

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610077007.9

[51] Int. Cl.

C09C 3/00 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

B32B 33/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 11 月 1 日

[11] 公开号 CN 1854204A

[22] 申请日 2002.1.16

[21] 申请号 200610077007.9

分案原申请号 02808832.8

[30] 优先权

[32] 2001. 4. 27 [33] US [31] 09/844,261

[71] 申请人 弗莱克斯产品公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 R · W · 菲利普斯 C · 勒高乐
C · T · 马坎特 C · G · 库姆斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 11 页 说明书 31 页 附图 5 页

[54] 发明名称

多层磁性颜料片和箔

[57] 摘要

本发明提供多层磁性颜料片和箔。 颜料片在一个磁核的相对面上可以有一个对称的镀膜结构，或者形成包围磁核的密封镀层。 磁核可以是一个在反射或介质层之间的磁性层，在磁性层之间的介质层，或只是一个磁性层。 颜料片和箔的一些实施例显示离散的变色，以便在不同的入射角或观察角有明显不同的颜色。 颜料片可以被散入液体媒介如涂料或墨水以生成用于物体或纸张的着色成分。 箔可以被粘接到各种物体上或可以放在一个载体基座上。

1. 一种磁性变色颜料片，包括：

一个磁核心段，包括：

带有一个第一主表面，一个相对的第二主表面和至少一个侧面的中心磁性层；以及

置于磁性层的第一主表面上的一个第一反射层，和置于磁性层的第二主表面上的一个相对的第二反射层；

在第一反射层上的一个第一介质层，和在第二反射层上的第二介质层；及

在第一介质层上的一个第一吸收层，和在第二介质层上的第二吸收层；

其中颜料片显示一种分离的变色效果，使颜料片在第一个光入射角或观察角有第一种颜色，而在第二个光入射角或观察角有与第一种颜色不同的第二种颜色。

2. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中磁性层包括一种软磁材料。

3. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中磁性层包括一种材料选自铁，镍，钴，铁，钆，铽，镝，铒，和它们的合金或氧化物。

4. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中磁性层包括一种材料选自铁/硅，铁/镍，铁/钴，铁/镍/钼和它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中磁性层包括一种硬磁材料。

6. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中磁性层包括一种材料选自 SmCo₅, NdCo₅, Sm₂Co₁₇, Nd₂Fe₁₄B, TbFe₂, 和它们的混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中磁性层包括一种材料选自 Fe₃O₄, NiFe₂O₄, MnFe₂O₄, CoFe₂O₄, YIG, GdIG, 和它们混合物。

8. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中反射层包括一种反射材料选自铝，银，铜，金，铂，锡，钛，钯，镍，钴，铑，铌，铬和它们的混合物或合金。

9. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二介质层包括一

一种折射率为约 1.65 或更低的介质材料。

10. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中介质材料选自二氧化硅，氧化铝，氟化镁，氟化铝，氟化铈，氟化镧，氟化钕，氟化钐，氟化钡，氟化钙，氟化锂，以及它们的混合物。

11. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二介质层包括一种折射率大于约 1.65 的介质材料。

12. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中介质材料选自硫化锌，氧化锌，氧化锆，二氧化钛，钻石碳，氧化铟，氧化铟锡，五氧化钽，氧化铈，氧化钇，氧化铕，氧化铁，氮化铪，碳化铪，氧化铪，氧化镧，氧化镁，氧化钕，氧化镨，氧化钐，三氧化锑，一氧化硅，三氧化硒，氧化锡，三氧化钨，以及它们的混合物。

13. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二介质层的光学厚度在约 400 纳米的设计波长时的大约 2QWOT 到在约 700 纳米的设计波长时的约 9QWOT 的范围内。

14. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二介质层有几乎相同的光学厚度。

15. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二介质层由相同的材料做成。

16. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二介质层分别由有许多高折射率材料和低折射率材料的交替层的介质光学堆组成。

17. 根据权利要求 16 所述的颜料片，其中介质光学堆有一个的梯度折射率。

18. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二介质层的每一层由选自低折射材料，高折射材料和它们的混合物的介质材料的混合物或多层膜组成。

19. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二吸收层包括在电磁光谱的可见部分中均匀吸收的材料。

20. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二吸收层包括在电磁光谱的可见部分中非均匀吸收的材料。

21. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二吸收层包括一种吸收材料选自铬，镍，铝，银，铜，钯，铂，钛，钒，钴，铁，锡，钨，钼，铑，铌，碳，石墨，硅，锗，及它们的化合物，混合或合金。

22. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二吸收层包括一种吸收材料选自氧化金属，硫化金属，碳化金属和它们的混合物。

23. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二吸收层每层有从约 30 埃到约 500 埃的物理厚度。

24. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二吸收层有基本相同的物理厚度。

25. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二吸收层由相同的材料组成。

26. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二反射层分别在磁性层的第一和第二主表面上，但不在至少一个的侧面上。

27. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二反射层是一个几乎包着磁性层的连续反射层的一部分。

28. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二吸收层是一个几乎包着第一和第二介质层及磁核心段的连续吸收层的一部分。

29. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中第一和第二吸收层是一个几乎包着第一和第二介质层的连续吸收层的一部分，第一和第二介质层一个几乎包着磁核心段的介质层的一部分。

30. 一种磁性变色颜料成分，包括许多变色颜料片，每一个颜料片带有与权利要求 1 所述的颜料片几乎相同的多层结构。

31. 一种磁性变色着色成分，包括：

一种颜料媒介；及

散入该颜料媒介的许多变色颜料片，这些变色颜料片带有与权利要求 1 所述的颜料片几乎相同的多层结构。

32. 根据权利要求 31 所述的着色成分，其中颜料媒介包括一种材料选自丙烯酸三聚氰胺，尿烷，聚酯，乙烯基树脂，丙烯酸盐，甲基

丙烯酸，ABS 树脂，环氧胶，苯乙烯，含有醇酸树脂的墨水和涂料，以及它们的混合物。

33. 根据权利要求 31 所述的着色成分，其中颜料媒介是一种涂料或墨水媒介。

34. 根据权利要求 31 所述的着色成分，其中颜料片的每个表面的尺寸在从约 2 微米到 200 微米的范围内。

35. 根据权利要求 31 所述的着色成分，其中颜料片的纵横比为至少约 2: 1。

36. 根据权利要求 31 所述的着色成分，还包括散入颜料媒介的许多非变色颜料片。

37. 一种磁性颜料片，包括：

带有一个第一主表面，一个相对的第二主表面和至少一个侧表面的中心支持层；

一个置于支持层的第一主表面上的第一磁性层；及

一个置于支持层的第二主表面上的第二磁性层；

其中颜料片显示基于磁性层的相对磁力的磁性。

38. 根据权利要求 37 所述的颜料片，其中支持层包括一种介质材料。

39. 根据权利要求 38 所述的颜料片，其中介质材料选自云母，镀膜的云母，氧化云母铁，玻璃，滑石，二氧化硅，氮化硼，碳化硼，矾土，碳，石墨，氯氧化铋，以及它们的混合物。

40. 根据权利要求 37 所述的颜料片，其中第一和第二磁性层在支持层的第一和第二主表面上，但不在它的至少一个侧面上。

41. 根据权利要求 40 所述的颜料片，还包括一个在第一磁性层上的第一介质层和在第二磁性层上的第二介质层。

42. 根据权利要求 41 所述的颜料片，其中第一和第二介质层具有选择性吸收并为颜料片提供附加的颜色效果。

43. 根据权利要求 37 所述的颜料片，其中第一和第二磁性层是一个几乎包着支持层的连续磁性层的一部分。

44. 根据权利要求 43 所述的颜料片，还包括一个几乎包着连续磁性层的介质层。

45. 根据权利要求 44 所述的颜料片，其中介质层具有选择性吸收，并为颜料片提供附加的颜色效果。

46. 根据权利要求 44 所述的颜料片，还包括一个几乎包着介质层的吸收层。

47. 根据权利要求 46 所述的颜料片，其中介质层具有选择性吸收，并为颜料片提供附加的颜色效果。

48. 根据权利要求 46 所述的颜料片，还包括一个位于磁性层和介质层之间的反射层。

49. 根据权利要求 37 所述的颜料片，其中磁性层包括一种软磁材料。

50. 根据权利要求 37 所述的颜料片，其中磁性层由矫顽磁力小于 2000 奥斯特的材料组成。

51. 一种磁性着色成分，包括：

一种颜料媒介；及

散入该颜料媒介的许多颜料片，这些颜料片带有与权利要求 37 所述的颜料片相同的多层结构。

52. 根据权利要求 51 所述的着色成分，其中颜料媒介是一种涂料或墨水媒介。

53. 一种磁性颜料片，包括：

带有一个第一主表面，一个与其相对的第二主表面和至少一个侧表面的中心磁性层；

一个在磁性层的第一主表面上的第一介质层；及

一个在磁性层的第二主表面上的另一介质层；

其中介质层为颜料片提供增强了的硬度，持久性和防腐力，并且颜料片显示基于磁性层的相对磁力的磁性。

54. 根据权利要求 53 所述的颜料片，其中第一和第二介质层具有选择性吸收，并为颜料片提供附加的颜色效果。

55. 根据权利要求 53 所述的颜料片，其中磁性层包括一种软磁材料。

56. 根据权利要求 53 所述的颜料片，其中磁性层由一种矫顽磁力小于 2000 奥斯特的材料构成。

57. 根据权利要求 53 所述的颜料片，其中第一和第二介质层分别在磁性层的第一和第二主表面上，但不在磁性层的至少一个侧面上。

58. 根据权利要求 57 所述的颜料片，还包括一个在第一介质层上的第一吸收层，和一个在第二介质层上的第二吸收层。

59. 根据权利要求 57 所述的颜料片，还包括一个几乎包着第一和第二介质层及磁性层的吸收层。

60. 根据权利要求 53 所述的颜料片，其中第一和第二介质层是一个几乎包着磁性层的连续介质层的一部分。

61. 根据权利要求 60 所述的颜料片，其中连续介质层具有选择性吸收，并为颜料片提供附加的颜色效果。

62. 根据权利要求 60 所述的颜料片，还包括一层几乎包着颜料片的吸收层。

63. 一种变色颜料片，包括，

带有一个顶面，一个底面和至少一个侧面的磁核心段；

在磁核心段的顶面和底面但不在至少一个的侧面上的一个介质层；及

一个几乎围绕介质层并与磁核心段的至少一个侧面接触的吸收层。

64. 根据权利要求 63 所述的颜料片，其中磁核心段包括一个磁性层。

65. 根据权利要求 63 所述的颜料片，其中磁核心断包括：

带有一个第一主表面，一个与其相对的第二主表面和至少一个侧面的一个中心磁性层；及

在磁性层第一主表面上的一个第一反射层，在磁性层的第二主表面上的一个与其相对的第二反射层。

66. 根据权利要求 65 所述的颜料片，其中第一和第二反射层分别在磁性层的第一和第二主表面上，但不在至少一个侧面上。

67. 根据权利要求 65 所述的颜料片，其中第一和第二反射层是一个几乎包着磁性层的连续反射层的一部分。

68. 一种磁性颜料片，包括

带有一个第一主表面，一个与其相对的第二主表面和至少一个侧面的一个磁核；

在磁核的第一主表面上的一个第一着色层；及

在磁核的第二主表面上的一个第二着色层。

69. 根据权利要求 68 的颜料片，其中磁核包括一个单片磁性层。

70. 根据权利要求 68 的颜料片，其中磁核包括一个多层次磁结构。

71. 根据权利要求 70 的颜料片，其中多层次磁结构包括镀膜结构铝/铁/铝 (Al/Fe/Al)。

72. 根据权利要求 68 的颜料片，其中第一和第二着色层分别在磁核的第一和第二主表面上，但不在磁核的至少一个侧面上。

73. 根据权利要求 68 所述的颜料片，其中第一和第二着色层是一个几乎包着磁核的连续着色层的一部分。

74. 根据权利要求 68 所述的颜料片，其中第一和第二着色层包括一种有机染料。

75. 根据权利要求 74 所述的颜料片，其中有机染料选自铜酞菁 (copper phthalocyanine) 染料，含二萘嵌苯 (perylene-based) 染料，蒽醌 (anthraquinone-based) 染料，含氮 (azo) 染料，和含氮化金属 (azo metal) 染料和它们的混合物。

