(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3631247号

(P3631247)

(45)発行日　平成17年3月23日(2005.3.23)　(24)登録日　平成16年12月24日(2004.12.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C09C 3/06	C09C 3/06	
C08L 29/12	C08L 29/12	
C08L 31/04	C08L 31/04	
C09B 67/20	C09B 67/20	Z
C09C 3/04	C09C 3/04	

請求項の数 17　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-513921
(86)(22)出願日　平成6年11月7日(1994.11.7)
(65)公表番号　特表平9-506379
(43)公表日　平成9年6月24日(1997.6.24)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/012795
(87)国際公開番号　WO1995/013569
(87)国際公開日　平成7年5月18日(1995.5.18)
審査請求日　平成13年11月7日(2001.11.7)
審判番号　不服2003-23746(P2003-23746/J1)
審判請求日　平成15年12月8日(2003.12.8)
(31)優先権主張番号　08/148,448
(32)優先日　平成5年11月8日(1993.11.8)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)復代理人　100110869
弁理士　岩崎　利昭
(74)代理人　100077481
弁理士　谷　義一
(74)代理人　100088915
弁理士　阿部　和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ホログラム・フレーク顔料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

下記粒子を含むホログラム・フレーク顔料：（１）有機ポリマーとボリューム・フェーズ・ホログラムとを含み、（２）厚さが１マイクロメータから100マイクロメータであり、（３）平均直径が10マイクロメータから300マイクロメータであり、該平均直径はふるい操作によって決定され、かつマイクロメータによって表されるものであり、さらに、（４）フレーク粒子の厚さと直径との比が1:2から1:60である粒子、そして該粒子はボリュームホログラムを含むフイルムの微粉砕により形成される。

【請求項２】

前記ボリューム・フェーズ・ホログラムは、帯域中央波長が380nmから1100nmでありかつ有効帯域幅が10nmから200nmである反射ホログラムからなる、請求項１の顔料。

【請求項３】

前記顔料の感光性先駆物質はモノマー、バインダ、および光開始剤系を含み、該バインダは塗布時に膜を形成するものであり、前記光開始剤系は化学線露光時にモノマーの重合を開始するものであり、さらに前記モノマーは重合時に像の差別化を生ずるものである、請求項１の顔料。

【請求項４】

前記ホログラム顔料は限定された立体角領域からのみ入射する光を鏡面のように反射し、また該立体角領域はホログラムを有機ポリマーに記録するのに使用される光学およびスペクトル構成によって決定される、請求項１の顔料。

【請求項５】
単一光束ホログラム、二光束ホログラム、または単一および二光束ホログラムからなる群からのホログラムを含む、請求項１の顔料。
【請求項６】
前記バインダはポリ（ビニルブチラール）、ポリ（ビニルアセテート）、および３から23重量％フッ素を含有するフツ素含有バインダからなる群から選択される、請求項３の顔料。
【請求項７】
前記モノマーは（１）（ｉ）置換または非置換フェニル、（ii）置換または非置換ナフチル、および（iii）３つまでの環を有する置換または非置換ヘテロ環状芳香族部分からなる群から選択される芳香族部分と、（２）塩素、（３）臭素、およびこれらの混合物からなる群から選択される１またはそれ以上の部分を含む、請求項３の顔料。
【請求項８】
前記粒子は厚さが５マイクロメータから30マイクロメータで、平均直径が10マイクロメータから150マイクロメータで、そして厚さと直径との比が1:2から1:30である、請求項７の顔料。
【請求項９】
以下の工程（Ａ）および（Ｂ）を含む、請求項１のホログラム・フレーク顔料を製造する方法：
（Ａ）モノマー、バインダおよび光開始剤系を含み、該バインダは塗布時に膜を形成し、該光開始剤系は化学線露光時にモノマーの重合を開始し、さらに該モノマーは重合時に像の差別化を生ずるものである感光性組成物の層をホログラフィー露光してボリューム・フェーズ・ホログラムを作製させる工程、および
（Ｂ）前記ボリューム・フェーズ・ホログラムを、磨砕により、厚さが１マイクロメータから100マイクロメータであり、平均直径が10マイクロメータから300マイクロメータであり、かつ厚さと直径との比が1:2から1:60である粒子に変換する工程。
【請求項１０】
前記工程（Ａ）の後で前記工程（Ｂ）の前に、さらに以下の工程（Ｃ）を含む請求項９の方法：
（Ｃ）分散可能なモノマー、分散可能な可塑剤、および／または他の分散可能な非重合物質を含む分散ドナー要素を前記ボリューム・フェーズ・ホログラムに積層して、前記分散ドナー要素と前記ボリューム・フェーズ・ホログラムとからなる複合構造を形成させる工程。
【請求項１１】
前記分散ドナー要素は、２またはそれ以上のアクリレートおよび（または）メタクリレート基を含む重合可能なモノマーを有する、請求項10の方法。
【請求項１２】
前記ボリューム・フェイズ・ホログラムはそのガラス転移温度よりも低い温度に冷却され、そして顔料粒子に変換される、請求項９の方法。
【請求項１３】
（ａ）液状媒体、（ｂ）膜形成ポリマーおよび（ｃ）前記液状媒体に分散された顔料とを含み、該顔料が（１）有機ポリマーとさらにボリューム・フェーズ・ホログラムとを含み、（２）厚さが１マイクロメータから100マイクロメータであり、（３）平均直径が10マイクロメータから300マイクロメータであり、該平均直径はふるい操作によって決定され、かつマイクロメータによって表されるものであり、そして（４）フレーク粒子の厚さと直径との比が1:2から1:60であり、さらにボリュームホログラムを含むフイルムの微粉砕により形成される粒子の請求項１のホログラム・フレーク顔料からなることを特徴とする、化粧塗料の製造に適した液体塗料組成物。
【請求項１４】
前記塗料組成物はホログラム顔料を含み、かつ該顔料は前記塗料組成物中の膜形成ポリマ

