはホログラフィ像を付与するエンボス加工ローラに通すことによって実施される。このようにして、回折格子またはホログラフィ像をその上に有する事実上無限の長さのシートを形成することができる。あるいは、ウェブまたはホイルの回折構造は、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)などのUV硬化型ポリマーでコーティングしたプラスチックフィルムのロールを、一組のUV透過性ローラに通すことによって製造することもできる。このローラによってUV硬化性ポリマーに回折表面を形成し、UV透過性ローラを透過させたUV光によってポリマーを硬化させる。エンボス加工された表面を基板に形成する他の方法が、Miekkala他の米国特許第5549774号に開示されている。この特許は参照によって本明細書に組み込まれる。

【0066】

回折顔料フレーク

図4に、多層コーティングから製造された回折フレーク30のコーティング構造を示す。フレーク30は、中心反射体層32および両側の誘電体層34、36を含む、全体に対称形の薄膜構造を有する3層設計とすることができます。誘電体層34、36は反射体層32の両方の主表面にあり、少なくとも1つの反射体層の側面にはない。あるいは、反射体層32および誘電体層34または36を含む2層設計のフレーク30を形成することもできる。これらの誘電体層はフレーク30に高い剛性と耐久性を与える。

【0067】

反射体層32は、反射率の低い金属、金属合金などのさまざまな反射性材料からなることができる。ただし、非金属反射性材料を使用することもできる。適当な金属材料の例には、スズ、チタン、パラジウム、ニッケル、コバルト、ロジウム、ニオブ、クロム、タンゲステン、モリブデン、タンタル、およびこれらの化合物、組合せまたは合金が含まれる。ただしこれらに限定されるわけではない。この実施形態では、本来備わっている反射性材料の光学特性によってフレークの背景明度が与えられ、フレークはその表面で回折効果を表す。

10

20

30

40

50

## 【0068】

誘電体層34および36は、約1.2から約4.5の屈折率を有する誘電体材料など、さまざまな誘電体材料からなることができる。適当な誘電体材料の例には、フッ化マグネシウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、フッ化セリウム、フッ化ランタン、フッ化ネオジム、フッ化サマリウム、フッ化バリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウムなどが含まれる。ただしこれらに限定されるわけではない。他の適当な誘電体材料には、硫化亜鉛、酸化亜鉛、酸化ジルコニア、二酸化チタン、ダイヤモンド状炭素、酸化インジウム、インジウムスズ酸化物、五酸化タンタル、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化ユーロピウム、酸化ニ釣(II)鉄(II)、酸化鉄(III)などの酸化鉄、窒化ハフニウム、炭化ハフニウム、酸化ハフニウム、酸化ランタン、酸化マグネシウム、酸化ネオジム、酸化プラセオジム、酸化サマリウム、三酸化アンチモン、ケイ素、一酸化ケイ素、三酸化セレン、酸化スズ、三酸化タンゲスタンなどが含まれる。上記誘電体材料のさまざまな混合物または組合せを使用することもできる。

## 【0069】

反射体層32の物理的厚さは、約40nmから約200nm、好ましくは約80nmから約160nmとすることができる。誘電体層34および36の物理的厚さはそれぞれ、約1ミクロン以下、好ましくは約200nmから約600nm、より好ましくは約250nmから約450nmとすることができる。フレーク30の全厚は、約1.5ミクロン未満、好ましくは約1,400nm未満、より好ましくは約500nmから約900nmである。

## 【0070】

フレーク30に対応する複数の回折フレークを製造する一方法では、ウェブまたはホイル格子の上に誘電体層および反射体層を、所望の2層または3層フレーク設計に従って順番に付着させて、薄膜構造を有する多層コーティングを形成する。続いてこの薄膜構造を破碎し格子から取り外して、複数の回折顔料フレークを形成する。

## 【0071】

図5に、本発明の代替実施形態に基づく回折フレーク40のコーティング構造を示す。フレーク40は、中心反射体層44を取り囲みカプセル化する連続した誘電体層42を有する2層設計を有する。フレーク40の誘電体層および反射体層は、フレーク30の対応する層に関して先に記載したものと同じ材料からなることができ、同じ厚さを有することができる。フレーク40の回折構造の格子密度および深さは、フレーク30に関して先に記載したとおりに決定し、形成することができる。

## 【0072】

フレーク40に対応する複数の回折フレークを製造する一方法では、少なくとも反射層を含む1つまたは複数の薄膜層をウェブまたはホイル格子の上に付着させて回折薄膜構造を形成する。続いてこれを破碎し格子から取り外して、反射体層44に対応する複数の回折顔料プリフレークを形成する。所望ならば、このプリフレークを粉碎することによってさらに破碎することもできる。次いで、カプセル化プロセスでこのプリフレークを誘電体層42でコーティングして、複数の回折顔料フレークを形成する。カプセル化プロセスを使用するときには、カプセル化層が1種類の材料からなる連続層であり、カプセル化層がフレーク構造の周囲に実質的に同じ厚さを有することを理解されたい。

## 【0073】

次に図6を参照すると、本発明の他の実施形態に基づく無色多層回折顔料フレーク50が示されている。フレーク50は、反射体層52の両面にコーティング層を有する全体に對称形の多層薄膜構造を有する。図示のとおり、反射体層52の両面の上に第1および第2の誘電体層54a、54bがあり、第1および第2の誘電体層54a、54bの上にそれぞれ第1および第2の吸収体層56a、56bがある。フレーク50のすべての層に回折格子構造58が複製されている。回折格子構造58の格子密度および深さは、先に記載したとおりに決定し、形成することができる。顔料フレーク50の平均反射率は拡散照明条件下で約30%未満である。

## 【0074】

顔料フレーク50のこのコーティング設計は、回折格子構造と相俟って、顔料を物体に塗布したときにそれを背景に回折光学効果を視覚的に知覚することができる低明度背景を生み出す。例えば、フレーク50に対応する複数のフレークを含む顔料組成物を物体に塗布したときにこの組成物が無色の背景上に虹色回折効果を示すような光学的厚さを選択された設計波長で有するようにフレーク50の誘電体層を形成する。

## 【0075】

フレーク50の反射体層52は、フレーク30の反射体層32に関して先に論じた材料など、さまざまな反射性材料からなることができる。さらに、反射体層52は、アルミニウム、銀、白金または可視スペクトルで高い反射率を有する他の材料など、他の反射性材料からなることもできる。反射体層52は、適当な約40nmから約200nm、好ましくは約80nmから約160nmの物理的厚さを有するように形成することができる。10

## 【0076】

フレーク50の誘電体層54aおよび54bは、フレーク30の誘電体層34および36に関して先に論じた材料など、さまざまな誘電体材料からなることができる。フレーク50の誘電体層54aおよび54bは、干渉色およびカラー転移特性をフレークに与えることを防ぐために十分に薄い選択された光学的厚さを有するように形成される。光学的厚さは積  $d$  と定義される周知の光学パラメータである。ただし、 $n$  は層の屈折率、 $d$  は層の物理的厚さである。層の光学的厚さは一般に、4分の1波長光学的厚さ (quarter wave optical thickness; QWOT) に換算して表され、これは  $4 d / \lambda$  に等しい。 $\lambda$  はQWOT条件が生じる波長である。20

## 【0077】

したがって、フレーク50の誘電体層の光学的厚さは、約400nm以下などの選択された設計波長でそれぞれ約2QWOT以下であり、好ましくは約450nm以下の設計波長で約1QWOT以下である。誘電体層の物理的厚さは約20nmから約100nm、好ましくは約40nmから約70nmとすることができる。誘電体層は互いに同じ材料または異なる材料からなることができ、互いに同じ光学的厚さまたは物理的厚さ、あるいは異なる光学的厚さまたは物理的厚さを有することができる。

## 【0078】

フレーク50の吸収体層56aおよび56bは、所望の吸収特性を有する任意の吸収体材料からなることができ、これには、電磁スペクトルの可視部分において均一な吸収特性を有する材料、または電磁スペクトルの可視部分において不均一な吸収特性を有する材料が含まれる。したがって、選択的吸収材料または非選択的吸収材料を使用することができる。例えば吸収体層を、この層が少なくとも部分的に吸収性となる厚さ、すなわちこの層が半透明となる厚さに付着させた非選択的吸収金属材料から形成することができる。30

## 【0079】

吸収体層56aおよび56bに適した吸収体材料の例には、クロム、ニッケル、アルミニウム、銀、銅、パラジウム、白金、チタン、バナジウム、コバルト、鉄、スズ、タンゲステン、モリブデン、ロジウム、ニオブ、対応する金属酸化物、金属硫化物、金属炭化物、金属窒化物、金属リン化物などの金属吸収体材料が含まれる。ただしこれらに限定されるわけではない。他の適当な吸収体材料には、炭素、黒鉛、ケイ素、ゲルマニウム、サーメット、金属を混入した誘電マトリックス、および可視スペクトル範囲で均一な吸収材または選択的な吸収材として機能することができる他の物質が含まれる。上記吸収体材料のさまざまな組合せ、混合物、化合物または合金を使用して、フレーク50の吸収体層を形成することができる。40

## 【0080】

上記吸収体材料からなる適当な合金の例には、Inconel (NiCr-Fe)、ステンレス鋼、Hastalloy (例えばNi-Mo-Fe、Ni-Mo-Fe-Cr、Ni-Si-Cu)、炭素と混合したチタン (Ti/C)、タンゲステンと混合したチタン (Ti/W)、ニオブと混合したチタン (Ti/Nb)、ケイ素と混合したチタン (T50

i / Si)などのチタンベースの合金、およびこれらの組合せが含まれる。先に述べたとおり、吸収体層は、吸収性の金属酸化物、金属硫化物、金属炭化物、金属窒化物、金属リジン化物またはこれらの組合せからなることができる。例えば、好ましい吸収性硫化物材料の一例は硫化銀である。吸収体層に適した化合物の例にはこの他、窒化チタン(Ti<sub>b</sub>N)、酸化窒化チタン(Ti<sub>N</sub><sub>x</sub>O<sub>y</sub>)、炭化チタン(TiC)、窒化炭化チタン(Ti<sub>N</sub><sub>x</sub>C<sub>z</sub>)、酸化窒化炭化チタン(Ti<sub>N</sub><sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>)、ケイ化チタン(TiSi<sub>2</sub>)、ホウ化チタン(TiB<sub>2</sub>)およびこれらの組合せなどのチタンベースの化合物が含まれる。Ti<sub>N</sub><sub>x</sub>O<sub>y</sub>およびTi<sub>N</sub><sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>の場合には、x = 0 ~ 1、y = 0 ~ 1、z = 0 ~ 1であることが好ましい。ただしTi<sub>N</sub><sub>x</sub>O<sub>y</sub>ではx + y = 1、Ti<sub>N</sub><sub>x</sub>O<sub>y</sub>C<sub>z</sub>ではx + y + z = 1である。Ti<sub>N</sub><sub>x</sub>C<sub>z</sub>では、x = 0 ~ 1、z = 0 ~ 1であることが好ましい。ただしx + z = 1である。あるいは、吸収体層は、Tiマトリックス中に配置されたチタンベースの合金からなることができ、またはチタンベース合金のマトリックス中に配置されたTiからなることができる。