76. 根据权利要求 74 所述的颜料片，其中每一着色层的物理厚度从约 0.05 微米到约 5 微米。

77. 根据权利要求 68 所述的颜料片，其中第一和第二着色层一种包括无机着色材料。

78. 根据权利要求 77 所述的颜料片，其中无机着色材料选自氮化钛，氮化铬，氧化铬，氧化铁，含钴铝，有色金属以及它们的混合物。

79. 根据权利要求 77 所述的颜料片，其中每一着色层的物理厚度从约 0.05 微米到约 0.10 微米。

80. 根据权利要求 68 所述的颜料片，其中第一和第二着色层包括一种带有着色颜料或染料的溶胶-凝胶矩阵。

81. 一种变色箔器件，包括：

一个磁性层；

在磁性层上的一个反射层；

在反射层上的一个介质层；及

在介质层上的一个吸收层；

其中箔显示一种离散的变色，是该箔在第一个光入射角或观察角上有一个第一种颜色，而在第二个光入射角或观察角上有与第一种颜色不同的第二种颜色。

82. 根据权利要求 81 所述的箔，其中磁性层包括一种软磁材料或一种硬磁材料。

83. 根据权利要求 81 所述的箔，还包括一个沉积有磁性层或吸收层的网状载体。

84. 根据权利要求 83 所述的箔，其中网状载体还包括一个沉积在网状载体和磁性层之间或网状载体或吸收层之间的释放层。

85. 根据权利要求 83 所述的箔，还包括一个将箔粘接到一个基座上的粘接层。

86. 根据权利要求 85 所述的箔，其中粘接层选自热可贴粘接剂，压力敏感粘接剂，永固粘接剂，透明粘接剂，和紫外线 (UV) 可固粘接剂。

87. 根据权利要求 85 所述的箔，其中粘接层在磁性层或吸收层上。

88. 一种光学粒子包括：

一个基座，该基座表面有第一和第二非重叠区域；

在第一个区域上的一个磁颜料镀膜结构，该磁颜料镀膜结构包括散入一种固化颜料媒介中的许多多层磁颜料，该颜料镀膜结构的磁性特性由每个多层磁颜料中的非光学可观察到磁性层提供；及

一个在第二区域上的非磁性颜料镀膜结构，该非磁性颜料镀膜结构包括散入一种固化颜料媒介中的许多多层非磁性颜料。

89. 根据权利要求 88 所述的粒子，其中非磁性颜料镀膜结构有一种与磁性颜料镀膜结构几乎相同颜色。

90. 根据权利要求 88 所述的粒子，其中磁性或非磁性颜料镀膜结构的一个或两个具有离散的变色效果。

91. 根据权利要求 88 所述的粒子，其中磁性和非磁性颜料镀膜结构有几乎相同的变色效果。

92. 根据权利要求 88 所述的粒子，其中磁性和非磁性颜料镀膜结构有不同的变色效果。

93. 一种光学粒子包括：

带有一个上表面区域的一个基座；

在基座的上表面区域上的一个磁性颜料镀膜结构，该磁性颜料镀膜结构包括散入一种固化颜料媒介中的许多多层磁性颜料，该颜料镀膜结构的磁性特性由每个多层次磁颜料中的非光学可观察到磁性层提供；及

在磁性颜料镀膜结构的至少一部分上的一个非磁性颜料镀膜结构，该非磁性颜料镀膜结构包括散入一种固化颜料媒介中的许多非磁性颜料。

94. 根据权利要求 93 所述的粒子，其中非磁性颜料镀膜结构有与磁性颜料镀膜结构几乎相同颜色。

95. 根据权利要求 93 所述的粒子，其中磁性或非磁性颜料镀膜结构的一个或两个具有离散的变色效果。

96. 根据权利要求 93 所述的粒子，其中磁性和非磁性颜料镀膜结构有几乎相同的变色效果。

97. 一种光学粒子包括：

带有一个上表面区域的一个基座；

在基座的上表面区域上的一个非磁性镀膜结构，该非磁性颜料膜结构包括散入一种固化颜料媒介中的许多非磁性颜料，及

在非磁性颜料镀膜结构上的一个磁性颜料镀膜结构，包括散入一种固化颜料媒介中的许多多层磁性颜料，该颜料镀膜结构的磁性特性由每个多层次磁颜料中的非光学可观察到磁性层提供。

98. 根据权利要求 97 所述的粒子，其中非磁性颜料镀膜结构有与磁性颜料镀膜结构几乎相同颜色。

99. 根据权利要求 97 所述的粒子，其中磁性或非磁性颜料镀膜结构的一个或两个具有离散的变色效果。

100. 根据权利要求 97 所述的粒子，其中磁性和非磁性颜料镀膜结构有几乎相同的变色效果。

101. 一种光学粒子包括：

一个基座，该基座的一个表面有第一和第二非重叠区域；

在第一区域上的一个多层次磁箔结构，该磁箔结构的磁性特性由一层非光学可观察到的磁性层提供；及

在第二区域上的一个非磁箔结构。

102. 根据权利要求 101 所述的粒子，其中非磁箔结构有一种与磁箔结构几乎相同颜色。

103. 据权利要求 101 所述的粒子，其中磁箔或非磁箔结构的一个或两个具有离散的变色效果。

104. 根据权利要求 101 所述的粒子，其中磁性箔和非磁性箔结构有几乎相同的变色效果。

105. 根据权利要求 101 所述的粒子，其中磁箔和非磁箔结构有不同的变色效果。

106. 一种光学粒子包括：

带有一个上表面区域的一个基座；

在基座的上表面区域上的一个多层次磁箔结构，该磁箔结构的磁性特性由一层非光学可观察到磁性层提供；及

在磁箔结构的至少一部分上的一个非磁箔结构。

107. 一种光学粒子包括：

带有一个上表面区域的一个基座；

在基座的上表面区域上的一个非磁箔结构；及
在非磁箔结构的至少一部分上的一个多层磁箔结构，该磁箔结构的磁性特性由一层非光学可观察到磁性层提供。

108. 一种磁性颜料片包括：

一个磁核心段包括：

带有一个第一主表面，一个与其相对的第二主表面和至少一个侧表面的中心磁性层；及

在磁性层第一主表面上的一个第一反射层，和在磁性层的第二主表面上的一个相对的第二反射层；及

在第一反射层上的一个第一介质层，和在第二反射层上的一个第二介质层，第一和第二介质层由包括高折射率材料和低折射率材料的交替介质光学堆组成。

109. 根据权利要求 108 所述的颜料片，其中第一和第二介质层的镀膜结构选自 (高低)ⁿ, (低高)ⁿ, (低高低)ⁿ, 和 (高低高)ⁿ, 这里 n = 1-100, 而且低和高层在一个设计波长中为 1QW.

多层磁性颜料片和箔

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及颜料和箔。尤其涉及到带有磁性层的多层颜料片和箔片，及与带有磁性层的多层颜料片结合在一起的颜料混合物。

2. 相关技术

各种颜料，着色剂以及箔已经被发展到广泛的应用领域。例如，磁性颜料已经被开发应用于如装饰炊具，带图案的表面，及安全设备。同样，变色颜料也已经被开发应用于如化妆品，墨水，镀膜材料，装饰品，陶制品，汽车涂料，防伪热贴邮，以及用于安全文件和货币的防伪墨水。

变色颜料，着色剂以及箔具有随着入射光角度的变化，或随着观察者的观察角度而改变颜色的特性。颜料和箔的变色特性可以通过光学薄膜的适当设计或通过对用来形成颜料片或箔镀膜结构的分子形式的定向来控制。通过改变参数，如形成颜料片和箔的各层的厚度以及每层的折射率可获得所需要的效果。观察到的对于不同观察角或不同入射角的颜色的变色是由组成各层的材料的选择性吸收及波长依存干涉效应的混合结果。由经过多重反射的光波的重叠而产生的干涉效应产生了在不同角度观察到的颜色的变色。由于由在特定波长选择性地被加强的一种材料的各层内光路长度的不同而引起的干涉效应的变化，随着观察角度的变化，最大反射的位置和强度产生变化。

各种方法被用来获得这种变色效果。例如，通常由多层薄膜做成的多层小片被散入一种媒介如涂料或墨水，随后这种媒介被涂在某一物体的表面。这种薄膜片也可被镀色以达到所需的颜色和光学效果。另一种方法是将带有变化层的小金属或硅基片密封，再将此密封的基片散入一种媒介如涂料或墨水。此外，箔片也可以由在一个基片材料

上的多层薄膜做成。

制作一个多层薄膜结构的一种方法是将其做在具有一个释放层的一个可变形的网状材料上。将各层沉积在网上的方法在形成薄膜镀膜结构的技术中已为大家所熟悉，如物理汽相沉积（PVD），喷涂，或类似的方法。多层薄膜结构随后被从网状材料上取下，以形成薄膜变色片，这可以加到一种聚合媒介如用作墨水或涂料的各种颜料工具。除了变色片外，添加济可以被加到墨水或涂料中以获得所需的变色效果。

变色颜料或箔由包括相同基础层的一个多层薄膜结构做成。这些层包括以不同的顺序叠放的一层或多层的吸收层，一层或多层的介质层，以及附加性的一种反射层。镀膜层可以有一个对称的多层薄膜结构，如：

吸收层/介质层/反射层/介质层/吸收层；或者

吸收层/介质层/吸收层。

镀膜层也可以有一个非对称的多层薄膜结构，如：

吸收层/介质层/反射层。

例如，菲利普（Phillips）等人所有的美国第 5,135,812 号专利描述了带有几个不同结构层，如透明介质层和半透明金属层的变色薄膜片，该专利附此作为参考。在菲利普等人所有的美国第 5,278,590 号专利中描述了一种对称三层光干涉膜，该镀膜包括基本上为相同材料和厚度的第一和第二部分透射吸收层，以及置于第一和第二吸收层之间的一个介质间隔层，该专利附此作为参考。

菲利普等人所有的美国第 5,571,624 号专利描述了用于涂料的变色小片，该专利附此作为参考。这些小片由一个对称的多层薄膜结构形成，其中一个第一半不透明层如铬层被置于一个基座上，一个第一介质层被置于第一半不透明层上。一个不透明反射金属层如铝被置于第一介质层上，接着是与第一介质层相同材料和厚度的第二介质层。一个与第一半不透明层相同材料和厚度的第二半不透明层被置于第二介质层上。

关于磁性颜料，菲利普等人所有的美国第 4,838,648 号专利

(下文简称“菲利普‘648”）描述了一种薄膜磁性变色结构，其中磁性材料可以被用作反射层或吸收层。一种被提到的磁性材料为一种钴镍合金。菲利普‘648发明了带有下列结构的薄片和箔：

染色的上层/吸收层/介质层/磁性层/基层；

染色的上层/吸收层/介质层/磁性层/介质层/吸收层/染色的上层
以及

粘接层/磁性层/介质层/吸收层/可释放硬膜层/基层。

通过将磁性片暴露于一种磁力以在颜料结构中产生物理变体来形成格子表面。例如，巴特扎(Batzar)等人所有的美国第6,103,361号专利(下文中简称为“巴特扎专利”)采用由可磁化材料做成的颜料来装饰厨具。特别是，巴特扎专利是用来控制不锈钢片在聚合氯化合物释放镀膜中的方向以使格子中至少有一些片的长度大于镀膜层的厚度。格化基座通过对位于镀膜的基层下面的可磁性化模具的边缘施加磁力以改变颜料片在镀膜中的方向来形成，因而形成一种图像效果或图像格。不过，巴特扎并没讨论采用磁性层的光学薄膜堆或片晶。再者，虽然在巴特扎专利中的不锈钢片适用于装饰厨具，但它们的反射效果却很差。

普拉特(Pratt)等人所有的美国第2,570,856号专利(下文中简称为“普拉特”)讨论了基于铁磁金属片上的金属颜料片。不过，和巴特扎一样，普拉特采用了很差的反射金属，也没有提到用光学薄膜堆。

柏木(Kashiwagi)等人的美国第5,364,689号和5,630,877号专利(下文一起简称“柏木专利”)描述了用来生成由磁性形成的涂料格的方法和装置，这些专利附此作为参考。柏木专利提出了使用一种磁性涂料层，它包括在一个涂料媒介中的非球形磁性粒子。一个带有具有所需格子形状的磁场线的磁场施加在该涂料层上。最终的格子则由在硬化了的涂料中的磁性粒子的不同指向生成。

史密德(Schmid)等人的欧洲专利公开第EP686675B1号专利(下文简称“史密德”)试图在多层颜料片中加入一个磁性层，该专利描述了层变色结构，包括如下所示的位于介质层和中心铝层之间的一层磁

性层：

氧化物/吸收层/介质层/磁体/铝/磁体/介质层/吸收层/氧化物

因此，史密德先用铝片，然后将这些铝片镀上磁性材料。不过，覆盖的磁性材料减弱了颜料的反射特性，这是因为铝是第二亮的金属（继银之后），这意味着任何磁性材料都会减弱反射能力。再者，史密德用由球磨生成的铝片，而球磨限制了能够获得的层光滑度。