ーの屈折率に等しいかもしくはその±0.05屈折単位以内の屈折率である、請求項13の塗料組成物。
【請求項１５】
前記塗料組成物が水性組成物である、請求項13の塗料組成物。
【請求項１６】
膜形成ポリマーと顔料とを含む化粧塗膜を基板上に有する物品であり、該顔料が（１）有機ポリマーとさらにボリューム・フェーズ・ホログラムとを含み、（２）厚さが１マイクロメータから100マイクロメータであり、（３）平均直径が10マイクロメータから300マイクロメータであり、該平均直径はふるい操作によって決定され、かつマイクロメータによって表されるものであり、そして（４）フレーク粒子の厚さと直径との比が1:2から1:60であり、さらにボリュームホログラムを含むフイルムの微粉砕により形成される粒子の請求項１のホログラム・フレーク顔料からなることを特徴とする、物品。
【請求項１７】
前記基板、下塗、前記顔料粒子を含む化粧塗膜および透明塗膜をこの順序で有する、請求項16の物品。
【発明の詳細な説明】
発明の分野
この発明は化粧塗用の顔料に関する。特に、この発明はホログラム・フレーク顔料と該顔料を含む組成物とに関する。
発明の背景
反射フレーク顔料および真珠箔フレーク顔料は、その光沢と”フロップ（flop）”とにより、見た目を美しくするための化粧塗（decorativecoatings）に用いられる。ここで、”フロップ”は顔料が存在することによる多色効果であり、塗装面を低い角度から見た場合よりも垂直に近い角度で見た場合に明るい色が際だって見える。このような変化は、３次元的な面の線と輪郭とを強調する。
反射顔料または真珠箔顔料が存在することによって、多くの化粧塗の耐候性が悪影響を受ける。塗膜に用いられる合成ポリマーは、太陽光に含まれる紫外線に曝されることによって劣化する。ほとんどの顔料が紫外線を吸収するけれども、反射顔料は塗膜のポリマー・マトリックスを介して紫外線を散乱および反射するので、紫外線により一層さらされることになる。真珠箔顔料は紫外線を吸収し、かつ塗膜のポリマー・マトリックスの光劣化を触媒する。
反射フレーク顔料は、一般に金属、例えばアルミニウム、ニツケル、またはスチールからなる薄片（フレーク）である。真珠箔顔料は、一般に金属酸化物に覆われた雲母薄片である。これらの材料のいくつかは、腐食性の雰囲気に曝されることによって塗膜に斑点および（または）染みが生ずる。金属および金属酸化物はポリマー・マトリックスの光劣化を増強させる。また、これらの金属は、塗料のベヒクルに分散させるのが困難であろう。
発明の要約
本発明は、ホログラム・フレーク顔料であり、該顔料は、（１）有機ポリマーとボリューム・フェーズ・ホログラムとを含み；（２）厚さが約１マイクロメータから約100マイクロメータであり；（３）平均の直径が約10マイクロメータから約300マイクロメータであり、前記平均の直径はふるい操作によって決定され、かつマイクロメータによって表され；さらに、（４）前記厚さと前記直径との比が約1:2から約1:60である粒子を含む。
他の実施態様では、本発明は、ホログラム・フレーク顔料を調製するための方法であって、以下の工程を含む：
（Ａ）感光性組成物の層をホログラフィー露出してボリューム・フェーズ・ホログラムを調製する、前記感光性組成物は、モノマー、バインダ、および光開始剤系を含むもので、前記バインダは組成物が被覆された際に膜を形成するのに十分な量でもって存在し、また前記光開始剤系は化学線に曝された際に前記モノマーの重合を開始させるのに十分な量でもって存在し、さらに前記モノマーは重合で像の分化を生ずるのに十分な量でもって存在する；

（Ｂ）前記ボリューム・フェーズ・ホログラムを、厚さが約１マイクロメータから約100マイクロメータであり、平均の直径が約10マイクロメータから約300マイクロメータであり、さらに、前記厚さと前記直径との比が約1:2から約1:60である粒子に変換する。

他の実施形態では、本発明は、化粧塗料の調製に適した液体塗料組成物であって、前記組成物は、（ａ）液状媒体；（ｂ）膜形成ポリマー；および（ｃ）前記液状媒体に分散された顔料とを含み、さらに前記顔料は、（１）有機ポリマーとボリューム・フェーズ・ホログラムとを含み；（２）厚さが約１マイクロメータから約100マイクロメータであり；（３）平均の直径が約10マイクロメータから約300マイクロメータであり、前記平均の直径はふるい操作によって決定され、かつマイクロメータによって表され；さらに、（４）前記厚さと前記直径との比が約1:2から約1:60である粒子を含む。

他の実施形態では、本発明は、基板上に化粧塗膜を有する製品であって、前記化粧塗膜は膜形成ポリマーと顔料とを含むもので、前記顔料は、（１）有機ポリマーとボリューム・フェーズ・ホログラムとを含み；（２）厚さが約１マイクロメータから約100マイクロメータであり；（３）平均の直径が約10マイクロメータから約300マイクロメータであり、前記平均の直径はふるい操作によって決定され、かつマイクロメータによって表され；さらに、（４）前記厚さと前記直径との比が約1:2から約1:60である粒子を含む。

【図面の簡単な説明】

図１は、黒色の下塗上に塗布された従来の真珠箔フレーク顔料を含有する化粧塗膜の反射スペクトラムを示す。

図２は、黒色の下塗上に塗布された本発明のホログラム・フレーク顔料を含有する化粧塗膜の反射スペクトラムを示す。

図３は、青色の下塗上に塗布された本発明のホログラム・フレーク顔料を含有する化粧塗膜の反射スペクトラムを示す。

発明の詳細な説明

ホログラム・フレーク顔料

ホログラム・フレーク顔料は、有機ポリマー含有粒子を含み、さらに一つ以上のボリューム・フェーズ・ホログラム（volume phase hologram）を含む。上記粒子は、厚さが約１ミクロメータから約100ミクロメータ、好ましくは約５から30ミクロメータであり、また平均直径が約100ミクロメータから約300ミクロメータ、好ましくは10から150ミクロメータである。さらに、この厚さと直径との比は、約1:2から約1:60であり、好ましくは約1:30である。ボリューム・フェーズ・ホログラムは支持体上の感光性組成物からなる層を有する感光素子に記録される。ホログラフィー露出（holographic exposure）の後に、ホログラムの光学的性質がホログラムを有する感光材の層に分散ドナー素子を積層することによって修飾される。つづいて、研摩または同等の方法によってホログラムを適当な寸法からなる粒子に変える。

当業者によく知られているように、反射ホログラムは、所定の角度で照射された狭い帯域の放射線のみを反射する。一般に、感光性組成物からなる層の平面に対して露出物体光束および比較光束（exposed object and reference beams）が直角である場合、直角な入射角での反射波長は露出に用いた波長とほぼ同一である。本願に記載しているように、またスムーザース（Smothers）の米国特許第4,959,283号および第5,024,909号とガムボギ（Gambogi）の米国特許第5,182,180号に開示されているように、反射の波長および帯域幅に変更が加えられる。したがって、露出条件が適当なものに選択することによって、またホログラムの後露出処理によって、他のフレーク顔料とは異なり、かつ紫外線を散乱および反射せずに可視放射線の所望の範囲を反射するホログラム・フレーク顔料を合成することが可能である。これらの材料により、ポリマー・マトリックスの光劣化は他のタイプのフレーク顔料と比較して問題が少ないものとなる。なぜなら、それらによって上記マトリックスがより一層曝されることがなくなるからである。

金属フレーク顔料とは異なり、ホログラム・フレーク顔料は、腐食性の雰囲気の影響を受けることはないので、腐蝕性の雰囲気中で塗膜に斑点や染みが生ずることはない。さらに、ホログラムの反射化学線の波長が照射角に依存するので、ホログラム・フレーク顔料は

高い度合いで”フロップ”を示す。この”フロップ”は従来のフレーク顔料で生じたような明るい色から暗い色への単なる変化ではなく、色の主波長の変化である。ホログラム顔料は有機ポリマーであるため、金属フレーク顔料と比較して一層容易に塗装組成物中に分散する。

感光素子

ホログラムは、光に曝された場合、光学密度よりも屈折率が変化する空間的パターンを作る感光性材料によってうまい具合いに記録される。このような材料は数多くの文献、例えばエル・ソリマー（L.Solymer）およびディ・ジェー・クーク（D.J.Cook）、ボリューム・ホログラフィー・アンド・ボリューム・グレーティング（Volume Holography and Volume Gratings）、アカデミック・プレス、ニュー・ヨーク、1981、第10章第254～304頁に記載されている。一般に、感光性材料は寸法安定性を与える基板上に存在する。いくつかの場合において、例えば光重合性組成物、テンポラリー・リリース・フィルム、すなわち、カバー・シートも一般に存在する。