#### 【0081】

使用する材料の吸収係数に応じて、約3nmから約50nm、好ましくは約5nmから約20nmの物理的厚さを有する吸収体層を形成することができる。吸収体層は互いに同じ材料または異なる材料からなることができ、互いに同じ物理的厚さまたは異なる物理的厚さを有することができる。

#### 【0082】

顔料フレーク50に対応する複数の回折フレークは、ウェブ材料の上にさまざまな層を順番に付着させて薄膜構造を形成するウェブコーティングプロセスによって形成することができる。続いてこの薄膜構造を破碎しウェブから取り外して、複数のフレークを形成する。

#### 【0083】

図6にはさらに、カプセル化プロセスによって反射体層52の周囲を1つまたは複数の吸収体層および誘電体層でコーティングした回折顔料フレーク50の代替コーティング構造(仮想線)が示されている。例えば、カプセル化プロセスを使用して外側の吸収体層を形成するときには、吸収体層56aおよび56bを、その下のフレーク構造を実質的に取り囲む連続した吸収性コーティング層56の一部分として形成する。同様に、その下の誘電体層の形成にカプセル化プロセスを使用することもできる。すなわち、誘電体層54aおよび54bを、反射体層52を実質的に取り囲む連続した誘電体コーティング層54の一部分として形成する。

#### 【0084】

したがって、回折顔料フレーク50は、多層薄膜スタックフレークとして、または周囲に1つまたは複数のカプセル化層を有するカプセル化された多層薄膜粒子として具体化することができる。

#### 【0085】

カプセル化による誘電および吸収コーティング層の形成には、さまざまなコーティングプロセスを利用することができます。誘電体層を形成するのに適した好ましい方法には例えば、真空蒸着、ゾル-ゲル加水分解、流動床中でのCVD、粒子を満たした振動トレー上のダウンストリームプラズマ、および電気化学付着が含まれる。適当なSiO<sub>2</sub>ゾル-ゲル法が、Andres他の米国特許第5858078号に記載されている。この特許の開示は参照によって本明細書に組み込まれる。本発明に有用な適当なゾル-ゲルコーティング技法の他例が、Brodal1aの米国特許第4756771号、Zink他「Optical Probes and Properties of Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Method」、Polym. Mater. Sci. Eng.、61、pp. 204-208(1989)、およびMcKiernan他「Luminescence and Laser Action of Coumarin Dyes Doped in Silicate and Aluminosilicate Glasses Prepar

10

20

30

40

50

ed by the Sol-Gel Techniques」、J. Inorg. Org. anomet. Polym.、1(1)、pp. 87-103(1991)に開示されている。これらの文献の開示は参考によって本明細書に組み込まれる。

【0086】

吸収体層の形成に適した好ましい方法には、真空蒸着、および「Methods and Apparatus for Producing Enhanced Interference Pigments」という名称の米国特許第6241858B1号に開示されている機械振動粒子床上へのスパッタリングが含まれる。この特許は参考によって本明細書に組み込まれる。吸収体層はあるいは、Schmid他の米国特許第5364467号および5763086号に記載されている流動床中で実施できる金属有機化合物の熱分解による分解、または関連CVDプロセスによって付着させることができる。この特許の開示は参考によって本明細書に組み込まれる。その後に粉碎を実施しない場合、これらの方法によって、誘電および吸収材料をその周囲に有するカプセル化されたコアフレーク部が得られる。複数のカプセル化コーティングを有する顔料フレークの製造時には、上記コーティングプロセスのさまざまな組合せを利用することができる。適当な吸収材料は、単一の材料として、または所望ならばその下の別の吸収材料を覆う外側キャッピング層として適用することができる。

【0087】

本発明の代替実施形態では、図6に示したフレーク50の反射体層52の片側と同じ層を有する薄膜スタック構造を含む非対称回折フレークを製造することができる。したがってこの非対称フレークは例えば、反射体層、反射体層の上の誘電体層、および誘電体層の上の吸収体層を含む。これらの層はそれぞれ、フレーク50の対応する層に関して先に記載したものと同じ材料からなることができ、同じ厚さを有することができる。さらに、この非対称フレークは、ウェブ材料の上にさまざまな層を順番に付着させて薄膜構造を形成するウェブコーティングプロセスによって形成することができる。続いてこれを破碎しウェブから取り外して複数のフレークを形成する。

【0088】

この非対称回折フレークを顔料媒体中に分散させて、フレーク50などの対称回折フレークだけを含む回折組成物よりも明るい回折組成物を生み出すことができる。これは、回折組成物中の一部の非対称フレークの反射層が外側を向いて配置され、これによって組成物中に明るい反射が生み出されることによる。さらに、さまざまな量の対称回折フレークと非対称回折フレークを顔料媒体に同時に分散させて、ある明度レベルを有する回折組成物を生み出すことができる。

【0089】

次に図7を参照すると、本発明の他の実施形態に基づく回折顔料フレーク60が示されている。フレーク60は、中心誘電支持体層62、ならびに支持体層の両方の主表面にある第1および第2の反射体層64aおよび64bを含む。反射体層と反射体層の間に誘電体層を挿入することによって、剛性が増大し、フレーク60はかなり安定し、強化される。

【0090】

反射体層64aおよび64bは、反射体層32などに関して対してこれまでに記載した任意の反射材料から、これまでに記載した厚さ範囲と同じ厚さ範囲に形成することができる。フレーク60は、その少なくとも1つの表面に形成された回折構造66を有する。回折構造66の格子密度および深さは、以前に述べたとおりに決定し、形成することができる。

【0091】

顔料フレーク60に対応する複数の回折フレークは、ウェブ材料の上にさまざまな層を順番に付着させて薄膜構造を形成するウェブコーティングプロセスによって形成することができる。続いてこの薄膜構造を破碎しウェブから取り外して、複数のフレークを形成する。

10

20

30

40

50

## 【0092】

フレーク60は単独で顔料フレークとして使用し、あるいは、1つまたは複数の追加の層68a、68bをその上に適用した反射体コア部として使用することができる。例えば、任意選択で、反射体層64aおよび64bの上に追加の誘電体層を追加することができる。これらの追加の誘電体層によって、耐久性、剛性および環境抵抗をフレーク60に追加することができる。

## 【0093】

追加の層68a、68bはさらに、フレーク50に関して先に記載したような誘電体層を含み、フレーク50に関して先に記載したような吸収体層をその上に含むことができる。誘電体層は、干渉色効果をフレークに与えるのを防ぐために十分に薄く形成される。上述したとおり、このようなコーティング構造は、それを背景に回折光学効果を視覚的に知覚することができる低明度背景を生み出す。

10

## 【0094】

追加の層68a、68bは、ウェブ材料の上にさまざまな層を順番に付着させ、続いて剥離して薄膜スタックフレーク構造を形成するウェブコーティングプロセスの一部として形成することができる。あるいは、誘電体層、吸収体層などの1つまたは複数の追加の層68a、68bを、カプセル化プロセスで、その下のフレーク構造を実質的に取り囲む連続したコーティング層68の一部として形成することもできる。

## 【0095】

無機誘電体材料は良好な脆性および剛性を有することが分かっているので、支持体層62に使用する誘電体材料は無機材料であることが好ましい。利用することができるさまざまな誘電体材料には、金属フッ化物、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、金属炭化物、これらの組合せなどが含まれる。誘電体材料は、結晶、非晶質または半結晶状態にある材料とすることができます。これらの材料は容易に入手可能であり、物理または化学蒸着プロセスによって、あるいはゾル-ゲルコーティングなどの他の湿式化学プロセスによって容易に適用することができる。

20

## 【0096】

支持体層62に適した誘電体材料の例には、フッ化マグネシウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化タンゲステン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化タンゲステン、炭化チタン、窒化チタン、窒化ケイ素、硫化亜鉛、ガラスフレーク、ダイヤモンド状炭素、およびこれらの組合せが含まれる。ただしこれらに限定されるわけではない。支持体層62はあるいは、ガラス、アルミナ、二酸化ケイ素、炭素、雲母状酸化鉄、コーティングされた雲母、窒化ホウ素、炭化ホウ素、黒鉛、オキシ塩化ビスマスおよびこれらのさまざまな組合せから形成された合成小板などの高いアスペクト比を有する予め形成された誘電体またはセラミックプリフレーク材料からなることができる。

30

## 【0097】

代替実施形態では、誘電支持体層の代わりに、十分な引張-圧縮強さ比を有するさまざまな半導電性材料または導電性材料が支持体層の働きをすることができる。このような材料の例には、ケイ素、金属ケイ化物、III、IVまたはV族元素から形成された半導電性化合物、サーメット組成物または化合物、半導電性ガラス、これらのさまざまな組合せなどが含まれる。しかし本明細書の教示から、本明細書に記載の機能を果たし、ガラスに似た品質を有する堅固な層として機能する任意の支持材料を、上記材料に代わる許容される材料として使用できることを理解されたい。

40

## 【0098】

支持体層62の厚さは、約10nmから約1,000nm、好ましくは約50nmから約200nmとすることができます。ただしこれらの範囲を、支持体層62の厚さを限定するものと解釈してはならない。

## 【0099】

フレーク60はあるいは、図7の仮想線によって示されているようなカプセル化された

50

粒子として形成することもできる。この粒子は、支持体層 6 2 を実質的に取り囲みカプセル化する反射体層 6 4 を有する 2 層設計とすることができる。このカプセル化された粒子は、単独で顔料粒子として使用し、あるいは 1 つまたは複数の追加のコーティング層 6 8 がその上に適用された回折コア部として使用することができる。例えば、反射体層 6 4 の上にあって反射体層 6 4 をカプセル化する外側誘電体層を追加することができる。この外側誘電体層は、カプセル化された粒子に、耐久性、剛性および環境抵抗を追加する。追加の層 6 8 はさらに、フレーク 5 0 に関して先に記載した誘電体層などの誘電体層を含み、その上に吸収体層を含むことができる。先に論じたとおり、このようなコーティング構造は、それを背景に回折光学効果を視覚的に知覚することができる低明度背景を生み出す。

## 【0100】

10

以上の実施形態のさまざまな変更および組合せも本発明の範囲に含まれるとみなされる。例えば、他の所望の光学特性を得るために、フレーク形成の前に、追加の誘電体コーティング、吸収コーティングおよび / または他の光学コーティングを、上記のそれぞれのフレーク実施形態の周囲または複合反射フィルムの上に形成することができる。このような追加のコーティングによって強化された光学効果を顔料に提供することができる。

## 【0101】

本発明のフレークの厚さは約 3  $\mu\text{m}$  未満であることが好ましく、約 2  $\mu\text{m}$  未満であるとより好ましい。フレークの形成に使用する破碎プロセスのため、長さおよび幅に関し、それぞれのフレークの寸法は異なる。しかし、フレークの中央値のサイズ、幅および長さは、好ましくは約 5  $\mu\text{m}$  から約 2 0 0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約 5  $\mu\text{m}$  から約 1 0 0  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは約 1 6  $\mu\text{m}$  から約 2 2  $\mu\text{m}$  である。

