



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월04일
 (11) 등록번호 10-0856429
 (24) 등록일자 2008년08월28일

(51) Int. Cl.
B32B 5/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-7025000(분할)
 (22) 출원일자 2007년10월29일
 심사청구일자 2007년10월30일
 번역문제출일자 2007년10월29일
 (65) 공개번호 10-2007-0110560
 (43) 공개일자 2007년11월19일
 (62) 원출원 특허 10-2003-7014038
 원출원일자 2003년10월25일
 심사청구일자 2007년01월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2002/001059
 국제출원일자 2002년01월16일
 (87) 국제공개번호 WO 2003/000801
 국제공개일자 2003년01월03일
 (30) 우선권주장
 09/844,261 2001년04월27일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP 1239307 A
 전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
플렉스 프로덕츠, 인코포레이티드
 미국 95407-7370 캘리포니아 산타 로사 마리너 웨이 1402
 (72) 발명자
필립스 로저 더블유
 미국 95405 캘리포니아 산타 로사 재클린 드라이브 466
리갈리 샬로트 알.
 미국 95448 캘리포니아 힐스버그 퍼시아 웨이 305
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
리엔목특허법인

심사관 : 김준규

(54) 다층 자성 안료 및 박

(57) 요약

다층구조 자성 안료 박편 및 박이 제공된다. 이 안료 박편은, 자성 코어의 양 면 위에 대칭적인 코팅 구조를 가질 수도 있고, 또는, 자성 코어 주위의 캡슐형 코팅으로 형성될 수도 있다. 자성 코어는, 반사층들 또는 유전층들 사이의 자성층이거나, 자성층들 사이의 유전층이거나, 또는 단지 자성층일 수 있다. 본 발명의 안료 박편과 박의 일부 구현예는, 입사광 또는 시선의 달라지는 각도에서 구별되는 색상을 갖도록 하는 불연속적인 색변화를 나타낸다. 본 발명의 안료 박편은, 페인트 또는 잉크와 같은 액체 매질 내에 분산될 수 있으며, 그에 따라, 물체 또는 종이에 도포될 수 있는 착색제 조성물을 형성할 수 있다. 본 발명의 박은 다양한 물체에 적층될 수도 있고, 캐리어 기재 위에 형성될 수도 있다.

대표도 - 도11



(72) 발명자

마칸티스 찰스 티.

미국 95401 캘리포니아 산타 로사 스톤 포인트
로드 #21 155

쿵스 폴 지.

미국 95405 산타 로사 테본서 플레이스 4733

특허청구의 범위

청구항 1

상부 표면, 하부 표면, 및 측면을 갖는 자성층(182), 상기 자성층(182)의 상부 표면 위의 제1 유전층(184), 및 상기 자성층(182)의 하부 표면 위의 제2 유전층(186)을 포함하며, 상기 자성층(182)의 적어도 하나의 측면은 유전성 코팅이 없는 자성 코어(180, 222);를 포함하는 색변화 안료 박편(220)으로서,

상기 자성 코어(222)를 둘러싸는 연속적인 흡수층(contiguous absorber layer; 224)을 포함하는 것을 특징으로 하는 색변화 안료 박편(220).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 연속적인 흡수층(224)은 스퍼터 코팅층인 것을 특징으로 하는 색변화 안료 박편(220).

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 연속적인 흡수층(224)은 하나의 재료로 이루어지고 또한 상기 자성 코어(222)의 둘레에서 동일한 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 색변화 안료 박편(220).

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 유전층(184)은 제1 유전성 재료로 이루어지고, 제2 유전층(186)은 제1 유전성 재료와 다른 제2 유전성 재료로 이루어져서 상기 박편(220)은 각 면에서 다른 색을 나타내는 것을 특징으로 하는 색변화 안료 박편(220).

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1 유전층(184)은 제1 두께를 가지고, 상기 제2 유전층(186)은 상기 제1 두께와 다른 제2 두께를 가져서 상기 박편(220)은 각 면에서 다른 색을 나타내는 것을 특징으로 하는 색변화 안료 박편(220).

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1 유전층(184)은 다층의 서브레이어들(multiple sublayers)로 이루어져 있는 것을 특징으로 하는 색변화 안료 박편(220).

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 연속적인 흡수층(224)은 밑에 깔리는 다른 흡수성 재료 위의 외부 캡핑층(outer capping layer)을 포함하는 것을 특징으로 하는 색변화 안료 박편(220).

청구항 8

안료 매질; 및 상기 안료 매질에 분산되어 있는 복수의 안료 박편을 포함하며, 상기 안료 박편이 제1항의 박편과 동일한 다층 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 안료 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 안료(pigments)와 박(foils)에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 자성층(magnetic layers)을 갖는 다층 안료 박편(flakes) 및 박(foils)에 관한 것이며, 자성층을 갖는 다층 안료 박편을 포함하는 안료 조성물에 관한 것이다.

배경기술

<2> 매우 다양한 적용분야에서 여러가지 안료, 색소(colorants), 및 박(foils)이 개발되어 왔다. 예를 들면, 자성 안료 (magnetic pigments)는, 장식적인 조리기구, 패턴(pattern)을 갖는 표면 형성, 그리고 보안장치와 같은 적

용분야에서 사용되기 위하여 개발되어 왔다. 마찬가지로, 색변화 안료 (color shifting pigments)가, 화장품, 잉크, 코팅재료, 장신구, 장식품, 도자기, 자동차용 페인트(paints), 위조방지 핫스탬프(hot stamps), 및 보안 문서와 화폐에 사용되는 위조방지 잉크와 같은 적용분야에서 사용되기 위하여 개발되어 왔다.

- <3> 색변화 안료, 색소, 및 박(foils)은, 입사광의 각도가 변화함에 따라서, 또는 관찰자가 보는 각도가 변화함에 따라서, 색이 변화되는 특성을 나타낸다. 이러한 안료와 박(foils)의 색변화 특성은, 광학 박막 (optical thin films)의 적절한 설계, 또는, 박편 또는 박(foils) 코팅 구조를 형성하기 위하여 사용된 화학물질 분자의 배향 (orientation)을 통하여 제어될 수 있다. 박편과 박(foils)을 형성하는 층들의 두께 및 각 층의 굴절률과 같은 파라미터의 변화를 통하여 원하는 효과를 얻을 수 있다. 시선의 각도 또는 입사광의 각도의 변화에 따라 발생하는 지각색(perceived color)의 변화는, 층을 구성하는 재료의 선택적 흡수 효과와 파장에 의존하는 간섭 효과가 조합되어 나타나는 결과이다. 간섭 효과는, 다중반사(multiple reflections)를 겪은 광파(light waves)의 중첩 으로부터 발생하는데, 다른 각도에서 지각되는 색이 달라지는 원인이 된다. 반사 극대 (reflection maxima)의 위치와 강도는, 시선 각도가 변화함에 따라, 특정 파장에서 선택적으로 강화되는 재료로 이루어진 다양한 층에서의 빛의 경로의 길이의 차이로부터 발생하는 간섭 효과의 변화로 인하여, 변화한다.
- <4> 그러한 색변화 효과를 얻기 위하여 다양한 방법이 사용되어 왔다. 예를 들면, 다층구조를 갖는 작은 박편은, 전형적으로는 여러층의 박막으로 구성되는데, 페인트 또는 잉크와 같은 매질에 분산된 후, 물체의 표면에 도포된다. 그러한 박편은 선택적으로는, 원하는 색상 및 광학적 효과를 얻기 위하여, 보호코팅될 수 있다. 또 다른 방법은, 작은 금속 또는 실리콘 기재를 여러가지 층으로 썬 다음에, 이렇게 썬 기재를 페인트 또는 잉크와 같은 매질에 분산시키는 것이다. 또한, 기재 위에 부착된 여러층의 박막으로 이루어진 박(foils)이 제조된 바 있다.
- <5> 다층 박막 구조를 제조하기 위한 한가지 방식은, 그것을, 탈리층(release layer)이 부착되어 있는 유연한 직물 재료 위에, 형성시키는 것이다. PVD, 스퍼터링(sputtering) 등과 같은, 박막 코팅에 관한 기술분야에서 잘 알려져 있는 방법에 의하여, 여러가지 층들이 직물 재료 위에 부착된다. 그 다음에, 다층 박막 구조체는 직물 재료로부터 박막 색변화 박편 (thin film color shifting flakes)의 형태로 분리되고, 이 박편은, 잉크 또는 페인트의 형태로 사용될 수 있도록, 다양한 안료 비이클 (pigment vehicles)과 같은 고분자 매질에 투입될 수 있다. 색변화 박편과 더불어, 원하는 색변화 효과를 얻기 위하여, 첨가제를 이러한 잉크 또는 페인트에 첨가할 수 있다.
- <6> 색변화 안료 또는 박(foils)은, 동일한 기초 층을 포함하는 다층 박막 구조체로부터 형성된다. 이들은, 흡수층 (absorber layer), 유전층(dielectric layer), 및 선택적으로 반사층(reflector layer)을 포함하며, 그 순서는 다양하게 변화될 수 있다. 이러한 코팅은 대칭적인 다층 박막 구조를 갖도록 형성될 수 있으며, 그 예로서는, 흡수층/유전층/반사층/유전층/흡수층; 흡수층/유전층/흡수층; 등이 있다.
- <7> 코팅은 또한, 흡수층/유전층/반사층; 등과 같은, 비대칭 다층 박막 구조를 갖도록 형성될 수도 있다.
- <8> 예를 들면, 미국특허 제5,135,812호 (Phillips et al.)는, 인용에 의하여 본 명세서에 포함되는데, 투명 유전층 및 반투명 금속층으로 이루어진 스택(stacks)과 같은 몇가지 다른 층구성을 갖는 색변화 박막 박편을 개시하고 있다. 미국특허 제5,278,590호 (Phillips et al.)는, 인용에 의하여 본 명세서에 포함되는데, 서로 동일한 재료와 두께를 갖는 제1 부분 투과 흡수층 (partially transmitting absorber layers) 및 제2 부분 투과 흡수층, 그리고 제1 부분 투과 흡수층과 제2 부분 투과 흡수층 사이에 위치하는 유전성 스페이서 층 (dielectric spacer layer)을 포함하는 대칭적인 3층구조 광간섭 코팅을 개시하고 있다.
- <9> 페인트에 사용되는 색변화 판조각(platelets)이 미국특허 제5,571,624호 (Phillips et al.)에 개시되어 있으며, 이 특허 문헌은 인용에 의하여 본 명세서에 포함된다. 이 판조각은, 대칭적인 다층 박막 구조체로부터 형성되는데, 이 구조체에서는, 크롬과 같은 제1 반불투명층(semi-opaque layer)이 기재 위에 형성되어 있고, 제1 유전층은 제1 반불투명층 위에 형성되어 있다. 알루미늄과 같은 불투명 금속 반사층 (opaque reflecting metal layer)이 제1 유전층 위에 형성되어 있으며, 그 위에 제1 유전층과 같은 재료 및 두께를 갖는 제2 유전층이 형성되어 있다. 제1 반불투명층과 같은 재료와 두께를 갖는 제2 반불투명층이 제2 유전층 위에 형성되어 있다.
- <10> 자성 안료와 관련하여, 미국특허 제4,838,648호 (Phillips et al.) (이하에서는 "Phillips '648"호라고 부른다)는 박막 자성 색변화 구조체를 개시하고 있는데, 이때, 자성 재료는 반사층 또는 흡수층으로서 사용될 수 있다. 개시된 하나의 자성 재료는 코발트-니켈 합금이다. "Phillips '648"호는 다음과 같은 구조를 갖는 박

편과 박(foils)을 개시하고 있다:

- <11> 염색된 슈퍼스트레이트 (dyed superstrate)/흡수층/유전층/자성층/기재; 염색된 슈퍼스트레이트/흡수층/유전층/자성층/유전층/흡수층/염색된 슈퍼스트레이트; 및 접착층/자성층/유전층/흡수층/탈리성 하드코트 (releasable hardcoat)/기재.
- <12> 자성 박편을 자기력(magnetic force)에 노출시켜서, 안료 구조의 물리적 교란을 일으킴으로써, 패턴이 형성된 표면이 제공된 바 있다. 예를 들면, 미국특허 제6,103,361호 (Batzar et al.) (이하에서 "Batzar"호라고 부른다)는, 자화될 수 있는 재료로 이루어진 안료를 사용하여, 조리기구를 장식한다. 특히, "Batzar"호는, 패턴을 형성시키기 위하여 불화폴리머 탈리코팅(release coating)에서의 스테인리스강 박편의 배향을 제어하는 것을 지향하고 있으며, 이때, 적어도 일부의 박편은 상기 코팅 두께 보다 더 길다. 패턴이 형성되어 있는 기재는, 코팅된 베이스(base)의 밑에 위치하는 자화성 금형(die)의 가장자리를 통하여 자기력을 가하여 상기 코팅 내의 박편의 배향을 교란시키고, 그에 따라, 이미지(image) 형성 효과 또는 패턴 형성을 유도함으로써 형성된다. 그러나, "Batzar"호는, 자성층을 포함하는 광학 박막 스택 또는 판조각의 사용을 논의하지 않았다. 게다가, 비록 "Batzar"호에서 사용된 스테인리스강 박편이 조리기구의 장식에 적합하지만, 그 반사 효과는 불량하다.
- <13> 미국특허 제2,570,856호 (Pratt et al.) (이하에서는 "Pratt"호라고 부른다)는, 강자성 금속 판조각(ferromagnetic metal platelets)에 기초한 금속제 박편 안료를 개시하고 있다. 그러나, "Batzar"호와 같이, "Pratt"호는 반사효과가 불량한 금속을 사용하며, 박막 광학 스택 (thin film optical stacks)의 사용은 개시하고 있지 않다.
- <14> 미국특허 제5,364,689호와 제5,630,877호 (Kashiwagi et al.) (이하에서는, 집합적으로 "Kashiwagi 특허"라고 부른다)는, 인용에 의하여 본 명세서에 포함되는데, 자기적으로 형성되어 그려지는 패턴을 형성하는 방법과 장치를 개시하고 있다. "Kashiwagi 특허"는, 페인트 매질에 비구형 자기 입자 (non-spherical magnetic particles)를 포함하는 자기 페인트 층 (magnetic paint layer)의 사용을 개시하고 있다. 원하는 패턴의 형태로 형성되어 있는 자기력선을 갖는 자기장이 그 페인트 층에 인가된다. 최종 패턴은, 딱딱해진 페인트 내의 다양한 자기 입자 배향에 의하여 형성된다.
- <15> 자성층을 다층 박편에 포함시키려는 시도가, 유럽특허공보 EP 686,675 B1호 (Schmid et al.) (이하에서는, "Schmid"호라고 부른다)에 개시되어 있는데, 여기에는, 유전층과 중심 알루미늄층 사이에 자성층을 포함하는 층 구조 색변화 구조체 (laminar color shifting structures)가 설명되어 있으며, 그 층 배치는 다음과 같다:
- <16> 산화물층/흡수층/유전층/자성층/Al층/자성층/유전층/흡수층/산화물층.
- <17> 즉, "Schmid"호는 알루미늄 판조각을 사용하고, 이 판조각을 자성재료로 코팅한다. 그러나, 알루미늄이 (은 (silver)에 이어) 두번째로 밝은 금속이고 어떠한 자성재료도 그보다 반사효과가 덜하기 때문에, 알루미늄층을 덮고 있는 자성재료는 안료의 반사특성을 저하시키게 된다. 또한, "Schmid"호는 볼밀공정(ballmilling)으로부터 생성된 알루미늄 판조각으로 출발하는데, 이 방법으로 얻을 수 있는 층의 매끄러움(smoothness)은 제한된다.
- <18> 유럽특허공보 EP 710,508 A1호 (Richter et al.) (이하에서는, "Richter"호라고 부른다)는, 자기팁(magnetic tips)으로 그리므로써 3차원 효과를 제공하는 방법을 개시하고 있다. "Richter"호는, 공간에 따라 변하는 자기장 속에서 자기적으로 활성인 안료를 정렬시키므로써 얻어지는 3차원 효과를 설명하고 있다. "Richter"호는, 바륨 페라이트 (barium ferrite), 스트론튬 페라이트 (strontium ferrite), 사마륨/코발트(samarium/cobalt), Al/Co/Ni 합금, 및 소결(sintering) 및 신속한 퀴칭(quenching)에 의하여 제조되는 금속산화물과 같은, 광학 박막 스택으로 구성되어 있지 않은 표준적인 안료를 사용한다. 오히려, 상기 입자들은 경자성체(hard magnetic type)이다. "Richter"호는, 코팅의 상부 또는 코팅의 양면에서 전자기적 폴 피스 (electromagnetic pole pices)를 사용한다. 그러나, "Richter"호는 이동 시스템을 사용하며, 이미지의 "그리기(drawing)"를 필요로 한다. 이러한 그리기는 시간이 많이 걸리고, 대량생산 공정에는 적합하지 않다.
- <19> 미국특허 제3,791,864호 (Steingroever) (이하에서는, "Steingroever"호라고 부른다)는, 자기장에 의하여 미리 패턴닝(patterning)된 밑에 깔리는 기초 코팅 (prime coat)에서 발생된 자기 패턴으로 자성 입자를 배향시키므로써 자성 입자를 패턴닝(patterning)하는 방법을 개시하고 있다. 기초 코팅은 MO x 6Fe₂O₃ 형태의 자성 입자를 함유하는데, 상기 화학식에서 M은 Ba, Sr, Co 및 Pb 중에서 선택되는 하나 이상의 원소일 수 있다. 프라이머 (primer)의 액체 코팅의 연속 쉬트를 코팅한 후, 그 것을 굳어지게 한 다음에, 프라이머의 면적을 자기장으로 자화시킨다. 다음에, 자성 입자가 부유되어 있는 안료 비이클을 도포한다. 그 안에 부유되어 있는 자성 입자는 최종적으로, 프라이머의 자기 패턴에서 발생하는 자기력에 의하여 배향되어, 최종 패턴을 형성한다. 그러나,