理查特(Richter)等人的专利公开第EP70508A1号(下文简称“理查特”)描述了用磁头划线来提供三维效果的方法。理查特描述了在一个空间变化的磁场中排列磁性颜料而得到的三维的效果。理查特采用了标准的颜料(铁酸钡，铁酸锶，钐/钴，铝/钴/镍合金，以及通过烧结及快速淬火而成的金属氧化物)，没有一种是由光学薄膜堆组成。更确切地说，这些粒子都是硬磁类型。理查特在镀膜的顶面或两面上使用了电磁极片。不过，理查特使用了一种移动系统，并要求“描绘”图案。“描绘”需要花时间，这不利于批量生产工序。

史丹因阁柔(Steingroever)等人的美国第3,791,864号专利(下文简称“史丹因阁柔”)描述了通过磁格定向磁粒的一种格化方法，该磁格生成在预先由一个磁场格化的基膜层内。基膜包括 $MO_x 6Fe_2O_3$ 类的磁粒子，其中M可以是元素钡，锶，钴或铅中的一种或多种。在镀上一个连续的液体基膜层之后，将其硬化，接着基膜区域被一个磁场磁化。随后，涂上带有悬浮磁性粒子的颜料媒介。悬浮的磁粒最后被来自基膜磁格中的磁力定向，产生了最终的格子。不过，史丹因阁柔的不足之处是在基膜中出现散射磁像，这会将散射的图像传到顶层镀膜层。这种分辨率的减低是由于高磁场在可能生成的分辨率中受到限制。这种限制是由所需的磁像周围的高磁场线产生的，因此影响基膜中的不需磁化的磁粒，而使图像变得模糊。

因此，有必要改善带磁性的多层颜料片和箔，以克服或避免上述的问题和局限。

发明概要

根据实施例和在此广泛描述的本发明提供了带有磁性的颜料片和

箔。颜料片可以在一个磁核层的相对面上有一个对称的镀膜结构，也可以有一个所有层都在磁性层的一面上的非对称镀膜结构，或者是包围一个磁核的一个或多个密封镀膜。.颜料片和箔的镀膜结构包括至少一层磁性层和附加性的一层或多层反射层，介质层及吸收层。在本发明的变色实施例中，镀膜结构包括在磁性层和反射层上的介质层，及在介质层上的吸收层。本发明的非变色实施例，包括一个在两个反射层之间，或者被一个反射层密封的磁性层，在两个介质层之间或者被一个介质层密封的磁性层，在两个磁性层之间或被一个磁性层密封的介质层，以及一个由着色层密封的一个磁性层。

变色实施例显示离散的变色，以便在第一个入射角或观察角有一个第一种颜色，而在第二个入射或观察角有与第一种颜色不同的第二种颜色。颜料片可以被散入液体媒介，如涂料或墨水以生成用于到物体或纸张的着色成分。箔可以粘接到各种物体上或可以作在一个载体基座上。

通过下面的描述和所附的权利要求书，本发明的这些和其他特点将会更明了，或者可以通过对下文中的实施例进行实践而得以了解。

图示简述

为了更好地说明本发明所具有的上述及其他的优势和特点，上述简要描述的本发明将通过下列所附的图示中的实施例进行说明。应该知道这些图示只是本发明典型的实施例，所以并不能看作对本发明范围的限制，通过所附的图示将对本发明进行详细具体的说明，其中：

图 1 是根据本发明的一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 2 是根据本发明的另一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 3 是根据本发明的又一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 4 是根据本发明的另一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 5 是根据本发明的又一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 6 是根据本发明的另一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 7 是根据本发明的又一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 8 是根据本发明的另一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 9 是根据本发明的另一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 10 是根据本发明的另一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 11 是根据本发明的另一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图

图 12 是根据本发明的又一个实施例的磁性片的镀膜结构的示意图；

图 13 是根据本发明的一个实施例的磁性箔片的镀膜结构的示意图；

图 14 是根据本发明的另一个实施例的磁性箔片的镀膜结构的示意图；

图 15 是根据本发明的另一个实施例的磁性箔片的镀膜结构的示意图；

图 16 是根据本发明的另一个实施例的光学粒子的镀膜结构的示意图； 及

图 17 是根据本发明的另一个实施例的光学粒子的镀膜结构的示意图。

发明详述

本发明涉及带有磁性层的多层颜料片和箔， 及带有磁性颜料片的

颜料成分。颜料片与箔可用来生成用肉眼无法被观察到的保密特性，和给保密器件生成三维图像，或者给一个产品添加装饰特性。这些肉眼无法看到的保密特性是通过将磁性层埋在颜料片或箔的其它层之间提供的，这样，只有上面的各层暴露在外面。

类似于三维的效果可以通过将颜料片或箔暴露于一个外磁力来提供，因而使颜料的一些平面与镀膜层的表面垂直定向。没被定向的颜料的平面与镀膜层表面平行。类似于三维的效果是由于粒子的排列，而使纵横比与磁场定向，也就是说，颜料的最长部分与磁场线对齐。在这种情况下，颜料的表面就偏离观察者，偏离的程度取决于磁力的强弱。在极限或最大定向条件下，镀膜呈黑色。当偏离黑色时，就慢慢地变为颜料平面表面的颜色，也就是说，变色，非变色，例如，蓝色，或者如铝为银色。结果得到的是一个有色的类似于三维的效果，类似于随着观察角的变化而移动的全息效果。通过使用磁性颜料生成类似于三维图像的方法，在一个题为《通过使用磁性颜料生产有图案的镀膜物体的方法》的待审美国专利申请第 13676.167 号中有详细说明，该发明附此作为参考。

与许多现有的磁性颜料片不同的是，本发明的颜料片不仅由可磁化材料构成，而且包括可磁化和非可磁化材料。例如，本发明包括带有一个埋在一个或多个反射层内的磁性层的颜料片。在另一个实施例中颜料片包括一个被介质层包围的磁核。而在另一个实施例中，颜料片包括一个由磁性层包围的介质核。

当磁性层在反射层之间或之内时，本发明与现有技术相比有一个重大改进，那就是可以获得更高的色度和亮度。通过将颜色较暗的磁性材料放在反射层中，本发明可以完成两个目标：1) 维持反射层的反射率；及 2) 观察者将不能将内部没有磁性材料的变色颜料片与带有磁性材料的颜料片区分开。例如，将两个镀膜的物体并排放在一起，一个在镀膜层内带有磁性材料而另一个没有，但对观察者来说，两者看起来是一样的。不过，除了变色效果外，磁性变色颜料片还提供了一个隐蔽的保密特性。这样，用一个磁性探测系统，颜料片中的磁性

隐蔽信号就可以用如一个法拉第旋转探测器读出。

在本发明的各个实施例中，颜料片和箔随着入射光角度或观察者的观察角度的变化会有较大的色度和色调的变化。这种光学效果，也就是大家所知的角度染色性或“变色”；使一个观察到的颜色随着照明或观察者角度而变化。因此，这种颜料片和箔在第一个入射角或观察角度呈现第一种颜色，在第二个入射角或观察角度呈现与第一种颜色不同的第二种颜色。颜料片可以被散入液体媒介如涂料或墨水以生成用于物体或纸张上的各种变色着色成分。箔可以被粘压到各种物体上，或也可以被做一个载体基座上。

一般说来，变色颜料片可以在一个磁核层的相对面上有一个对称的镀膜结构，可以有一个非对称的镀膜结构，其中大多数的层在磁核层的一边上，或者，可以做成包着一个磁核的一层或多层密封镀膜层。颜料片和箔的镀膜结构通常包括一个带有一个磁性层和其它附加层的磁核，在磁核上的一个介质层，及在介质层上的一个吸收层。

本发明的变色颜料片和箔可以通过用传统的众所周知的镀膜结构的薄膜沉积技术形成。这种薄膜沉积技术的不限定例包括，物理汽相沉积（PVD），化学汽相沉积（CVD），等离子加强（PE）的变体如等离子加强化学汽相沉积（PECVD），或下游等离子加强化学汽相沉积，喷射，电解沉积，和其它类似的可以形成分离和均一薄膜层的沉积方法。

本发明的变色颜料片可以通过各种生产方法制成。例如，颜料片可以通过一个网状镀膜工序形成，其中各层按顺序用传统的沉积技术沉积在一个网状材料上，以形成一个薄膜结构，该结构接着被破碎，并从网上取下，例如用溶解剂，以形成许多薄膜片。

在另一个制作方法中，包括至少一层磁性层的一层或多层的薄膜层被沉积在一个网上以形成一个薄膜，该薄膜该结构接着被破碎，并从网上取下，以形成许多颜料预备片。如果需要预备片还可以被磨得更碎。在随后的密封工序中预备片被镀上剩余层或多层剩余层，以形成许多颜料片。一种类似的工序在 2000 年二月 24 日申请的美国第

09/512,116 号专利申请中有详细的描述，此发明附此作为参考。

在另一种制作方法中，磁性粒子可在随后的一个密封工序被镀膜，以形成许多颜料片。当一个密封工序被用来形成颜料片的外围层时，每个相应的密封层是一个由一种材料组成的连续层，并在颜料结构周围有几乎相同的厚度。在本发明的一些实施例中，密封层可以是一种有色的介质材料或一种加有着色剂的有机层。

现在回到示意图中，其中相似的结构用相似的名称表示，这些图示只显示为理解本发明所需的结构。图 1 是根据本发明的一个实施例的一种反射磁性颜料片（“RMF”）20。反射磁性颜料片 20 是一个有一个基本对称的薄膜结构的三层设计，包括一个中心磁性层 22 和在中心磁性层的一个或两个相对主表面上的至少一个反射层。因此，反射磁性颜料片 20 包括一个置于一个反射层 24 和一个相对的反射层 26 之间的磁性层。通过将磁性层放在高反射的反射层之间，如铝，反射层的光学特性不会受到影响，颜料片仍保持高反射。反射磁性颜料片 20 可以被用作颜料片或者也可以被用作如在一个变色颜料片中的带有附加层的一个中心部分。在变色颜料片中，维持高反射层对于保持高亮度和色度来说非常重要。反射磁性颜料片 20 的镀膜结构中的每一层将在下面进行更为详细的讨论。

磁性层 22 可以用任何磁性材料做成，如镍，钴，铁，钆，铽，镝，铒，以及它们的合金或氧化物。例如，可以用钴与镍的重量比分别为约 80% 和约 20% 的一种钴镍合金。在钴镍合金中这些金属的比例可以上下变化 10%，仍能获得所需的结果。因此，钴在合金中的重量比可以从约 70% 到约 90%，而镍在合金中的重量比则可为从约 10% 到约 30%。其它合金的例子包括铁/硅，铁/镍，铁/钴，铁/镍/钼，以及它们的混合物。也可用硬磁类 SmCo_5 , NdCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Sr}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$, TbFe_2 , Al-Ni-Co , 以及它们的混合物，及 Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 等尖晶石铁酸盐，或 YIG 或 GdIG 等石榴石，以及它们的混合物。可以根据反射或吸收特性以及磁性特性对磁性材料进行选择。当用作反射层时，磁性材料被沉积到一个厚度使其几乎不透明。当用

作吸收层时，磁性材料被沉积到一个厚度使其不是几乎不透明。用作吸收层时，磁性材料的典型厚度为从约 2 纳米到约 20 纳米。

虽然可以用范围广泛的磁性材料，但是在本发明中的一些实施例中最好是用“软”磁铁。这里的“软磁铁”指的是任何具有铁磁特性的材料，但在与一个磁力接触后其剩磁几乎为零。软磁铁对附加磁场的反应迅速，但有很低（矫顽磁场(H_c) = 0.05-300(奥斯特)）或者零矫顽磁力，或在拿去磁场后保持很低的磁力线。同样，这里的“硬磁铁”（也叫作永久磁铁）指的是导磁率远远大于 1 任何材料及具有磁滞特性的任何材料。

本发明的颜料片和箔中用来做成磁性层的磁性材料的矫顽磁力最好小于约 2000 奥斯特 (Oe)，小于约 300 奥斯特更好。矫顽磁力指的是一种材料被一个外来磁场消磁的能力。矫顽磁力的值越高，磁场移走后要用来消磁的磁场就越强。在本发明的一些实施例中，磁性层最好是“软”磁材料（容易被消磁的），这与具有很强的矫顽磁力的“硬”磁材料正好相反（很难被消磁）。根据本发明的磁性变色设计的箔，颜料或着色剂的矫顽磁力最好在约 50 奥斯特到约 300 奥斯特的范围内。这些矫顽磁力比在标准的记录材料中低。因此，在磁性变色颜料片和磁性非变色颜料片中用软磁铁的本发明的最佳实施例是对传统技术的一种改进。颜料片中使用软磁材料使颜料片更容易散开而不会结块。