20

## 【0102】

本発明の顔料フレークによって生み出される回折効果は完全に幾何学的な効果なので、回折色は、フレークの背景色を生み出す物理化学的原因とは独立している。背景色は、蛍光、りん光などを生じる電子の励起を含む遷移など、別の原因によって生じる。背景色はさらに、大部分の染料の場合のように分子軌道間の遷移によって、または金属、半導体、色中心などの材料のエネルギー帯が関与する遷移によって生じることができる。

## 【0103】

可視範囲の回折効果の程度は格子密度によって変化する。例えば、5 0 0 本 /  $\text{mm}^2$  の密度を有するフレークを含む塗料は目に見える回折効果を失い、1 4 0 0 本 /  $\text{mm}^2$ 、2 0 0 0 本 /  $\text{mm}^2$  など、より高い密度を有するフレークの回折効果は強化される。実際には、多層光学スタックから得られたフレークの上に、約 3 0 0 0 本 /  $\text{mm}^2$  までの密度の格子微細構造を形成することができる。フレークによって生み出される光学効果は、フレークの幾何学的微細構造に応じて調整することができる。

30

## 【0104】

回折組成物

本発明の回折顔料フレークを顔料媒体中に散在させて、さまざまな物体または紙に塗布することができるインク、塗料などの回折組成物を製造することができる。成形または押出成形が可能なプラスチック材料などの顔料媒体中にこの顔料フレークを分散させて、回折効果を有する物体を形成することもできる。顔料フレークはさらに、化粧用調合物、自動車用塗料などの顔料媒体中に分散させることができる。

40

## 【0105】

顔料媒体に加えた回折顔料フレークは、固化した媒体の表面に入射した放射によって所定の光学応答を生み出す。顔料媒体は、熱架橋、熱硬化、熱溶媒蒸発などの熱プロセスによって、または光化学的架橋によって乾燥または硬化させることができる樹脂または樹脂の混合物を含むことが好ましい。有用な顔料媒体には、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビニル樹脂、エポキシ、スチレンなどのさまざまなポリマー組成物または有機結合剤が含まれる。これらの樹脂の適当な例には、メラミン；メタクリル酸メチルなどのアクリラート；アクリロニトリル・ブタジエン・ストリレン (ABS) 樹脂；アルキド樹脂に基づくインクおよび塗料調合物；およびこれらのさまざま

50

な混合物が含まれる。顔料媒体とフレークを組み合わせると、塗料、インクまたは成形可能なプラスチック材料として直接に使用することができる回折組成物が得られる。回折組成物は、従来の塗料、インクまたはプラスチック材料に対する添加剤として利用することもできる。

【0106】

顔料媒体はさらに、これらの樹脂の溶剤を含むことが好ましい。溶剤としては、一般に有機溶剤または水を使用することができる。媒体中で揮発性溶剤を使用することもできる。揮発性溶剤に関しては、シンナーなどの希釀可能な揮発性溶剤を使用することが好ましい。具体的には、メチルエチルケトン(MEK)などの低沸点組成物を含む溶剤の量を増やすことによって、顔料媒体をより速く乾かすことができる。

10

【0107】

さらに、任意選択で、本発明の回折フレークを、さまざまな色相、彩度および明るさを有する従来の非回折顔料フレーク、粒子、染料などのさまざまな添加材と混合して、所望の色特性を達成することができる。例えば、本発明のフレークを、干渉型または非干渉型の他の従来の顔料と混合して、別の色範囲を生み出すことができる。次いで、前もって混合されたこの組成物を、塗料、インク、プラスチックまたは他のポリマー顔料媒介物などのポリマー媒体中に分散させて、従来の方法で使用することができる。

【0108】

本発明のフレークと組み合わせることができる適当な添加材の例には、固有の色効果を生み出す  $MgF_2$  /  $Al$  /  $MgF_2$  小板、  $SiO_2$  /  $Al$  /  $SiO_2$  小板などの非カラー転移の高彩度または高反射小板が含まれる。回折フレークと混合することができる他の適当な添加材には、多層カラー転移フレーク、アルミニウムフレーク、黒鉛フレーク、ガラスフレーク、酸化鉄、窒化ホウ素、雲母フレーク、干渉ベースの  $TiO_2$  被覆雲母フレーク、複数のコーティングされた複数の板状ケイ酸塩基板に基づく干渉顔料、金属誘電体または全誘電体干渉顔料などの層状顔料；およびアルミニウム粉、カーボンブラック、群青、コバルトベースの顔料、有機顔料または染料、ルチルまたはスピネルベースの無機顔料、天然顔料、二酸化チタン、タルク、チャイナクレーなどの無機顔料などの非層状顔料；ならびにこれらのさまざまな混合物が含まれる。例えば、アルミニウム粉、カーボンブラックなどの顔料を添加して、明度および他の色特性を制御することができる。

20

【0109】

本発明の無色回折顔料フレークを、2001年7月31日出願の同時係属米国特許出願第09/919346号に開示されている高反射率無色回折フレークなどの他の回折フレークと混合することもできる。この特許出願の開示はすでに参照によって本明細書に組み込まれている。本発明の無色顔料フレークはさらに、さまざまな有色回折顔料フレークと混合することができる。本発明のフレークと混合することができるこれらの追加の回折フレークは、有色回折フレークまたは高反射率無色回折フレークの対称または非対称フレーク層構造を有することができる。

30

【0110】

本発明の顔料フレークは、自動車、通貨および保全文書、家電製品、建築構造、床材、織物、スポーツ用品、電子パッケージ/ハウジング、製品パッケージ、飲料容器などのさまざまな物体または紙に塗布することができる塗料およびインク中で容易かつ経済的に利用することができる。本発明の顔料フレークは、着色プラスチック材料、コーティング組成物、押出成形部品、静電コーティング、ガラスおよびセラミック材料の形成にも利用することができる。

40

【0111】

回折顔料フレークは、凹版、平版、シルクスクリーン、グラビア、ドクターブレード、ウェットコーティングなどのプリント工程で使用するのに適したインクを製造するために、顔料媒体中において予め選択されたサイズおよび添加量を有することができる。回折顔料フレークは、従来の塗装方法、特に下、中、上塗りなどを必要とする自動車または他の構造の塗装に適合する従来の塗料媒介物または樹脂に分散させる目的にも適している。回

50

折顔料は、化粧用調合物、積層フィルムなどの装飾応用にも適している。

【0112】

本発明に基づくコーティングされた物品は、表面を有する物体と、この表面の少なくとも一部分の上にある回折コーティング層とを含む。コーティング層は、先に記載した顔料媒体と、顔料媒体中に分散した複数の回折顔料フレークとを含む回折組成物を含む。コーティングされた物品はさらに基部コーティング層を含むことができる。基部コーティング層は、回折コーティング層を塗布する前に物体に塗布されたプリコート、プライムコートおよび／またはシーラコートを含むことができる。回折コーティング層の上には、クリアコートなどの透明の上部コーティング層を塗布することができる。このようなコーティング層構造は一般に、自動車などの自動車両を塗装する際に調製されると考えられる。このようなコーティング層構造の詳細が、参照によって本明細書に組み込まれる Phili ps 他の米国特許第 5 5 7 1 6 2 4 号に記載されている。 10

【0113】

あるいは、コーティングされた物品はさらに、回折コーティング層の下に非回折コーティング層を含むことができ、または回折コーティング層を部分的に覆い、これによって物体上に回折パターンを形成する非回折コーティング層を含むことができる。このようなコーティング構造が図 8 A および図 8 B に示されている。これらの図は、一方のコーティング層が本発明に基づく回折フレークを含み、他方のコーティング層が非回折フレークを有する多層コーティング応用を示している。例えば、図 8 A は、その上に回折コーティング層 104 を有する表面部 102 を含むコーティングされた物品 100 を示している。回折コーティング層 104 の上には部分的に非回折コーティング層 106 があり、これによって回折コーティング層 104 の露出面に従った回折パターンが生み出される。図 8 B は、回折コーティング層 104 が非回折コーティング層 106 の上にある反対のコーティング構成を有するコーティングされた物品 110 を示している。 20

【0114】

他の実施形態では、コーティングされた物品が、分散した回折フレークをその中に有する単一のコーティング層を含むことができる。任意選択で、回折フレークを有するコーティング層の中に非回折フレークを分散させることができる。例えば図 9 に、その上にコーティング層 124 を有する表面部 122 を含むコーティングされた物品 120 を示す。コーティング層 124 は、顔料媒体中に散在する複数の回折フレーク 126 と、任意選択の非回折フレーク 128 を含む。特定の応用に対して望ましければ、任意選択で、コーティング層 124 の上に透明の上部コーティング層 130 を塗布し、コーティング層 124 を塗布する前に表面部 122 に基部コーティング層 132 を塗布することができる。 30

【0115】

回折顔料コーティングまたは着色を有する印刷された物体または不規則な形状の物体は、連続するホログラフィホイルまたは回折格子ホイルを物体上に有する外観を有する。すなわち、物体のある領域の支配的な着色が、照明源と見る人の並置 ( juxtaposition ) の関数になる。物体に塗布された本発明の回折組成物はさらに、実質的に連続した調子の虹色回折効果を生み出す。組成物は、湾曲した物体に塗布されたときにさらに、拡散照明と鏡面または指向性照明との混合照明の下で観察可能な実質的に均一な連続する色範囲を生み出す。 40

【0116】

無色回折顔料フレークは、付加的な偽造および複写の証拠の特徴を保全文書に付与し、高価かつ／または重要な部品および用品に認証の特徴を付与するのに適している。例えば、顔料フレークを使用して、第 1 の領域および第 2 の領域を含み、第 1 の領域と第 2 の領域のうち少なくとも一方の領域に顔料フレークの集合を含む光学保全デバイスを形成することができる。この顔料フレークは、上記保全デバイスの外観が 1 次以上の反射による光の分散によって支配されるように、ゼロ次回折光ビームを低減させ、1 次以上の回折光ビームを十分に増大させる、ほぼ等間隔に配置された一連の線状の特徴を含む回折構造を有する。 50

## 【0117】

回折ホイル

次に、図10を参照すると、無色回折ホイル200のコーティング構造が示されている。回折ホイル200は基板202の上に形成されている。基板202は、柔軟なP E Tウエブ、担体基板、他のプラスチック材料など、適当な任意の材料とすることができます、この上に、回折格子パターン、ホログラフィ像パターンなどの回折構造が形成されている。基板202の適当な厚さは例えば約0.5ミルから約7ミルである。

## 【0118】

回折ホイル200は、基板202の上にある反射体層204と、反射体層204の上にある誘電体層206と、誘電体層206の上にある吸収体層208とを含んでいる。10回折ホイル200の反射体、誘電体および吸収体の層は、フレーク30および50の対応する層に関して先に記載したものと同じ材料からなることができ、同じ厚さを有することができる。例えば、誘電体層206の厚さは、約450nm以下などの選択された設計波長で約2QWOT以下、好ましくは約1QWOT以下とすることができます。回折ホイル200は、暗い低明度背景などの無色の背景上に虹色回折効果を示す。