"Steingroever"호는, 기초 코팅에 퍼진 자기 이미지 (diffuse magnetic image)가 발생하고 이는 다시 상부 코팅에 퍼진 이미지를 형성시킨다는 문제점을 갖고 있다. 이러한 해상도의 저하는, 강한 자기장이 형성시킬 수 있는 해상도가 제한되기 때문에 발생한다. 이러한 제한은, 강한 자기력선이 원하는 자기 이미지를 둘러싸고, 그에 따라, 기초 코팅의 목표로 하지 않은 자성 입자에 영향을 미쳐서 결국 이미지를 번지게 하기 때문에 나타난다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<20> 따라서, 앞에서 설명한 문제점과 제한을 극복하거나 방지할 수 있는 자기특성을 갖는 개선된 다층 안료 박편 및 박(foil)이 요구된다.

과제 해결수단

<21> 본 발명의 일 구현예로서, 자기 특성 (magnetic properties)을 갖는 안료 박편과 박(foil)이 제공된다. 상기 안료 박편은, 자성 코어 층 (magnetic core layer)의 양면에 대칭적으로 적층된 코팅 구조를 가질 수 있으며, 모든 층들이 자성층의 한 쪽에 위치되어 있는 비대칭적인 코팅 구조를 가질 수 있으며, 또는, 자성 코어 주위를 싸는 하나 이상의 코팅으로 형성될 수 있다. 상기 박편 및 박(foils)의 코팅 구조는, 적어도 하나의 자성층과, 선택적으로 반사층, 유전층, 및 흡수층 중의 하나 이상을 포함한다. 본 발명의 색변화 구현예에서, 그 코팅 구조는, 자성층 및 반사층 위에 놓여져 있는 유전층, 및 유전층 위에 놓이는 흡수층을 포함한다. 본 발명의 색변화 구현예는, 두개의 반사층 사이에 있거나 반사층에 의하여 싸여 있는 자성층, 두개의 유전층 사이에 있거나 유전층에 의하여 싸여 있는 자성층, 두개의 자성층 사이에 있거나 자성층에 의하여 싸여 있는 유전층, 그리고, 색소층(colorant layer)에 의하여 싸여 있는 자성층을 포함하지 않는다.

<22> 본 발명의 색변화 구현예는, 입사광 또는 시선의 제1 각도에서는 제1 색상을 갖고 입사광 또는 시선의 제2 각도에서는 제1 색상과 다른 제2 색상을 갖도록 하는 불연속적인 색변화를 나타낸다. 상기 안료 박편은, 페인트 또는 잉크와 같이 액체 매질 내에 분산되어, 물체 또는 종이에 도포될 수 있는 착색제 조성물을 형성할 수 있다. 상기 박(foils)은 다양한 물체에 적층될 수 있으며, 캐리어 기재 (carrier substrate) 위에 형성될 수도 있다.

<23> 본 발명의 이러한 특징 및 다른 특징은, 하기의 상세한 설명과 청구항으로부터 더욱 명백해질 것이며, 또는 이하에서 기재되는 본 발명의 실시예를 통하여 자세히 알 수 있다.

<24> 앞에서 언급한 본 발명의 이점과 특징 그리고 본 발명의 다른 이점과 특징이 얻어지는 방식을 설명하기 위하여, 앞에서 간단하게 설명된 본 발명의 더욱 구체적인 설명이, 첨부된 도면에 도시된 구체적인 구현예를 참조하여, 표현될 것이다. 이들 도면이 단지 본 발명의 전형적인 구현예를 묘사하는 것이며, 그러므로 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다는 것을 이해하여야 한다. 본 발명은, 첨부된 도면을 통하여 더욱 구체적이고 상세하게 묘사되고 설명될 것이다.

효과

<25> 본 발명의 안료 박편과 박의 일부 구현예는, 입사광 또는 시선의 달라지는 각도에서 구별되는 색상을 갖도록 하는 불연속적인 색변화를 나타낸다. 본 발명의 안료 박편은, 페인트 또는 잉크와 같은 액체 매질 내에 분산될 수 있으며, 그에 따라, 물체 또는 종이에 도포될 수 있는 착색제 조성물을 형성할 수 있다. 본 발명의 박은 다양한 물체에 적층될 수도 있고, 캐리어 기재 위에 형성될 수도 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<26> 본 발명은, 자성층(magnetic layers)을 갖는 다층 안료 박편 (multilayer pigment flakes) 및 다층 안료 박 (multilayer pigment foils), 그리고, 상기 자성 박편을 포함하는 안료 조성물에 관한 것이다. 상기 박편과 박은, 보안 장치에 시각적으로 인지되지 않는 보안 특징 (security features)을 형성하고 또한 3차원 같은 이미지를 형성하기 위하여, 또는 물품에 장식적인 특징을 부가하기 위하여, 사용될 수 있다. 상기 비시각적 보안 특징은, 박편 또는 박 내의 다른 층들 사이에 자성층을 묻어서, 단지 위에 놓인 층만이 노출되도록 함으로써 제공된다.

<27> 상기 3차원 같은 효과는, 상기 박편 또는 박을 외부의 자기력에 노출시키고, 그에 따라 상기 코팅의 표면에 수직인 평면에 일부 안료를 배향시키므로써 제공될 수 있다. 비-배향된 안료는 상기 코팅의 표면에 평행한 그들의

평면 표면을 따라 놓여진다. 상기 3차원 같은 효과는, 가로세로비(aspect ratio)가 자기장에 따라 배향되도록 하는, 다시 말하면, 안료의 가장 긴 부분이 자기력선을 따라 정렬되도록 하는, 상기 입자의 정렬에 기인한다. 그러한 경우에, 안료의 표면은 관찰자의 시선으로부터 벗어나며, 그 정도는 자기력의 크기에 따라 달라진다. 한계 또는 최대 배향의 경우에, 상기 코팅은 흑색으로 보인다. 흑색으로부터 멀어지게 되면, 서서히 안료의 평면 표면의 색 쪽으로 변하게 된다. 즉, 청색, 또는 예를 들면 알루미늄과 같은 은색과 같은, 색변화(color shifting), 무색변화(non-color shifting)가 발생한다. 그 결과는 채색되어 있는 3차원 같은 효과이며, 홀로그래피 효과(holographic effect)와 유사하게, 시선각 변화에 따라 움직이는 것처럼 보인다. 본 발명에서 개시된 자성 안료를 사용하여 3차원 같은 이미지를 형성하는 방법은, 13676.167의 아토니 도켓 번호(attorney docket No.)와 "자성 안료를 사용하여 이미지가 형성된 코팅을 갖는 물품을 제조하는 방법(Methods For Producing Imaged Coated Articles By Using Magnetic Pigments)"의 명칭으로 계속중인 미국특허출원에 더욱 상세하게 설명되어 있으며, 이 미국특허출원의 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다.

<28> 많은 종래의 자성 박편과 달리, 본 발명에서 개시되는 박편은 자화성 재료(magnetizable materials)만으로 구성되는 것이 아니라, 자화성 및 비자화성 재료 둘 다를 포함한다. 예를 들면, 본 발명은, 자성층이 하나 이상의 반사층 내에 과물혀 있는 안료 박편을 포괄한다. 또 다른 구현예에서, 안료 박편은, 유전층으로 둘러 싸여진 자성 코어를 포함한다. 또 다른 구현예에서, 안료 박편은, 자성층으로 둘러 싸여진 유전성 코어(dielectric core)를 포함한다.

<29> 위에 놓이는 반사층들의 사이에 또는 그 안에 묻혀 있는 자성층의 경우에, 본 발명은, 더 높은 채도(chroma) 및 휘도(brightness)를 실질적으로 달성하므로써 선행 기술에 비하여 상당한 개선을 제공한다. 더 흐릿한 자성 재료를 반사층 내에 위치시키므로써, 본 발명은 두 개의 목적을 달성한다. 첫째는, 반사층의 반사율이 유지된다는 것이고, 둘째는, 관찰자가 자성 재료의 내부 코어가 없는 색변화 안료를 자성 재료의 코어를 갖고 있는 그러한 안료로부터 구별할 수 없다는 것이다. 예를 들면, 나란히 놓여져서 관찰되는 두개의 코팅된 물품은, 하나는 코팅에 자성 재료를 갖고 있고 다른 하나는 갖고 있지 않더라도, 관찰자에게는 동일하게 보일 것이다. 그러나, 자성 색변화 안료는 색변화 효과와 더불어 은폐된 보안 특징을 제공한다. 그리하여, 자기 검출 시스템에 적용되는 경우, 상기 안료로 쓰여진 자성을 띤 은폐된 서명은, 예를 들면, 패러데이 회전 검출기(Faraday rotator detector)에 의하여, 판독될 수 있다.

<30> 본 발명의 여러 구현예에서, 안료 박편 및 박은, 입사광의 각도 또는 관찰자의 시선각도의 변화에 따라서, 채도(chroma) 및 색상(hue)의 상당한 변화를 보인다. 각색도(goniochromaticity) 또는 "색변화(color shift)" 로서 알려져 있는 그러한 광학적 효과는, 지각색이 조명 또는 관찰 각도에 따라 변하도록 한다. 따라서, 그러한 안료 박편 및 박은, 입사광 또는 시선의 제1 각도에서 제1 색상을, 그리고 입사광 또는 시선의 제2 각도에서 제1 색상과 다른 제2 색상을 보인다. 안료 박편은, 페인트 또는 잉크와 같이, 액체 매질 내에 분산되어, 여러가지 색변화 착색제 조성물을 형성할 수 있으며, 이 조성물은 물체 또는 종이에 도포될 수 있다. 박은 여러가지 물체에 적층(lamination)될 수 있으며, 또는 캐리어 기재(carrier substrate) 위에 형성될 수 있다.

<31> 일반적으로, 색변화 안료 박편은, 자성코어층(magnetic core layer)의 양 쪽에 대칭적으로 적층된 코팅 구조를 가질 수 있으며, 대부분의 층들이 자성층의 한 쪽에 위치하는 비대칭적인 코팅 구조를 가질 수 있으며, 또는 자성코어층을 둘러싸는 하나 이상의 캡슐형 코팅(encapsulating coating)을 갖는 형태로 형성될 수도 있다. 박편과 박의 코팅 구조는 일반적으로 자성 코어를 포함하는데, 그 것은 자성층과 다른 선택적인 층, 즉, 상기 자성 코어 위에 놓이는 유전층, 및 상기 유전층 위에 놓이는 흡수층을 포함한다.

<32> 본 발명의 색변화 박편 및 박은, 박막 코팅 구조체를 형성하는 기술분야에서 잘 알려져 있는 통상적인 박막 형성 기법을 이용하여, 형성될 수 있다. 그러한 박막 형성 기법의 비제한적인 예로서는, 물리기상증착(physical vapor deposition : PVD), 화학기상증착(chemical vapor deposition : CVD), 이들의 플라즈마 적용(plasma enhanced : PE) 변형기법(예들 들면, PECVD, 다운스트림 PECVD), 스퍼터링(sputtering), 전해증착(electrolysis deposition), 및 불연속의 균일한 박막 층들을 형성시킬 수 있는 기타 유사한 증착법들이 있다.

<33> 본 발명의 색변화 안료 박편은, 여러가지 제조 방법에 의하여 형성될 수 있다. 예를 들면, 안료 박편은, 통상적인 증착 기법에 의하여 웹 재료(web material) 위에 여러가지 층들을 순차적으로 증착하여 박막 구조체를 형성하고, 그 다음에 이 박막 구조체를 파쇄하고, 용매 사용과 같은 방법으로, 웹으로부터 제거하여, 복수개의 박막 박편을 형성하는, 웹 코팅 공정(web coating process)에 의하여 형성될 수 있다.

<34> 또 다른 제조방법에서는, 적어도 자성층을 포함하는 하나 이상의 박막 층이 웹 위에 부착되어 필름을 형성하고,

그 다음에 이 필름이 파쇄되어 웹에서 제거되므로써, 복수의 안료 프리플레이크(preflakes)를 형성한다. 원하는 경우에, 이 프리플레이크는 그라인딩(grinding)에 의하여 더욱 잘게 부서어질 수 있다. 이때, 상기 프리플레이크는, 이어지는 캡슐짜기 공정(encapsulation process)에서, 나머지 층 또는 층들로 코팅되어서, 복수의 안료 박편을 형성하게 된다. 유사한 공정이, 2000년 2월 24일에 출원된 미국특허출원 제09/512,116호에 더욱 자세하게 개시되어 있으며, 이 특허출원의 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다.