磁性层 22 可以做成有约 200 埃 (Å) 到约 10000 埃的合适物理厚度，最好是从约 500 埃到约 1500 埃。不过，业内人士可以从本发明中看出，磁性层的最佳厚度将随着所用的特定磁性材料以及使用目的而变化。例如，根据光学要求，一个磁性吸收层的厚度将比一个磁性反射层薄，而一个隐蔽磁性层的厚度则只取决于材料的磁性。

反射层 24 和 26 可以由各种反射材料做成。虽然也可用非金属反射材料，但是目前最好的材料是一种或多种金属，一种或多种金属合金，或者它们的混合物，这是因为它们的反射率较高而且也易于使用。用于反射层的合适金属材料的不限定例子包括铝，银，铜，金，铂，锡，钛，钯，镍，钴，铑，铌，铬，和它们的混合物或合金。这些可

以根据需要进行选择。反射层 24 和 26 可以做成有约 400 埃到约 2000 埃的合适物理厚度，最好是从约 500 埃到约 1000 埃。

在另一个实施例中，相对的介质层可以附加性地加到反射层 24 和 26 上。这些介质层为反射磁性颜料片 20 增加了持久力，坚硬度和防腐能力。或者，可以用一层密封介质层将反射层 24, 26 和磁性层 22 几乎包起来。为了颜料片的颜色效果，介质层可以是透明的，或者可以有选择性吸收。用于介质层的合适介质材料的例子将在下边进行描述。

图 2 是根据本发明的一个实施例的基于反射磁性颜料片的一种磁性变色颜料片 40。颜料片 40 通常是一个在反射磁性颜料片 42 的相对面上有各层的对称多层薄膜结构。这样，第一和第二介质层 44 和 46 分别在反射磁性颜料片 42 的相对面上，第一和第二吸收层 48 和 50 分别在介质层 44 和 46 层上。反射磁性颜料片与上文讨论的图 1 中的相同，下面对介质层和吸收层进行更为详细的讨论。

介质层 44 和 46 在颜料片 40 的薄膜堆结构中起着间隔器的功能。这些层被做成具有一个有效的光学厚度以便提供干涉颜色和所需的变色特性。为了有助于颜料片的颜色效果，介质层可以是透明的，或者具有选择性吸收。光学厚度是一个大家熟知的光学参数，定义为乘积 ηd ，其中 η 表示层的折射率， d 表示层的物理厚度。通常，一层的光学厚度用四分之一波长光学厚度(QWOT)来表示，也就是相当于 $4\eta d/\lambda$ ，其中 λ 表示一个满足四分之一波长光学厚度条件的波长。根据所需变色，介质层的光学厚度范围可以在约 400 纳米的设计波长时的约 2QWOT 到在约 700 纳米的设计波长时的约 9QWOT，最好是在 400 到 700 纳米的时为 2 到 6 QWOT。根据所需的颜色特性，介质层的物理厚度通常为约 100 纳米到约 800 纳米。

用于介质层 44 和 46 的合适材料包括那些具有“高”折射率的材料，这里指的是折射率大于约 1.65，以及那些“低”折射率的材料，这里指的是约为 1.65 或更小。介质层的每一层可以由单一材料或多种材料的混合物做成。例如，介质层可以只由一种低折射率材料或只由

一种高折射率材料做成，可以由两种或多种低折射率材料的混合或多次层做成，可以由两种或多种高折射率材料的混合或多次层做成，或可以由低折射率材料和高折射率材料的混合或多次层做成。另外，介质层可以一部分或全部由高/低介质光学堆做成，这将在下面进行详细讨论。当一个介质层的一部分由介质光学堆做成时，介质层的其余部分可以由如上所述的单一材料或各种材料的混合物做成。

适合用于介质层的高折射率材料的例子包括硫化锌(ZnS)，氧化锌(ZnO)，氧化锆(ZrO₂)，二氧化钛(TiO₂)，钻石碳，氧化铟(In₂O₃)，氧化铟锡(ITO)，五氧化钽(Ta₂O₅)，氧化铈(CeO₂)，氧化钇(Y₂O₃)，氧化铕(Eu₂O₃)，氧化铁如四氧化三铁(Fe₃O₄)和三氧化二铁(Fe₂O₃)，氮化铪(HfN)，碳化铪(HfC)，氧化铪(HfO₂)，氧化镧(La₂O₃)，氧化镁(MgO)，氧化钕(Nd₂O₃)，氧化镨(Pr₆O₁₁)，氧化钐(Sm₂O₃)，三氧化锑(Sb₂O₃)，一氧化硅(SiO)，三氧化硒(Se₂O₃)，氧化锡(TiO)，三氧化钨(WO₃)，以及它们的混合物等等。

适合用于介质层的低折射率材料包括二氧化硅(SiO₂)，氧化铝(Al₂O₃)，氟化金属如氟化镁(MgF₂)，氟化铝(AlF₃)，氟化铈(CeF₃)，氟化镧(LaF₃)，氟化钠铝(如Na₃AlF₆或者Na₅Al₃F₁₄)，氟化钕(NdF₃)，氟化钐(SmF₃)，氟化钡(BaF₂)，氟化钙(CaF₂)，氟化锂(LiF)，以及它们的混合物或者是任何折射率约为1.65或更小的其他低折射率材料。例如，有机单体和聚合体都可以用作低折射率材料，包括，二烯或烯烃如丙烯酸盐(如甲基丙烯酸酯)，全氟烷基，聚四氟乙烯(Teflon)，氟化乙丙烯(FEP)，以及它们的混合物等等。

值得一提的是上述介质材料中有好几种通常是以非理想配比的形式存在，这通常取决于用来将介质材料沉积为镀膜层的具体方法，上述的化学名称指大约的化学计量。例如，一氧化硅和二氧化硅的硅与氧的标称比例分别为1:1和1:2，但是一个特定介质镀膜层的实际硅氧比与这标称值多少有些不同。这些理想配比的介质材料也在本发明的范围内。

如上所述，介质层可以由有低折射率(L)和高折射材料(H)交

替层的高/低介质光学堆做成。当一个介质层由高/低介质堆做成时，变色角度取决于介质堆中各层折射率的组合。适合用于介质层的堆结构例包括低高 (LH)，高低 (HL)，低高低 (LHL)，高低高 (HLH)，高低高低 (HLHL)，低高低高 (LHLH)，或(低高低)ⁿ 或 (高低高)ⁿ，其中 $n = 1-100$ ，以及它们的重叠和混合。在这些堆中，例如低高 (LH) 表示一个低折射率材料和一个高折射率材料的分离层。在另一个实施例中，高/低介质堆做成有梯度的折射率变化。例如，介质堆可以由有从低到高梯度折射率，从高到低梯度折射率，[低到高到低]ⁿ 梯度折射率，[高到低到高]ⁿ 梯度折射率的各层，这里 $n = 1-100$ ，以及它们的重叠和混合做成。梯度折射率是由相邻层的折射率的一个梯度变化，低到高的折射率或高到低的折射率形成的。层的梯度折射率可以通过在沉积过程中改变气体或者以不同比例同时沉积两种材料（如低和高）形成。各种高/低光学堆可以用来加强变色性能，为介质层提供减反射特性，及改变本发明颜料片的可能的颜色空间。

每层介质层可以由相同的材料或不同的材料做成，可以有相同或不同的物理或光学厚度。当介质层由不同的材料做成或有不同的厚度时，颜料片的每一面会呈现不同的颜色，并且得到的颜料片或涂料的混合物将呈现一种由该两种颜色结合而得到的一种新颜色。最终颜色将基于来自颜料片两面的两种颜色的叠加理论。在许多颜料片中，最终颜色将是来自不同的面向观察者的颜料片的随意分布的两种颜色的叠加。

颜料片 40 的吸收层 48, 50 可以由任何具有所需吸收特性的吸收材料做成，包括那些在电磁光谱的可见部分中均一吸收和非均一吸收的材料。因此，选择性吸收材料或非选择性吸收材料都可以使用，这取决于所需的颜色特性。例如，吸收层可以由沉积一定厚度的非选择性吸收的金属材料做成，在该厚度吸收层至少是部分吸收或半不透明的。适合做吸收材料的非限定例包括金属吸收材料如铬，铝，镍，银，铜，钯，铂，钛，钒，钴，铁，锡，钨，钼，铑，和铌，以及它们相应的氧化物，硫化物和碳化物。其它合适的吸收材料包括碳，石墨，

硅， 锌， 金属陶瓷， 三氧化铁或其它金属氧化物， 混于一个介质矩阵中的金属， 和其它在可见光谱中能够起到均一或选择性吸收层的材料。 上述吸收材料的各种化合物， 混合物， 或合金也可以用来做颜料片 40 的吸收层。

适合上述吸收层材料的合金例包括铬镍铁合金， 不锈钢， 耐盐酸镍基合金（如镍-钼-铁； 镍-钼-铁-铬； 镍-硅-铜）以及含钛合金， 如钛碳混合物(Ti/C)， 钛钨混合物(Ti/W)， 钛铌混合物(Ti/Nb)， 和钛硅混合物(Ti/Si)， 以及它们的混合物。 如上所述， 吸收层也可以由具有吸收特性的金属氧化物， 金属硫化物， 金属碳化物或者它们的混合物做成。 例如， 一种较合适的吸收氟化材料为氟化银。 适合用于吸收层的化合物的其它例包括含钛化合物， 如氮化钛， 氮氧化钛(TiN_xO_y)， 碳化钛(TiC)， 碳氮化钛 (TiN_xC_z)， 氮氧碳化钛 ($TiN_xO_yC_z$)， 硅化钛 ($TiSi_2$)， 硼化钛 (TiB_2)， 以及它们的混合物。 在 TiN_xO_y 和 $TiN_xO_yC_z$ 中， 最好是 $x = 0$ 到 1 ， $y = 0$ 到 1 ， $z = 0$ 到 1 ， 其中在 TiN_xO_y 中 $x + y = 1$ ， 在 $TiN_xO_yC_z$ 中 $x + y + z = 1$ 。 对于 TiN_xC_z ， 最好是 $x = 0$ 到 1 ， $z = 0$ 到 1 ， 并且 $x + z = 1$ 。 或者， 吸收层可以由钛矩阵中的含钛合金组成， 或者可以由钛合金矩阵中的钛组成。

业内人士可以看出吸收层也可以由磁性材料做成， 如钴镍合金。 由于减少了所需的材料的数量， 这样可以简化磁性变色器件或结构的制造。

吸收层的物理厚度范围可从约 30 埃到约 500 埃， 最好是从约 50 埃到约 150 埃， 这取决于吸收层材料的光学常量以及所需的波峰变化。 每层吸收层可以由相同的材料或不同的材料做成， 每层可以有相同或不同的物理厚度。

在另一个颜料片 40 的实施例中， 可以提供一个非对称的变色颜料片， 它包括一个带有与图 2 中所示的反射磁性颜料片 42 的一面上相同各层的薄膜堆结构。 因此， 非对称变色颜料片包括反射磁性颜料片 42，在反射磁性颜料片 42 上的介质层 44， 及在介质层 44 上的吸收层 48。 其中的每一层可以由相同的材料组成，并可以有相同的厚度，与上述

颜料片 40 的相应各层一样。此外，非对称变色颜料片可以通过一个网状镀膜工序做成，如上所述的将各层按顺序沉积到一个网状材料上以形成一个薄膜结构，它们随后被破碎并从网上取下以形成许多的颜料片。

在另一个实施例中，颜料片 40 可以没有吸收层。在该实施例中，相对的介质层 44 和 46 由上述的高/低介质光学堆做成。因此，介质层 44 和 46 可以被做成使颜料片 40 的镀膜结构为：(高低)ⁿ/反射磁性颜料片/(低高)ⁿ, (低高)ⁿ/反射磁性颜料片/(高低)ⁿ, (低高低)ⁿ/反射磁性颜料片/(低高低)ⁿ, (高低高)ⁿ/反射磁性颜料片/(高低高)ⁿ, 或其它类似的结构，这里 $n = 1$ 到 100 ，低和高层在一个设计波长下为四分之一波长 (QW)。

图 3 是根据本发明的另一个实施例的一种反射磁性片或粒子 (“RMP”) 60。RMP 60 是一个带有一层几乎包着并密封一核心磁性层 64 的反射层 62 的两层设计。通过将磁性层插入反射层中，反射层的光学特性不会受到影响，反射层仍保持高反射率。RMP 60 可以被做成一个颜料粒子，或被用作带有附加层的核心部分。磁性层和反射层可以由与上述反射磁性颜料片 20 相同的材料组成。

在另一个实施例中，一个介质层可以附加性地被加到反射层 62 上，以增加 RMP60 的持久性，硬度和抗腐蚀性。介质层可以是透明的，或可以有选择性吸收，以助颜料片的颜色效果。