## 【0119】

回折ホイル200は、上述したさまざまな層を、回折構造を上に有するウェブ上に順番に付着させるウェブコーティングプロセスによって形成することができる。従来のCVDまたはPVD付着技法によってウェブ上の回折構造の上にこれらのさまざまな層を付着させて、この回折構造がホイルのそれぞれの層に複製された薄膜ホイルを形成することができる。回折ホイル200は担体基板上に形成することができる。担体基板は剥離層のないウェブとすることができます。あるいは、ホイル200をウェブの剥離層の上に形成することもできる。これによって後にこのホイルを剥がし、物体の表面に張り付けることができる。20

## 【0120】

一例として、図11に、回折構造を有するウェブ222の上に形成された回折ホイル200を示す。ウェブ222はその上に任意選択の剥離層224を有している。任意選択の剥離層224の上には反射体層204が付着されており、続いて誘電体層206および吸収体層208が付着されている。剥離層を使用しないときには、担体であるウェブ222に取り付けられたホイル200を利用することができる。あるいは、剥離層を使用するときには、透明接着剤、紫外線(UV)硬化型接着剤などの任意選択の接着剤層232によって、ホイル200を透明基板(図示せず)に積層することができる。接着剤層232は、積層の前に吸収体層208および/または透明基板の上に塗布することができる。30

## 【0121】

次に図12を参照すると、回折構造および任意選択の剥離層224をその上に有するウェブ222の上に、ホイル200と同じ薄膜層を有する無色回折ホイル240が形成された代替実施形態が示されている。ホイル240は、ウェブ222の上に吸収体層208を付着させ、続いて誘電体層206および反射体層204を付着させて形成する。剥離層を使用しないときには、ホイル240は、担体であるウェブ222に付けたまま利用することができる。ウェブ222は透明であることが好ましい。剥離層を使用するときにはホイル240を、ホットスタンプ可能接着剤、感圧型接着剤、永久接着剤などの接着剤層244によって対向表面242などの基板に取り付けることもできる。接着剤層244は、反射体層204および/または対向表面242の上に塗布することができる。40

## 【0122】

ホットスタンプ塗布を使用するときには、このホイルの光学スタックを、光学的に外側の表面が剥離層に隣接するように配置する。したがって例えば、図12のホイル240をウェブ222から剥離するときには、吸収体層208は光学的に、対向表面242の外側に存在する。好ましい一実施形態では、剥離層224が、その下の層を保護するために、ウェブ222と分かれた後も吸収体層208の上にとどまる透明な堅い層である。ホットスタンプホイルとしての光学スタックの製造および使用についての詳細は、米国特許第5

6 4 8 1 6 5 号、 5 0 0 2 3 1 2 号、 4 9 3 0 8 6 6 号、 4 8 3 8 6 4 8 号、 4 7 7 9 8 9 8 号および 4 7 0 5 3 0 0 号に出て いる。これらの特許文献の開示は参考によって本明細書に含まれる。

### 【 0 1 2 3 】

#### 回折フレークおよびホイルの他の実施形態

図 1 3 に示す本発明の他の実施形態では、代替干渉コーティング構造を使用して、回折フレーク 2 5 0 中に目に見える暗い外観を生み出す。フレーク 2 5 0 は、反射体層 2 5 2 の両側に複数のコーティング層を有する全体に対称形の多層薄膜構造を有する。図示のとおり、反射体層 2 5 2 の両側には第 1 および第 2 の誘電体層 2 5 4 a、 2 5 4 b があり、第 1 および第 2 の誘電体層 2 5 4 a、 2 5 4 b の外側にはそれぞれ第 1 および第 2 の吸収体層 2 5 6 a、 2 5 6 b がある。さらに、第 1 および第 2 の吸収体層 2 5 6 a、 2 5 6 b の外側にはそれぞれ第 3 および第 4 の誘電体層 2 5 7 a、 2 5 7 b がある。最後に、第 3 および第 4 の誘電体層 2 5 7 a、 2 5 7 b の外側にはそれぞれ第 3 および第 4 の吸収体層 2 5 8 a および 2 5 8 b がある。フレーク 2 5 0 のすべての層に回折格子構造 2 5 9 が複製されている。回折格子構造 2 5 9 の格子密度および深さは、以前に記載したとおりに決定し、形成することができる。

### 【 0 1 2 4 】

顔料フレーク 2 5 0 に対応する複数の回折フレークは、回折構造を上に有するウェブ材料上にこれらのさまざまな層を順番に付着させて薄膜構造を形成するウェブコーティングプロセスによって形成することができる。続いてこの薄膜構造を破碎しウェブから取り外して、複数のフレークを形成する。

### 【 0 1 2 5 】

図 1 3 にはさらに、カプセル化プロセスによって反射体層 2 5 2 の周囲を 1 つまたは複数の吸収体層および誘電体層でコーティングした回折顔料フレーク 2 5 0 の代替コーティング構造(仮想線)が示されている。例えば、カプセル化プロセスを使用して外側の吸収体層を形成するときには、吸収体層 2 5 8 a および 2 5 8 b を、その下のフレーク構造を実質的に取り囲む連続した吸収コーティング層 2 5 8 の一部として形成する。同様に、その下の誘電体層の形成にカプセル化プロセスを使用することもできる。すなわち、誘電体層 2 5 7 a および 2 5 7 b を、その下の層を実質的に取り囲む連続した誘電体コーティング層 2 5 7 の一部として形成する。さらに、カプセル化プロセスを使用して、その下の吸収体層 2 5 6 a および 2 5 6 b を連続した吸収コーティング層 2 5 6 の一部として形成し、その下の誘電体層 2 5 4 a および 2 5 4 b を連続した誘電体コーティング層 2 5 4 の一部として形成することができる。

### 【 0 1 2 6 】

したがって、回折顔料フレーク 2 5 0 は、多層薄膜スタックフレークとして、または周囲に 1 つまたは複数のカプセル化層を有するカプセル化された多層薄膜粒子として具体化することができる。

### 【 0 1 2 7 】

ある場合には、図 1 3 に示すように、任意選択の外側誘電体層 2 6 0 a および 2 6 0 b を追加すると有利である。これらの層は、外側吸収体層 2 5 8 a、 2 5 8 b の外側に形成することができる。吸収コーティング層 2 5 8 をカプセル化プロセスで形成するときには、誘電体層 2 6 0 a および 2 6 0 b を、その下の層を実質的に取り囲む連続した外側誘電体コーティング層 2 6 0 の一部として形成することができる。これらの外側誘電体層を使用して、その下のフレークまたはホイル構造を環境への暴露から保護することができる。

### 【 0 1 2 8 】

代替実施形態では、図 1 3 に示したフレーク 2 5 0 の反射体層 2 5 2 の片側と同じ層を有する薄膜スタック構造を含む非対称回折フレークを製造することができる。したがってこの非対称フレークは例えば、反射体層と、反射体層の上にある第 1 の誘電体層と、第 1 の誘電体層の上にある第 1 の吸収体層と、第 1 の吸収体層の上にある第 2 の誘電体層と、第 2 の誘電体層の上にある第 2 の吸収体層と、第 2 の吸収体層の上にある任意選択の外側

誘電体層とを含む。

【0129】

フレーク250の上記代替実施形態で説明した非対称干渉構造を使用して、図14に示すような回折ホイル262を形成することもできる。したがって回折ホイル262は、任意選択で取外し可能とすることができる基板263の上に形成された反射体層264と、反射体層264の上にある第1の誘電体層266と、第1の誘電体層266の上にある第1の吸収体層268と、第1の吸収体層268の上にある第2の誘電体層270と、第2の誘電体層270の上にある第2の吸収体層272とを含む。ホイル262のすべての層に回折格子構造274が複製されている。その下のホイル構造を保護するために、任意選択の外側誘電体層276を第2の吸収体層272の上に形成することができる。

10

【0130】

図13および図14の実施形態のさまざまな誘電体層は、約1.2から約4.5の屈折率を有する材料を使用して製作することができる。フレークまたはホイルデバイスが回折の目に見える暗い外観を生み出すためには、誘電体層の光学的厚さが一般に、約500nm以下などの選択された設計波長で約2QWOT以下である。誘電体層の物理的厚さは、屈折率に応じて約15nmから約200nm、好ましくは約20nmから約150nmである。誘電体層は互いに同じ材料または異なる材料からなることができ、互いに同じ光学的厚さまたは物理的厚さ、あるいは異なる光学的厚さまたは物理的厚さを有することができる。

【0131】

20

図13および図14の実施形態の吸収体層は、大部分の可視光スペクトル範囲にわたって吸収性の材料からなる。適当な材料の例には、以前に論じた金属、金属酸化物および他の吸収材料が含まれる。材料の吸収係数に応じて、吸収体層は、約2nmから約50nm、好ましくは約4nmから約15nmの物理的厚さを有するように形成することができる。吸収体層は、互いに同じ材料または異なる材料からなることができ、互いに同じまたは異なる物理的厚さを有することができる。

【0132】

図13および図14の実施形態の反射体、誘電体および吸収体の層は、フレーク30および50の対応する層に関して先に記載した材料と同じ材料または同種の材料からなることができる。

30

【0133】

本発明の他の実施形態では、3層干渉構造を回折表面構造とともに使用して、目に見える暗い回折の外観を生み出す。図15に示すように、デバイス280の形態の3層回折干渉構造は、中心誘電体層282が第1の表面および反対側の第2の表面を有する対称コーティング構造を有する。誘電体層282の第1の表面には半透明/半反射層284aがある。誘電体層282の第2の表面には、別の半透明/半反射材料層284bがある。デバイス280のすべての層に回折格子構造286が複製されている。回折格子構造286の格子密度および深さは、以前に記載したとおりに決定し、形成することができる。

【0134】

40

デバイス280の3層は協力して干渉フィルタの働きをする。光が層284aからデバイスに入射するときには、層284bが反射体の働きをし、層284aが吸収体の働きをする。反対に、光が層284bからデバイスに入射するときには、層284aが反射体の働きをし、層284bが吸収体の働きをする。可視波長の弱め合う干渉によって、どちらの側から見てもデバイス280は暗く見える。

【0135】

デバイス280の誘電体層282は、フレーク250の誘電体層に関して以前に論じた材料など、さまざまな誘電体材料からなることができる。好ましい1つの誘電体材料はフッ化マグネシウムである。干渉色特性および色転移特性をフレークに与えることを防ぐため、デバイス280の誘電体層282は十分に薄く形成する。したがって誘電体層282の光学的厚さは、約200nmでの約1QWOTから約500nmでの約2QWOT、好

50

ましくは約300nmでの約1QWOTから約700nmでの約1QWOTである。

【0136】

デバイス280の半透明／半反射層284aおよび284bは、所望の反射、吸収および透過特性を有する任意の吸収体材料からなることができる。これには、電磁スペクトルの可視部分において均一な吸収特性を有する材料、または電磁スペクトルの可視部分において不均一な吸収特性を有する材料が含まれる。したがって、選択的吸収材料または非選択的吸収材料を使用することができる。例えばこの吸収材料を、この層が少なくとも部分的に吸収性となる厚さ、すなわちこの層が半透明となる厚さに付着させたクロムなどの非選択的吸収金属材料とすることができます。