好ましい感光性材料は、光重合性組成物である。ホログラムを記録するのに適当な光重合性組成物は、ビー・エム・モンロー（B.M.Monroe）およびダブリュー・ケー・スムーザース（W.K.Smoothers）の文献（"Photopolymers for Holography and Waveguide Applications"in Polymers for Lightwave and Integrated Optics:Technology and Applications, Part I:Fundations,L.A.Hornak,Ed.,Marcal Dekker,New York,1992,pp.145－170.）に記載されている。好ましい光重合性組成物は、キース（Keys）の米国特許第4,942,102号、モンロー（Monroe）の米国特許第4,942,112号、およびスムーザース（Smoothers）の米国特許第4,959,284号に開示されている。特に好ましい組成物は、トラウト（Trout）の米国特許第4,963,471号に開示されている。好ましい組成物では、バインダまたはモノマーのいずれか一方は、（１）（ｉ）置換または非置換フェニル、（ii）置換または非置換ナフチル、および（iii）最大で３つの環を有する置換または非置換複素環式芳香族部分からなる群から選択される芳香族部分；（２）塩素；（３）臭素、およびこれらの混合物からなる群から選択される一つ以上の部分を含み、また他の成分は上記した一つの部分または複数の部分から実施的に独立している。モノマーが前記部分を含む組成物が、より一層好ましい。

モノマーに上記した部分が含まれる一方でバインダーには上記した部分が含まれない系について、好ましい液体モノマーは、２－フェノキシエチル・アクリレート、２－フェノキシエチル・メタクリレート、フェノール・エトキシレート・モノアクリレート、２－（ｐ－クロロフェノキシ）エチル・アクリレート、ｐ－クロロフェニル・アクリレート、フェニル・アクリレート、２－フェニルエチル・アクリレート、２－（１－ナフチルオキシ）エチル・アクリレート、ｏ－ビフェニル・メタクリレート、ｏ－ビフェニル・アクリレート、エチル・１－ベンゾイル－２－ビニル－１－シクロプロパン・カルボキシレート、およびそれらの混合物である。

好ましいバインダは、ポリ（ビニル・ブチラール）およびポリ（ビニル・アセテート）である。特に好ましくはフッ素含有バインダであって、該バインダには３～23重量％のフッ素が含まれる。また、特に好ましくはテトラフルオロエチレンおよび／またはヘキサフルオロプロピレンと酢酸ビニルとの共重合体、例えば82:18（モル％）酢酸ビニル／テトラフルオロエチレン共重合体、および酢酸ビニルおよびビニル・アルコールとの共重合体である。他のモノマーもまた、フッ素含有バインダを含む。

感光性組成物の架橋が必要である場合、この組成物に２以上の末端エチレン様不飽和基を含有する少なくとも１種類の多機能モノマーが多くとも約５重量パーセント含ませる。この多機能モノマーは、上記組成物の他の成分と相溶性を示さねばならず、また好ましくは液体である。適当な多機能モノマーとしては、ビスフェノールＡのジ（２－アクリルオキシエチレン）エーテル、エトキシレート化ビスフェノールＡジアクリレート等が含まれる。好ましい架橋剤はエトキシレート化ビスフェノールＡジアクリレートである。

開始剤系には、化学線によって活性化された場合に、遊離ラジカルを直接供給する化合物が１種類以上含まれる（”化学線”は、モノマー材料の重合を開始させるのに必要な遊離

ラジカルを生成する放射線を意味する）。また、この他にも上記開始剤系に複数の化合物を含ませることができる。そのうちの一つは他の化合物によって遊離ラジカルが生じた後に放射線によって遊離ラジカルを生成する化合物あるいは増感剤である。この光開始剤系は、一般に光開始剤とこの系のスペクトル応答を化学線の波長、通常は可視または近赤外スペクトル領域にまで広げる増感剤とを含む。

従来の数多くの開始剤系を用いることができる。光還元性色素および還元剤；ケトン；キノン；染料－ボラート錯体；および取りクロロメチル・トリアジンを光重合の開始に用いることができる。また、以下の文献には、有用な議論された系が記載されている。"Photopolymers:Radiation Curable Imaging Systems"by B.M.Monroe,in Radiation Curina:Science and Technology,s.p.Pappas,ed.,Plenum,New York,1992,pp399－440,and"Free Radica Polymerization"by K.K.Dietliker,in Chemistry and Technology of UV and EP Formulation for Coatings,Inks,and Paints,P.K.T.Oldring,ed.;SITA Technology,London,1991;Vol.3,pp.1－525.

好ましい開始剤系は、2,4,5－トリフェニルイミダゾリル二量体である。この化合物は、チェンバーズ（Chambers）の米国特許第3,479,185号、セスコン（Cescon）の米国特許第3,784,557号、デソウル（Dessauer）の米国特許第4,311,783号、およびシーツ（Sheets）の米国とっきぃお第4,622,286号に開示されている。また、好ましい2,4,5－トリフェニルイミダゾリル二量体にはCDM－HABI、すなわち２－（ｏ－クロロフェニル）－4,5－ビス（ｍ－メトキシフェニル）－イミダゾール二量体;o－C1－HABI、すなわち1,1'ビイミダゾール、2,2－ビス（ｏ－クロロフェニル）4,4'5,5'－テトラフェニル－；およびTCTM－HABI、すなわち1H－イミダゾール、2,5－ビス（ｏ－クロロフェニル）－４－［3,4－ジメトキシフェニル］－、二量体、それぞれが水素供与体である。

好ましい増感剤としては、ボウムおよびヘンリー（Baum and Henry）の米国特許第3,652,275号；デューバー（Dueber）の米国特許第4,162,162号；スムーザーズ（Smothers）の米国特許第4,917,977号、およびモンロー（Monroe）の米国特許第4,987,230号に開示されたものが含まれる。特に、好ましい増感剤としては以下のものが含まれる。DEAW,すなわちシクロペンタノン、2,5－ビス［４－（ジエチルアミノ）フェニル］メチレン］－;JAW、すなわちシクロペンタノン、2,5－ビス［（2,3,6,7－テトラヒドロ－1H,5H－ベンゾ［i,j］キノリジン－９－イル）メチレン］－；シクロベンタノン、2,5－ビス［２－（1,3－ジヒドロ－1,3,3－トリメチル－2H－インドール－２－イリデン）エチリデン］；およびシクロペンタノン、2,5－ビス－［２－エチルナフソ［1,2－ｄ］チアゾール－２（1H）－イリデン）エチリデン］である。Ｎ－ビニル・カルバゾール・モノマーを含む組成物によって好ましい適当な水素供与体化合物は、５－クロロ－２－メルカプトベンゾチアゾール;2－メルカプトベンゾチアゾール;1H－1,2,4－トリアゾール－３－チオール;6－エトキシ－２－メルカプトベンゾチアゾール;4－メチル－4H－1,2,4－トリアゾール－３－チオール;1－ドデカンエチオール；およびこれらの混合物である。フォトポリマー組成物に通常添加される多の成分は、記録媒体の物理的特性を修飾するために存在する。上記組成物との親和性を呈し、かつ記録媒体あるいは得られたホログラムの特性に悪影響を及ぼすようなことはない。そのような成分としては、可塑剤、熱安定剤、蛍光増白剤、紫外線吸収材、粘着性改質剤、コーティング補助剤、顔料、染料、および剥離剤が含まれる。

感光性組成物は、実質的に硬い、すなわち乾燥フィルムである。組成物をコートした場合にフィルムが形成されるのに充分な量の結合剤が損じしなければならない。結合剤は上記組成物を被覆する際にフィルムが形成されるよう、充分な量としなければならない。光開始剤系は、モノマーを化学線で露出する感光を開始させるのに充分な量存在する必要がある。

感光性組成物に含まれる成分の比は、組成物の全重量にもとづいて、一般に以下の比率からなる。すなわち、結合剤が25ないし90％、好ましくは45ないし75％；モノマーが５ないし60％、好ましくは15ないし50％；可塑剤が０ないし25％、好ましくは０ないし15％；光開始剤系が好ましくは0.1ないし10％、好ましくは１ないし７％；および任意の成分が０ないし５％、通常は１ないし４％である。