<35> 또 다른 제조 방법에서는, 자성 입자가, 순차적인 캡슐짜기 공정에서 코팅되어, 복수의 안료 박편을 형성한다. 박편의 외부 층들을 형성하기 위하여 캡슐짜기 공정이 사용되는 경우에, 각각의 캡슐층(encapsulating layer)은, 한가지의 재료로 이루어져 있는 연속적인 층이 될 것이며, 플레이크 구조체 주위에 걸쳐서 실질적으로 동일한 두께를 유지할 것이다. 본 발명의 일부 구현예에서는, 캡슐층은 착색된 유전성 재료 층 또는 색소가 첨가된 유기층(organic layer)일 수 있다.

<36> 이하에서 도면을 참조함에 있어서, 같은 구조성분은 같은 번호로 표시되는데, 첨부된 도면은 단지 본 발명의 이해에 필요한 구조체 만을 보여준다. 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 반사 자성 박편(reflective magnetic flake : RMF)(20)을 도시한다. RMF(20)은, 개략적으로 대칭적인 박막 구조를 갖는 3층 설계로 되어 있으며, 그 중심에 자성층(22)를 가지고 있으며, 또한, 상기 중심 자성층의 양쪽 주 표면의 하나 또는 둘다의 위에 위치하는 적어도 하나의 반사층을 갖고 있다. 그리하여, RMF(20)은, 반사층(24)와 반대편 반사층(26)의 사이에 개재된 자성층을 포함한다. 자성층을, 알루미늄과 같은, 고반사율 반사층들 사이에 삽입하므로써, 반사층의 광학적 특성이 저하되지 않게 되고, 박편의 반사 성능은 높게 유지된다. RMF(20)은, 안료 박편으로서 사용될 수 있으며, 또는, 색변화 안료에서와 같이 추가적인 층이 입혀지는 핵심부(core section)로서 사용될 수 있다. 색변화 안료의 경우에, 고반사층을 유지하는 것은, 높은 휘도와 채도를 유지하는 데 매우 중요하다. 코팅 구조체 RMF(20)에 있는 이들 층들의 각각은 뒤에서 더욱 상세하게 논의된다.

<37> 자성층(22)은, 니켈, 코발트, 철, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 에르븀, 및 이들의 합금 또는 산화물과 같은 임의의 자성 재료로부터 형성될 수 있다. 예를 들면, 코발트-니켈 합금이 사용될 수 있으며, 이때, 코발트와 니켈의 중량%는 각각 약 80 및 약 20 정도일 수 있다. 상기 코발트-니켈 합금에서의 이들 금속 각각에 대한 이러한 중량%는 약 ±10 중량% 만큼 변화될 수 있으며, 이때에도 여전히 바람직한 결과를 얻을 수 있다. 그리하여, 코발트는 상기 합금에 약 70 내지 약 90 중량%의 양으로 존재할 수 있으며, 니켈은 상기 합금에 약 10 내지 약 30 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 합금의 다른 예로서는, Fe/Si, Fe/Ni, Fe/Co, Fe/Ni/Mo, 및 이들의 조합 등이 있다. SmCo₅, NdCo₅, Sm₂Co₁₇, Nd₂Fe₁₄B, Sr₆Fe₂O₃, TbFe₂, Al-Ni-Co, 및 이들의 조합과 같은 종류의 경자성체(hard magnetics) 역시 사용될 수 있으며, 뿐만아니라, Fe₃O₄, NiFe₂O₄, MnFe₂O₄, CoFe₂O₄와 같은 종류의 스피넬 페라이트(spinel ferrites), 또는 YIG 또는 GdIG와 같은 종류의 가넷(garnets), 및 이들의 조합도 사용될 수 있다. 자성 재료는, 자기 특성 뿐만아니라 반사 또는 흡수 특성을 참고하여, 선택될 수 있다. 반사체로서 기능하도록 사용되는 경우에, 자성 재료는 실질적으로 불투명하게 되는 두께로 퇴적된다. 흡수체로서 사용되는 경우에, 자성 재료는 실질적으로는 불투명하지 않게 되는 두께로 퇴적된다. 흡수체로서 사용되는 경우에 자성 재료의 전형적인 두께는 약 2 nm 내지 약 20 nm 이다.

<38> 비록, 이러한 넓은 범위의 자성 재료가 사용될 수 있지만, 본 발명의 일부 구현예에서는 연자성체(soft magnets)가 더욱 바람직하다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "연자성체(soft magnets)"라는 용어는, 강자성(ferromagnetic properties)을 나타내지만, 자기력에 노출된 후에는 잔류자기(remanence)가 실질적으로 영(zero)이 되는 임의의 재료를 의미한다. 연자성체는 인가되는 자기장에 대하여 빠른 응답을 보이지만, 매우 낮거나 (보자력(coercive fields)(Hc) = 0.05 ~ 300 Oe(0ersteds)) 영(zero)인 자기서명(magnetic signature)을 갖거나, 자기장이 제거된 후에 매우 낮은 자기력선을 유지한다. 마찬가지로, 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "경자성체(hard magnets)"라는 용어는 (영구자석이라고도 불리우는데), 강자성을 보이며, 자기력에 노출된 후에도 잔류자기가 오랫동안 유지되는 임의의 재료를 의미한다. 강자성 재료는, 실질적으로 1 보다 큰 투자율(permeability)을 가질 뿐만아니라 자기이력특성(magnetic hysteresis properties)을 보이는 재료를 말한다.

<39> 본 발명의 박편 및 박의 자성층을 형성하기 위하여 사용되는 자성 재료는, 바람직하게는 약 2000 Oe 미만, 더욱 바람직하게는 약 300 Oe 미만의보자력을 갖는다.보자력은, 외부 자기장에 의하여 소자(demagnetization)되는 재료의 능력을 의미한다.보자력의 값이 높을 수록, 자기장이 제거된 후에 재료를 소자시키는 데 요구되는 자기장이 더 높아진다. 본 발명의 일부 구현예에서 사용되는 자성층은 바람직하게는 연자성 재료(쉽게 소자되는 재료)인데, 이는 더 높은보자력을 갖는 경자성 재료(소자되기 어려운 재료)와 대립된다. 본 발명에 따른 자성 색변화 설계의 박(foils), 안료(pigments) 또는 색소(colorants)의보자력은 바람직하게는 약 50 Oe 내지 약

300 Oe의 범위이다. 이러한 보자력은 표준적인 기록 재료 (recording materials) 보다 낮다. 그리하여, 자성 색 변화 안료 (magnetic color shifting pigments) 및 자성 무색변화 안료 (magnetic non color shifting pigments)에 연자성체를 사용하는 본 발명의 바람직한 구현에는 종래의 기술에 비하여 매우 개선된 것이다. 안료 박편에 연자성 재료를 사용하면, 덩어리지는 현상없이 박편을 더욱 용이하게 분산시킬 수 있다.

<40> 자성층(22)는, 약 200 Å 내지 약 10,000 Å 범위의, 바람직하게는 약 500 Å 내지 약 1,500 Å 범위의, 적절한 물리적 두께를 갖도록 형성될 수 있다. 그러나, 본 명세서의 기재내용을 고려할 때, 당업자라면 인식할 수 있는 바와 같이, 최적 자성층 두께는, 사용되는 구체적인 자성 재료에 따라서 그리고 그 사용 목적에 따라서 달라질 것이다. 예를 들면, 흡수층 및 반사층에 대한 광학적 요건에 근거하여, 자성 흡수층은 자성 반사층 보다 얇을 것이지만, 은폐 자성층 (covert magnetic layer)은 오로지 그 자기특성에만 기초한 두께를 가질 것이다.

<41> 반사층(24)와 반사층(26)은, 다양한 반사성 재료로 구성될 수 있다. 본 발명에 있어서, 그 바람직한 재료는 하나 이상의 금속, 하나 이상의 금속합금, 또는 이들의 조합인데, 그 이유는 이러한 재료가 높은 반사율을 가지며 사용이 용이하기 때문이다. 그러나, 비금속 반사성 재료도 사용될 수 있다. 반사층에 사용되는 적합한 금속 재료의 비제한적인 예로서는, 알루미늄, 은, 구리, 금, 백금, 주석, 티타늄, 팔라듐, 니켈, 코발트, 로듐, 니오븀, 크롬, 및 이들의 조합 또는 이들의 합금이 있다. 이들은 원하는 f에 기초하여 선택될 수 있다. 반사층(24)와 반사층(26)은, 약 400 Å 내지 약 2,000 Å 범위의, 바람직하게는 약 500 Å 내지 약 1,000 Å 범위의, 적절한 물리적 두께를 갖도록 형성될 수 있다.

<42> 또 다른 구현예에서, 두개의 마주보는 유전층이, 반사층(24)와 반사층(26)의 위에 놓이도록, 선택적으로 부가될 수 있다. 이들 마주보는 두개의 유전층은 RMF(20)의 내구성(durability), 강성률(rigidity), 및 내부식성을 증가시킨다. 이와 달리, 캡슐형 유전층 (encapsulating dielectric layer)이, 반사층(24), 반사층(26) 및 자성층(22)를 실질적으로 둘러싸도록, 형성될 수도 있다. 유전층은 선택적으로 투명할 수도 있고, 또는, 안료 박편의 색 효과에 기여할 수 있도록 선택적으로 흡수성을 가질 수도 있다. 유전층에 사용되는 적합한 유전성 재료의 예를 이하에 기재한다.

<43> 도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따른 RMF에 기초한 자성 색변화 안료 박편(40)을 도시한다. 박편(40)은, RMF(42)의 양쪽에 위치하는 층을 갖는 전체적으로 대칭적인 다층 박막 구조체이다. 그리하여, 제1유전층(44) 및 제2유전층(46)은 각각 RMF(42)의 양쪽에 배치되어 있으며, 제1흡수층(48) 및 제2흡수층(50)은 각각 유전층(44) 및 유전층(46) 위에 배치되어 있다. RMF는 앞에서 도 1과 관련하여 논의된 바와 같으며, 유전층 및 흡수층은 이하에서 더욱 상세하게 설명한다.

<44> 유전층(44)와 유전층(46)은, 박편(40)의 박막 스택 구조 내에서 스페이서(spacer)로서 작용한다. 이 층들은, 간섭색 및 원하는 색변화 특성을 부여하는 데 효과적인 광학적 두께를 갖도록 형성된다. 이러한 유전층은, 선택적으로 투명할 수 있으며, 또는, 안료의 착색 효과에 기여할 수 있도록 선택적으로 흡수성을 가질 수도 있다. 광학적 두께는, 잘 알려져 있는 광학 파라미터로서, n 과 d 의 곱, 즉, nd 로서 정의되며, 이때, n 는 해당 층의 굴절률이고, d 는 해당 층의 물리적 두께이다. 전형적으로, 층의 광학적 두께는 4분파 광학 두께 (quarter wave optical thickness : QWOT)에 의하여 표현되는데, QWOT는 $4nd/\lambda$ 와 같으며, 이때, λ 는 QWOT 조건이 발생하는 파장이다. 유전층의 광학적 두께는, 원하는 색변화 효과에 따라, 약 400 nm의 설계 파장에서 약 2 QWOT 내지 약 700 nm의 설계 파장에서 약 9 QWOT의 범위를 가질 수 있으며, 더욱 바람직하게는 400~700 nm에서 2~6 QWOT의 범위를 가질 수 있다. 유전층은, 원하는 색 특성에 따라, 전형적으로 약 100 nm 내지 약 800 nm의 물리적 두께를 갖는다.

<45> 유전층(44) 및 유전층(46)에 사용되는 적합한 재료에는, 본 발명에서 약 1.65를 초과하는 것으로 정의되는 "높은" 굴절률을 갖는 것들 뿐만아니라, 본 발명에서 약 1.65 이하로 정의되는 "낮은" 굴절률을 갖는 것들도 포함된다. 유전층의 각각은, 단일 재료로 형성될 수도 있고, 또는, 다양한 재료의 조합 및 배치를 가질 수도 있다. 예를 들면, 유전층은 저굴절률 재료로만 형성될 수도 있고, 고굴절률 재료로만 형성될 수도 있고, 둘 이상의 저굴절률 재료의 혼합물 또는 다층 서브레이어(sublayer)로 형성될 수도 있고, 둘 이상의 고굴절률 재료의 혼합물 또는 다층 서브레이어(sublayer)로 형성될 수도 있고, 또는, 저굴절률 재료와 고굴절률 재료의 혼합물 또는 다층 서브레이어(sublayer)로 형성될 수도 있다. 또한, 유전층은 부분적으로 또는 전체적으로, 고/저 유전성 광학 스택으로 형성될 수 있는데, 이에 관해서는 뒤에서 더욱 상세하게 논의된다. 유전층이 부분적으로 유전성 광학 스택으로 형성되는 경우에, 유전층의 그 나머지 부분은 앞에서 설명한 바와 같이 단일 재료 또는 다양한 재료의 조합 및 배치로 형성될 수 있다.

<46> 유전층에 사용되는 적합한 고굴절률 재료의 예로서는, 황화아연(ZnS), 산화아연(ZnS), 산화지르코늄(ZrO₂), 이

산화티타늄(TiO₂), 다이아몬드같은 카본 (diamond-like carbon), 산화인듐(In₂O₃), 인듐-틴-옥사이드(ITO), 오산화탄탈(Ta₂O₅), 산화세륨(CeO₂), 산화이트륨(Y₂O₃), 산화유로퓸(Eu₂O₃), (II)이철(III) 산화물 ((II)di iron(III) oxide) (Fe₃O₄) 및 산화제2철(Fe₂O₃)와 같은 철 산화물, 질화하프늄(HfN), 탄화하프늄(HfC), 산화하프늄(HfO₂), 산화란탄(La₂O₃), 산화마그네슘(MgO), 산화네오디뮴(Nd₂O₃), 산화프라세오디뮴(Pr₆O₁₁), 산화사마륨(Sm₂O₃), 삼산화안티몬(Sb₂O₃), 일산화실리콘(SiO), 삼산화셀레늄(Se₂O₃), 산화주석(SnO₂), 삼산화텅스텐(WO₃), 이들의 조합, 등이 있다.

<47> 유전층에 사용되는 적합한 저굴절률 재료의 예로서는, 이산화실리콘(SiO₂), 산화알루미늄(Al₂O₃), 불화마그네슘(MgF₂), 불화알루미늄(AlF₃), 불화세륨(CeF₃), 불화란탄(LaF₃), 나트륨 알루미늄 불화물 (예를 들면, Na₃AlF₆ 또는 Na₅Al₃F₁₄), 불화네오디뮴(NdF₃), 불화사마륨(SmF₃), 불화바륨(BaF₂), 불화칼슘(CaF₂), 불화리튬(LiF)과 같은 금속 불화물, 이들의 조합, 약 1.65 이하의 굴절률을 갖는 기타 임의의 저굴절률 재료, 등이 있다. 예를 들면, 유기 모노머 및 폴리머가 저굴절률 재료로서 사용될 수 있는데, 그 예로서는, 아크릴레이트(acrylates)(예를 들면, 메타크릴레이트), 퍼플루오로알켄(perfluoroalkenes), 등과 같은 디엔(dienes) 또는 알켄(alkenes), 폴리테트라플루오로에틸렌(테프론), 플루오리네티드 에틸렌 프로필렌 (fluorinated ethylene propylene : FEP), 이들의 조합, 등이 있다.