【0137】

デバイス280を担体ウェブに適用し、ホイルとして使用することができる。あるいは、ウェブ材料の上に説明したさまざまな層を順番に付着させて薄膜構造を形成するウェブコーティングプロセスによって、デバイス280に対応する複数の回折フレークを形成することもできる。続いてこの薄膜構造を破碎しウェブから取り外して、複数のフレークを形成する。

10

【0138】

他の代替コーティング構造では、カプセル化されたフレーク粒子を製造するカプセル化プロセスによってデバイス280を形成することができる。例えば、半透明／半反射層284aおよび284bを、誘電体層を実質的に取り囲む連続した半透明／半反射層の一部として形成するカプセル化プロセスを使用することができる。

20

【0139】

本発明の他の実施形態では、5層干渉構造を回折表面構造とともに使用して、目に見える暗い外観を生み出す。図16に示すように、デバイス290の形態の5層干渉構造は、中心誘電体層292が第1の表面および反対側の第2の表面を有する対称コーティング構造を有する。誘電体層292の第1の表面には第1の半透明／半反射層294aがある。誘電体層292の第2の表面には第2の半透明／半反射層294bがある。第1の層294aの上には第1の外側誘電体層296aがあり、第2の層294bの上には第2の外側誘電体層296bがある。デバイス290のすべての層に回折格子構造297が複製されている。回折格子構造279の格子密度および深さは、以前に記載したとおりに決定し、形成することができる。

30

【0140】

デバイス290の誘電体層は、フレーク250の誘電体層に関して以前に論じた材料など、さまざまな誘電体材料からなることができる。干渉色特性および色転移特性を与えることを防ぐため、デバイス290の誘電体層292は十分に薄く形成する。したがって誘電体層292の光学的厚さは、約200nmでの約1QWOTから約500nmでの約2QWOT、好ましくは約300nmでの約1QWOTから約700nmでの約1QWOTである。

40

【0141】

外側誘電体層296aおよび296bは、幅広い物理的厚さ、例えば約10nmから約500nm、好ましくは約50nmから約250nmの物理的厚さを有することができる。外側誘電体層296aおよび296bを使用して、環境への暴露からその下の構造を保護することができる。外側誘電体層296aおよび296bの光学的厚さと誘電体層292の光学的厚さがほぼ等しいとき、外側誘電体層は構造内の干渉効果を増強する。

【0142】

デバイス290の半透明／半反射層294aおよび294bは、所望の反射、吸収および透過特性を有する任意の吸収材料からなることができる。これには、電磁スペクトルの可視部分において均一な吸収特性を有する材料、または電磁スペクトルの可視部分において不均一な吸収特性を有する材料が含まれる。したがって、デバイス280に関して先に記載したとおり、選択的吸収材料または非選択的吸収材料を使用することができる。

【0143】

50

デバイス 290 を担体ウェブに適用し、ホイルとして使用することができる。あるいは、ウェブ材料の上に説明したさまざまな層を順番に付着させて薄膜構造を形成するウェブコーティングプロセスによって、デバイス 290 に対応する複数の回折フレークを形成することもできる。続いてこの薄膜構造を破碎しウェブから取り外して、複数のフレークを形成する。

【0144】

他の代替コーティング構造では、カプセル化されたフレーク粒子を製造するカプセル化プロセスによってデバイス 290 を形成することができる。例えば、外側誘電体層 296 a および 296 b は、その下の層を実質的に取り囲む連続した外側誘電体コーティング層の一部として形成することができる。さらに、半透明 / 半反射層 294 a および 294 b を、誘電体層 292 を実質的に取り囲む連続した半透明 / 半反射層の一部として形成するカプセル化プロセスを使用することができる。

【0145】

本発明を例示するため以下にいくつかの実施例を示す。これらの実施例は、本発明の範囲を限定することを意図したものではない。

【実施例】

【0146】

特定の物体の色特性を定量化するためには、色の値を正確に記述するために国際照明委員会 (Commission Internationale de l'Eclairage) によって開発され、現在、業界標準として使用されている  $L^* a^* b^*$  表色系 (CIE 1976) を引用するのが有効である。この表色系では  $L^*$  が明度を示し、 $a^*$  および  $b^*$  が色度座標である。この  $L^* a^* b^*$  表色系を使用して、以下のいくつかの実施例で説明するさまざまな  $a^* b^*$  図を生成した。これらの  $a^* b^*$  図は、選択された回折顔料の色軌跡および色度をプロットしたものである。以下のいくつかの実施例では、色特性がさらに、色純度に対応する彩度 ( $C^*$ )、および角度の変化に伴う色の相違に対応する色相 ( $h$ ) を含む。

【0147】

$L^* a^* b^*$  表色系では、 $L^* a^* b^*$  色空間で測定された色の変化を示すパラメータ  $E_{a b}$  によって、2つの異なる顔料設計間の色差などの2つの測定値間の色差の比較を実施することができる。 $E_{a b}$  の値は、測定された  $L^* a^* b^*$  値を使用した下式によって計算される。

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

上式で、記号  $E$  は比較している測定値間の差を表す。

【0148】

以下のいくつかの実施例に記載する Laneta のドローダウン (drawdown) は、Murakami のゴニオスペクトロフォトメータ (goniосpectrophotometer) を使用して分析した。「ドローダウン」は、色を評価するために紙の上に塗られた塗料またはインク試料である。ドローダウンは一般に、パテナイフまたはへらの縁で、塗料またはインクの小滴を「ドローダウン」して塗料またはインクの薄膜を得ることによって形成される。ドローダウンはあるいは、Laneta カードを横切って塗料の小滴の中を May er ロッドを引っ張ることによって作られる。Murakami のゴニオスペクトロフォトメータは、選択された構成において、固定された照明位置 (45°) および可変の見る角度 (-80° から 80°) で、試料の明度 ( $L^*$ ) および測定試料の  $L^* a^* b^*$  色空間における  $a^*$ 、 $b^*$  色度座標に関する情報を提供する。

【0149】

(実施例 1 ~ 7)

回折格子の入射エネルギーに対するエネルギー量 (効率) は、格子のタイプおよびその溝の深さの関数として変化する。そのため、格子を、特定の波長に対して最適化することができる。任意の波長に対するさまざまな回折次数の光スペクトル分布は、先に記載した式 1 によって与えられる。

10

20

30

40

50

## 【0150】

最適な格子構成を決定するために、500本/mmから3000本/mmまでの格子線密度を有するさまざまな回折格子（実施例1～7）を従来の光学ソフトウェアを使用してモデル化した。図17～22は、モデル化の結果を示すグラフであり、実施例1～7のさまざまな回折格子について、回折角をさまざまな波長の関数として示している。具体的には、図17～22は、垂直入射および45°入射のさまざまな可視波長（400nm（バイオレット）から700nm（赤））に対する回折角を示している。下の表1は、実施例番号、対応する図番号およびモデル化した格子構造を具体的に示したものである。

## 【0151】

【表1】

10

表1

実施例	図	格子構造
1	17	500本/mm格子
2	18	1000本/mm格子
3	19	1400本/mm格子
4	20	2000本/mm格子
5	21	2400本/mm格子
6	22	2500本/mm格子
7	22	3000本/mm格子

20

## 【0152】

500本/mm格子（実施例1）では、図17に示すように、垂直入射および45°入射の2次と3次のスペクトルが重なる。1000本/mm格子（実施例2）の場合には、図18に示すように、垂直入射および45°入射の1次と2次のスペクトルが重なる。1400本/mm以上の密度（実施例3～7）では、図19～22に示すように重なりは観察されない。

## 【0153】

30

（実施例8）

密度1400本/mmのアルミニウム処理した正弦波回折格子を従来の光学ソフトウェアを使用してモデル化した。図23および図24は、波長400、550および700nmの光の垂直および60°入射に対するさまざまな溝深さの格子の理論上の効率（反射率（%））を示すグラフである。モデル化の結果によれば、約160nmに近い深さの溝は、ゼロ次の寄与を最小化し1次の寄与を最大化し、これによって格子の回折効果を強化するよい妥協点である。

同じ基準を使用して、最適な溝の深さを、2000本/mm格子で約220nm、3000本/mm格子で約116nmと決定した。

## 【0154】

40

（実施例9～10）

密度1000本/mmのアルミニウム処理した正弦波回折格子（実施例9）、および密度1000本/mmのアルミニウム処理した方形波回折格子（実施例10）を、従来の光学ソフトウェアを使用してモデル化した。実施例10の格子は、線の上面の長さと格子周期の比が0.5の対称形の格子である。図25および26は、波長550nmの準垂直入射での実施例9および10の格子の理論効率をさまざまな溝深さについて示すグラフである。

## 【0155】

このモデル化によれば、密度1000本/mmの方形波格子では、ゼロ次の最小化と一致する溝深さ約150nmで次数の最大が得られた。同じ密度で、正弦波格子は、溝深さ

50

約 200 nm で 1 次の最大化およびゼロ次の最小化が見られた。しかし、方形波構成とは対照的に、正弦波格子の連続する次数どうしは同じパターンに従わない。とはいえ、方形波構成が、正弦波格子に比べて強い利点を有しているように思えない。実際、方形波ホイルスタックは正弦波ホイルスタックよりも剥離が難しいこと、およびより高い格子密度で 2 次回折が存在しないことを考へるとなおさらである。

【0156】

(実施例 11)

図 27～31 は、本発明に従って製造されたさまざまな粉碎回折フレークの走査型電子顕微鏡写真である。具体的には、図 27 は 1400 本 / mm 線状格子を有するフレーク、図 28 は 1400 本 / mm 交差格子を有するフレーク、図 29 は 2000 本 / mm 線状格子を有するフレークをそれぞれ示している。図 30 および 31 は、3000 本 / mm 線状格子を有するフレークの写真である。図 30 および 31 は、格子密度が高くて、格子付きフレークの製造に使用する薄膜スタックに格子パターンを転写できることを証明している。得られた微細構造はすべてのケースで非常に均一であり、格子基板の複製が良好であることを示していた。

【0157】

(実施例 12)

図 32 は、格子基板から離層した回折顔料粒子のコーティング微細構造を示す断面透過電子顕微鏡写真である。具体的にはこの顕微鏡写真は、誘電体層 306 および反射層 308 を含む多層コーティング構造の形成に使用した 2000 本 / mm 格子 302 を示している。格子 302 と誘電体層 306 の間に層間剥離帯 304 が示されている。誘電体層 306 は、550 nm で 7 QWOT の ZnS 層であり、反射層 308 は 80 nm の Al 層である。ZnS 層の物理的厚さは約 410 nm であり、したがって物理的厚さが約 490 nm の薄膜スタックが得られる。この顕微鏡写真によれば、これらのコーティング層は格子 302 の断面に従っており、したがってコーティング前の格子の回折光学効果を維持しているはずである。

【0158】

(実施例 13)

線状回折格子ポリマーウェブ基板上に以下の薄膜層を付着させることによって回折ホイル製品を形成した。

Cr / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 330 nm / Al / 基板  
Cr 層の厚さは 8 nm、Al 層の厚さは 80 nm である。この回折ホイル製品は、すべての角度で黒い背景を有しており、ホイルを曲げたりまたは戻したりしたときに虹のような回折効果を示した。