感光性組成物は一般に寸法安定性のある支持体に塗布された層として用いられる。この組成物は、既知の方法のいずれかによって直接塗布されてもよく、あるいはフィルムとして鋳造されて既知の方法でもって支持体にラミネートされてもよい。どちらの場合でも支持体は感光性組成物に対して寸法安定性を呈する。感光性組成物が支持体を介して照射されるものであるとすると、この支持体は透明なものである必要がある。透明な支持体としては、ガラス、ポリエチレン・テレフタレート・フィルム、ポリ（メチル・メタクリレート）、ポリ・カーボネート、およびセルロース・トリアセテートから選択されるものがよい。好ましい支持体材料はポリエチレン・テレフタレート・フィルムである。

感光層と支持体とを有する感光素子は、支持された感光層とは反対側にある一時剥離フィルム（temporary release film）、またはカバーシートを有する。このカバーシートは、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン・テレフタレートなどである。従来の中間層または被覆物は感光層に必要とされる粘着および（または）剥離特性を助長するために用いられる。

露出および現像処理

ボリューム・フェーズ・ホログラムを作るために、上記感光性組成物に像が与えられなければならない。ボリューム・フェーズ・ホログラムは、記録材料中に屈折率の変動パターンを有する。この変動屈折率パターンは、フェイズを修飾するとともにそれを通過する光の方向を変える。カバー・シートは露出に先立て除去されるけれども、露出は所定の位置にカバー・シートを置いて通常実施される。あるいは、露出に先だってカバー・シートを除去し、感光層を仮の基板（temporaly substrate）、例えばガラス片または表面鏡にラミネートしてもよい。この場合、基板はカバー・シートとして機能する。感光層をホログラフィー露出（holographic exposure）するために、コヒーレントな光源、例えばレーザが必要となる。ホログラフィー露出を行うための方法は当業者によく知られている。ホログラフィーに関する有益な考察は以下のゲスト（Guest）の文献でなさている。"Holography"by C.C.Guest in Encylopedia of Phisycal Science and Technology,Vol.6,pp.507－519,R.A.Meyers,Ed.,Academic Press,Orlando,FL,1987.

レフレクション・ホログラム、すなわち鏡映となって見えるホログラムは、物体光束（object beam）および比較光束（reference beam）と呼ばれる２本のコヒーレントな光束を照射することによって形成される。物体光束および比較光束はそれぞれがほぼ反対の方向に伝搬されるように反対側から感光層に入射される。これらの光束間の干渉は、変動屈折率の空間的パターンとして感光層に記録される。

ボリューム・フェーズ・レフレクション・ホログラムは、シングル・ビーム・オン・アキシス・メソッドによって作られる。この方法では、感光層は比較光束が投影される。物体からの反射光束は物体光束となり、比較光束と干渉する。レフレクション・ホログラムはまたツー・ビーム・オン・アキシスおよびオフ・アキシス方法によって作ることもできよう。こららの方法では、参照光束は感光層の一方の側に投影され、物体光束は感光層の反対側に投影される。オフ・アキシス・プロセスによって作られたレフレクション・ホログラムは、ハートマン（Hartman）の米国特許第3,532,406号に開示されている。

ホログラム・フレーク顔料を製造するために、いかなるレフレクション・ホログラムでも使用することができよう。しかし、ホログラム・ミラーが好ましい。ホログラム・ミラーはもっとも単純なレフレクション・ホログラムである。それはレーザ・ビームを分岐させ、さらに感光層上で分岐した光束を結合させることによって作られる（ツー・ビーム方法）。ミラーによって反射された光は物体光束となり、反射し、さらに感光層の平面上にある参照光束と干渉する。あるプロセスでは、カバー・シートが取り除かれ、反射フィルム、例えばアルミニウム蒸着ポリエチレン・テレフタレートが、ホログラム記録材と接触するアルミニウム蒸着面を有する感光層にラミネートされる。ホログラフィ記録材料はアルミニウム蒸着面に粘着することから、この工程は好ましくは露出の直前に実行する。このようにして、支持体を介してホログラフィの露出を行う。上記反射フィルムは露出中、鏡として作用する。

好ましいホログラム・フレーク顔料は、帯域中央波長が約10～200nmである。また、好ま

しくはホログラム・フレーク顔料は鏡面のように、顔料の有機ポリマーにホログラムを記録するのに用いられる光学的かつスペクトル的構成によって定められる限定された立体角領域からのみ入射される光を反射する。別の好ましい顔料は、多重単一光束または２光束ホログラムまたはそれら両方を含む。多の好適な顔料は、単一光束、鏡様のホログラムを有するもので、このホログラムでは最大反射光の角度が通常の、鏡様、鏡面反射角とは異なり、さらに該顔料は鏡のようなローブ（specular lobe）の角幅（angular width）の範囲を与えるために、単一光束、鏡様反射ホログラムと２光束ホログラムとの混合物を含む。鏡面によって、標準的（normal）、鏡様（mirror－like）、鏡面（specular）反射方向について、反射ローブは光の角分布に一致する。

キース（Keys）の米国特許第4,942,102号に開示されてるように、ホログラフィ露出に続いて、感光素子全体を化学線に曝してもよい。この全体的な露出では、コヒーレント放射を必要としない。露出は化学線のいずれかの手頃な供給源によって行って良い。例えば、グラフィックス・アーク光源、レーザ、太陽光等である。

反射光の波長が以下のように変更された場合、ホログラフィー露出に続く全体的な露出は残りのモノマーのいずれかを部分的に重合させるのみに行っても良く、あるいは完全にはぶいてもよい。波長をシフトさせる工程前に全体的な露出を省いた場合、より一層広いバンド幅を有するホログラフィが一般に作られる。しかし、上記変更を行う工程が省かれた場合、全体的な露出は、ホログラムが顔料粒子に変換される前が好ましい。

バインダがポリ（ビニルブチラール）、ポリ（ビニルアセテート）、または３～23重量％のフッ素を含むビニルアセテートとテトラフルオロエチレンおよび（または）ヘキサフルオロプロピレンとの共重合体である場合、ホログラムの屈折率変調は、全体的露出の後に100～150℃、約１～90分加熱することによって高められる。

全体的な露出および加熱処理に続いて、反射ホログラムの波長およびバンド幅、スムーザーズ（Smothers）の米国特許第4,959,283号および5,024,909号、さらにガムボギ（Gambogi）の米国特許第5,182,180号に記載されているように変更される。分散ドナー成分は、分散剤、バインダ、および任意に光開始剤と含む実質的に固形状の分散層を有する。さらにこの分散層は支持体に積層される。この分散剤は、分散層からホログラムへ分散することができる材料で、通常は液状の可塑剤または液状モノマーである。

分散は、室温で進行してもよく、あるいは温度を上げて実行することもできる。分散によって引き起こされるホログラムの膨潤は、ホログラムの厚さに応じて変わる。したがって、分散勾配が生じ、不均一なフリンジ・スペーシングおよびホログラムによって反射された光のバンド幅の増大が生ずる。分散量は、分散ドナー成分中の分散剤の量の変化、分散剤の分散能（通常はそれの分子量の関数）、分散時間、および分散を行う際の温度によって制御される。分散剤がモノマーである場合、ホログラムは分散に続く全体的な呂出によって固定されよう。もし、必要であるならば、特に広い帯域での反射が以下の（１）および（２）の工程を実施することによって得られる。すなわち、（１）分散ドナー成分をラミネートする。この分散ドナー成分は分散層を有するもので、該分散層の厚さは好ましくは３ないし25マイクロメータであり、またバインダ、開始剤系、可塑剤、および２またはそれ以上のアクリレートおよび（または）メタクリレート基、好ましくはメタクリレートまたはペンタエリスリトールトリアクリレートを含む重合可能なモノマーを含む。（２）ラミネートされたものを100～150℃、好ましくは120～150℃、少なくとも１分間、急激に加熱する。このプロセスによって、反射バンド幅が約50nmよりも大きいホログラム・ミラーが得られる（透過光学密度は0.8以上）。