<48> 알아두어야 할 점은, 유전성 재료를 코팅층으로서 형성시키는 데 사용되는 구체적인 방법에 따라 종종, 앞에서 열거된 유전성 재료의 몇몇은 전형적으로 비화학량론적 형태 (non-stoichiometric form)로 존재한다는 것과, 앞에서 열거된 화합물의 명칭은 근사적인 화학량론적 표기라는 점이다. 예를 들면, 일산화실리콘과 이산화실리콘은 각각 1:1과 1:2의 공칭 실리콘:산소 비율을 갖지만, 특정 유전성 코팅층의 실제의 실리콘:산소 비율은 이러한 공칭 값으로부터 다소 달라진다. 그러한 비화학량론적 유전성 재료 역시 본 발명의 범위 내에 속한다.

<49> 앞에서 언급한 바와 같이, 유전층은 고/저 유전성 광학 스택으로 형성될 수 있는데, 이때, 이 것은 저굴절률(L) 및 고굴절률(H) 재료의 교번 층 (alternating layers)을 갖는다 (즉, 상기 스택에서는 저굴절률 재료로 이루어진 층과 고굴절률 재료로 이루어진 층이 교대로 적층되어 있다). 유전층이 고/저 유전성 스택으로 형성되는 경우에는, 각도에 따른 색변화는 상기 스택 내에 있는 층들의 복합 굴절률에 의존한다. 유전층에 적합한 스택 구조의 예로서는, LH, HL, LHL, HLH, HLHL, LHLH, (LHL)ⁿ 또는 (HLH)ⁿ (이때, n=1~100) 의 일반식으로 표현되는 것들, 이들의 다양한 반복 및 조합, 등이 있다. 이러한 스택에 있어서, 예를 들면, LH는, 저굴절률 재료와 고굴절률 재료로 이루어진 불연속적인 층들을 표시한다. 또 다른 구현예에서, 고/저 유전성 스택은 굴절률 구배 (gradient index of refraction)를 갖도록 형성될 수 있다. 예를 들면, 스택을 구성하는 층들의 굴절률은, 저에서 고로의 점증, 고에서 저로의 점감, [저~고~저]ⁿ (n=1~100), [고~저~고]ⁿ (n=1~100), 또는 이들의 반복 및 조합과 같은 형태의 구배를 형성할 수 있다. 이러한 굴절률의 구배는, 저굴절률에서 고굴절률 또는 고굴절률에서 저굴절률과 같은, 인접하는 층들의 굴절률의 점진적인 변화에 의하여 형성될 수 있다. 층들의 굴절률 구배는, 증착(deposition) 과정에서 개스(gases)를 변화시키므로써, 또는, 비율을 달리하면서 두가지 재료 (예를 들어, L 과 H)를 공증착(co-deposition)시키므로써, 형성될 수 있다. 본 발명의 안료에 대하여, 색변화 성능을 강화시키고, 유전층에 반사방지 특성을 제공하고, 가능한 색 공간 (color space)을 변화시키기 위하여, 다양한 고/저 광학 스택을 사용할 수 있다.

<50> 유전층들 각각은 동일한 재료로 이루어질 수도 있고, 서로 다른 재료로 이루어질 수도 있으며, 동일하거나 서로 다른 광학적 또는 물리적 층두께를 가질 수도 있다. 유전층들이 서로 다른 재료로 이루어지거나 서로 다른 두께를 갖는 경우에, 박편은 그 두개의 면 마다 다른 색을 나타낼 것이며, 안료 또는 페인트 혼합물 내에서 그러한 박편이 뒤섞이면, 상기 두 색상의 조합인 새로운 색상이 나타날 것이다. 결과적으로 나타나는 색상은, 박편의 두 면으로부터 나오는 두 색상에 대한 가색이론(additive color theory)에 기초할 것이다. 여러가지의 박편을 사용하는 경우에는, 결과적으로 나타나는 색상은, 관찰자에게 향하는 면이 서로 다른 박편들의 무작위적 분포로부터 발생하는 두개의 색들을 합한 색이 될 것이다.

<51> 박편(40)의 흡수층(48)과 흡수층(50)은, 원하는 흡수 특성을 갖는 임의의 흡수성 재료로 이루어질 수 있으며, 이는, 전자기 스펙트럼의 가시영역에서 균일하게 흡수하거나 비균일하게 흡수하는 재료도 포함된다. 그리하여, 선택적 흡수성 재료 또는 비선택적 흡수성 재료가, 원하는 색 특성에 따라, 사용될 수 있다. 예를 들면, 흡수층은, 흡수층이 적어도 부분적으로 흡수성을 갖게 되거나 반-불투명(semi-opaque)하게 되는 두께로 증착되는 비선택적 흡수성 금속 재료로 형성될 수 있다. 적합한 흡수성 재료의 비제한적인 예로서는, 크롬, 알루미늄

미늄, 니켈, 은, 구리, 팔라듐, 백금, 티타늄, 바나듐, 코발트, 철, 주석, 텅스텐, 몰리브덴, 로듐, 및 니오븀과 같은 금속 흡수체 뿐만 아니라, 이들 금속의 산화물, 황화물, 탄화물, 등이 있다. 기타 적합한 흡수성 재료로서는, 탄소, 그래파이트, 실리콘, 게르마늄, 서멧(cermet), 산화제2철 또는 다른 금속 산화물, 유전체 매트릭스에 혼합된 금속, 가시 스펙트럼에 대한 균일성 또는 선택적 흡수체로서 작용할 수 있는 기타 물질, 등이 있다. 상기 흡수성 재료의 다양한 조합, 혼합물, 합성물, 또는 합금이, 박편(40)의 흡수층을 형성하는데 사용될 수 있다.

<52> 상기 흡수성 재료의 적합한 합금의 예로서는, 인코넬(Inconel : Ni-Cr-Fe), 스테인리스강, 하스탈로이(Hastalloys, 예를 들면, Ni-Mo-Fe; Ni-Mo-Fe-Cr; Ni-Si-Cu), 탄소와 혼합된 티타늄 (Ti/C), 텅스텐과 혼합된 티타늄 (Ti/W), 니오븀과 혼합된 티타늄 (Ti/Nb), 및 실리콘과 혼합된 티타늄 (Ti/Si)과 같은 티타늄계 합금, 이들의 조합, 등이 있다. 앞에서 언급한 바와 같이, 흡수층은 또한, 흡수성 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 탄화물, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수도 있다. 예를 들면, 바람직한 흡수성 황화물 재료는 황화은(silver sulfide)이다. 흡수층에 사용되는 적합한 화합물의 다른 예로서는, 질화티타늄(TiN), 산질화티타늄(TiN_xO_y), 탄화티타늄(TiC), 질화탄화티타늄(TiN_xC_z), 탄화산질화티타늄(titanium oxynitride carbide : TiN_xO_yC_z), 티타늄 실리사이드 (titanium silicide : TiSi₂), 티타늄 보라이드 (titanium boride : TiB₂)와 같은 티타늄계 화합물, 이들의 조합, 등이 있다. TiN_xO_y 와 TiN_xO_yC_z 의 경우에, 바람직하게는, x = 0~1, y = 0~1, z = 0~1 이고, TiN_xO_y 에서는 x+y= 1, TiN_xO_yC_z 에서는 x+y+z = 1 이다. TiN_xC_z의 경우에, 바람직하게는 x = 0~1, z = 0~1 이고, x+z = 1 이다. 이와 달리, 흡수층은 Ti 매트릭스에 배치된 티타늄계 합금으로 이루어질 수도 있고, 또는, 티타늄계 합금 매트릭스에 배치된 Ti로 이루어질 수도 있다.

<53> 당업자라면 알 수 있는 바와 같이, 흡수층은 또한, 코발트-니켈 합금과 같은 자성 재료로 형성될 수도 있다. 이는, 필요한 재료의 수를 감소시키므로써, 자성 색변화 장치 또는 구조체의 제조를 단순화시킨다.

<54> 흡수층은, 흡수층 재료의 광학상수(optical constants) 및 원하는 최대 변화에 따라서, 약 30 Å 내지 약 500 Å, 바람직하게는 약 50 Å 내지 약 150 Å 범위의 물리적 두께를 갖도록 형성될 수 있다. 흡수층들 각각은 동일한 재료 또는 서로 다른 재료로 이루어질 수도 있고, 동일하거나 서로 다른 물리적 층두께를 가질 수도 있다.

<55> 박편(40)의 또 다른 구현예에서는, 도 2에 나타나 있는 RMF(42)의 한 쪽에 배치된 것과 동일한 층들을 갖는 박막 스택 구조를 포함하는 비대칭 색변화 박편이 제공된다. 따라서, 비대칭 색변화 박편은 RMF(42), RMF(42) 위에 놓이는 유전층(44), 그리고 유전층(44) 위에 놓이는 흡수층(48)을 포함한다. 이 층들의 각각은, 박편(40)의 상응하는 층들에 대하여 앞에서 설명한 바와 같은 재료로 이루어질 수 있고, 그와 같은 두께를 가질 수 있다. 또한, 비대칭 색변화 박편은, 앞에서 설명한 바와 같은 웹 코팅 공정에 의하여 형성될 수 있는데, 이 공정에서는, 여러 층들을 웹 재료 위에 순차적으로 증착하여 박막 구조체를 형성하고, 그 다음에 이 박막 구조체를 파쇄하여 웹으로부터 제거하므로써, 복수의 박편을 형성시킨다.

<56> 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 박편(40)이 흡수층 없이 형성될 수 있다. 이 구현예에서는, 대향하는 유전층(44)와 유전층(46)이, 앞에서 설명된 바 있는 고/저 (H/L) 유전성 광학 스택으로 형성된다. 그리하여, 유전층(44)와 유전층(46)은, 박편(40)이 다음과 같은 코팅 구조를 갖도록 배치될 수 있다: (HL)ⁿ/RMF/(LH)ⁿ, (LH)ⁿ/RMF/(HL)ⁿ, (LHL)ⁿ/RMF/(LHL)ⁿ, (HLH)ⁿ/RMF/(HLH)ⁿ, 또는 이와 유사한 기타 구성, 이때, n은 1~100 이고, L과 H 층은 설계 파장에서 1 QW(quarterwave)이다.

<57> 도 3은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 반사성 자성 박편 또는 입자 ("RMP") (60)을 도시한다. RMP(60)은, 중심의 자성층(64)를 실질적으로 둘러싸서 캡슐을 형성하는 반사층(62)를 갖는 2층 설계로 되어 있다. 반사층 내에 자성층을 삽입하므로써, 반사층의 광학적 특성이 저하되지 않으며, 반사층은 높은 반사 성능을 유지한다. RMP(60)은, 안료 입자로서 사용될 수 있고, 또는, 추가적인 층들이 덧붙여지는 중심부로서 사용될 수 있다. 자성층과 반사층은, RMF(20)과 관련하여 논의된 것과 같은 재료로 이루어질 수 있다.

<58> 본 발명의 또 다른 구현예에서, 유전층은 선택적으로 부가되어 반사층(62) 위에 놓일 수 있으며, 그에 따라, RMP(60)의 내구성, 강성률, 및 내부식성을 증가시킨다. 유전층은 선택적으로 맑고 투명할 수도 있으며, 또는, 안료 박편의 색효과에 기여하도록 하기 위하여 선택적으로 흡수성을 가질 수도 있다.

<59> 도 4는, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른, RMF 또는 RMP에 기초한 캡슐의 형태로 되어 있는 자성 색변화 안료 박편(80)에 대한 팬텀라인(phantom lines)으로 표시된 또 다른 코팅 구조를 도시한다. 박편(80)은, RMF 또는

RMP로 되어 있는 자성 코어부(core section)(82)를 갖고 있으며, 이 코어부는 캡슐형태의 유전층(84)에 의하여 코팅될 수 있고, 그에 따라, 유전층(84)는 자성 코어부(82)를 실질적으로 둘러싸게 된다. 흡수층(86)은, 유전층(84)를 오버코팅(overcoating)하고 있는데, 박편(80)의 외부 캡슐싸기를 제공한다. 도 4에서, 박편(80)의 한 쪽에 위치하는 반구형태의 점선은, 유전층(84)와 흡수층(86)이, 자성 코어부(82)의 주위에 연속된 층으로서 형성될 수 있다는 것을 나타낸다.

<60> 이와 달리, 자성 코어부(82)와 유전층은 박막 코어 박편 스택의 형태를 취할 수도 있는데, 이 경우에, 대향하는 유전층(84a)와 유전층(84b)는 상부 및 하부 표면 위에 미리 형성되지만, 자성 코어부(82) (RMF)의 적어도 한 쪽 표면 위에는 형성되지 않고, 흡수층(86)은 상기 박막 스택을 둘러싸고 있다. 캡슐싸기 공정은 또한, 캡핑층(capping layer)(미도시)과 같은, 박편(80) 위에 추가적으로 배치되는 층들을 형성하기 위하여 사용될 수 있다. 안료 박편(80)은, 안료 박편이 입사광 또는 시선의 제1 각도에서 제1 색상을 갖고 입사광 또는 시선의 제2 각도에서 제1 색상과 다른 제2 색상을 갖도록 하는 불연속적인 색변화를 보인다.

<61> 또 다른 구현예에서, 박편(80)은 흡수층 없이 형성될 수 있다. 이 구현예에서, 유전층(84)는, 앞에서 설명한 바 있는 유전성 광학 스택과 유사한, 연속된 고/저 (H/L) 유전성 광학 코팅으로 형성된다. 그리하여, 유전층(84)는 다음과 같은 코팅 구조를 가질 수 있다: (HL)ⁿ, (LH)ⁿ, (LHL)ⁿ, (HLH)ⁿ, 또는 이와 유사한 기타 구성, 이때, n = 1~100 이고, L과 H 층은 설계 파장에서 1 QW 이다.

<62> 도 5는, 본 발명에 따른 색변화 안료 박편(100)에 대한 또 다른 코팅 구조를 도시한다. 박편(100)은 자성 코어부(82)와 단일 유전층(84)를 포함하는데, 단일 유전층(84)는 자성 코어부(82)의 상부와 하부 표면에 걸쳐서 연장되어서, 유전층이 코팅된 프리플레이크(86)을 형성한다. 코어부(82)는 RMF, RMP, 또는 자성층일 수 있다. 유전층이 코팅된 프리플레이크(86)은, 두개의 측면 (88, 90)을 갖는다. 측면(90)은 균질한 상태로서, 유전층(84)의 유전성 재료로만 형성되어 있고, 측면(88)은, 각각 유전성 재료, 자성 코어부, 유전성 재료로 되어 있는, 서로 구별되는 표면영역(88a), 표면영역(88b), 표면영역(88c)를 갖고 있다. 유전층이 코팅된 프리플레이크(86)은, 모든 측면 위에, 흡수층(92)로 추가적으로 코팅될 수 있다. 흡수층(92)는, 측면(88)에서 유전층(84) 및 자성 코어부(82)와 접촉하고 있다.