【0159】

(実施例 14)

線状回折格子ポリマーウェブ基板の上の 50 nm 水晶石 (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) 剥離層の上に以下の薄膜層を付着させることによって、無色薄黒回折顔料を形成した。

Cr / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 330 nm / Al / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 330 nm / Cr  
Cr 層の厚さは 8 nm、Al 層の厚さは 80 nm であった。

【0160】

(実施例 15)

2000 本 / mm 格子ホイルの上の 60 nm NaCl 剥離層の上に以下の薄膜層を付着させることによって、無色薄黒回折顔料を形成した。

Cr / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 330 nm / Al / 2 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 550 nm / Al / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 330 nm / Cr  
Cr 層の厚さは 8 nm、Al 層の厚さは 80 nm であった。

【0161】

格子ホイルおよび付着させた層を水にさらして NaCl 層を溶解し、これによって薄膜スタックをフレークに変化させた。その後、このフレークを塗料媒介物に加え、1) ドロ

10

20

30

40

50

ーダウンとして L a n e t a カードに塗布し、2) 光沢保護膜を有し及び有しない両方の塗料パネルに吹き付け、3) 光沢保護膜を有し及び有しない両方の第2の塗料パネルに吹き付ける前に音波粉碎した。紙面内のフレークの回転方向が完全にランダムであったにも関わらず、これらの3つの試料はすべて回折格子基板の虹状効果を示した。粉碎していないフレークから作られた塗料パネルは、音波粉碎した顔料コーティングパネルよりも明らかな回折効果を示した。顔料背景の低い明度 (L\*) によって回折効果の視認性は高まった。さらに、塗料媒介物中に分散させたいくつかの回折顔料フレークをさまざまな形状の物体に吹き付けた。装飾的な外観が示された。

実施例15の顔料のコーティング設計は、回折によって生み出される色を考慮しない場合に、または厳密な散乱光を用いて見たときに、ダークグレーの背景を生み出した。 10

#### 【0162】

(実施例16~19)

線状格子ホイルの上の剥離層の上に以下の薄膜層設計を付着させることによって、さまざまな無色薄黒回折顔料を形成した。

1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 550 nm / 8 nm Cr / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 330 nm / 160 nm Al / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 330 nm / 8 nm Cr / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 550 nm (実施例16)

1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 480 nm / 5 nm Cr / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 360 nm / 80 nm Cr / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 360 nm / 5 nm Cr / 1 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 480 nm (実施例17) 20

3 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 500 nm / 13 nm Cr / 3 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 500 nm (実施例18)

4 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 500 nm / 100 nm Cr / 4 QWOT MgF<sub>2</sub> @ 500 nm (実施例19)

#### 【0163】

実施例16~19のそれぞれの格子ホイルおよび付着させた層を水にさらして剥離層を溶解し、これによって薄膜スタックをフレークに変化させた。その後、このフレークを塗料媒介物に加え、ドローダウンとして L a n e t a カードに塗布した。

下の表2は、実施例16~19の顔料ドローダウンおよび比較のための実施例15の顔料ドローダウンに対して生成された色データを記載したものである。これには、L\*、a\*、b\*、C\* および h に関して測定された値が含まれる。 30

#### 【0164】

【表2】

表2

実施例	L*	a*	b*	C*	H
16	29.02	2.79	-3.58	4.54	307.98
19	44.39	0.93	-3.58	3.7	284.54
18	36.49	0.07	-5.77	5.77	270.73
17	27.26	2.45	1.32	2.78	28.3
15	43.64	-1.29	-4.16	4.35	252.76

#### 【0165】

図33は、実施例15~19の顔料ドローダウンについて測定した a\* b\* 色空間における色偏差を示すグラフである。図33のグラフは、顔料の暗い背景の他に、虹状の回折効果が観察されたことを示している。図34は、実施例15~19の顔料の見る人の角度に対する明度 (L\*) のグラフである。

#### 【0166】

10

20

30

40

50

図35は、実施例15～19の顔料の波長に対する反射のグラフである。表2に示した色データおよび図35の反射力のグラフは、拡散8度積分球の幾何形状を有する分光光度計を使用して得たものである。表2の色データは、低い明度および彩度、ならびにゼロに近いa\*およびb\*値を示しており、顔料ドローダウン試料が支配色を提示しなかったことを示している。図35のグラフも、顔料ドローダウン試料の低い明度(反射)を示しており、これも、試料が支配色を提示しなかったことを示している。

【0167】

本発明は、本発明の趣旨または必須の特徴を逸脱しない他の特定の形態で具体化することができる。記載した実施形態は、あらゆる点で例示的なものであり、本発明を限定するものではないと考えるべきである。したがって本発明の範囲は、以上の説明によってではなく添付の請求項によって示される。請求項の意味および等価物の範囲に含まれるすべての変更は、請求項の範囲に包含される。

10

【図面の簡単な説明】

【0168】

【図1】回折格子による多色光のその成分波長への分離を示す図である。

【図2】回折格子による多色光のその成分波長への分離を示す図である。

【図3】本発明の回折顔料フレークおよびホイルの形成に使用することができるウェブまたはホイル格子の概略図である。

【図4】本発明の一実施形態に基づく回折顔料フレークのコーティング構造の概略図である。

20

【図5】本発明の他の実施形態に基づく回折顔料フレークのコーティング構造の概略図である。

【図6】本発明の他の実施形態に基づく回折顔料フレークのコーティング構造の概略図である。

【図7】本発明の他の実施形態に基づく回折顔料フレークのコーティング構造の概略図である。

【図8】AおよびBは、一方のコーティング層が回折顔料フレークを含み、他方のコーティング層が非回折フレークを有する、多層コーティングされた物品の概略図である。

【図9】回折フレークと任意選択の非回折フレークとを含んだ少なくとも1つのコーティング層を有するコーティングされた物品の概略図である。

30

【図10】本発明の一実施形態に基づく回折ホイルのコーティング構造の概略図である。

【図11】ウェブ上に形成された本発明に基づく回折ホイルの代替概略構成を示す図である。

【図12】ウェブ上に形成された本発明に基づく回折ホイルの代替概略構成を示す図である。

【図13】本発明の他の実施形態に基づく回折顔料フレークのコーティング構造の概略図である。

【図14】本発明の他の実施形態に基づく回折ホイルのコーティング構造の概略図である。

【図15】本発明の一実施形態に基づく回折干渉構造のコーティング構造の概略図である。

40

【図16】本発明の他の実施形態に基づく回折干渉構造のコーティング構造の概略図である。

【図17】500本/mm回折格子に対する垂直入射および45°入射のさまざまな波長の回折角を示すグラフである。

【図18】1000本/mm回折格子に対する垂直入射および45°入射のさまざまな波長の回折角を示すグラフである。

【図19】1400本/mm回折格子に対する垂直入射および45°入射のさまざまな波長の回折角を示すグラフである。

【図20】2000本/mm回折格子に対する垂直入射および45°入射のさまざまな波

50

長の回折角を示すグラフである。

【図21】2400本/mm回折格子に対する垂直入射および45°入射のさまざまな波長の回折角を示すグラフである。

【図22】2500本/mm回折格子および3000本/mm回折格子に対する垂直入射および45°入射のさまざまな波長の回折角を示すグラフである。

【図23】垂直入射および60°入射のさまざまな光波長に対する、さまざまな溝深さのアルミニウム処理した1400本/mm正弦波格子の理論効率を示すグラフである。

【図24】垂直入射および60°入射のさまざまな光波長に対する、さまざまな溝深さのアルミニウム処理した1400本/mm正弦波格子の理論効率を示すグラフである。

【図25】さまざまな溝深さのアルミニウム処理した1000本/mm正弦波格子の理論効率を示すグラフである。 10

【図26】さまざまな溝深さのアルミニウム処理した1000本/mm方形波格子の理論効率を示すグラフである。

【図27】本発明に従って製造した回折顔料フレークの走査型電子顕微鏡写真である。

【図28】本発明に従って製造した回折顔料フレークの走査型電子顕微鏡写真である。

【図29】本発明に従って製造した回折顔料フレークの走査型電子顕微鏡写真である。

【図30】本発明に従って製造した回折顔料フレークの走査型電子顕微鏡写真である。

【図31】本発明に従って製造した回折顔料フレークの走査型電子顕微鏡写真である。

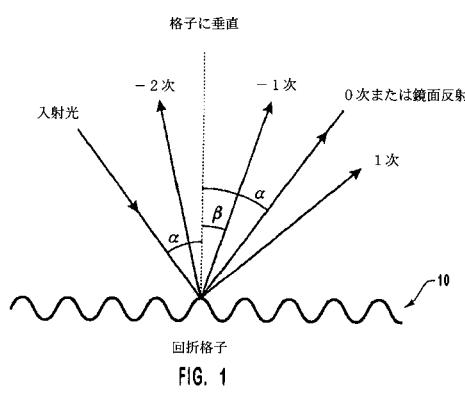
【図32】本発明に従って製造した回折顔料フレークのコーティング微細構造を示す断面透過電子顕微鏡写真である。 20

【図33】本発明のさまざまな回折顔料の色軌跡および色度をプロットしたa\*b\*図である。

【図34】本発明のさまざまな回折顔料の明度を見る角度の関数として示したグラフである。

【図35】本発明のさまざまな回折顔料の反射を波長の関数として示したグラフである。

【図1】 【図3】



【図2】

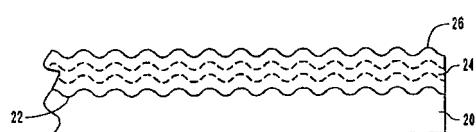
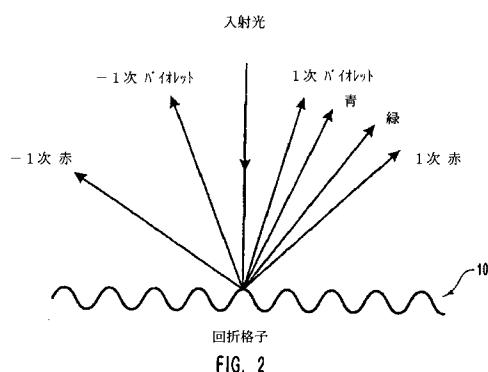