ホログラムが顔料粒子に変換される前に感光層の支持体を取り除く。分散成分が存在する場合、分散成分の支持体もまた除去する。しかし、必要であるならば、分散層をその場に残してもよい。

既知の方法によって、ホログラムを所望のサイズからなる顔料粒子に変換することができる。既知の方法としては、研磨、ボールミル磨砕、磨砕機を用いた磨砕、二本ロール機を用いた微粉砕等のいずれかである。有益である方法の一つとして、粉砕に先だってホログラムのガラス転移点よりも低い温度でホログラムを冷却することである。冷却手段として

は、例えば液体窒素が挙げられる。モータに取り付けられたペストル（きね）を液体窒素で事前に冷却しておき、冷却されたペストルでもってホログラムを微粉砕する。他の方法として、氷水にょうな冷却水中でホログラムを微粉砕する方法がある。それとは別に、微粉砕を行うための装置を冷凍してホログラムを冷却し、そのガラス転移温度よりも低くする。

以下に説明する顔料粒子への変換では、所望のサイズの粒子を既知の方法でもって分離することが可能である。そのような方法としては、例えばふるい分け、湿式ふるい分け、または空気分級等がある。大きすぎる粒子はふるい分けられて、所望のサイズに変換される。

上記顔料粒子は、厚さが約１μｍ～約100μｍであり、また平均粒径は約10μｍ～約300μｍである。したがって、厚さと径との比は、約1:2～約1:60となる。粒子の厚さは、感光素子の感光層の厚さと、もし存在するならばシフティング・フィルム（分散ドナー成分）の厚さとによって決まる。好ましくは、平均厚さが約５μｍ～約30μｍ、平均粒径が約10μｍ～約150μｍ、そして厚さと径との比が約1:2～約1:30の範囲内にある顔料粒子を用いる。

化粧被膜

本発明の液状塗装組成物は、（ａ）液状媒体、（ｂ）塗膜形成バインダ、および（ｃ）液状媒体に分散されたホログラム・フレーク顔料を含む。ホログラム・フレーク顔料は、通常は組成物の0.5～2.0重量％を占める。しかし、必要に応じてこれ以上の量であってもよい。好ましくは、ホログラム・フレーク顔料の屈折率は、上記組成物の塗膜形成バインダの屈折率に等しいかもしくはその±0.05屈折単位以内である。成分同士の間で相溶性があり、かつ組成物の特性に悪影響を及ぼさなければ、従来の塗装組成物に加えられているような他の成分もまた本発明の組成物に添加してもよい。

ホログラム・フレーク顔料含有液状塗装組成物を中間層として有益に用いることもできる。また、従来の顔料含有下塗上に塗布してもよく、さらに従来の透明被膜、すなわち顔料を含まない被膜（表面被膜として）の上に塗布することも可能である。あるいは、透明被膜なしでも、ホログラム・フレーク顔料を、従来の顔料を一つあるいは複数加えて、あるいは加えないで用いることができる。

ホログラム・フレーク顔料が他の顔料と一緒に使用するかどうか、またホログラム・フレーク顔料を含む塗膜を下塗および（または）透明被膜とともに用いるかどうかは、用途に応じて決められる。従来の高品質自動車仕上げ、例えば彩色された下塗を覆う透明被膜を含む。

従来の顔料が加えられることなく中間層が用いられる倍、ホログラム・フレーク顔料は、一般に上記組成物の0.5～5.0重量％である。しかし、必要に応じて、この範囲よりも高く、あるいは低くして用いることもできる。従来の顔料が追加して添加された塗装組成物にホログラム・フレーク顔料を用いる場合、上記範囲よりも高濃度にする必要がある。一方、他の顔料が含まれていない場合はその逆で低濃度にする。

ホログラム・フレーク顔料を含む塗装組成物にとって、水性（waterbone）の塗装組成物であることが望ましい。なぜなら、ある種の有機溶媒はホログラム・フレーク顔料の特性、特に光学的特性に悪影響を及ぼす可能性があるからである。以下に述べるように、水性塗装組成物は下塗として用いるのに好適であり、またホログラム・フレーク顔料を含む化粧塗として一般に好適であろう。

下塗

従来の下塗は一般に、（ａ）液状媒体、（ｂ）膜形成バインダ、および（ｃ）液体媒体に分散された顔料、例えばホログラム・フレーク顔料が含まれる。

膜形成バインダは、塗装組成物のバインダとして従来から用いられている膜形成樹脂のいずれでも含むことができる。特に有用なバインダとしては、フッ化ポリマー、アクリル酸ポリマー、ポリエステル、アルキド、およびポリウレタンが含まれる。

熱可塑性フッ化ポリマーを用いることができる。そのような熱可塑性フッ化ポリマーとしては、ポリビニルフッ化物、ポリビニリデンフッ化物、またはそれらのコポリマーおよび

ターポリマーである。有用な組成物の一例では、約50～80重量％のポリビニリデンフッ化物および20～50重量％のポリアルキルメタクリレートが含まれる。有用な水性下塗は、例えばチャング（Chang）の米国特許第5,100,735号およびデン・ハルト（Den Hartog）の米国特許第5,006,413号に開示されている。

アクリル酸ポリマーは、アクリル酸および（または）メタクリル酸からなる一種類以上のエチレン状エステル（ethylenically esters）のコポリマーである。一種類以上のエチレン状不飽和モノマーが存在してもよい。これらのポリマーはいずれも熱可塑性あるいは熱硬化性タイプのいずれかである。

アクリル酸またはメタアクリル酸からなる適当なアルキルエステルには、以下のようなエステルが含まれる。すなわち、炭素原子数が１～12、好ましくは１～８のエステルで、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、１－プロビルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｎ－ペンチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、および２－エチルヘキシルアクリレートである。

存在してもよい適当なエチレン状不飽和モノマーとしては、ビニル芳香族炭化水素、例えばスチレンおよびビニルトルエン；ニトリル、例えばアクリロニトリルおよびメタクリロニトリル；ビニルおよびビニリデンハロゲン化物が挙げられる。ポリマーが熱硬化性架橋型の場合、適当な機能性モノマーが含まれる。典型的な機能性モノマーは、アルキル基に１～４炭素原子を持つヒドロキシアルキルアクリレート、例えばヒドロキシエチルアクリレートおよびメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートおよびメタクリレート；不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸およびメタクリル酸；およびポリイソシアネートおよびブロックイソシアネートである。

架橋剤は、モノマー状および（または）ポリマー状の部分的および（または）完全にアルキル化したメラミンホルムアルデヒド架橋剤、例えば”シーメル（Cymel）”樹脂、が一般に含まれる。部分的に有用な樹脂は、アルキル基に１～６の炭素を持ち、かつ部分的におよび完全にアルキル化したメラミンホルムアルデヒド樹脂である。有機ポリイソシアネート架橋剤もまた使用することができる。

典型的なポリエステルは、ポリオール、例えばペンタエリスリトール；グリコール；モノカルボン酸；芳香族ジカルボン酸；および脂肪族カルボン酸を縮合することによって得られる。分枝鎖グリコール、好ましくは８あるいはそれ以下の炭素原子を有するもので、例えばネオペンチルグリコールおよびピナコールが用いられる。モノカルボン酸は、ポリマー分子量を調節するのに主として用いられる。炭素数が18以下の芳香族あるいは飽和脂肪族カルボン酸ならばいずれでも使用できよう。典型的な酸は、安息香酸、トリエチル安息香酸、トルイル酸、酢酸、プロピオン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、ペラルゴン酸等である。好ましいジカルボン酸は炭素原子数が４～12のもので、例えばコハク酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などである。

ポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物であるポリウレタンを用いることができる。水酸基含有アクリル酸ポリマー、水酸基含有ポリエステル、または有機ポリイソシアネートと反応したポリエステルもまた使用することができる。

従来の成分は用いることは、当業者によく知られたことである。各成分は、もし存在するならば、従来の方法で組成物を修飾するために用いられる。また、所望の効果を達成するのに必要な含有量は、上記組成物の特性に対して悪影響を及ぼさない量とする。そのような成分としては、例えば紫外線安定剤、増粘剤およびレオロジー制御剤、湿潤剤、消泡剤、界面活性剤、顔料分散剤、殺生剤等である。

上塗りの耐気象性を改善するために、バインダの重量にもとづいて、約0.1～５重量％の光安定剤または数種類の安定剤を組み合わせたものを添加してもよい。安定剤は、バルソッチ（Barsotti）の米国特許第5,093,391号、第５カラム、16行目から第６カラム28行目までに開示されている。典型的な光安定剤としては、ｏ－ヒドロキシベンゾフェノン、例えば2,4－ジヒドロキシベンゾフェノンおよび2,4－ジヒドロキシ－3',5'－ジ－ｔ－ブチルベンゾフェノン；トリアジン、例えば3,5－ジアルキル－４－ヒドロキシフェニルトリアジン誘導体；トリアゾール、例えば２－（2'－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾー

ル；ベンゾエート、例えばオクチルフェニルベンゾエート；ヒンダードアミン、例えば４－ヒドロキシ－2,2,6,6,－テトラメチルピペリジン；ニッケル化合物、例えばビス（フェニルジチオカルバマト）ニッケル（II）；その他である。他の従来の光安定剤は当業者によく知られている。

増粘剤およびレオロジー制御剤は、塗装組成物の約0.5～５重量％の量で添加することができる。これによって噴霧する際の所望の粘性が得られる。典型的な薬剤は、ポリアクリル酸、クレイ、セルロース誘導体、ウレタンなどのアクリル酸ポリマーである。

顔料下塗（pigmented basecoat）は従来の顔料を含むもので、この顔料とバインダとの比は1:100～50:100である。塗装組成物に用いられる従来の顔料ならばいずれでも下塗に用いることができるよう。これらの顔料には、金属酸化物、例えばチタニウム、ジオキシド、酸化亜鉛、および酸化鉄；クロム酸塩、例えば鉛クロマート；カーボンブラック；シリカ；タルク；カオリン；金属様有機物（organometallics）、例えばフタロシアニン銅；有機顔料、例えばキナクリドンおよびアゾ顔料；その他が含まれる。なお、数多くの他の従来の顔料が当業者に十分知られている。顔料と、組成物のバインダと同じの分散樹脂あるいは他の相溶性分散樹脂または分散剤とを混合することによって、顔料を錬り顔料とする。顔料の分散は、研磨、ボールミル磨砕、磨砕機を用いた磨砕、二本ロール機を用いた微粉砕等によってなされる。つづいて、練り顔料をバインダと混合し、塗装組成物を調製する。

下塗が塗布される基板は、自動車やトラックのボディに従来から用いられているもので、例えば冷間圧延鋼、燐酸処理銅、ポリエステル強化繊維ガラス、射出成形ウレタン、結晶アモルファスポリアミドなどである。通常は、このような基板はアルキド樹脂下塗剤からなる顔料添加層が被覆されている。静電吹付被覆用の導電面を調製するのに必要とされる場合に有用である導電性下塗剤は、ミラボー（Mirabeau）の米国特許第5,114,756号に記載されている。典型的な下塗剤は約12～約75μｍの厚さである。

吹付、静電吹付、浸し塗り、ブラッシング、フローコーティング等の従来の方法によって上記塗装組成物を基板に塗布することができよう。塗布後、室温で、または溶媒を揮発させるために温度を上げてベーキングすることによって組成物を乾燥させる。典型的な透明塗装／下塗仕上げは、約25～50μｍ厚の透明塗装と約５～50μｍ厚の下塗とを有する。

透明塗装

用いた透明塗料は液状媒体と膜形成バインダとを含む。基板塗装に用いた上記膜形成バインダ、例えば、アクリル酸ポリマー、ポリエステル、アルキドおよびポリウレタンとメラミンまたはポリイソシアネートからなる架橋剤とのいずれでも用いることができる。透明塗料組成物は、溶解性または水性である。通常は、この組成物は上記光安定剤または安定剤の組合せ、増粘剤およびレオロジー制御剤のいずれでも含有することができる。小量の透明顔料を透明塗装の耐性および耐気候性の改善に用いることができる。この透明塗装にホログラム・フレーク顔料をある程度取り込ませることも可能である。

透明塗装組成物の一例が1993年６月１日に発行されたハーパー（Harper）の米国特許第5,215,783号にある。

工業的適応性

ホログラム・フレーク顔料は、化粧塗料の調製に有益である。この化粧塗料は、線および３次元面での輪郭を際出せることに用いることができる。ホログラム・フレーク顔料は、特に自動車の外装仕上げの調製に有用である。また、この顔料は成型プラスチックに使用されることによって、タイル等の装飾的な外観を与える。

本発明の有益な特性は、以下の実施例を参照することによって知ることができる。以下の実施例は本発明を説明するためのものであって、それを限定するものではない。部およびパーセントは、特に示さない限り重量にもとづいた重量部および重量パーセントである。

実施例

用語

Brij（登録商標）：ポリオキシエチレン（４）ラウリルエーテル;CAS5274－68－0

ｏ－Cl－HABI:ビイミダゾール,2,2'－ビス［ｏ－クロロフェニル］－4,4',5,5'－テトラ

フェニル－;CAS7189－82－４
Cyasorb（登録商標）Ｗ－24:2,2'－ジヒドロキ－４－メトキシベンゾフェノン;CAS131－53－３
Elvacite（登録商標）2051:ポリ（メチルメタクリレート）;MW350、000;イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー、米国デラウェア州ウィルミントン
FC－430:Fluorad（登録商標）；フルオロ脂肪族高分子エステル;CAS11114－17－3;3Mカンパニー、米国ミネソタ州セントポール
JAW:シクロペンタノン,2,5－ビス［（2,3,6,7－テトラヒドロ－１－H,5H－ベンゾ［i,j］キノリジン－９－イル）メチレン］
MMT:4－メチル－4H－1,2,4－トリアゾール－３－チオール;CAS24854－43－１
Photomer（登録商標）4039:フェノールエトキシレートモノアクリレート;CAS556641－05－5;ヘンケル、米国ペンシルバニア州アンブラー
Sartomer349:エトキレートビスフェノールＡジアクリレート;CAS24447－78－7;サルトマー、米国ペンシルバニア州ウエストチェスター
TAOBN:1,4,4－トリメチル－2,3－ジアゾビシクロー（３、２、２）－ノン－２－エン－2,3－ジオキシド
Tinopal（登録商標）SFG:3－フェニル－７－［2'－（4'－N,N－ジエチルアミノ）－6'－クロロ－1',3',5'－トリアジニルアミノ］－クマリン；チバガイギー、米国ニューヨーク州ホーソーン
Tinopal（登録商標）PCR:2－（スチルビル）－（ナフト－1,'2',4,5）－1,2,3－トリゾール－2"－スルホンさんフェニルエステル;CAS6994－51－0;チバガイギー、米国ニューヨーク州アルドスレイ
TMPTMA:トリメチロールプロパントリメタクリレート
TEOTA:エトキシレート化トリメチロールプロパンのトリアクリレートエステル
Vinac（登録商標）：ポリ（ビニルアセテート）;MW90,000;CAS9003－20－7;エア・プロダクト・アンド・ケミカルズ、米国ペンシルバニア州アレンタウン