图 4 是基于本发明的其他实施例的密封反射磁性颜料片或者 RMP 的一个磁性变色颜料片 80 的镀膜结构（带有阴影线的）。颜料片 80 有一个磁核段 82，它或是反射磁性颜料片或是 RMP，可以通过用一个几乎包围磁核段 82 的密封介质层 84 来进行表面镀膜。镀在介质层 84 上的一个吸收层 86 为颜料片 80 提供一个外密封层。图 4 中颜料片 80 一边的半球虚线表示介质层 84 和吸收层 86 可以由围绕着磁核段 82 的连续层做成。

或者，磁核段 82 和介质层可以以薄膜心片堆的形式存在，其中相对的介质层 84a 和 84b 预先做在磁核段 82（反射磁性颜料片）的上

表面和下表面上，但不在至少一个侧面上，吸收层 86 密封薄膜堆。一个密封工序也可以用来在颜料片 80 上形成附加层，如封顶层（没有图示）。颜料片 80 显示一个离散的变色，使颜料片在第一个入射角或观察角时有一个第一种颜色，而在第二个入射角或观察角时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

在又一个实施例中，颜料片 80 可以没有吸收层。在该实施例中，介质层 84 由类似于前面所述的介质光学堆的连续的高/低介质光学镀膜做成。因此，介质层 84 可以有如下的镀膜结构(高低)ⁿ, (低高)ⁿ, (低高低)ⁿ, (高低高)ⁿ, 或其它类似的结构，这里 n = 1 到 100，低和高在一个设计波长下为 1QW。

图 5 是根据本发明的一个变色颜料片 100 的另一种镀膜结构。颜料片 100 包括一个磁核段 82，和一层单层介质层 84，该介质层延伸到磁核段 82 的上表面和下表面，以形成一个介质镀膜的预备片 86。磁核段 82 可以是一个反射磁性颜料片，RMP 或一个磁性层。介质镀膜预备片 86 有两个侧面 88 和 90。虽然侧面 90 是均匀的并只由介质层 84 的介质材料做成，侧面 88 有几个明显的分别是介质层，磁核段，介质层的表面区域 88a, 88b, 88 c. 介质镀膜预备层 86 的所有表面又由一个吸收层 92 进行镀膜。吸收层 92 与介质层 84 和磁核段 82 在侧面 88 处相接触。

由于与前述美国专利申请 09/512,116 号所发明的内容相似的一个预备片镀膜工序，通常会产生颜料片 100 的结构。预备片可以是一种介质镀膜片，其中一个介质镀膜层将反射磁性颜料片或 RMP（图 4）或一个磁性层（图 10）完全包围。用任何传统的破碎工序，如捻磨，将预备片弄破为小尺寸的预备片。破碎后的预备片将包括一些带有顶面和底面介质层但在预备片的侧面没有介质镀膜的预备片，如图 2 所示的颜料片 40 的实施例，其中反射磁性颜料片 42 在顶面和底面镀有介质层 44 和 46。其它破碎后的预备片将有一层延伸到磁核段的顶面和底面的单一介质层，而使磁核段的一个侧面暴露在外，如图 5 所示的介质镀膜预备片 86。由于破碎工序，几乎所有破碎后的预备片都有

一个侧面的至少一部分暴露在外。破碎后的预备片的各表面随后被镀上一层吸收层，如图 4 和 5 的颜料片所示。

图 6 是一个复合磁性颜料片 (“CMF”)120，该颜料片包括一个中心介质支持层 122，在其相对的主表面上有第一和第二磁性层 124, 126。通过在磁性层之间插入介质层，CMF120 的稳定性得到大大的加强，强度也有大幅度的提高。附加介质层（没有图示）可以有选择地加到磁性层 124, 126 上。这些附加介质层给 CMF120 增加了持久性，硬度和防腐能力。CMF120 本身可以做为颜料片，或可以作为有附加层的磁核段。磁性层 124, 126 可以由上述的任何磁性材料做成。

用作支持层 122 的介质材料最好是无机的，这是因为已经发现无机介质材料具有很好的碎性和硬性。可以使用的各种介质材料包括氟化金属，氧化金属，硫化金属，氯化金属，碳化金属，以及它们的混合物等等。介质材料可以是晶体态，无组织态或半晶体态。这些材料是现成的，而且很容易用于物理或化学汽相沉积工序。合适的介质材料例包括氟化镁，一氧化硅，二氧化硅，氧化铝，二氧化钛，氧化钨，氮化铝，氮化硼，碳化硼，碳化钨，碳化钛，氮化钛，氮化硅，硫化锌，玻璃片，钻石碳，以及它们的混合物等等。或者，支持层 122 可以由带有一个较高纵横比的预先形成的介质或陶制预备片材料如天然的片晶矿石（如过氧云母，或滑石），或由玻璃，氧化铝，二氧化硅，碳，氧化云母铁，镀膜的云母，氮化硼，碳化硼，石墨，氯氧化铋形成的人造片晶，以及各种混合物等等做成。

在另一个实施例中，不是用介质支持层 122，而是各种具有足够的拉压强度比的半导体和导体材料可以起到支持层的功能。这些材料的例子包括硅，硅化金属，由第 III, IV, 或 V 组元素做成的任何半导体化合物，带有体心立方晶体结构的金属，含陶合金成分或化合物，半导体玻璃，它们的各种混合物等等。不过，从本发明可知，提供在此描述的功能并有玻璃性质能够起到坚硬层的作用任何支持材料都可以作为这些材料之一的替代品。

支持层 122 的厚度可以从约 10 纳米到约 1000 纳米，最好是从约

50 纳米到约 200 纳米，但不能将这些范围作为硬性的限制。

图 7 是根据本发明的另一个实施例的一个复合磁性粒子 (“CMP”) 140。 CMP140 是一个带有几乎包着并密封一个中心支持层 144 如一个介质层的磁性层 142 的两层设计。通过将支持层插入磁性层内， CMP140 的稳定性和硬度得到了大大的加强。支持层有利于增加颜料片的硬度和持久性。磁性层 142 可以由上述任何一种材料做成。支持层 144 可以由与上述用于 CMF120 的支持层 122 相同的材料做成。 CMP140 本身就可以做为颜料片粒子，或与它上面的附加层一起作为磁核段。例如，一个外围介质层可以加在磁性层 142 上并密封它。这一外围介质层为 CMP140 增加了硬度，持久性和防腐能力。

图 8 是以密封形式存在一个变色颜料片 160 的一种镀膜结构。颜料片 160 有一个薄膜核心层 162，它可以由上述用于支持层 122 的介质或其它材料做成。核心层 162 的所有各面都被一个磁性层 164 包镀，该磁性层可以用与上述用于反射磁性颜料片 20 的磁性层 22 相同的材料做成。或者，一个反射层 168 可以加在磁性层 164 上面。适合用于反射层 168 的材料包括那些用于反射磁性颜料片 20 的反射层 24 的材料。反射层有效地为颜料片 160 提供反射功能，并防止磁性层 164 被光学地呈现。核心层 162 和磁性层 164 可以提供作为一个 CMP166， CMP166 的上面被镀上其它层。或者，可以如图 6 所示用一个 CMF 替代 CMP166。一个密封介质层 170 几乎包围反射层 168 和磁性层 164。在介质层 170 上的一个吸收层 172 为颜料片 160 提供一个外密封层。

在密封时，各种镀膜工序可以用来形成介质和吸收镀膜层。例如，适合形成介质层的理想方法包括真空气相沉积，溶胶-凝胶水解，在液床中的化学汽相沉积 (CVD)，下游等离子到带有粒子的振动盘上，以及电气化学沉积。安弟斯 (Andes) 等人的美国第 5,858,078 号专利描述了一种合适的二氧化硅溶胶-凝胶工序，该专利附此作为参考。在本发明中有用的其它合适的溶胶-凝胶镀膜技术在布若达拉 (Brodalla) 的美国第 4,756,771 号专利；金克 (Zink) 等人 1989 年发表于聚合材料工学 (Polym. Mater. Sci. Eng) 第 61 期，第 204 到 208 页的题为 “由

溶胶-凝胶方法准备的铝硅酸盐玻璃的光学探头及特性”；及麦可南（McKiernan）等人 1991 年发表于无机有机聚合物杂志（J. Inorg. Organomet. Polym.）第 1 期第 87 到 103 页的题为“掺入由溶胶-凝胶技术准备的硅酸盐和铝硅酸盐玻璃中的香豆素染料的荧光及激光特性”中都有描述；这些资料附此作为参考。

适合用于形成吸收层的理想方法包括真空气相沉积和喷射到一个机械振动粒子床，如于 1999 年 9 月 3 日申请的，题为《用于生成强化干涉颜料的方法和装置》的美国专利申请第 09/389,962 号中所示，该发明附此作为参考。或者，吸收层镀膜可以通过有机金属化合物的热解或相应的化学汽相沉积工序进行沉积，其中化学汽相沉积工序可以在液床中进行，如由史密德（Schmid）等人的美国第 5,364,467 号和第 5,763,086 号专利中所述，这些专利附此作为参考。如果没有进一步磨碎，这些方法将会形成一个带有被介质和吸收材料的密封核心段。在带有多层密封膜的颜料片的制造过程中，上述镀膜程序的各种组合都可以用。

在形成吸收镀膜一个的制作方法中，粉状颜料片或其它镀膜预备片被放在一个在一个真空镀膜仓中的正方形振动传送镀膜机上，该方法如在上述美国第 09/389,962 号专利申请中所述。振动传送镀膜机包括传送盘，它有一个重叠的倾斜排列结构，这样粉状颜料片在真空仓中就会沿着循环路径流动。当颜料片沿着这条路径循环时，它们会通过持续搅拌被有效地混合在一起，以便均匀地暴露于蒸发了的吸收镀膜材料。当颜料片在每个传送盘的终端从一盘落到另一盘上时，也会出现有效的混合。当颜料片在镀膜材料源下重复移动时，吸收层可被依此镀到颜料片上。

当用振动传送盘来镀吸收层时，重要的是让粉状颜料片在镀膜材料源下，如喷射靶下，随意地翻滚，而不“金属焊接”或粘连。当这些金属在真空中被沉积时，这种金属焊接或粘连可能会在反应性金属的两个平面间出现。例如，铝很容易相互粘连，而铬则不会。合适的吸收材料可以被作为一种单一材料或作为上覆不同吸收材料的外顶

层。

图 9 是根据本发明的另一个实施例的一个介质镀膜磁性颜料片 (“DMF”) 180。DMF 180 是一个带有一个基本对称薄膜结构的三层设计，包括一层中心磁性层，和在中心磁性层的相对主表面的一面或两面上的至少一层介质层。这样，如图所示，DMF 180 包括一层夹在一层介质层 184 和与其相对的一层介质层 186 之间的磁性层 182。通过将磁性层插入介质层之间，DMF 的硬度和耐久力都得到了提高。

图 10 是根据本发明的另一个实施例的一个介质镀膜磁性粒子 (“DMP”) 200。DMP200 是一个两层设计，带有一层几乎包围并密封中心磁性层 204 的介质层 202。

DMF180 和 DMP200 的镀膜结构中的每一层可以有与前述实施例中相应层相同的材料和厚度。例如，DMF180 和 DMP200 中的介质层可以由与上述用于颜料片 40 的介质层 44 相同的材料和相同的厚度范围做成，DMF180 和 DMP200 中的磁性层可以由与上述用于颜料片 20 的磁性层 22 相同的材料和相同的厚度范围做成。DMF180 和 DMP200 的每一个都可以用为一个颜料片或粒子，或可以用为带有附加层的一个磁核段。

图 11 是根据本发明的另一个不用反射层（有高反射率，即光学金属）的实施例的一个变色颜料片 220。颜料片 220 是一个三层设计，在磁核段 222 的对应侧面上有一个基本对称的多层薄膜结构，该磁核段可以是一个 DMF 或一个 DMP。因此，第一和第二吸收层 224a 和 224b 做在磁核段 222 相应主表面上。颜料片 220 的这些层可以由如上所述的一个网状镀膜和颜料片剥离工序形成。

图 11 还显示了变色颜料片 220 的另一个镀膜结构（虚线部分），其中吸收层在一个密封工序中环镀磁核段 222。因此，吸收层 224a 和 224b 是几乎环绕颜料片结构一个连续镀膜层 224 的一部分。