<63> 안료 박편(100)의 구조는 전형적으로, 앞에서 설명된 미국특허출원 제09/512,116호에 개시된 것과 유사한 프리플레이크 코팅 공정 때문에 발생한다. 상기 프리플레이크는 유전층이 코팅된 박편일 수 있는데, 이때, 유전성 코팅은 RMF 또는 RMP를 완전히 캡슐처럼 둘러싸거나 (도 4 참조). 또는 자성층을 완전히 캡슐처럼 둘러싼다 (도 10 참조). 프리플레이크는, 그라인딩(grinding)과 같은 임의의 통상적인 분쇄공정을 사용하여, 크기가 조절된 프리플레이크로 쪼개어 진다. 크기가 조절된 프리플레이크의 일부는, RMF(42)가 상부 및 하부 유전층(44, 46)으로 코팅되어 있는 도 2의 박편(40) 구현예에 대하여 나타나 있는 것과 같이, 프리플레이크 측면에 유전성 코팅이 없는 상태로 상부 및 하부 유전층을 갖는다. 크기가 조절된 프리플레이크의 다른 일부는 자성 코어 박편부의 상부 및 하부 표면에 걸쳐서 연장되어 있는 단일 유전층을 가질 것이며, 이때, 도 5의 유전층이 코팅된 프리플레이크(86)에 대하여 나타나 있는 것과 같이, 자성 코어 박편부의 일 측면은 노출되어 있을 것이다. 분쇄 공정으로 인하여, 실질적으로 모든, 크기가 조절된 프리플레이크의 측면의 적어도 일부는 노출되어 있다. 그리고 나서, 크기가 조절된 프리플레이크는, 도 4 및 5의 박편에서 나타나 있는 것과 같이, 모든 측면에서 흡수층으로 코팅된다.

<64> 도 6은, 그 마주보는 주 표면 위에 제1자성층(124)과 제2자성층(126)을 갖고 있는 중심의 유전성 지지층(122)을 포함하는 복합 자성 박편 (composite magnetic flake : "CMF") (120)을 도시한다. 자성층들 사이에 유전층을 삽입시키므로써, CMF(120)은 매우 안정화되고 강화되어서, 증가된 강성률을 갖게 된다. 추가적인 유전층(미도시)이, 자성층(124)와 자성층(126) 위에 놓이도록, 선택적으로 부가될 수 있다. 이러한 추가적인 유전층은 CMF(120)의 내구성, 강성률, 및 내부식성을 증가시킨다. CMF(120)은 안료 박편 그 자체로서 사용될 수도 있으며, 그 위에 추가적으로 층들이 부가되는 자성 코어부로서 사용될 수도 있다. 자성층(124)와 자성층(126)은 앞에서 설명된 임의의 자성 재료로 형성될 수 있다.

<65> 지지층(122)에 사용되는 유전성 재료는 바람직하게는 무기재료이다. 그 이유는, 유전성 무기재료는 취성(brittleness) 및 강성률과 관련된 우수한 특성을 갖는 것으로 밝혀져 있기 때문이다. 사용될 수 있는 다양한 유전성 재료로서는, 금속 불화물, 금속 산화물, 금속 황화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 이들의 조합, 등이 있다. 유전성 재료는 결정질(crystalline), 비정질(amorphous), 또는 준결정질(semicrystalline) 상태일 수 있다. 이들 재료는 용이하게 입수할 수 있으며, 물리적 또는 화학적 기상증착법에 의하여 용이하게 적용될 수 있다. 적합한 유전성 재료의 예로서는, 불화마그네슘, 일산화실리콘, 이산화실리콘, 산화알루미늄, 이산화티타

늄, 산화텅스텐, 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화붕소, 탄화텅스텐, 탄화티타늄, 질화티타늄, 질화실리콘, 황화아연, 유리 박편, 다이아몬드같은 탄소, 이들의 조합, 등이 있다. 이와 달리, 지지층(122)은, 천연 판조각 광물질 (예를 들면, 마이카(mica), 페로스코바이트(peroskovite), 탈크(talc), 등), 또는, 유리, 알루미늄, 이산화실리콘, 탄소, 마이카성 산화철 (micaeous iron oxide), 코팅된 마이카 (coated mica), 질화붕소, 탄화붕소, 흑연, 비스무트 옥시클로라이드 (bismuth oxychloride), 이들의 다양한 조합, 등으로부터 형성된 합성 판조각 재료와 같이 높은 가로세로비(aspect ratio)를 갖는, 미리 형성된 유전성 또는 세라믹 프리플레이크 재료로 이루어질 수도 있다.

<66> 또 다른 구현예에서는, 유전성 지지층(122) 대신에, 충분한 인장 대 압축 강도 비율을 갖는 여러가지 반도체 재료 및 여러가지 전도성 재료가 지지층으로서 기능할 수 있다. 그러한 재료의 예로서는, 실리콘, 금속 실리사이드 (metal silicides), III, IV, 또는 V 족 원소로부터 형성된 반도체 화합물, 체심입방 결정구조를 갖는 금속, 서멧 조성물 또는 화합물, 반도체성 유리, 이들의 다양한 조합, 등이 있다. 그러나, 본 명세서의 개시 내용으로부터 알 수 있듯이, 본 명세서에서 설명된 기능을 제공하며 유리같은 품질의 단단한 층으로서 작용할 수 있는 임의의 지지 재료가 이들 재료에 대한 대체물로서 허용될 수 있을 것이다.

<67> 지지층(122)의 두께는, 약 10 nm 내지 약 1,000 nm, 바람직하게는 약 50 nm 내지 약 200 nm의 범위일 수 있으나, 반드시 이 범위로 제한되는 것은 아니다.

<68> 도 7은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 복합 자성 입자 (composite magnetic particle : "CMP") (140)을 도시한다. CMP(140)은, 유전층과 같은 중심 지지층(144)를 실질적으로 둘러싸서 캡슐을 형성하는 자성층(142)를 갖는 2층 설계로 되어 있다. 자성층 내에 지지층을 삽입하므로써, CMP(140)은 매우 안정화되어 있고 단단하다. 지지층은 안료 박편의 강성률과 내구성을 증가시킨다. 자성층(142)은 앞에서 설명된 임의의 자성 재료로 형성될 수 있다. 지지층(144)는, 앞에서 CMF(120)의 지지층(122)에 대하여 설명한 것과 같은 재료로부터 형성될 수 있다. CMP(140)은, 안료 입자 자체로서 사용될 수도 있고, 그 위에 추가적으로 층들이 추가되는 자성 코어부로서 사용될 수도 있다. 예를 들면, 외부 유전층이, 자성층(142) 위에 놓여서 캡슐을 형성하도록, 추가될 수 있다. 이러한 외부 유전층은 CMP(140)의 내구성, 강성률, 및 내부식성을 증가시킨다.

<69> 도 8은, 캡슐의 형태로 되어 있는 색변화 안료 박편(160)에 대한 코팅 구조를 도시한다. 박편(160)은 얇은 코어층(162)을 가지고 있는데, 이는 앞에서 지지층(122)에 대하여 개시된 바와 같은 유전성 또는 기타 재료로 형성될 수 있다. 코어층(162)은 모든 측면 위에서 자성층(164)로 오버코팅될 수 있는데, 이는 앞에서 RMF(20)의 자성층(22)에 대하여 개시된 것과 같은 재료로 형성될 수 있다. 선택적으로는, 반사층(168)이 자성층(164) 위에 추가될 수 있다. 반사층(168)에 사용되는 적합한 재료로서는, RMF(20)의 반사층(24)에 대하여 설명된 바 있는 재료 등이 있다. 반사층은 박편(160)의 반사 기능을 효과적으로 제공하며, 자성층(164)가 광학적으로 보여지는 것을 차단한다. 코어층(162)과 자성층(164)는, 다른 층으로 오버코팅된 CMP(166)으로서 제공될 수 있다. 이와 달리, CMP(166)은, 도 6에 나타난 것과 같은 CMF에 의하여 대체될 수 있다. 캡슐을 형성하는 유전층(170)은 반사층(168)과 자성층(164)를 실질적으로 둘러싼다. 흡수층(172)는, 유전층(170) 위에 놓이는데, 박편(160)의 외부 캡슐싸기를 제공한다.

<70> 다양한 코팅 공정이, 캡슐싸기(encapsulation)에 의하여 유전층 및 흡수층을 형성하는 데, 이용될 수 있다. 예를 들면, 유전층을 형성하는데 적합한 바람직한 방법으로서는, 진공기상증착, 졸-겔 가수분해(sol-gel hydrolysis), 유동상 CVD (CVD in a fluidized bed), 입자로 채워진 진동 트레이에 대한 다운스트림 플라즈마 (downstream plasma onto vibrating trays filled with particles), 전기화학적 증착 (electrochemical deposition), 등이 있다. 적합한 SiO₂ 졸-겔 공정이, 미국특허 제5,858,078호 (Andes et al.)에 개시되어 있으며, 그 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다. 본 발명에 유용한 적합한 졸-겔 코팅법의 다른 예가, 미국특허 제4,756,771호 (Brodalla); "졸-겔법에 의하여 제조된 알루미늄노실리케이트 유리의 특성과 광학 프로브 (Zink et al., Optical Probes and Properties of Aluminosilicate Glasses Prepared by Sol-Gel Method, Polym. Mater. Sci. Eng., 61, pp.204-208 (1989)); "졸-겔법에 의하여 제조된 실리케이트 및 알루미늄노실리케이트 유리에 도핑된 코우마린 염료의 발광 및 레이저 작용 (McKiernan et al., Luminescence and Laser Action of Coumarin Dyes Doped in Silicate and Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Technique, J. Inorg. Organomet. Polym., 1(1), pp. 87-103 (1991))" 등에 개시되어 있으며, 이들 문헌의 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다.

<71> 흡수층을 형성하는 데 적합한 바람직한 방법으로서는, 진공기상증착, 및 기계적으로 진동하는 입자베드에 대한 스퍼터링 (sputtering onto a mechanically vibrating bed of particles) 등이 있는데, 이들은, 1999년 9월 3

일에 "개선된 간섭 안료를 제조하는 방법 및 장치 (Methods and Apparatus for Producing Enhanced Interference Pigments)"라는 명칭으로 출원된 미국특허출원 제09/389,962호에 개시되어 있으며, 그 개시 내용 전체는 인용에 의하여 본 발명에 포함된다. 이와 달리, 흡수 코팅은, 금속-유기 화합물 (metal-organic compounds)의 열분해(pyrolysis)를 통한 분해(decomposition)에 의하여, 또는, 유동상에서 수행될 수 있는 연관된 CVD 공정에 의하여 형성될 수 있는데, 이러한 방법은 미국특허 제5,364,467호와 제5,763,086호 (Schmid et al.)에 개시되어 있으며, 그 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다. 만약 추가적인 그라인딩 (grinding)이 수행되지 않는다면, 이러한 방법들의 결과물은 유전성 및 흡수성 재료로 캡슐싸기된 코어 박편부가 될 것이다. 앞에서 설명한 코팅법들의 다양한 조합이, 다중 캡슐싸기 코팅을 갖는 안료 박편의 제조과정에서, 이용될 수 있다.

<72> 흡수 코팅을 형성하는 한 방법에서는, 분말형태의 박편 또는 기타 코팅된 프리플레이크가, 앞에서 논의된 미국 특허출원 제09/389,962호에 개시된 바와 같이, 진공 코팅 챔버 내의 사각형 모양의 진동하는 컨베이어 위에 놓여질 수 있다. 진동 컨베이어 코팅장치는, 분말형태의 박편이 진공 챔버 내의 순환경로를 따라 이동하도록 하기 위하여, 중첩 경사 배치 (overlapping inclined arrangement)의 형태로 구성되어 있는 컨베이어 트레이 (conveyor trays)를 포함한다. 박편이 이 경로를 따라 순환하는 동안에, 박편은 일정한 교반에 의하여 효과적으로 혼합되므로써, 기화된 흡수성 코팅 재료에 대한 노출이 균일하게 된다. 또한, 박편이 한 트레이로부터 다음 트레이로 폭포처럼 떨어지기 때문에, 각 컨베이어 트레이의 말단에서도 효율적인 혼합이 발생한다. 박편이 코팅 재료 원천의 존재 하에서 반복적으로 이동함에 따라, 흡수성 재료가 순차적으로 박편 위에 코팅될 수 있다.

<73> 흡수성 재료를 코팅하기 위하여 진동 컨베이어 트레이를 사용하는 경우에, 분말형태의 박편이 스퍼터 타겟 (sputter targets)과 같은 코팅 재료 원천의 존재 하에서 무작위적으로 텀블링(tumbling)하여, "금속 용접 (metal welding)" 또는 고착(sticking) 상태로 되지 않는 것이 중요하다. 그러한 금속 용접 또는 고착 현상은, 활성 금속이 진공상태에서 증착되는 경우에, 활성 금속의 두개의 평평한 표면 사이에서 발생할 수 있다. 예를 들면, 알루미늄은 자기들 끼리 달라 붙으려는 경향이 매우 높은 반면에, 크롬은 그렇지 않다. 적합한 흡수성 재료는, 단일 재료로서 또는 조합된 재료로서 적용될 수도 있고, 밑에 깔리는 다른 흡수성 재료 위에 외부 캡핑층으로서 적용될 수도 있다.

<74> 도 9는, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 유전성 코팅된 자성 박편 (dielectric coated magnetic flake : "DMF") (180)을 도시한다. DMF(180)은 전체적으로 대칭적인 박막 구조를 갖는 3층 설계로 되어 있으며, 중심 자성층과, 중심 자성층의 마주보는 주 표면의 어느 하나 또는 둘 다의 위에 위치하는 적어도 하나의 유전층을 갖고 있다. 그리하여, 도시된 바와 같이, DMF(180)은 유전층(184)와 반대편의 유전층(186)의 사이에 개재된 자성층(182)를 포함한다. 유전층들 사이에 자성층을 삽입시키므로써, DMF는 증가된 강성률과 내구성을 갖는다.

<75> 도 10은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 유전성 코팅된 자성 입자 (dielectric coated magnetic particle : "DMP") (200)을 도시한다. DMP(200)은, 중심의 자성층(204)를 실질적으로 둘러싸서 캡슐을 형성하는 유전층 (202)를 갖는 2층 설계로 되어 있다.

<76> 코팅 구조체 DMF(180)과 DMP(200) 내에 있는 층들의 각각은, 앞의 구현예에서 설명된 바 있는 상응하는 층들과 같은 재료 및 두께로 형성될 수 있다. 예를 들면, DMF(180)과 DMP(200)의 유전층은, 앞에서 박편(40)의 유전층 (44)에 대하여 개시된 바와 같은 재료 및 두께 범위로 형성될 수 있으며, DMF(180)과 DMP(200)의 자성층은, 앞에서 박편(20)의 자성층(22)에 대하여 개시된 것과 같은 재료로 그리고 같은 두께 범위로 형성될 수 있다. DMF(180)과 DMP(200)은 각각, 안료 박편 또는 입자로서 사용될 수도 있으며, 그 위에 추가적으로 층들이 부가되는 자성 코어부로서 사용될 수도 있다.