実施例１

バインダ：バインダは、ビニルアセテート／テトラフルオロエチレンのコポリマーを用いた。このコポリマーは約78重量％のビニルアセテートと約22重量％のテトラフルオロエチレンとを含むもので、トルート（Trout）の米国特許第4,63,471号に記載された方法と同様の方法で合成した。固有粘度は約1.45（テトラヒドロフラン中0.2％）。

ホログラム記録材料：以下の組成からなる塗装溶液を調製した。すなわち、75:25　２ブタノン／トルエン（パーセントはすべて全固形物の重量あたりのパーセントである）:66.0％バインダ;17.0％Photomer（登録商標）4039;Sartomer349;7.9％Ｎ－ビニルカルバゾール;3.7％ｏ－CLHABI;2.1％MMT;0.2％FC－430;および0.1％JAW。ここで「全固形物」とは、いくつかの成分は非揮発性でありながら固形ではなく液状であるけれども、組成物に含まれる非揮発性の成分の全体量を意味するものである。添加する前にJAWをジクロロメタン（約32.5gのジクロロメタン/gJAW）に溶解した。塗料溶液または結果として得られる膜に対して、続いて行われる全ての操作は赤色光の下で行った。

溶液を濾過した。透明なポリエチレンテレフタレートからなる50μｍ厚の支持体上に溶液を塗布するために、押出ダイ、50～70℃にセットされた3.7mドライヤ、およびラミネータ装置を備えたウェブコーターを用いた。約23μｍ厚ポリエチレンテレフタレートからなるカバーシートを塗膜上に積層した。ドライヤによって乾燥するとそれが現れて、カバーシート、ホログラム記録材料、および支持体からなる感光素子が作られる。ホログラム記録材料は、約20μｍの厚さである。

露出：ホログラムの露出の直前に、ホログラム記録材料からカバーシートを取り除いた。50μｍ厚さからなるアルミニウム蒸着ポリエチレンテレフタレート片をホログラム記録材料に積層し、その積層された場所でアルミニウム蒸着面をホログラム記録材料に接触させた。ホログラム記録材料を支持体を介して露出を行った。露出に用いた装置は、アームストロングの米国特許第4,995,685号に記載されたものである。結像は514nmの光を用い、垂

直入射かつ約40mJ/cm2で露出した。つぎに、ホログラム記録材料を約150mJ/cm2の紫外線および可視光に曝した。

処理：アルミニウム蒸着ポリエチレンテレフタレートを露出したホログラム記録材料から除去した。そして、約８μｍ厚の分散素子を積層した。この分散素子は以下の組成物を含む（重量％）。すなわち、Elvacite（登録商標）2051、32.4％、Vinac（登録商標）Ｂ－15、12.64％;TMPTMA、35.55％;TEOTA、7.90％;o－ClHABI、1.58％;2－メルカプトベンゾキサゾール、0.71％;Tinopol（登録商標）、0.20％;Tinopol（登録商標）SFG、0.99％;Cyasorb（登録商標）Ｗ－24、0.08％;Brij（登録商標）30、7.9％；ヒドロキノン、0.05％；およびTAOBN、0.03％を含む。分散素子とホログラム記録材との積層体をオーブンで120℃、0.5時間加熱した。加熱はオーブンの空気の循環を良好にして行ったので積層体は急激に120℃に加熱された。

このようにして得られたホログラム・ミラーは、反射帯域（光学濃度が0.8以上）が約80nmであった。この帯域の中心は約592nmのところにあった。

顔料の調製：分散成分支持体を露出および処理されたホログラム記録材から注意深く除去した。このホログラムを支持体から注意深く剥がした。得られたポリマー層は、露出および処理さらたホログラム記録材と分散層とからなるもので、さらに該ポリマー層を液体窒素で冷却した。冷却されたポリマー層を、事前に冷やして置いてモルタルに入れてペストルでもってすり合わせた。まず初めに、ホログラム記録材が壊れて大きなフレークとなった。液体窒素をさらに加えるとともに、さらにすり合わせた。

すられたホログラム記録材を湿式ふるいにかけた。この記録材をワイヤ・メッシュ・スクリーン・スタック上に置くとともに、大量の水で洗った。約38μｍ未満（0.0015インチ;400メッシュ・スクリーンふるい）の粒子を捨てた。約38μｍ以上で、かつ約76μｍ未満（0.003インチ;200メッシュ・スクリーン寸法）の粒子を回収した。約76μｍ以上の粒子は乾燥してから再度微粉砕した。

塗料の調製：三重に被覆されたパネルを容易した。まず、下塗を設けるために、顔料、アクリル酸ラテックス、および分散樹脂を含む従来の水性下塗を最初のアルミニウムパネルにスプレイした。1.5％のホログラム・フレーク顔料を、下塗で使われたものと同様の従来の水性系で調製した。２つの塗膜に中間塗膜を塗布し、10～30分フラッシュした。従来のポリウレタン透明塗塗料を中間塗膜上にスプレイし、かつ焼き付け、厚さが35～50mmの膜構造物を作った。

従来の真珠フレークを含む１つの塗膜とホログラム・フレークを含む２つの塗膜が調製された。中間塗膜は真珠フレークを含むもので、黒を含む基板塗膜上にこの膜をスプレイした。ホログラム・フレークを含有する中間塗膜を、１つは黒を含み、他方は青を含む２つの基板塗膜上にスプレイした。さらに、それぞれの場合において、透明な表面塗膜が塗布される。

塗装の評価：スペクトロホトメータを用いて反射スペクトルを測定した。このスペクトロフォトメータはリー（Lee）の米国特許第4,412,744号に記載されたものと同様のものである。反射スペクトルは鏡面に近いところで、またはNSP（すなわち、45°照射および－30°視角）フラット（すなわち、45°照射および０°、表面正常、視角）および高い（すなわち、45°照射および65°視角）位置で反射スペクトルを測定した。測定結果は、白色拡散反射標準（white diffuse reflecting standard）と比較した。

図１は、中間塗膜の反射スペクトルである。この中間塗膜は黒色下塗を覆い、従来の真珠フレークを含む。この真珠フレークは対照パネルとして用いた。なぜならば、真珠フレークの色はホログラム・フレークの色に近いからである（すなわち、黒を覆う真珠フレークは色相角度が90°であり、一方黒を覆うホログラム・フレークの色相角度は約100°である）。ここで、色相角度（Hueangle）はCIED65およびCIE10度標準観測者を用いて導かれたCIEL＊ａ＊ｂ＊色空間にある。真珠フレークは、車の屈折率と比較して高い屈折率を有する（すなわち、車が1.5とすると2.2）物質（例えば、TiO2）から作られれる。フレークと車との境界面では、鏡面の反射角と等しくない角度でもって入射光はほとんど散乱する。この非鏡面散乱光の効果は、平均反射率が20％の410～450nmでのNSP曲線（10）上でも