FIG. 3

【図4】

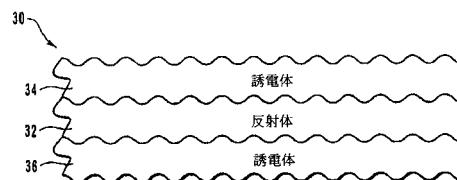


FIG. 4

【図5】

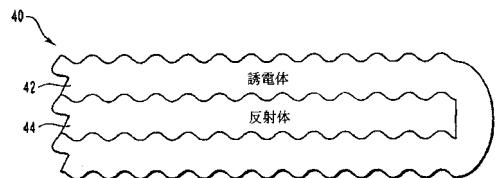


FIG. 5

【図 6】

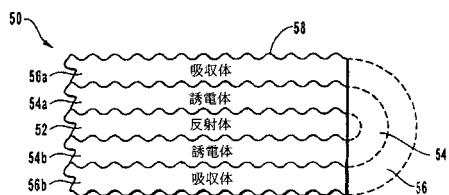


FIG. 6

【図 7】

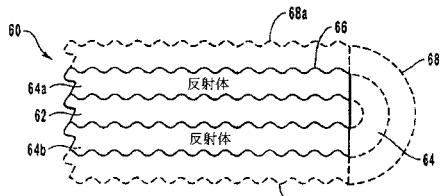


FIG. 7

【図 8】

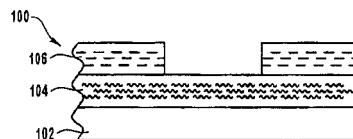


FIG. 8A

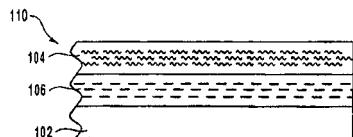


FIG. 8B

【図 9】

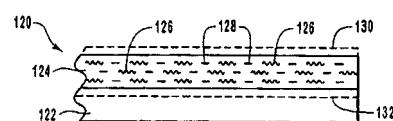


FIG. 9

【図 10】

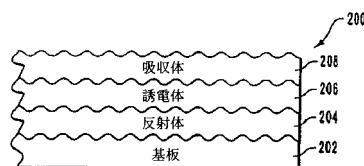


FIG. 10

【図 11】

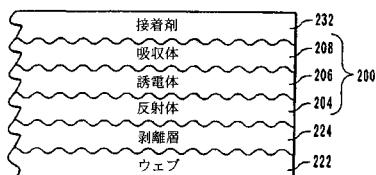


FIG. 11

【図 12】

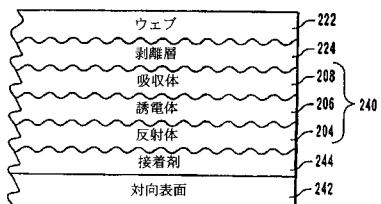


FIG. 12

【図 13】

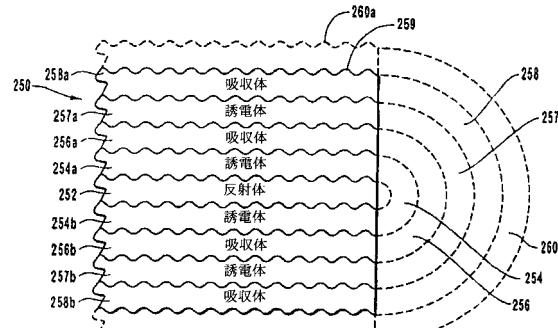


FIG. 13

【図 14】

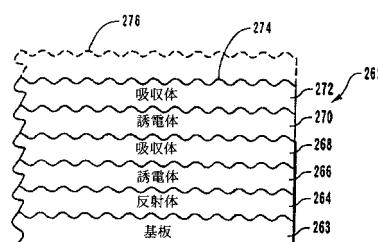


FIG. 14

【図15】

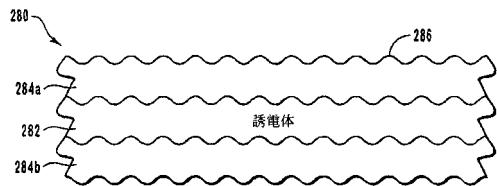


FIG. 15

【図16】

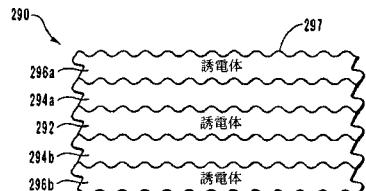


FIG. 16

【図17】

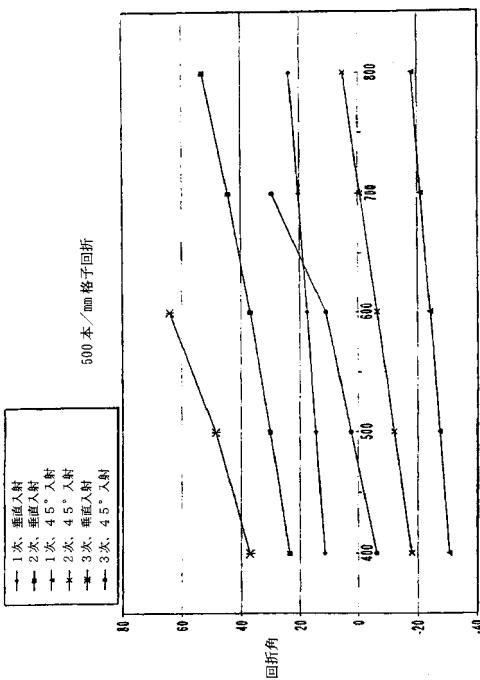


FIG. 17

【図18】

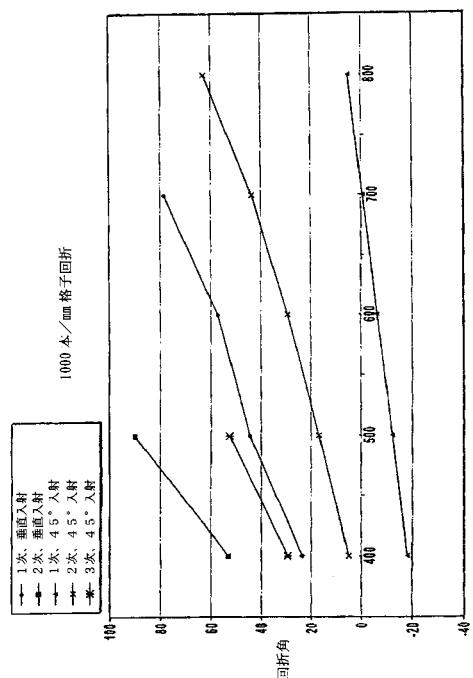


FIG. 18

【図19】

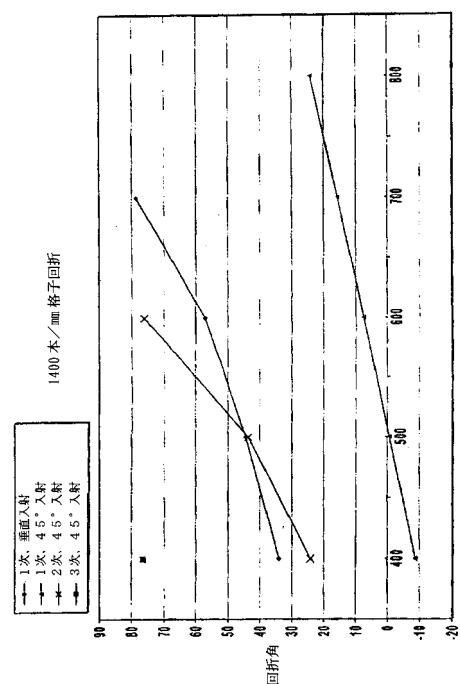
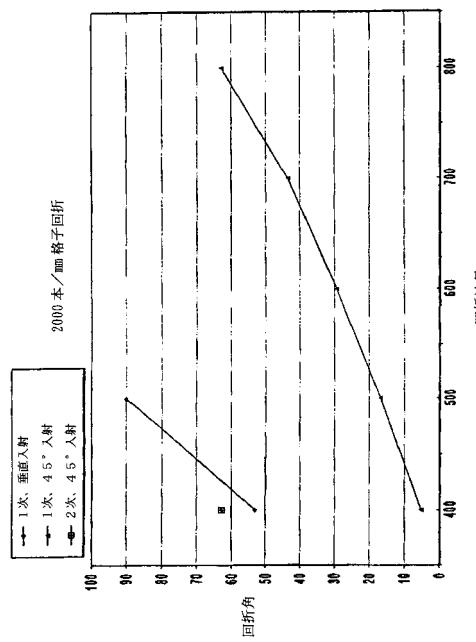


FIG. 19

【図 20】



【図 21】

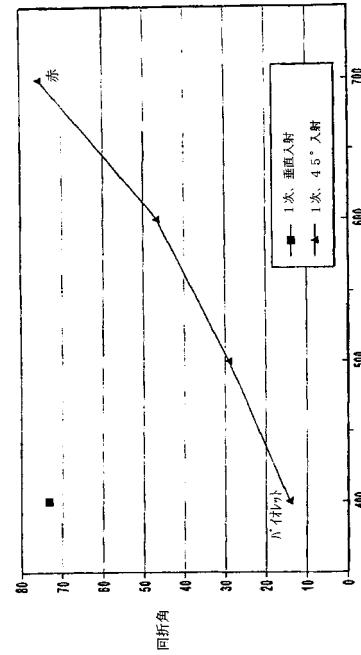


FIG. 20

FIG. 21

【図 22】

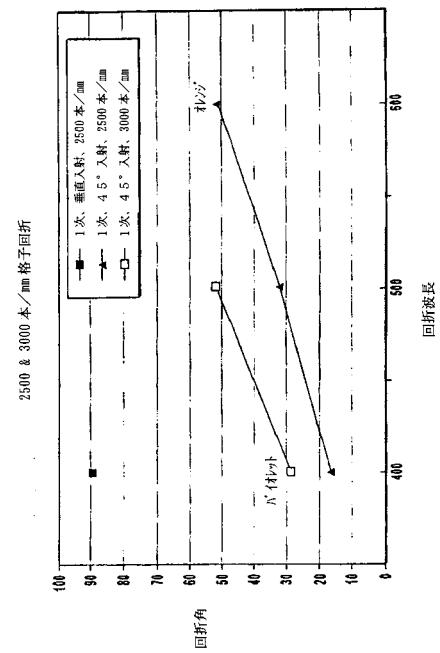


FIG. 22

【図 23】

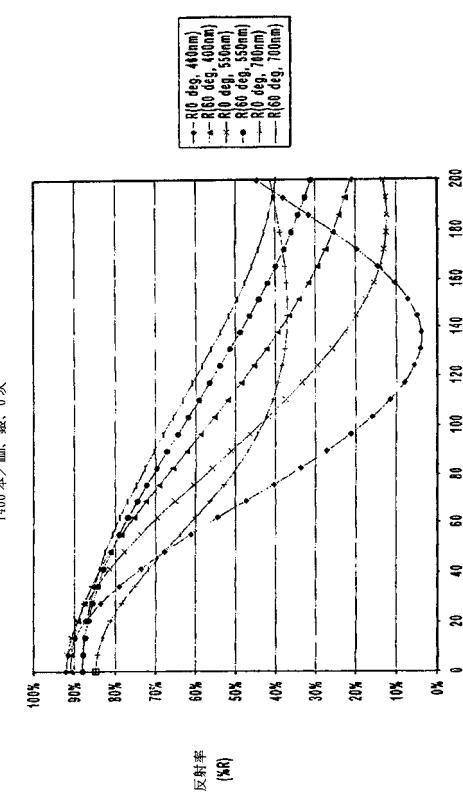
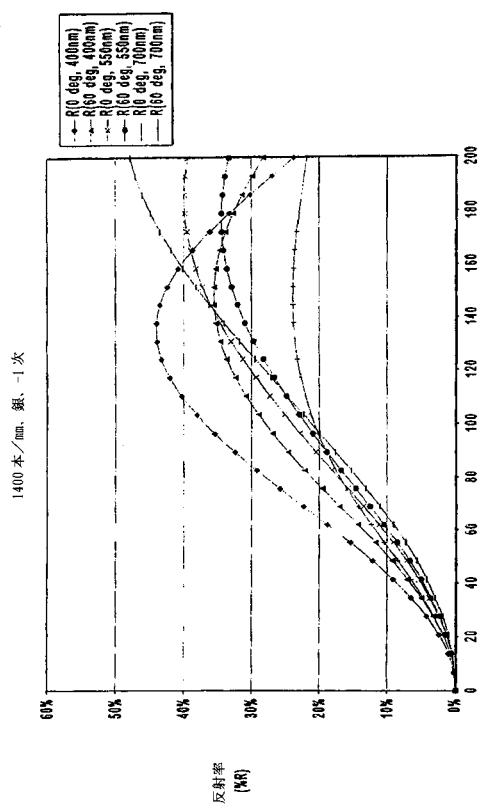