<77> 도 11은, 본 발명의 또 다른 구현예로서, (반사율이 높은, 즉, 광학 금속으로 된) 반사층을 사용하지 않는 색변화 안료 박편(220)을 도시한다. 박편(220)은, 자성 코어부(222)의 양면 위에 위치하는 전체적으로 대칭적인 다층 박막 구조를 갖는 3층 설계로 되어 있으며, 이때, 자성 코어부는 DMF 또는 DMP일 수 있다. 그리하여, 제1흡수층(224a) 및 제2흡수층(224b)는, 자성 코어부(222)의 마주보는 주 표면 위에 형성된다. 박편(220)의 이러한 층들은, 앞에서 설명한 바와 같은 웹 코팅 및 박편 제거 공정에 의하여 형성될 수 있다.

<78> 도 11은 또한, 색변화 박편(220)에 대한 (퀵라인으로 표시된) 또 다른 코팅 구조를 도시하는데, 이때, 흡수층은 캡슐싸기 공정에 의하여 자성 코어부(222)의 주위에 코팅되어 있다. 따라서, 흡수층(224a)와 흡수층(224b)는, 그 안에 있는 박편 구조를 실질적으로 둘러싸는 연속적인 코팅층(224)의 일부로서 형성된다.

<79> 그리하여, 안료 박편(220)은, 다층 박막 스택 박편 또는 다층 박막 캡슐형 입자로서 구현될 수 있다. 박편(22

0)의 흡수층, 유전층, 및 자성층에 대한 적합한 재료 및 두께는 앞에서 개시된 것과 같다.

- <80> 본 발명의 박편의 일부는, 층들이 평행한 평면 상에 놓여 있어서, 박편이 제1 및 제2 평행 평면형 외부 표면을 갖게 되며, 또한 제1 및 제2 평행 평면형 외부 표면에 수직인 가장자리 두께를 갖게 되는, 다층 박막 간섭 구조체로서 특징지어질 수 있다. 그러한 박편은, 적어도 약 2:1, 바람직하게는 5~15:1의 가로세로비를 갖도록, 그리고 입자크기분포는 좁도록 제조된다. 박편의 가로세로비는, 박편의 제1 및 제2 외부 표면의 가장 긴 평면 치수와 가장자리 두께 치수의 비율을 취하므로써 확인된다.
- <81> 본 발명에 있어서, 그 각각이 도 2에 나타나 있는 박편(40)의 다층 박막 코팅 구조를 갖는 복수의 안료 박편을 제조하는 바람직한 방법의 하나는, 광학 박막을 제조하는 데 사용되는 통상적인 웹 코팅 기법에 기초한다. 비록 박편(40)이 아래에서 설명되지만, 본 발명에서 개시되는 다른 박편 구조 역시, 아래에서 설명되는 것과 유사한 방법으로 제조될 수 있다. 그에 따르면, 제1흡수층이 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)와 같은 유연한 재료로 된 웹 위에 증착되는데, 상기 웹은 선택적으로 그 위에 탈리층을 가질 수도 있다. 흡수층은, PVD, CVD, PECVD, 스퍼터링, 등과 같은 통상적인 증착 방법에 의하여 형성될 수 있다. 앞에서 언급된 증착법은, 불연속적이고 균일한 흡수층을 원하는 두께로 형성시키는 것을 가능하게 한다.
- <82> 그 다음에, 제1유전층이, 통상적인 증착법에 의하여, 흡수층 위에 원하는 광학 두께로 증착된다. 유전층의 증착은 기상증착법(예를 들면, PVD, CVD, PECVD)에 의하여 달성될 수 있는데, 이때, 유전성 재료가 기체상태에서 고체상태로 전이하면서 부과되는 응력이 걸리면 유전층의 깨짐(cracking)이 발생한다.
- <83> 그 다음에, 자성 코어가 증착된다. 반사층이 있는 경우에, 그리고 나서 제1반사층이, PVD, CVD, 또는 PECVD에 의하여, 제1유전층 위에 증착되는데, 밑에 깔려 있는 깨진 유전층의 특질을 닦게 된다. 그리고 나서 자성층이, e-빔 증발 (e-beam evaporation), 스퍼터링, 전자증착(electrodeposition), 또는 CVD에 의하여 부가되며, 그 다음에, 제2반사층이 증착된다.
- <84> 그 다음에, 제2유전층이 제2반사층 위에 증착되어서, 바람직하게는 제1유전층과 같은 광학 두께를 갖는다. 최종적으로, 제2흡수층이 제2유전층 위에 증착되어서, 바람직하게는 제1흡수층과 같은 물리적 두께를 갖는다.
- <85> 그 다음에, 유연한 웹이, 소정의 액체에 의한 용해에 의하여 또는 탈리층에 의하여 제거되는데, 이 방법들은 모두 당업자에게 잘 알려져 있다. 결과적으로, 복수의 박편이, 다층 박막으로부터 웹을 제거하는 동안에, 층들의 크랙(cracks)을 따라서 분쇄되어 나온다. 안료 박편을 제조하는 이러한 방법은, 미국특허 제5,135,812호 (Phillips et al.)에서 상세히 개시된 것과 유사하며, 그 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다. 안료 박편은, 원하는 경우에, 예를 들면, 에어 그라인드 (air grind)를 사용하여 박편을 원하는 크기로 그라인딩하는 것에 의하여, 추가적으로 분쇄될 수 있으며, 그에 따라, 안료 박편의 각각은 약 2 μm 내지 약 200 μm 범위의 임의의 표면 상의 치수를 갖게 된다.
- <86> 색변화 박편에 추가적인 내구성을 부여하기 위하여 어닐링(annealing) 공정이 사용될 수 있는데, 이때, 약 200 내지 약 300 °C, 바람직하게는 약 250 내지 약 275 °C 범위의 온도에서, 약 10분 내지 약 24시간, 바람직하게는 약 15분 내지 약 60분 범위의 시간 동안, 박편을 열처리한다.
- <87> 다른 안료 박편 구조, 그 형성 방법, 및 이들과 용화될 수 있는 추가적인 특징이, "Phillips '648"호, 미국특허 제4,705,356호 (Berning et al.), 및 미국특허 제6,157,489호 (Bradley et al.), 미국특허출원 제09/685,468호 (Phillips et al.), 제09/715,937호 (Coombs et al.), 제09/715,934호 (Mayer et al.), 제09/389,962호 (Phillips et al.), 제09/539,695호 (Phillips et al.) 등에 개시되어 있으며, 이들의 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다. 본 발명의 개시 내용으로부터 당업자가 인식할 수 있는 바와 같이, 앞에서 논의된 자성층은, 앞의 특허 및 특허출원에 개시된 코팅 구조와 결합될 수 있는데, 예를 들면, 반사층을 여기에 개시된 RMF 또는 RMP로 대체하므로써 유용한 코팅 구조를 추가적으로 얻을 수 있다.
- <88> 도 12는, 본 발명의 또 다른 구현예에 따라 형성된 안료 박편 (240)을 도시한다. 도시된 바와 같이, 박편(240)은, 반사성 자성 코어(242)와 같은 자성층의 마주보는 양면 위에 배치된 전체적으로 대칭적인 박막 구조를 갖는 다층 설계로 되어 있으며, 상기 코어는, 본 명세서에 개시되어 있거나 당해 기술분야에 알려져 있는, 반사 특성을 갖는 임의의 무색변화(non-color shifting) 자성 안료 박편 또는 입자일 수 있다. 예를 들면, 반사성 자성코어(242)는, Ni 또는 기타 자성 반사성 금속의 모노리스층(monolithic layer)과 같은 단일 반사성 자성층일 수 있고, 또는, Al/Fe/Al 과 같은 다층 자성 구조일 수도 있다. 선택성 흡수층(244a)와 같은 제1착색층(first colored layer)과 선택성 흡수층(244b)와 같은 제2착색층이, 반사성 자성코어(242)의 마주보는 두개의 주 표면 위에 형성되어 있다. 박편(240)의 이러한 착색층은, 앞에서 설명된 바와 같은 웹 코팅 및 박편 제거 공정에 의

하여 형성될 수 있다.

- <89> 도 12는, 박편(240)에 대한 (팬텀라인으로 표시된) 또 다른 코팅 구조를 추가적으로 도시하는데, 이때, 선택성 흡수층(244)와 같은 착색층이 캡슐짜기 공정을 통하여 반사성 자성코어(242)의 주위에 코팅되어 있다. 그에 따라, 선택성 흡수층(244a)와 선택성 흡수층(244b)는, 그 안에 있는 박편 구조체를 실질적으로 둘러싸는 연속된 코팅층(244)의 일부로서 형성되어 있다. 박편(240)을 형성하기 위한 적합한 캡슐짜기 방법이, 2000년 7월 27일에 출원된 미국특허출원 제09/626,041호에 개시되어 있으며, 그 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다.
- <90> 그리하여, 안료 박편(240)은, 다층 박막 스택 박편 또는 다층 박막 캡슐형 입자로서 구현될 수 있다. 박편(240)의 반사성 자성코어에 사용되는 적합한 재료 및 두께는, 반사성 및 자성 입자가 유지되는 한, 앞에서 개시된 바와 같다.
- <91> 박편(240)의 착색층은, 하나 이상의 층에서 여러가지 다른 흡수성 및/또는 반사성 재료로 형성될 수 있다. 바람직하게는, 선택성 흡수층과 같은 착색층은, 약 0.05 μm 내지 약 5 μm , 더욱 바람직하게는 약 1 μm 내지 약 2 μm 의 두께를 갖도록 형성되는데, 이때, 선택성 흡수층을 형성하기 위하여 유기 염료가 사용되는 경우에 염료 재료에 적용되는 통상적인 코팅 공정이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 착색층은, 약 0.05 μm 내지 약 0.10 μm 의 두께를 갖도록 형성되며, 이때, 금속계 착색 재료 또는 기타 무기 착색제가 사용된다.
- <92> 박편(240)의 선택성 흡수층을 형성하는데 사용될 수 있는 적합한 유기 염료의 예로서는, 구리 프탈로시아닌(copper phthalocyanine), 페릴렌계 염료(perylene-based dyes), 안트라퀴논계 염료(antraquinone-based dyes), 등; 알루미늄 레드(aluminum red) (RLW), 알루미늄 구리(aluminum copper), 알루미늄 보르도(aluminum bordeaux) (RL), 알루미늄 파이어레드(aluminum fire-red) (ML), 알루미늄 레드(GLW), 알루미늄 바이올렛(aluminum violet) (CLW), 등과 같은 아조 염료(azo dyes) 및 아조 금속 염료(azo metal dyes); 이들의 조합 또는 혼합물, 등이 있다. 그러한 염료는, 통상적인 코팅 기법 뿐만아니라 증발법에 의해서도 적용될 수 있다.
- <93> 또한, 박편(240)의 착색층은, 단독으로 또는 안료 비이클에 분산된 형태로 적용되는, 다양한 통상적인 유기 또는 무기 안료로부터 형성될 수도 있다. 그러한 안료는, "NPIRI Raw Materials Data Handbook, Vol.4, Pigments (1983)"에 개시되어 있으며, 그 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다.
- <94> 또 다른 구현예에서, 박편(240)의 선택성 흡수층은, 색상을 띤 안료 또는 염료를 보유하는 졸-겔 매트릭스(sol-gel matrix)를 포함한다. 예를 들면, 선택성 흡수층은, 졸-겔 공정에 의하여 적용되는 산화알루미늄 또는 이산화실리콘으로 형성될 수 있으며, 이와 함께, 유기 염료가 졸-겔 코팅의 기공 안으로 흡수되거나 코팅의 표면에 결합될 수 있다. 졸-겔 코팅법에 사용되는 적합한 유기 염료로서는, 산도즈 콤파니(Sandoz Company)로부터 "Aluminiumrot GLW (aluminium red GLW)" 및 "Aluminiumviolett CLW (aluminium violet CLW)"의 상품명으로 입수가 가능한 것들이 있다. 알루미늄 레드 GLW는 구리를 함유하는 아조 금속 착물(azo metal complex)이며, 알루미늄 바이올렛 CLW는 순전한 유기 아조 염료이다. 본 발명에 유용한 졸-겔 코팅 기법의 예가, 다음의 문헌에 개시되어 있다: 미국특허 제4,756,771호 (Brodalla, 1988); "졸-겔법에 의하여 제조된 알루미늄노실리케이트 유리의 특성과 광학 프로브(Zink et al., Optical Probes and Properties of Aluminosilicate Glasses Prepared by Sol-Gel Method, Polym. Mater. Sci. Eng., 61, pp.204-208 (1989)); "졸-겔법에 의하여 제조된 실리케이트 및 알루미늄노실리케이트 유리에 도핑된 코우마린 염료의 발광 및 레이저 작용(McKiernan et al., Luminescence and Laser Action of Coumarin Dyes Doped in Silicate and Aluminosilicate Glasses Prepared by the Sol-Gel Technique, J. Inorg. Organomet. Polym., 1(1), pp. 87-103 (1991))"; 이들 문헌의 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다.
- <95> 또 다른 구현예에서, 박편(240)의 착색층은, 무기 착색제로 형성될 수 있다. 적합한 무기 착색제로서는, 질화티타늄, 질화크롬, 산화크롬, 산화철, 코발트가 도핑된 알루미늄, 등과 같은 선택성 흡수체, 뿐만아니라, 구리, 황동, 티타늄, 등과 같은 착색 금속, 등이 있다.
- <96> 이해되어야 할 점은, 박편(240)에 대하여 원하는 색특성을 얻기 위하여, 앞에서 언급한 염료, 안료, 및 착색제의 다양한 조합이 사용될 수도 있다는 것이다. 본 명세서에서 논의된 유기 염료, 안료, 및 착색제는, 자성을 갖는 밝은 색상의 안료를 얻기 위하여, 본 발명에서 사용될 수 있다.
- <97> 앞에서 논의된 구현예들의 다양한 변형 및 조합 역시 본 발명의 범위 내에서 고려될 수 있다. 예를 들면, 추가적인 유전층, 흡수층, 및/또는 기타 광학 코팅이, 앞에서 설명한 박편 또는 입자 구현예의 각각의 주위에,

또는, 박편 형성 전의 복합 반사성 필름의 위에, 원하는 광학적 특성을 추가적으로 얻기 위하여, 형성될 수 있다. 그러한 추가 코팅은 안료에 대하여 추가의 색효과를 제공할 수 있다. 예를 들면, 색변화 박편에 부가된 착색된 유전성 코팅은, 박편 상의 색필터(color filter)로서 작용할 수 있으며, 그에 따라, 박편에 의하여 생성된 색상을 변화시키는 감색효과(subtractive color effect)를 제공할 수 있다.