这样，颜料片 220 可以是一个多层薄膜堆颜料片或一个密封的多层薄膜粒子。用于颜料片 220 的吸收层，介质层和磁性层的合适材料与厚度与前述的相同。

本发明的一些颜料片可以看作是一个多层薄膜干涉结构，其中各层在平行平面上，使颜料片有平行的第一和第二平面外表面，及与第一和第二个平行平面外表面相垂直的边缘厚度。这种颜料片被做成有至少为约 2:1 的纵横比，最好是约 5 到 15:1，并且有窄的粒子大小分布。颜料片的纵横比是由颜料片的第一和第二外表面中最长的平面长度与边缘厚度之比来确定的。

用来制作许多颜料片的现有的较好的方法之一是基于用来制作光学薄膜的传统的网状镀膜技术，其中每个颜料片都有图 2 所示的颜料片 40 的多层薄膜镀膜结构。虽然颜料片 40 将在下文进行描述，这里提到的其它颜料片结构也可以用与下述类似的工序来制作。因此，一个第一吸收层被沉积到一个具有柔软材料的网上如聚乙烯对苯二酸盐 (PET)，在它上面有一个可选释放层。吸收层可以用一个传统的沉积工序做成如物理汽相沉积，化学汽相沉积，等离子加强化学汽相沉积，喷射或类似方法形成。上述的各种沉积方法可以形成一个具有所需厚度的分离并均一的吸收层。

接着，用一个传统的沉积工序将一个第一介质层以所需的光学厚度沉积到吸收层上。介质层的沉积可以通过一种汽相沉积工序（例如物理汽相沉积，化学汽相沉积，等离子加强化学汽相沉积）来完成，这将使介质层在介质从蒸汽变为固体时受到的压力下破裂。

接下来沉积磁核。在有反射层时，用物理汽相沉积，化学汽相沉积，或等离子加强化学汽相沉积将一个第一反射层沉积到第一介质层上，呈现下面破裂的介质层的特性。接着通过电子束蒸发，喷射，电沉积或化学汽相沉积沉积磁性层，接下来沉积一个第二反射层。

然后，一个第二介质层被沉积在第二反射层上，它的光学厚度最好与第一介质层相同。最后，一个第二吸收层被沉积于第二介质层上，该吸收层的物理厚度最好与第一吸收层相同。

其后，通过在预先准备好的液体中分解或用一个释放层将柔软网取下，这两种方法对业内人士来说已是众所周知的。结果，在将网从多层薄膜上取下的过程中，沿着各层的裂缝形成了许多颜料片。制作

颜料片的这种方法与菲利普斯 (Phillips) 等人的美国第 5,135,812 号专利中描述的相似，该专利附此作为参考。如果需要，颜料片还可以被分得更碎，如，用空气研磨法将颜料片磨成需要的大小，使每个颜料片的任何表面的大小范围为从约 2 微米到约 200 微米。

为了给变色片附加耐久力，可以采用一个退火工序在 200 到 300°C 的温度下对颜料片进行热处理，最好是在 250 到 275°C 之间，时间从约 10 分钟到约 24 小时，最好是 15 到 60 分钟。

其它颜料片结构，制造方法，及其它兼容的特性可以在，菲利普斯的 648 专利，伯宁 (Berning) 的美国第 4,705,356 号专利，及伯德里 (Bradley) 等人的美国第 6,157,489 号专利，菲利普斯等人的美国第 09/685,468 号专利申请，库牧思 (Coombs) 等人的第 09/715,937 号专利申请，梅叶 (Mayer) 等人的第 09/715,934 号专利申请，菲利普斯等人的第 09/389,962 号专利申请及第 09/539,695 号专利申请中找到。这些专利附此作为参考。业内人士会发现，根据本发明的描述，前述的磁性层可以与上述专利及专利申请中讨论的镀膜结构相结合，如用这里发明的反射磁性颜料片或 RMP 代替一个反射层，以获得其他有用的镀膜结构。

现在回到图 12，颜料片 240 被根据本发明的另一个实施例沉积。如图所示，颜料片 240 是一个多层设计，它在一个磁性层，如一个反射磁核 242 的相对面上有一个基本对称的薄膜结构，该磁核可以是本文所述或已为大家所知的具有反射特性的任何一种非变色磁性颜料片或粒子。例如，反射磁核 242 可以是一个单层反射磁性层，如镍或其它磁性反射金属的单片层，或者可以是如铝/铁/铝的一个多层磁性结构。一个第一有色层如选择吸收层 244a 和一个第二有色层如选择吸收层 244 b 被置于反射磁核 242 的相对主表面上。颜料片 240 的这些有色层可以通过前述的网状镀膜及移取工序做成。

图 12 还显示了用于颜料片 240 的另一个镀膜结构（虚线部分），其中一个有色层如选择吸收层 244 在一个密封工序中环镀反射磁核 242。因此，选择性吸收层 244a 和 244b 是几乎环绕下面的颜料片结

构的一个连续镀膜层 244 的一部分。用来制作颜料片 240 的合适的密封方法在 2000 年 7 月 27 日申请的美国第 09/626,041 号专利申请中已有描述，该专利附此作为参考。

这样，颜料片 240 可以是一个多层薄膜堆片或一个多层次薄膜密封粒子。适合用于颜料片 240 的反射磁核的材料和厚度与上述的相同，只要能同时维持反射和磁性特性就行。

颜料片 240 的有色层可以用各种不同的吸收和/或反射材料以一层或多层的形式做成。当用一个有机染色材料来做选择性吸收层，采用用于染色物的传统镀膜工序时，有色层如选择吸收层的厚度最好在约 0.05 微米到 5 微米的范围内，更好是在约 1 微米到约 2 微米。当用有色金属或其它无机着色材料时，有色层的厚度最好是从约 0.05 微米到 0.10 微米。

可以用来做颜料片 240 的选择性吸收层的合适有机染料例包括铜酞菁染料 (copper phthalocyanine)，基于二萘嵌苯 (perylene) 的染料，基于蒽醌 (anthraquinone) 的染料，以及类似染料；偶氮 (azo) 染料和偶氮金属染料如红铝(RLW)，铝铜合金，波尔多铝 (aluminum bordeaux) (RL)，火红铝 (aluminum fire-red) (ML)，红铝 (GLW)，紫铝 (aluminum violet) (CLW)，以及类似的染料，及它们的化合物和混合物。这些染料可以用传统的镀膜技术甚至蒸发的方法来涂。

颜料片 240 的有色层也可以用各种传统的有机或无机颜料单独地或散入一个颜料媒介中做成。这种颜料在 1983 版 NPIRI 原材料数据手册 (NPIRI Raw Materials Data Handbook) 第四期的颜料中有描述，该手册附此作为参考。

在另一个实施例中，颜料片 240 的选择吸收层包括一个含有一个有色颜料或染料的溶胶-凝胶矩阵。例如，选择吸收层可以通过溶胶-凝胶工序用氧化铝或二氧化硅做成，使有机染料被吸收到溶胶-凝胶镀膜的小孔中，或粘接到镀膜的表面。用于溶胶-凝胶镀膜工序的合适的有机染料包括衫多斯公司 (Sandoz Company) 的商标为 Aluminiumrot GLW (红铝 GLW) 和 Aluminiumviolett CLW (紫铝 CLW)。红铝

GLW 是一种含铜的偶氮金属合成物，紫铝 CLW 是一种纯有机偶氮染料。在本发明中有用的溶胶-凝胶镀膜技术例在：保大喇（Brodalla）的 1988 年美国第 4,756,771 号专利；金克（Zink）等人 1989 年发表于聚合材料工学（Polym. Mater. Sci. Eng）第 61 期，第 204 到 208 页的题为“由溶胶-凝胶方法准备的铝硅酸盐玻璃的光学探头及特性”；及麦可南（McKiernan）等人 1991 年发表于无机有机聚合物杂志（J. Inorg. Organomet. Polym.）第 1 期第 87 到 103 页的题为“掺入由溶胶-凝胶技术准备的硅酸盐和铝硅酸盐玻璃中的香豆素染料的荧光及激光特性”有描述，所有这些资料都附此作为参考。

在另一个实施例中，颜料片 240 的有色层可以由一种无机着色材料做成。合适的无机材料包括选择性吸收材料如氯化钛，氯化铬，氧化铬，氧化铁，掺钴铝，以及类似的材料，有色金属如铜，青铜，钛等等。

值得一提的是上述染料，颜料，和着色剂的各种混合物也可以用来得到一个所需的用于颜料片 240 的颜色特性。这里讨论的有机染料，颜料和着色剂可以用于本发明中以获得有磁性特性的明亮颜料。

前述实施例的各种改良和组合也在本发明的范围内。例如，附加介质，吸收，和/或其它光学镀膜可以环绕上述的颜料片或粒子实施例，或做在形成颜料片前的一个复合反射薄膜上，以获得其他所需的光学特性。这种附加镀膜可给颜料提供附加的颜色效果。例如，加在一个变色颜料片上的一个有色介质镀膜层将会在颜料片上起到一个颜色过滤器的作用，提供减色效果，这可以改变由颜料片生成的颜色。

本发明的颜料片可以被散入一个颜料媒介以生成一种可用于各种物体或纸张上的着色成分。加入一个媒介的颜料片通过入射到固体媒介的一个表面的照射生成一个预定的光学响应。颜料媒介最好包含一种能通过加热工序变干或固化的树脂或树脂混合物，如热交叉耦合，热固化，或热溶剂蒸发或通过光化学交叉耦合。有用的颜料媒介包括各种聚合化合物或有机粘合剂如醇酯（alkyd）树脂，聚酯树脂，丙烯酸（acrylic）树脂，聚亚安酯（polyurethane）树脂，乙烯（vinyl）

树脂，环氧胶，苯乙烯（styrenes），以及类似材料。这些树脂的合适例包括三聚氰胺（melamine），丙烯酸盐（acrylates）如甲基丙烯酸（methyl methacrylate），ABS树脂，基于醇酸树脂的墨水和涂料，和它们的各种混合物。与颜料媒介组合的颜料片生成一个能直接用为涂料，墨水或可铸塑料材料的着色成分。着色成分也可以用作传统涂料，墨水或塑料材料的添加剂。

颜料媒介最好还含有溶解树脂的一种溶剂。一般来说，有机溶剂或水都可以用作溶剂。在媒介中还可以用一种挥发性溶剂。挥发性溶剂最好是用一种既易挥发又可稀释的溶剂，如稀释剂。特别是，可以通过增加低沸点成分的溶剂的量如甲基乙荃酮(MEK)来使颜料媒介干的更快。

另外，颜料片还可以与各种添加材料如传统的颜料片，粒子，或不同色调，色度和亮度的染料混合在一起以获得所需的颜色特性。例如，颜料片可以与其它干涉或非干涉型的传统颜料混在一起，以生成其它颜色范围。这种预先混合的成分可以散入到一种聚合媒介如涂料，墨水，塑料或其它聚合颜料媒介以用于传统的用途。

可与本发明的颜料片混合在一起的合适添加材料例包括生成独特颜色效果的非变色高色度或高反射板，如氟化镁/铝/氟化镁（MgF₂/Al/MgF₂）片晶或二氧化硅/铝/二氧化硅（SiO₂/Al/SiO₂）片晶。其它可与磁性变色颜料片混合的合适添加材料包括层状颜料片如多层变色颜料片，铝片，石墨片，玻璃片或氧化铁，氮化硼，云母片，镀有氧化钛干涉膜的云母片，基于多层膜片状硅酸盐基座的干涉颜料片，金属介质或全介质干涉颜料，及类似的材料；以及非层状颜料片如铝粉，碳黑，佛青蓝，钴颜料，有机颜料或染料，金红石或尖晶石无机颜料，天然颜料，无机颜料如二氧化钛，滑石，陶土，和类似颜料；以及它们的各种混合物。例如，可以加入如铝粉或碳黑颜料以控制亮度和其它颜色特性。

本发明的磁性变色颜料片特别适合用于需要高色度和耐久性的应用中。通过在着色成分使用磁性变色颜料片，可以生成高色度且耐久

的涂料或墨水，其中变色效果可以被肉眼观察到。本发明的变色颜料片具有广范围的变色特性，包括随观察角度变化的大色度（颜色的纯度）变化和大色调（相对颜色）变化。因此，用含有本发明的变色颜料片的涂料着色的物体将根据观察角度或物体相对于肉眼的角度变化而改变颜色。

本发明的颜料片可以很容易地而且很经济地用于涂料和墨水，该涂料和墨水可以涂在各种物体和纸张上，如机动车辆，货币和保密性文件，家用器具，建筑结构，地板，织物，体育物品，电子包装/外壳，产品包装，等等。变色颜料片也可以用来形成有色塑料材料，镀膜成分，挤压物，静电镀膜，玻璃，及陶瓷材料。