FIG. 23

【図24】



【図25】

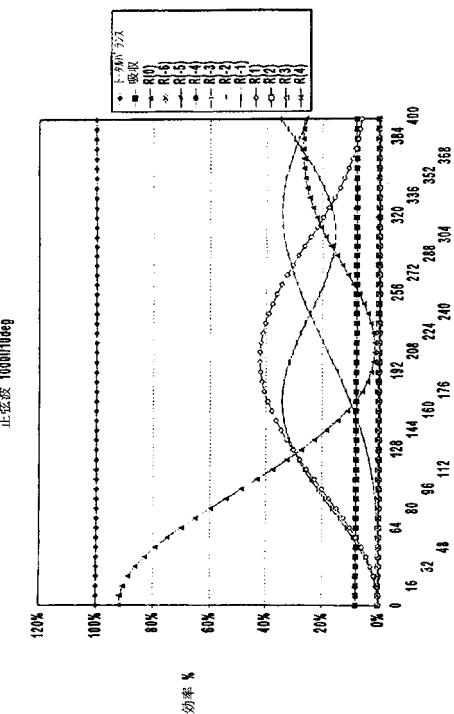


FIG. 24

FIG. 25

【図26】

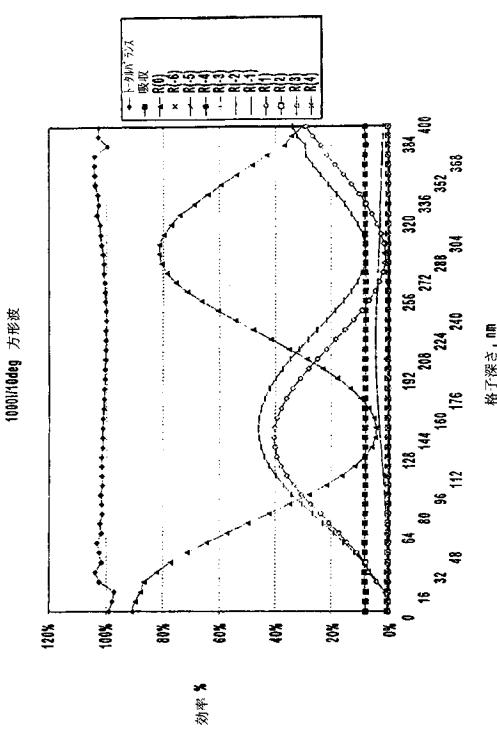


FIG. 26

【図27】

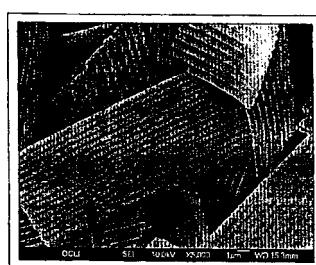


FIG. 27

【図28】

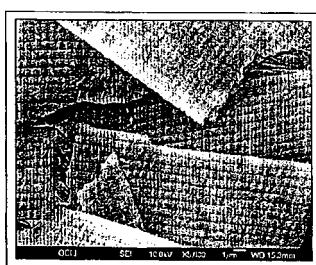


FIG. 28

【図29】

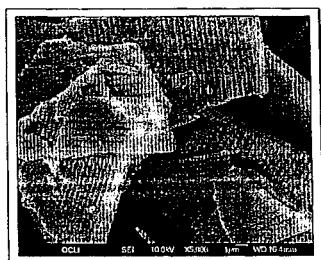


FIG. 29

【図31】

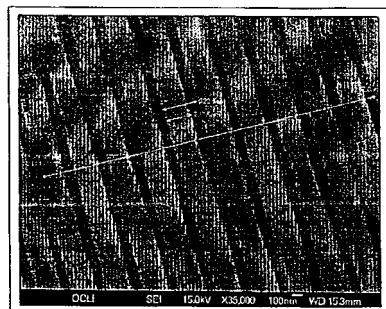


FIG. 31

【図30】

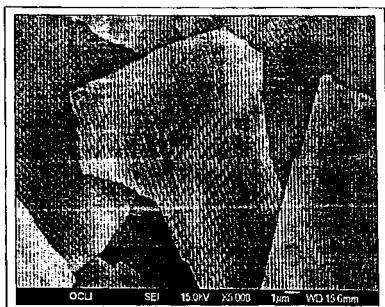


FIG. 30

【図32】

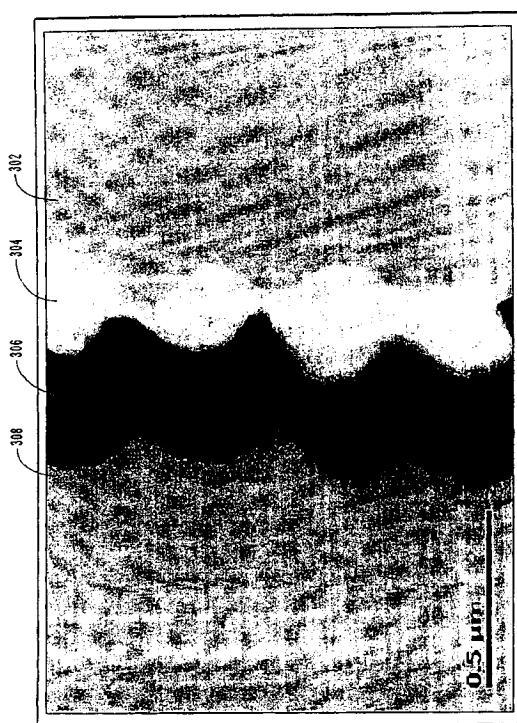


FIG. 32

【図33】

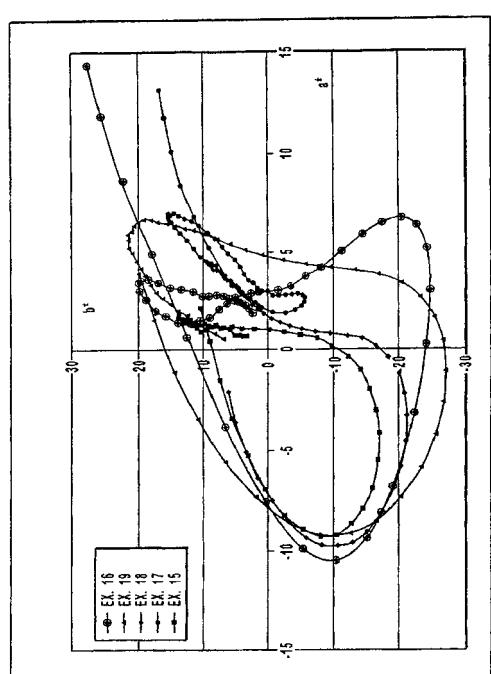


FIG. 33

【図34】

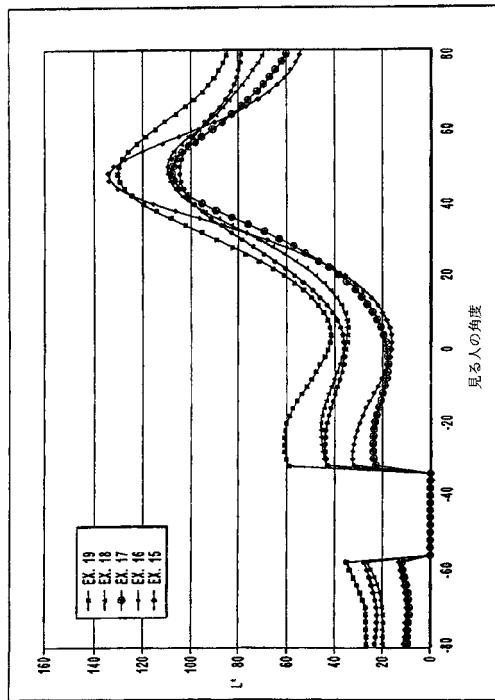


FIG. 34

【図35】

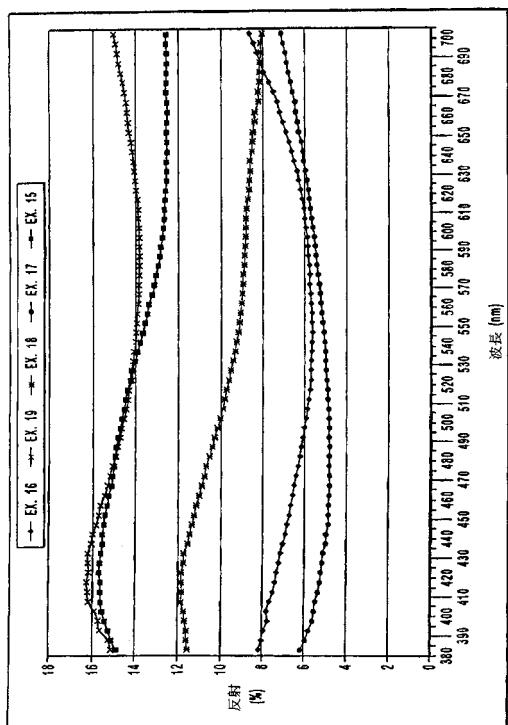


FIG. 35

---

フロントページの続き

- (72)発明者 コールマン, ポール ティー .  
アメリカ合衆国 95492 カリフォルニア州 ウィンザー コリーンドライブ 895
- (72)発明者 ウィツツマン, マシュー アール .  
アメリカ合衆国 94928 カリフォルニア州 ロナートパーク ミッセルドライブ 80  
43 アパートメント 77
- (72)発明者 クームズ, ポール ジー .  
アメリカ合衆国 95405 カリフォルニア州 サンタローザ デヴォンシアプレイス 473  
3
- (72)発明者 マーカンテス, チャールズ ティー .  
アメリカ合衆国 95401 カリフォルニア州 サンタローザ ストニーポイントロード 15  
5 #21
- (72)発明者 ブラッドリー, リチャード エー ., ジュニア  
アメリカ合衆国 95401 カリフォルニア州 サンタローザ ロレンスウェイ 1436

審査官 森 健一

- (56)参考文献 国際公開第00/031571 (WO, A1)  
特開平07-191595 (JP, A)  
特開平11-080585 (JP, A)  
特開平11-007231 (JP, A)  
特開昭63-283382 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09C 1/00-3/12