- <98> 본 발명의 안료 박편은, 안료 매질 내에 분산될 수도 있으며, 그리하여, 다양한 종류의 물품 또는 종이에 적용될 수 있는 착색제 조성물을 형성한다. 매질에 첨가되는 안료 박편은, 고체화된 매질의 표면에 대한 입사 광선을 통한 소정의 광학적 응답을 발생시킨다. 바람직하게는, 안료 매질은, 열에 의한 가교형성, 열경화, 또는 열에 의한 용매 증발과 같은 열적 방법에 의하여, 또는, 광화학적 가교에 의하여, 건조되거나 경화될 수 있는 수지 또는 수지 혼합물을 함유한다. 유용한 안료 매질로서는, 알키드 수지 (alkyd resins), 폴리에스테르 수지 (polyester resins), 아크릴 수지 (acrylic resins), 폴리우레탄 수지 (polyurethane resins), 비닐 수지 (vinyl resins), 에폭시 수지 (epoxies), 스티렌 수지 (styrenes), 등과 같은 다양한 폴리머 조성물 또는 유기 바인더, 등이 있다. 이러한 수지의 적합한 예로서는, 멜라민(melamine), 메틸 메타크릴레이트와 같은 아크릴레이트, ABS 수지, 알키드 수지에 기초한 잉크 및 페인트 제형, 이들의 다양한 혼합물, 등이 있다. 안료 매질과 조합된 박편은, 페인트, 잉크, 또는 성형가능한 플라스틱 재료로서 곧바로 사용될 수 있는 착색제 조성물을 형성한다. 착색제 조성물은, 통상적인 페인트, 잉크, 또는 플라스틱 재료에 대한 첨가제로서 사용될 수도 있다.
- <99> 또한, 안료 매질은 바람직하게는, 수지를 위한 용매를 함유한다. 용매로서는, 일반적으로, 유기 용매 또는 물이 사용될 수 있다. 휘발성 용매도 매질에 사용될 수 있다. 휘발성 용매의 경우에는, 희석제(thinner)와 같이 휘발성 뿐만아니라 희석성을 갖는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 안료 매질의 더 빠른 건조가, 메틸에틸 케톤(MEK)과 같은, 낮은 끓는점 조성을 갖는 용매의 양을 증가시키므로써 달성될 수 있다.
- <100> 또한, 박편은, 원하는 색특성을 얻기 위하여, 다른 색상, 채도, 및 휘도를 갖는 통상적인 안료 박편, 입자, 또는 염료와 같은 다양한 첨가제와 선택적으로 혼합될 수 있다. 예를 들면, 박편은, 간섭 형태이거나 비간섭 형태인 다른 통상적인 안료와 혼합될 수 있으며, 그에 따라, 일정 범위의 다른 색상들을 나타낼 수 있게 된다. 이러한 사전혼합 조성물이, 페인트, 잉크, 플라스틱 또는 기타 폴리머 안료 비이클과 같은 폴리머 매질 내에 분산되어서, 통상적인 방식으로 사용될 수 있다.
- <101> 본 발명의 박편과 조합될 수 있는 적합한 첨가제의 예로서는, $MgF_2/Al/MgF_2$ 판조각, 또는 $SiO_2/Al/SiO_2$ 판조각과 같은, 독특한 색효과를 나타내는 무색변화 고 채도 또는 고 반사율 판조각 등이 있다. 자성 색변화 박편과 혼합될 수 있는 기타 적합한 첨가제로서는, 다층 색변화 박편, 알루미늄 박편, 흑연 박편, 유리 박편, 산화철, 질화붕소, 마이카 박편, 간섭계 TiO_2 코팅된 마이카 박편, 다중 코팅 판상 실리케이트계 재료, 금속-유전체 또는 전-유전체(all-dielectric) 간섭 안료, 등에 기초한 간섭 안료와 같은 라멜라(lamellar) 안료; 알루미늄 분말, 카본 블랙, 울트라마린블루(ultramarine blue), 코발트계 안료, 유기 안료 또는 염료, 루타일(rutile) 또는 스피넬(spinel) 계열의 무기 안료, 천연적으로 발생하는 안료, 이산화티타늄, 탈크, 차이나 클레이 (china clay) 등과 같은 무기 안료 등과 같은 비-라멜라 안료; 이들의 다양한 혼합물, 등이 있다. 예를 들면, 알루미늄 분말 또는 카본 블랙과 같은 안료가, 밝기 및 기타 색 특성을 조절하기 위하여, 첨가될 수 있다.
- <102> 본 발명의 자성 색변화 박편은 특히, 높은 채도 및 내구성을 갖는 착색제가 바람직하게 여겨지는 적용분야에서의 사용에 적합하다. 착색제 조성물에 자성 색변화 박편을 사용하므로써, 높은 채도 및 내구성을 갖는 페인트 또는 잉크가 생산될 수 있으며, 이때, 다양한 색효과가 사람의 눈에 감지될 수 있다. 본 발명의 색변화 박편은, 시선각의 변화에 따른 채도(색순도의 정도)의 큰 변화 및 색상(hue, 상대적 색)의 큰 변화를 포함하는 넓은 범위의 색변화 특성을 갖는다. 그리하여, 본 발명의 색변화 박편을 함유하는 페인트로 착색된 물품은, 시선각 또는 시선에 대한 물품의 각도의 변화에 따라, 색이 달라질 것이다.
- <103> 본 발명의 안료 박편은, 자동차, 화폐, 보안 문서, 가전제품, 건축물, 바닥장식재, 식물, 스포츠 상품, 전기 포장/하우징, 제품 포장, 등과 같은 다양한 물품 또는 종이에 도포될 수 있는 페인트 및 잉크에, 용이하게 그리고 경제적으로 사용될 수 있다. 또한, 색변화 박편은 착색된 플라스틱 재료, 코팅 조성물, 압출물, 정전기 코팅, 유리, 및 세라믹 재료를 형성하는 데 사용될 수 있다.
- <104> 일반적으로, 본 발명의 박(foils)은 비대칭 박막 코팅 구조를 갖는데, 이는, 박막 스택 박편과 관련하여 앞에서 설명한 구현예들에 나타난 바 있는 RMF의 한 면 위에 배치된 층 구조에 상응할 수 있다. 박은 다양한 물품에 적층될 수도 있고, 캐리어 기재 위에 형성될 수도 있다. 본 발명의 박은 또한, 핫 스탬핑 구성 (hot stamping configuration)에서 사용될 수도 있는데, 이때, 박의 박막 스택은 기재의 탈리층으로부터 제거되어, 열 활성화 접

착제의 사용에 의하여, 상대표면 위에 부착된다. 상기 접착제는, 기재의 반대쪽에 있는 박의 표면 위에 코팅되거나, 박이 부착될 표면에 UV 활성 접착제의 형태로 도포될 수도 있다.

- <105> 도 13은, 기재(302) 위에 형성된 색변화 박(300)의 코팅 구조를 도시하는데, 상기 기재는 유연한 PET 웹, 캐리어 기재, 또는 기타 플라스틱 재료와 같은 임의의 적합한 재료일 수 있다. 기재(302)에 대한 적합한 두께는, 예를 들면, 약 2 내지 7 밀(mi1) 이다. 박(300)은, 기재(302) 위에 위치하는 자성층(304), 자성층(304) 위에 위치하는 반사층(306), 반사층(306) 위에 위치하는 유전층(308), 및 유전층(308) 위에 위치하는 흡수층(310)을 포함한다. 자성층, 반사층, 유전층, 및 흡수층은, 앞에서 박편(20)과 박편(40)의 상응하는 층에 관하여 설명된 박와 같은 재료 및 같은 두께로 이루어질 수 있다.
- <106> 박(300)은 웹 코팅 공정에 의하여 형성될 수 있는데, 이때, 앞에서 설명된 다양한 층들이, 통상적인 증착 기법에 의하여, 웹 위에 순차적으로 증착되어서, 박막 박 구조체를 형성한다. 박(300)은 웹의 탈리층 위에 형성될 수 있는데, 그에 따라, 박은 추후에 제거되어서 물품의 표면에 부착될 수 있게 된다. 박(300)은 캐리어 기재 위에 형성될 수도 있는데, 이때, 캐리어 기재는 탈리층이 없는 웹일 수 있다.
- <107> 도 14는, 선택적으로 탈리층(324)를 갖는 웹(322) 위에 배치된 박(320)의 일 구현예를 도시하는데, 이때 탈리층 위에는 자성층(326), 반사층(328), 유전층(330), 및 흡수층(332)가 증착되어 있다. 박(320)은 캐리어인 웹(322)에 부착된 채로 사용될 수 있는데, 이때는 탈리층이 사용될 필요가 없다. 이와 달리, 박(320)은, 투명 접착제 또는 UV 경화성 접착제와 같은 선택적인 접착층(334)를 통하여, 투명 기재 (미도시)에 적층(lamination)될 수 있으며, 이 경우에는 탈리층이 사용된다. 접착층(334)는 흡수층(332)에 부착된다.
- <108> 도 15는, 박(320)과 같은 박막층을 갖는 박(340)이 선택적인 탈리층(324)를 갖는 웹(322) 위에 배치되어 있는, 다른 구현예를 도시한다. 박(340)은, 흡수층(332)이 웹(322) 위에 증착되도록 형성된다. 박(340)은 캐리어로서 사용되는 웹(322)에 부착되어 사용될 수 있는데, 이때 웹은 투명한 것이 바람직하고, 탈리층은 사용되지 않는다. 박(340)은 또한, 핫스탬핑이 가능한 접착제, 누르면 달라붙는 접착제 (pressure sensitive adhesive), 영구 접착제 (permanent adhesive), 등과 같은 접착층(334)를 통하여, 상대표면(342)와 같은 기재에 부착될 수 있는데, 이 경우에는 탈리층이 사용된다. 접착층(334)는 자성층(326) 및/또는 상대표면(342)에 부착될 수 있다.
- <109> 핫 스탬프에 적용되는 경우에, 박의 광학 스택은, 광학적 외부 표면이 탈리층에 인접하도록 배치된다. 그리하여, 예를 들어, 도 15의 박(340)이 웹(322)으로부터 탈리되면, 흡수층(332)은 외부에 대하여 광학적으로 보여지게 된다. 바람직한 일 구현예에서, 탈리층(324)는 흡수층(332) 위에 머무르는 투명한 하드코팅(hardcoat)으로 되어 있어, 웹(322)으로부터의 전사(transfer) 후에 밑에 놓인 층들을 보호한다.
- <110> 핫 스탬프 박 (hot stamping foils)으로서의 광학 스택의 제조 및 사용에 관한 더욱 자세한 내용이, 미국특허 제5,648,165호, 제5,002,312호, 제4,930,866호, 제4,838,648호, 제4,779,898호 및 제4,705,300호에 개시되어 있으며, 이들의 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다.
- <111> 도 16은, 쌍을 이루는 광학 구조를 갖는 광학물품(400)의 형태로 되어 있는 본 발명의 또 다른 구현예를 도시한다. 광학물품(400)은, 상부 표면(404)와 하부 표면(406)을 갖는 기재(402)를 포함한다. 기재(402)는 유연할 수도 있고 단단할 수도 있으며, 종이, 플라스틱, 카드보드(cardboard), 금속, 등과 같은 임의의 적합한 재료로 이루어질 수 있으며, 불투명하거나 투명할 수도 있다. 비-중첩 쌍을 이루는 제1코팅구조체(408)과 제2코팅구조체(410)은, 상부 표면(404) 위에 배치되어, 표면(404)의 비-중첩 제1 및 제2 영역 위에 놓이게 된다. 그리하여, 제1코팅구조체(408)과 제2코팅구조체(410)은, 비록 인접하는 관계에 있지만, 표면(404) 위에서 겹쳐지지 않으며 물리적으로 서로로부터 분리되어 있다. 예를 들면, 일 구현예에서, 제1코팅구조체(408)은 직사각형 또는 정사각형의 형태로 되어 있을 수 있으며, 제1코팅구조체(408)을 둘러싸는 경계 또는 프레임(frame)를 형성하는 직사각형 또는 정사각형의 형태로 되어 있을 수 있는 제2코팅구조체(410)에 의하여 형성된 오목부(recess)(412) 내에 배치되어 있다. 그리하여, 광학물품(400)을 위에서 보면, 코팅구조체(408)과 코팅구조체(410)를 동시에 볼 수 있다.
- <112> 제1코팅구조체(408)은, 자기서명(magnetic signature)을 제공하도록 앞에서 설명한 방식으로 구성된, 색변화 자성 박편과 같은 자성 안료 박편 또는 입자로 형성된 제1안료(414)를 갖는다. 안료(414)의 자기 특성은, 하나 이상의 자성 박편 또는 입자 내의 광학적으로 관측되지 않는 자성층에 의하여 제공된다. 제2코팅구조체(410)은, 색변화 비자성 박편과 같은 비자성 안료 박편 또는 입자로 이루어진 제2안료(416)를 갖는다. 이와 달리, 제2코팅구조체(410)은 자성 안료를 함유하도록 형성될 수 있으며, 그리고 제1코팅구조체(408)은 비자성 안료를 함유하도록 형성될 수 있다. 안료(414, 416)은, 통상적인 종류의 고체화된 액체 안료 비이클(418, 420) 내에 분산되

어 있으며, 그에 따라, 안료(414, 416)은 원하는 광학 특성을 나타낸다. 예를 들어, 액체 비이클은 적합한 종류의 통상적인 잉크 비이클 또는 통상적인 페인트 비이클일 수 있다.