通常，本发明的箔有一个非对称的薄膜镀膜结构，它与上述与薄膜堆片相关的任何实施例中反射磁性颜料片的一面上的层结构相应。可以将箔粘压到各种物体或做一个载体基座上。本发明的箔也可以用于一个热贴结构，其中用加在相应表面上的一个热激活粘剂将箔的薄膜堆从一个基座的一个释放层上取下。粘剂可以镀在箔的与基座相对的表面，或以一个紫外线激活粘剂的形式涂在要贴箔的表面上。

图 13 是做在基座 302 上的一个变色箔 300 的镀膜结构，该基座可以是任何合适的材料如柔软的 PET 网，载体基座，或其它塑料材料。基座 302 的合适厚度，如约 2 到 7 密耳 (mil)。箔 300 包括在基座 302 上的一个磁性层 304，在磁性层上的 304 上的一个反射层 306，在反射层 306 上的一个介质层 308，及在介质层 308 上的一个吸收层 310。磁性，反射，介质，吸收层可以由相同的材料做成，也可以有与上述颜料片 20 和 40 中的相应层相同的厚度。

箔 300 可用一个网镀膜工序做成，其中各层如上所述通过传统的沉积技术依此沉积在网上以形成一个薄膜箔结构。箔 300 可以做在网上的一个释放层上，是箔可以被取下，并粘附到物体的表面上。箔 300 也可以做一个载体基座上，该基座可以是一个不带释放层的网。

图 14 是一个沉积在网 322 上的一个箔 320 一个实施例，网 322 带有一个附加的释放层 324，一层磁性层 326，反射层 328，介质层 330

和吸收层 332 沉积在释放层上。如果不使用释放层时，可以将箔 320 粘到作为一个载体的网 322 上。或者，如果使用释放层，箔 320 可以通过一个附加粘接层 334，如一种透明粘剂或紫外线可固粘剂粘压到一个透明的基座（没有图示）上。粘接层 334 在吸收层 332 上。

图 15 是另一个实施例，其中与箔 320 有相同薄膜层的箔 340 被沉积在一个带有一个附加释放层 324 的网 322。箔 340 做成使吸收层 332 沉积在网 322 上。当不用释放层时，箔 340 可以被附到作为一个载体的网 322 上，该载体最好是透明的。如果用了释放层，箔 340 也可以通过一个粘接层 334 如可热贴粘接剂，压敏粘接剂，永久粘接剂以及类似的粘接剂粘附到一个基座上如相对表面 342。粘接层 334 可以加到磁性层 326 和或相对表面 342 上。

当使用热贴粘接剂时，箔的光学堆的安排使光学外表面与释放层相邻。这样，例如，当图 15 中的箔 340 从网 322 上取下时，吸收层 322 光学上在外部。在一个理想的实施例中，释放层 324 是一个在吸收层 332 上的透明硬膜，以保护从网 322 上取下的下层。

制作和使用光学堆作为如热贴箔的细节可以在美国 5,648,165 号，第 5,002,312 号，第 4,930,866 号，第 4,838,648 号，第 4,779,898 号，和第 705,300 号专利中找到，这些发明附此作为参考。

图 16 是本发明的以带有成对的光学结构的光学制品 400 形式的另一个实施例。光学制品 400 包括一个带有一个上表面 404 和一个下表面 406 的基座 402。基座 402 可以是具有柔软或坚硬的，可以由任何合适材料如纸张，塑料，纸板，金属或类似材料做成，可以是不透明的或透明的。非重叠的成对的第一和第二镀膜结构 408，410 被沉积在上表面 404 上，以覆盖在表面 404 上的非重叠第一和第二区域上。因此，虽然相邻，但第一和第二镀膜结构 408，410 不但不会相对重叠，而且在表面 404 上相互分离。例如，在一个实施例中，第一镀膜结构 408 可以是一个长方形或正方形，并沉积在由第二镀膜结构 410 形成的一个小槽 412 中，第二镀膜结构 410 也是一个长方形或正方形，并形成一个围绕第一镀膜结构 408 的边界或框架。因此，当从上面观察光学制品 400 时，

可以同时看到镀膜结构408和410。

第一个镀膜结构408有一个由磁性颜料片或粒子，如以前述方法做成的用来提供磁性特性的变色磁性颜料片，组成的第一颜料片414。颜料片414的磁性特性由在一个或多个磁性片或粒子中的光学非可见的一个磁性层提供。第二个镀膜结构410有一个由非磁性颜料片或粒子，如变色非磁性片，做成的第二颜料片416。或者，第二个镀膜结构410可以含有磁性颜料，第一个镀膜结构408可以含有非磁性颜料。颜料片414，416被散入一个传统类型的固化的液体颜料媒介418，420中，使颜料片414，416生成所需的光学特性。例如，液体媒介可以是一个合适的传统的墨水媒介或传统的涂料媒介。

在另一个实施例中，光学制品400可以用一个合适的磁性箔结构构成，如上述的变色磁性箔，来代替镀膜结构408，以及用一个非磁性箔结构如传统的变色箔来代替镀膜结构410。磁性箔结构的磁性由一个光学非可见的磁性层提供。非重叠的成对第一和第二箔结构，一个磁性的和一个非磁性的，被沉积在基座402的上表面404上，以覆盖在表面404上的非重叠第一和第二区域。

有成对的光学可变结构的其它光学制品可以经过改良以包括在此所述的在一个成对结构中的磁性层，这些光学制品在菲利普斯等人的美国第5,766,738号专利中提到，该专利附此作为参考。

图17是本发明的另一个以带有重叠成对光学结构形式的光学制品450的实施例。光学制品450包括一个带有一个上表面区域454的基座452。基座452可以用与上述图16中的所示的基座402相同的材料做成。一个磁性颜料镀结构456覆盖在基座452的上表面区域454上。磁性颜料镀膜结构456包括许多如前面所述的多层磁性颜料片458，这些磁性颜料片被散入一个固化的颜料媒介中。颜料镀膜结构456的磁性特性由在多层磁性颜料片458的每个中的光学非可见磁性层提供。一个非磁性颜料镀膜结构460覆盖磁性颜料镀膜结构456至少一部分。非磁性颜料镀膜结构460包括散入一个固化颜料媒中的许多非磁性颜料片462。

在一个光学制品 450 的实施例中，一个非磁性颜料镀膜结构可以用来代替覆盖基座 452 的上表面区域 454 的磁性颜料镀膜结构 456。

在另一个实施例中，光学制品 450 可以通过用一个合适的磁性箔结构，如上述的变色磁性箔来代替镀膜结构 456 形成。非磁性箔结构如传统的变色箔用来代替镀膜结构 460。或者，一个非磁性箔结构可以用来代替镀膜结构 456，接着一个磁性箔结构用来代替镀膜结构 460。

可以通过选择光学制品400或450中相应的颜料镀膜或箔结构以给光学制品400和450提供相同的颜色或相同的变色效果，或可以选择以提供不同的颜色或不同的变色效果。当然，业内人士会认识到，可以通过选择具有所需光学特性的合适镀膜或箔用各种光学特性的组合给光学制品400和450增加各种安全特性。

虽然用于制品400和450中的颜料镀膜或箔结构可以有几乎相同的颜色或颜色效果，如，相同的变色效果，制品中的颜料镀膜或箔结构只有一个带有隐性磁性特征。因此，虽然肉眼不能观察到颜料镀膜或箔结构的磁性特性，一个磁性探测系统如法拉第旋转探测器可以用来探测颜料或箔中的隐性磁性特征以及其中的任何磁性信息。

从前面的描述可以看出，本发明提供具有磁性特性，和附加变色特性的薄膜结构，它们有很多不同的用途，特别是需要额外的安全性的应用中。

例如，由本发明的颜料形成的结构或器件可以放在一个条形码格式中，这将生成一种可用在标签或物体本身上面的变色条形码器件。这种条形码具有能被光和磁识读器读出的变色条形码功能。这种条形码变色器件将提供三种安全特性，条形码本身的特性，变色特性，和磁性特性。此外，可以将信息编入本发明的颜料的各磁性层中。例如，磁性层可以记录信用卡中磁条所有的典型信息。再者，本发明的颜料可以用于印在支票底部的数字，使支票所带的信息与现有的支票一样可以用磁性读出，同时还提供一种光学可变特性。

下面的例子只是用来说明本发明，并不是用来限制本发明的范围。

例 1

一个三层磁性镀膜样品带有 1000 埃的铝，1000 埃的铁，和 1000 埃的铝(铝/铁/铝)。用一个镀有有机释放层(可溶于丙酮)的 2 密耳厚的塑料网在一个卷形镀膜机中准备镀膜样品。将三层镀膜从网上取下形成颜料片粒子后，粒子被过滤并被一个布朗声(Branson)声波焊接器在异丙基酒精中进行超声波搅动五分钟使粒子达到所需的大小要求。粒子的大小用堀塔解(Horiba) LA-300 粒子大小测量仪(基于激光散射的系统)决定。粒子大小的平均值在平面方向为 44 微米(标准偏差为 22 微米)，并带有高斯分布。分粒之后，颜料粒子被过滤并弄干。

以 1: 4 的比例放在粘合剂(杜邦(Du Pont)汽车翻新涂料)里的干重磁性颜料被“压延”到一个薄纸板(拉内塔卡(Leneta card))上。“压延”是指将涂料或墨水样品涂在纸上以衡量它的颜色。通常，压延是用油灰刀或刮刀的边缘来“压延”一小滴涂料或墨水以获得一层涂料或墨水薄膜。或者，压延是用梅叶(Mayer)棒在拉内塔卡上拉过一小滴涂料形成的。在压延时，将一个传统的平板磁铁放在卡下，直到涂料媒介变干。在这个颜料样品上的磁场在颜料片中产生平行的亮区与暗区。通过在 SF-600 数据颜色分光计上用一个极小的区域测镜(USAV, 2.3 毫米)，颜料样品的亮铝区有一个 53% 的反射亮度 Y，而暗区有一个 43% 的反射亮度。不过，很难将开口放在暗线和亮线之间，说明亮度的差别可能比所测值更大。

例 2

通过将 0.5 克的例 1 的磁性颜料(铝/铁/铝)与 3.575 克的标准凹雕(Intaglio)墨水媒介(高粘度墨水媒介)以及 0.175 克的墨水干燥剂混合形成一种磁性墨水样品。用一个平油灰刀将墨水样品压延在纸上。在压延过程中，一个有“FLEX”字样的磁条被放在纸的下面。在干了的磁性墨水中的磁线条纹作为黑白(银色)条纹清晰可见，其中出现明显的字母“FLEX”。在该墨水样品中字母“FLEX”的光学图案在垂直入射角和大约 45 度的观察角处可见。

例 3

如在例 2 中一样用一个凹雕墨水媒介来准备一个磁性墨水样品，并涂在带有平板磁铁的纸上。磁铁被切去了一个 F 字母。除了沿磁场线定向的磁性颜料（铝/铁/铝）外，切去的 F 字浮于纸张之上，并且看上去是亮银色。字母 F 比周围区域突出约 6 微米。这是因为在用油灰刀压延高粘度的凹雕墨水时用的力将纸张轻微的推入磁铁的 F 槽区。纸张松开后，F 区仍然保持亮度并且铝/铁/铝颜料片平行于纸的表面，但比周围的镀膜高出一些。

例 4

用一种合适的刀将字母 F 从一个柔软的平板磁铁上切下。一个压延卡放在平板磁铁的顶部并与其接触。根据本发明的一个磁性变色颜料与一种基于丙烯酸树脂的媒介混合在一起，并用 22 号金属线涂到卡上。压延有复制卡下平板磁铁中字母 F 以外的磁场格式的重叠黑线条。压延卡的整个表面呈示变色效果。当观察 F 字母的图案时，字母 F 只有变色效果，而背景中既有变色效果又有重叠的黑线。

从平板磁铁上切下的字母 F 与前述本样品中相同的磁性颜料和媒介被用在另一个压延中。压延有复制字母 F 磁铁中的磁场格式的重叠黑线条。压延的整个表面呈示变色效果。观察 F 字母的图案时，字母 F 既有变色效果，又有重叠的黑线，而背景只有变色效果，

因此，在两个例子中，压延卡的整个表面都呈示变色效果，而直接在磁铁上部的区域由于磁场图案还有重叠的黑线条。

本发明还可以有其它具体形式，而不脱离本发明的精神或基本特征。这里所述的实施例只是从各方面对本发明进行说明，而不是用来限制本发明。因此，本发明的范围是通过下面所附的权利要求书来指定，而不是通过上面的描述。所有那些在权利要求书所述的含意和同等范围内的变化都包含在本发明的范围之内。