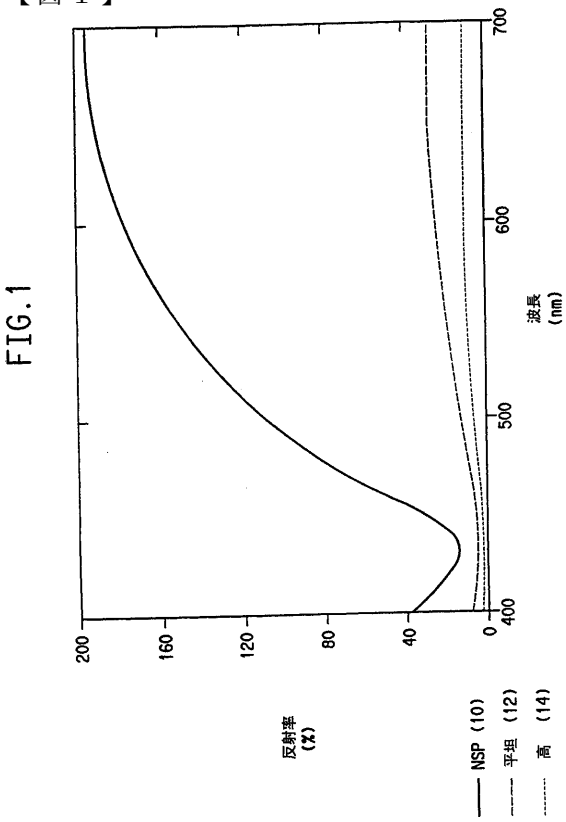
っとも注目に値する。平坦な曲線（12）および高曲線（14）は、600～700nm領域で反射率がそれぞれ30%および12%である。こらら２つの位置で反射した光が散乱（すなわち、放散）反射成分から生じた場合、平坦な位置（すなわち、視角65°）で観察された光は、平坦で、かつ標準面（surface normal）の目視位置によって表される値が約0.42（すなわち、余弦65°）である。実際、（14）の12%反射率は、標準面（12）の方向で反射した30%の値の0.4倍である。

図２は、黒色の下塗上に塗布したホログラム・フレーク中間塗膜のスペクトルを示すものである。ホログラム・ポリマーは車とほど同様の反射率を示す。したがって、車とフレークとの境界面で非常にわずかな散乱が起こる。この散乱の欠如は、最大NSP（10）と高（14）屈折率の比について、従来の真珠フレークとホログラム・フレーク・パネルのものとで比較することによって説明される（すなわち、曲線20と24）。真珠パネルは15対１の比、一方ホログラム・パネルは43対１の比を示す。視点を平坦部（24）に置くと、ホログラム・フレークは、本質的に透明であり、かつ光のほとんどの部分が黒色の下塗によって反射される（例えば、より一層黒い下塗は上記した43よりも高い比を示す）。

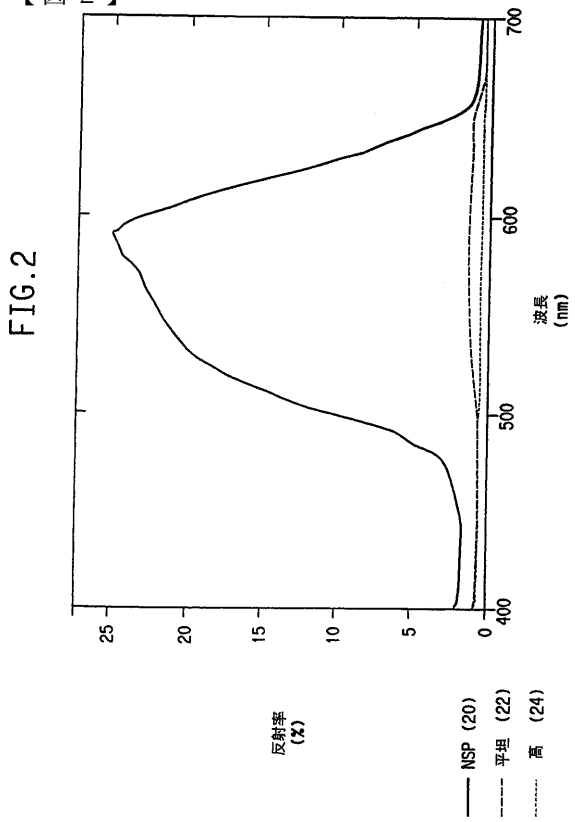
上記の点を説明するために、青色の下塗を覆うホログラム・フレークのスペクトラムを図３に示す。NSP（30）で、色相角度は黒色の下塗を覆うホログラム・フレークのものから僅かに変化しただけであり、曲線30については105°、曲線20については100°であった。平坦な視点（32）および高い視点（34）では、フレークは実施的に透明となり、青色の下塗が主に光りを反射する。これらの視点では、スペクトルの色相角度は約180°から平坦な視点（32）では286°、高い視点（34）では283°に変化した。現在製造されている非ホログラム・フレーク顔料を用いてパネルを作ってもそのような色相角のドラマチックな変化は認められない。

以上の測定結果によれば、ホログラム・フレークは、所望のスペクトル反射率角度領域の外側の角度領域に実質的に光を散乱させることはない。一方、真珠フレークはペクトル反射率角度領域の外側の角度領域に実質的に光を散乱させる。

【図１】

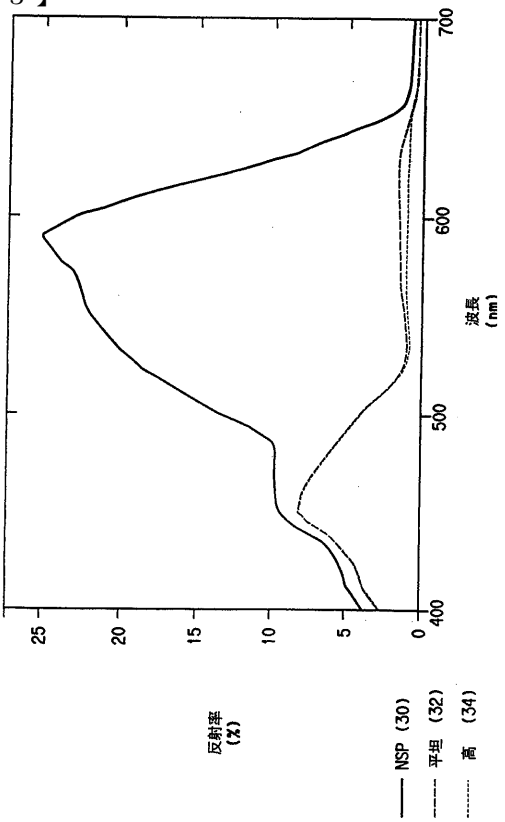


【図２】



【図３】

FIG.3



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
C09D 5/36	C09D 5/36
C09D 5/38	C09D 5/38
C09D 7/12	C09D 7/12
G03H 1/02	G03H 1/02

(72)発明者 キング，ジェイムス，グッドハート
アメリカ合衆国 ４８００９－５８８７ ミシガン州 バーミングハム ウエストボロー ドライブ １３４４
(72)発明者 マッカラ，スティーヴン，ロバート
アメリカ合衆国 １９７２０－６５２６ デラウェア州 ニューキャッスル マックタヴィシ コート １７
(72)発明者 ミッキシ，ダニエル，ジェームス
アメリカ合衆国 １９８０３－４００６ デラウェア州 ウィルミントン モンティコ ロード ８２３
(72)発明者 スプーナー，デイヴィッド，エル.
アメリカ合衆国 １９８０２－２９３３ デラウェア州 ウィルミントン ノース フランクリン ストリート ２９１８

合議体
審判長 雨宮 弘治
審判官 佐藤 修
審判官 井上 彌一

(56)参考文献 特開昭６３－１７２７７９（ＪＰ，Ａ）
特開平１－２１３３７５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09C 3/06,3/04
C09D 5/38,5/36,7/12
C08L 31/04,29/12
C09B 67/20
G03H 1/02