- <113> 또 다른 구현예에서, 광학물품(400)은, 코팅구조체(408) 대신에, 앞에서 개시된 색변화 자성 박과 같은 적합한 자성 박 구조체를 사용하므로써, 그리고, 코팅구조체(410) 대신에 통상적인 색변화 박과 같은 비자성 박 구조체를 사용하므로써, 형성될 수 있다. 그리하여, 자성 박 구조체의 자기 특성은, 광학적으로 관찰가능하지 않은 자성층에 의하여 제공된다. 비-중첩 쌍을 이루는 제1 및 제2 박 구조체는, 하나는 자성이고 하나는 비자성인데, 기재(402)의 상부 표면(404) 위에 배치되어서, 표면(404) 위의 비-중첩 제1 및 제2 영역 위에 놓이게 될 것이다.
- <114> 본 명세서에서 개시된 것과 같은 쌍을 이루는 구조체 중의 하나에서 자성층을 포함하도록 변형될 수 있는, 쌍을 이루는 광학적 가변 구조체를 갖는 다른 광학물품이, 미국특허 제5,766,738호 (Phillips et al.)에 개시되어 있으며, 그 개시 내용은 인용에 의하여 본 발명에 포함된다.
- <115> 도 17은, 중첩하여 쌍을 이루는 광학 구조체를 갖는 광학물품(450)의 형태로 되어 있는 본 발명의 또 다른 구현예를 도시한다. 광학물품(450)은, 상부 표면 영역(454)를 갖는 기재(452)를 포함한다. 기재(452)는, 도 16에 나타나 있는 기재(402)에 대하여 설명된 것과 같은 재료로 형성될 수 있다. 자성 안료 코팅 구조체(456)은, 기재(452)의 상부 표면 영역(454) 위에 놓인다. 자성 안료 코팅 구조체(456)은, 앞에서 설명된 바와 같은 복수의 다층 자성 안료(458)를 포함하는데, 이는 고체화된 안료 비이클에 분산되어 있다. 안료 코팅 구조체(456)의 자기 특성은, 각각의 다층 자성 안료(458) 내의 광학적으로 관찰되지 않는 자성층에 의하여 제공된다. 비자성 안료 코팅 구조체(460)은, 자성 안료 코팅 구조체(456)의 적어도 일부의 위에 놓인다. 비자성 안료 코팅 구조체(460)은, 고체화된 안료 비이클에 분산되어 있는 복수의 비자성 안료(462)를 포함한다.
- <116> 광학물품(450)의 또 다른 구현예에서, 비자성 안료 코팅 구조체는, 기재(452)의 상부 표면 영역(454) 위에 놓이는 자성 안료 코팅 구조체(456) 대신에 사용될 수 있다. 자성 안료 코팅 구조체는, 비자성 안료 코팅 구조체(460) 대신에 사용될 수 있다.
- <117> 또 다른 구현예에서, 광학물품(450)은, 코팅 구조체(456) 대신에, 앞에서 개시된 색변화 자성 박과 같은 적합한 자성 박 구조체를 사용하므로써 형성될 수 있다. 이때, 통상적인 색변화 박과 같은 비자성 박 구조체가 코팅 구조체(460) 대신에 사용될 수 있다. 이와 달리, 비자성 박 구조체는 코팅 구조체(456) 대신에 사용될 수 있으며, 자성 박 구조체가 코팅 구조체(460) 대신에 사용될 수 있다.
- <118> 광학물품(400) 또는 광학물품(450)에 있는 개개의 안료 코팅 또는 박 구조체는, 광학물품(400) 및 광학물품(450)에 동일한 착색 또는 동일한 색변화 효과를 제공하도록 선택될 수 있으며, 또는, 다른 착색 또는 다른 색변화 효과를 제공하도록 선택될 수도 있다. 물론, 당업자가 인식할 수 있는 바와 같이, 광학 특징들의 다양한 조합이 사용될 수 있는데, 이때, 원하는 광학 특성을 갖는 적절한 코팅 또는 박을 선택하므로써, 다양한 보안 특징을 광학물품(400) 및 광학물품(450)에 부가할 수 있다.
- <119> 비록, 광학물품(400) 및 광학물품(450)에 사용된 안료 코팅 또는 박 구조체가, 실질적으로 동일한 색상 또는 색효과, 예를 들면, 동일한 색변화 효과를 가질 수 있지만, 상기 물품 내의 오직 하나의 안료 코팅 또는 박 구조체가 은폐된 자기 서명을 보유한다. 그러므로, 비록 육안으로는 안료 코팅 또는 박 구조체의 자성 특징이 검출되지 않더라도, 패러데이 회전 검출기와 같은 자기 검출 시스템을 사용하면, 안료 또는 박의 은폐된 자기 서명과 그 안에 자기적으로 기록된 임의의 정보를 검출할 수 있다.
- <120> 앞에서 설명된 내용으로부터, 자성 그리고 선택적으로 색변화 특성 둘 다를 갖는 박막 구조체가 제공되었으며, 이들은 매우 다양한 종류의 적용분야를 거느리고 있고, 특히, 추가적 보안이 요구되는 분야에 바람직하다는 것을 알 수 있다.
- <121> 예를 들면, 본 발명의 안료로 형성된 구조체 또는 장치는 바코드 패턴 (bar code pattern)에 배치될 수도 있으며, 이때 그것은, 라벨(label) 위에 또는 물품 자체의 표면에 나타날 수 있는 색변화 바코드 장치를 형성할 것이다. 그러한 바코드는, 광학적 그리고 자기적 판독기에 의하여 판독될 수 있는 색변화 바코드로서 기능할 것이다. 그러한 바코드 색변화 장치는, 바코드 그 자체, 색변화 특성, 그리고 자기 특성이라는 3가지의 보안 특징을 제공할 것이다. 또한, 본 발명의 안료의 자성층에는 정보가 인코딩될 수 있다. 예를 들면, 자성층은, 신용카드가 자기띠에 보유하는 전형적인 정보를 기록할 수 있다. 또한, 본 발명의 안료는, 수표의 바닥에 숫자를 입력하는 데 이용될 수 있는데, 이때, 수표가 보유하는 정보는 요즘의 수표와 같이 자기적으로 판독될 수 있으며, 이와 더불어 광학적 가변 특징이 추가적으로 제공된다.

<122> 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

<123> <실시예 1>

<124> 1000 Å의 알루미늄, 1000 Å의 철, 및 1000 Å의 알루미늄 (Al/Fe/Al)으로 구성된 3층 구조 자성 코팅 시료를 제조하였다. 이 코팅 시료는, 롤코터(roll coater)에서, (아세톤에 용해될 수 있는) 유기 탈리층으로 코팅된 2 밀(mil) 폴리에스테르 웹을 사용하여 제조되었다. 3층 구조 코팅을 웹으로부터 벗겨 내어 안료 박편 입자를 형성시킨 후에, 이 입자를 이소프로필 알콜에 넣어서 5분 동안 초음파 교반시키므로써 ("Branson sonic welder" 사용) 입자크기를 조절한 다음 입자를 여과하였다. "Horiba LA-300" 입자크기측정기 (레이저 산란에 기초한 장치임)를 사용하여 입자 크기를 측정하였다. 측정 결과, 평균 입자 크기는 평면 디멘전에서 44 μm (표준편차는 22 μm) 이었으며, 가우스 분포를 형성하였다. 입자크기를 결정 한 후, 안료 박편을 여과 및 건조하였다.

<125> 자성 안료 대 바인더의 건조 중량비가 1:4인, 자성 안료와 바인더(듀폰의 오토 리피니쉬 페인트 비이클 : Du Pont auto refinish paint vehicle) 혼합물을, 얇은 카드보드 쉬트 ("Leneta card")위에 드로우다운(draw down)시켰다. "드로우-다운(draw-down)"이라 함은, 색을 평가하기 위하여 종이 위에 뿌려진 페인트 또는 잉크 시료를 말한다. 전형적으로, 드로우-다운은, 흙손(putty knife) 또는 주걱(spatula)의 날(edge)로, 소량의 페인트 또는 잉크를 "드로잉-다운(drawing down)"하여, 페인트 또는 잉크의 박막을 얻으므로써 형성된다. 이와 달리, 드로우-다운은, 작은 양의 페인트를 통하여 레네타 카드(Leneta card)를 가로질러 당겨지는 메이어로드(Mayer rod)를 사용하여, 형성될 수도 있다. 드로잉-다운이 수행되는 동안에, 통상적인 쉬트형 자석 (sheet magnet)을 상기 카드의 밑에 위치시켰으며, 페인트 비이클이 건조될 때까지 상기 자석을 그 자리에 남겨 두었다. 이 안료 시료에 대한 자기장의 작용으로, 안료에 밝은 영역과 어두운 영역이 평행하게 형성되었다. 분광광도계(SF-600 DataColor spectrophotometer)에 초미세영역관측기(ultra small area viewer : USAV, 2.3 mm)를 사용하여 측정한 결과, 안료 시료의 밝은 알루미늄 영역의 반사휘도(reflective luminance) Y는 53% 이었으며, 반면에, 어두운 영역의 반사휘도는 43% 이었다. 그러나, 어퍼처(aperture)를 어두운 선과 밝은 선 내에 맞추는 것이 어려웠는데, 이는, 밝기의 차이가 실제적으로는 상기 측정결과보다 더 클 수 있다는 것을 암시한다.

<126> <실시예 2>

<127> 실시예 1의 자성 안료 시료 (Al/Fe/Al) 0.5 g을 (고점도 잉크 비이클인) 표준 인타글리오(Intaglio) 잉크 비이클 3.575 g 및 잉크드라이어(ink dryer) 0.175 g과 혼합하여, 자성 잉크 시료를 제조하였다. 이 잉크 시료를 평평한 흙손으로 종이 위에 드로잉-다운 시켰다. "FLEX"라는 글자 형태가 잘려나온 자기띠(magnetic strip)를, 드로잉-다운 단계 동안, 종이 밑에 배치하였다. 건조된 자성 잉크에서 자기 라인 (magnetic lines)의 패턴을, "FLEX"라는 글자가 뚜렷이 보이는 흑과 백(은색)의 띠로서, 용이하게 볼 수 있었다. 잉크 시료의 "FLEX"라는 글자로 된 광학 이미지는, 수직 입사각에서 관측가능하였고, 약 45도의 시선각에서도 관측가능하였다.

<128> <실시예 3>

<129> 인타글리오 잉크 비이클을 사용하여 실시예 2와 같은 방법으로 자성 잉크 시료를 제조한 후, 그 밑에 쉬트형 자석이 배치되어 있는 종이 위에 코팅하였다. 상기 자석은 "F"라는 글자 모양이 잘려내어진 상태이었다. 자기력선을 따라 배향하는 자성 안료 (Al/Fe/Al)와 더불어, 도려낸 "F" 모양이 종이 위로 솟아올랐는데, 그 것은 외관상 밝은 은색이었다. "F"는 주위 영역 보다 약 6 μm 만큼 튀어 나와 있었다. 이는, 고점도의 인타글리오 잉크를 드로잉-다운하는 흙손의 힘에 의하여 자석의 "F" 리세스(recess) 안으로 약간 밀린 종이에 의해서 발생되었다. 종이를 닦은 후에, "F"영역은, 종이의 표면에 대하여 평행하게 배향된 Al/Fe/Al 박편으로 인하여 밝게 남아 있었으나, 그 높이는 주위의 코팅 보다 높았다.

<130> <실시예 4>

<131> 이그작토나이프(exacto knife)를 사용하여, 유연한 쉬트형 자석으로부터 글자 "F"를 도려내었다. 드로우-다운 카드를 쉬트형 자석의 상부에, 상기 자석과 접촉하도록 배치하였다. 본 발명에 따른 자성 색변화 안료를 아크릴 수지계 비이클과 혼합하여, #22 와이어 메터링 로드 (#22 wire metering rod)로 카드에 도포하였다. 이렇게 얻어진 드로우-다운은, 카드 아래에 있는 쉬트형 자석의 "F" 외부의 필드 패턴 (field pattern)을 모사하는 줄무늬 중첩 흑색 라인 (striped superimposed black lines)을 가지고 있었다. 드로우-다운 카드의 전체 표면은 색변화 효과를 나타내었다. "F"의 패턴이 관측되었을 때, "F"는 단지 색변화 효과를 가지기만 하였으나, 배경은 색변화 효과와 중첩 흑색 라인을 모두 가지고 있었다.

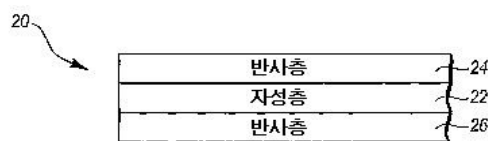
- <132> 쉬트형 자석으로부터 도려낸 글자 조각 "F"와, 본 실시예의 앞에서 설명된 것과 같은 자성 안료 및 비이클을 사용하여, 또 다른 드로우-다운을 형성하였다. 이렇게 얻어진 드로우-다운은, 도려낸 "F" 자석 조각 내의 필드 패턴을 모사하는 줄무늬 중첩 흑색 라인을 가지고 있었다. 드로우-다운의 전체 표면은 색변화 효과를 나타내었다. "F"의 패턴이 관측되었을 때, "F"는 색변화 효과와 중첩 흑색 라인 모두를 가지고 있었으나, 배경은 단지 색변화 효과만을 가지고 있었다.
- <133> 그리하여, 두 경우에, 드로우-다운 카드의 전체 표면은 색변화 효과를 나타내었으나, 자석 바로 위의 영역은 자기장 패턴에 기인하는 중첩 줄무늬 흑색 라인을 추가적으로 갖고 있었다.
- <134> 본 발명은, 그 기술적 사상 및 필수적인 특징을 벗어 나지 않은 채, 다른 구체적인 형태로 구현될 수 있다. 앞에서 설명된 구현예들은, 모든 점에서, 제한적인 것이 아니라 예시적인 것으로 간주되어야 한다. 그러므로, 본 발명의 범위는, 앞의 상세한 설명이 아니라 하기의 청구항에 의하여 정해진다. 청구항과 균등한 의미 및 범위 내에서 발생하는 모든 변화도 본 발명의 범위 내에 있다.

도면의 간단한 설명

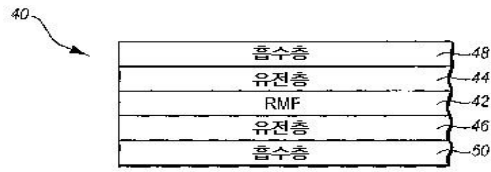
- <135> 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <136> 도 2는, 본 발명의 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <137> 도 3은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <138> 도 4는, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <139> 도 5는, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <140> 도 6은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <141> 도 7은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <142> 도 8은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <143> 도 9는, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <144> 도 10은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <145> 도 11은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <146> 도 12는, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <147> 도 13은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <148> 도 14는, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <149> 도 15는, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <150> 도 16은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.
- <151> 도 17은, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 자성 박편의 코팅 구조를 개략적으로 나타낸다.

도면

도면1



도면2



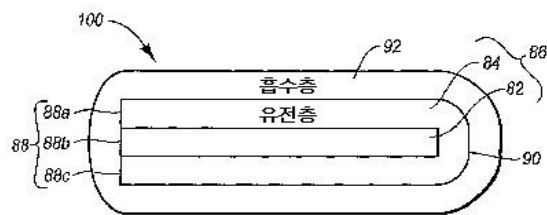
도면3



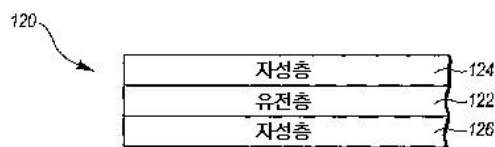
도면4



도면5



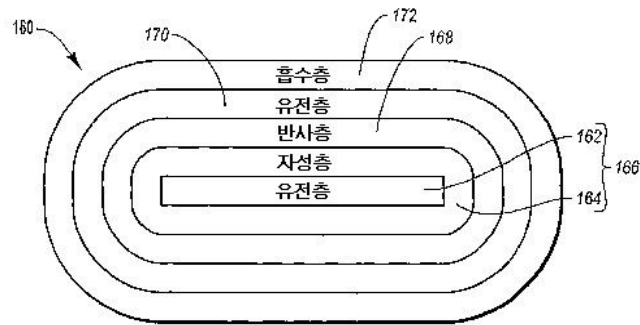
도면6



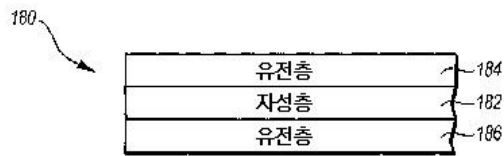
도면7



도면8



도면9



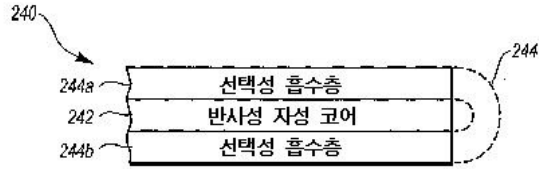
도면10



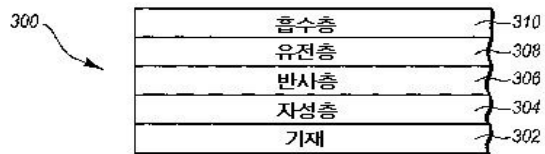
도면11



도면12



도면13



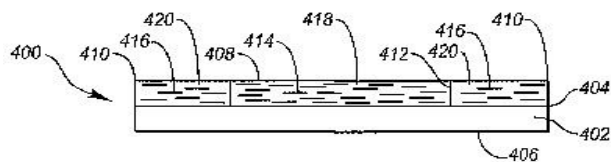
도면14



도면15



도면16



도면17