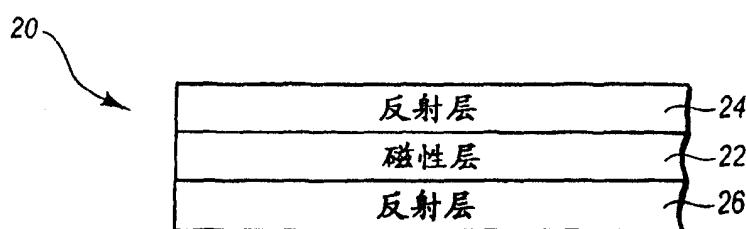


图 1

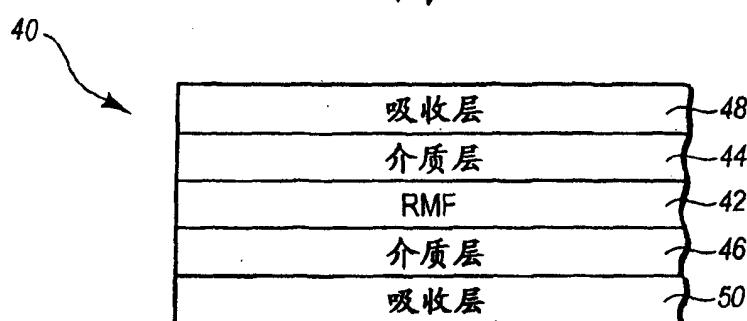


图 2

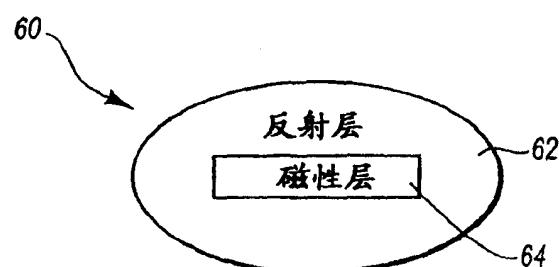


图 3

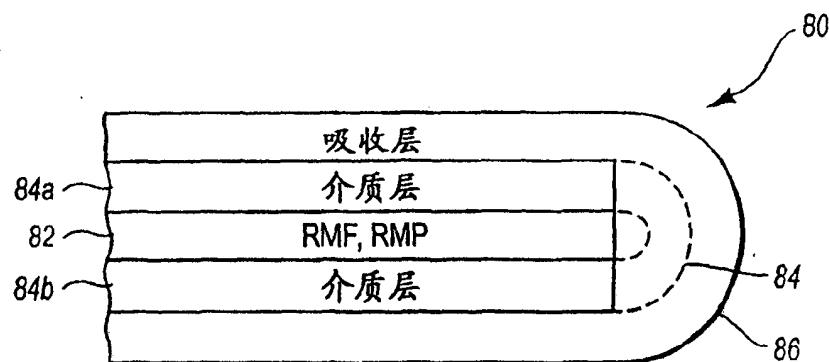


图 4

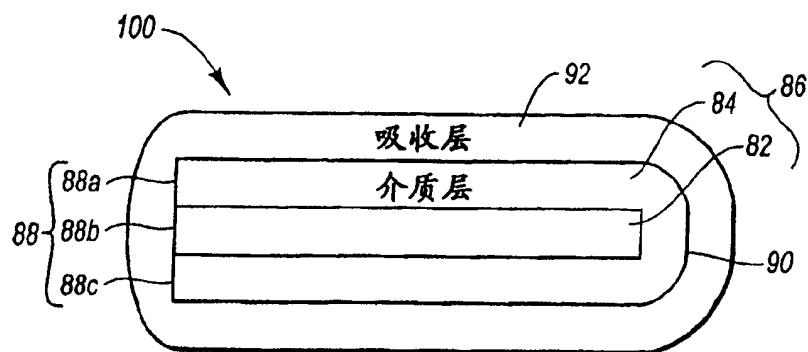


图 5

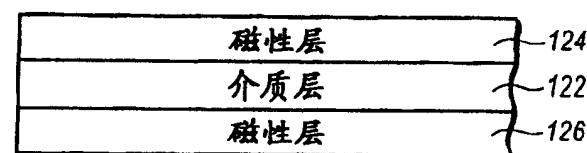


图 6

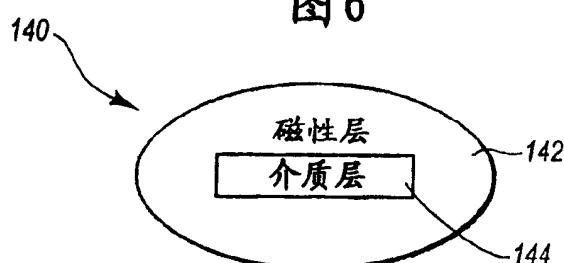


图 7

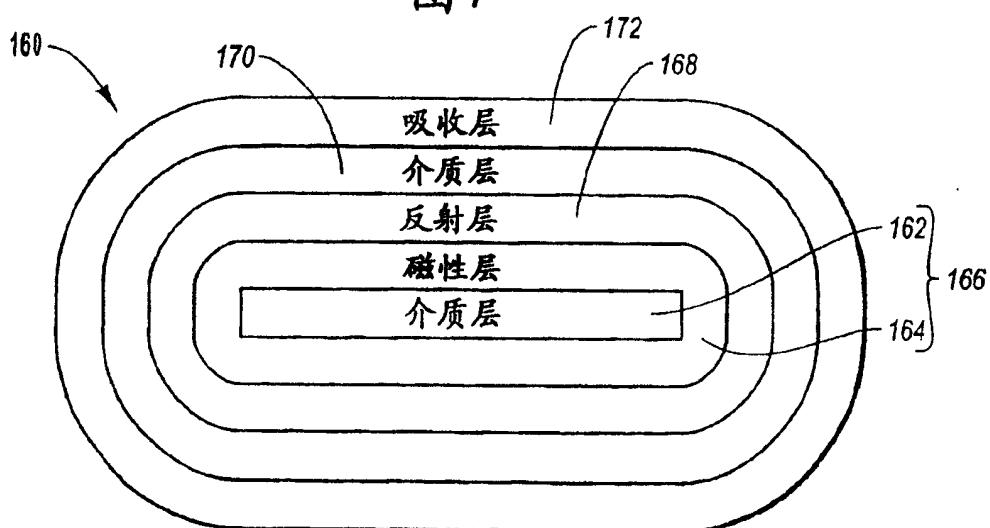


图 8

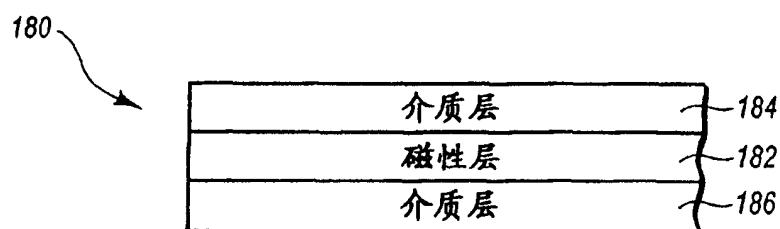


图 9



图 10

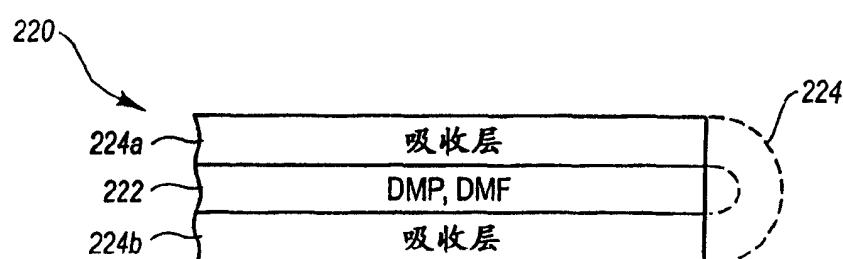


图 11

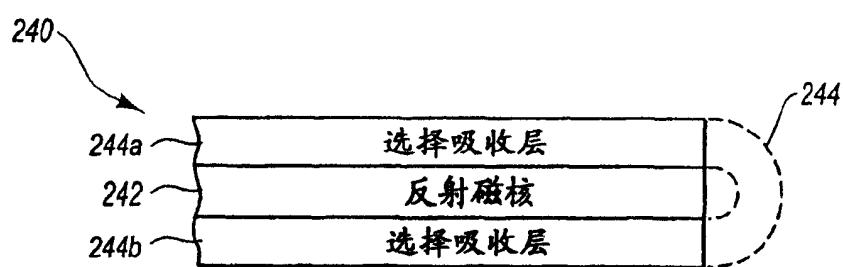


图 12

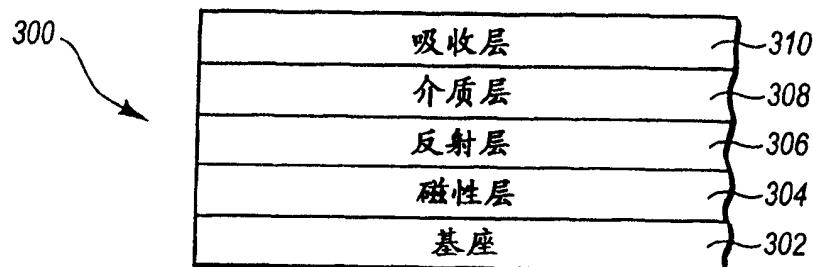


图 13

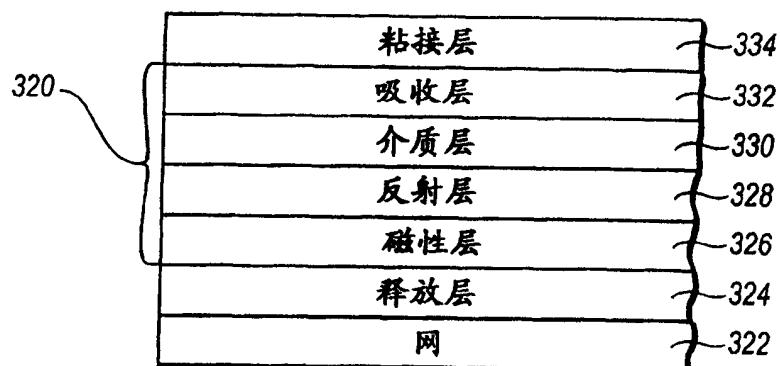


图 14

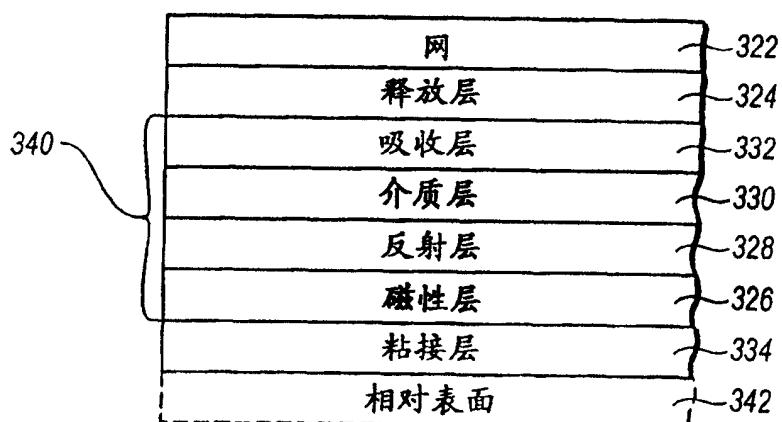


图 15

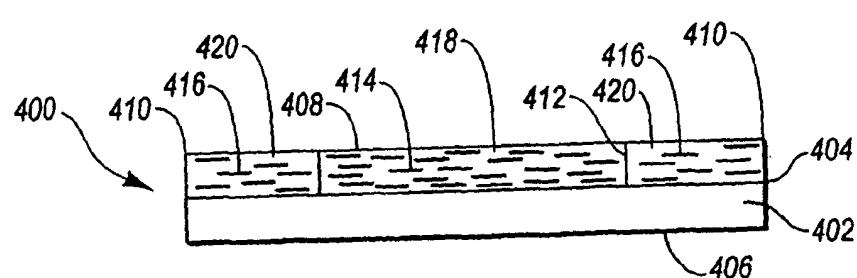


图 16

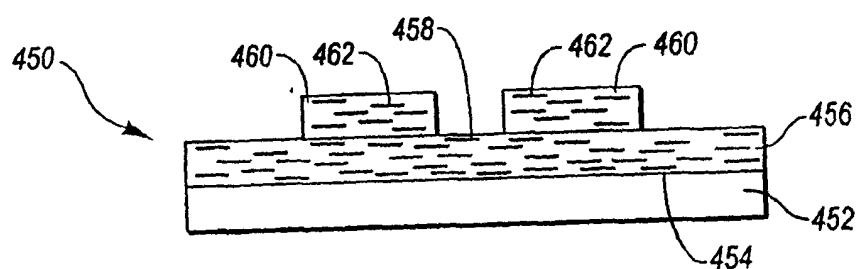


图 17