

發明專利說明書 200535458

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93141406

※ 申請日期：93.12.30.

※IPC 分類：G02B 5/10, B05D 5/06

一、發明名稱：(中文/英文)

色彩移位反向反射器及其製造方法

COLOR SHIFTING RETROREFLECTOR AND METHOD OF MAKING
SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商 3M 新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

卡洛林 A 貝提斯

BATES, CAROLYN A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市 3M 中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 羅伯特 詹姆士 佛雷明

FLEMING, ROBERT JAMES

2. 克里斯多夫 史都華 雷恩

LYONS, CHRISTOPHER STEWART

3. 約瑟夫 麥克 麥奎斯

MCGRATH, JOSEPH MICHAEL

4. 吉瑟斯 拉蒙斯

RAMOS, JESUS

5. 馬克 奧古斯特 洛賀瑞格

ROEHRIG, MARK AUGUST

6. 克拉克 艾文 布萊特

BRIGHT, CLARK IVAN

國 籍：(中文/英文)

1.-6. 均美國 U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年12月30日；60/533,962

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

反向反射物品具有將傾斜入射光重新引導回至光源的能力。此獨特能力已導致反向反射物品廣泛用於各種基板。例如，反向反射物品可用於平面非撓性基板上，例如路標及路障；用於不規則表面上，例如皺紋式金屬卡車拖車、執照牌以及交通阻障；與撓性基板上，例如修路工的安全背心、慢跑鞋、卷起標記以及帆布側卡車。

【先前技術】

一種類型的反向反射物品包含珠狀物。此類珠狀物品一般採用許多玻璃或陶瓷微球體來反向反射入射光。通常而言，將微球體部分地嵌入在支撐膜中，並且將鏡面反射材料提供在一微球體層與支撐膜之間。反射材料可以為金屬層(例如揭示在美國專利第3,700,478號(Bingham '478)及第4,648,932號(Bailey)中的鋁塗層)、由具有不同折射率的無機材料之多層所組成的無機介質鏡(例如揭示在美國專利第3,700,305號(Bingham '305)及第4,763,985號(Bingham '985))、或由具有不同折射率的多聚合物層所組成的有機反射塗層(例如揭示在美國專利第6,172,810 B1號(Fleming等人'810))。

珠狀反向反射物品之類別包含曝露式透鏡型、封閉式透鏡型與封裝式透鏡型。曝露式透鏡珠狀物品具有微球體層，其前側係曝露於環境。封閉式透鏡珠狀物品具有保護層，例如接觸並包圍微球體之前側的透明聚合物樹脂。封

裝式透鏡物品具有：空氣間隙，其包圍微球體之前側；以及透明膜，其係密封地密封成支撐膜以保護微球體不受水、塵埃或其他環境元素的影響。

其他涉及到光學物品的參考包含美國專利第5,877,895號(Shaw等人'895)及第6,083,628號(Yializis)。

【發明內容】

當採用白光在垂直或接近垂直的觀察角度檢視不帶色彩的反向反射物品時，所反向反射的影像通常也係白色的。當要接近於物品之反向反射率角度限制的高度傾斜角度檢視影像時，影像可能會呈現某些色邊，即通常視為不合需要的效應。然而，若使反向反射物品在小於物品之反向反射率角度限制的觀察角度表現出可察覺的色彩移位，則所獲得的色彩效應可以提供有用特徵，包含裝飾效應、篡改之跡象、安全鑑認或位置資訊。例如，增強物件之可見性與顯著性不僅可以藉由反向反射光回至其光源，而且可以藉由使所反向反射的光之色彩取決於關於物件的資訊，例如其對光源的方位以及物件的色彩移位特性。

一方面，該揭示案提供色彩移位反向反射物品，其包含微球體層以及置放成與微球體層光學相關聯的反射塗層。反射塗層包含置放在半透明第一反射層與第二反射層之間的至少部分透明間隔層。第一反射層可以置放成(例如)鄰近於微球體層與間隔層並且在該兩層之間。第二反射層可以為半透明或不透明，並且可以置放成(例如)鄰近於間隔層。反射塗層之至少一層包含與複數個微球體之各微球體相關

聯的一不均匀厚度，以便從第一方向入射在物品上的光係採用第一色彩所反向反射，而從第二方向入射在物品中的光係採用顯然不同於第一色彩之一第二色彩所反向反射。

另一方面，該揭示案提供色彩移位反向反射物品，其包含微球體層及置放成與微球體層光學相關聯的反射塗層。反射塗層包含鄰近於微球體層的半透明第一反射層。反射塗層還包含鄰近於第一反射層的至少部分透明間隔層，以及鄰近於間隔層的第二反射層，以便間隔層係在第一反射層與第二反射層之間。反射塗層不均匀地反射可見光，並且與至少複數個微球體之各微球體相關聯的反射塗層之預定第一區域包含第一厚度，而與至少複數個微球體之各微球體相關聯的反射塗層之預定第二區域包含不同於第一厚度的第二厚度。

一方面，該揭示案提供色彩移位反向反射物品，其在並非接近於物品之反向反射率角度限制的觀察角度，表現出在所反向反射的光之色彩方面的視覺可察覺變化。

另一方面，該揭示案提供製造色彩移位反向反射物品之方法，其包含提供微球體層，以及形成與微球體層光學相關聯的反射塗層。形成反射塗層包含沈積鄰近於微球體層的半透明第一反射層。形成反射塗層進一步包含沈積至少部分透明間隔層於第一反射層上，以及沈積第二反射層於間隔層上。形成反射塗層以為複數個微球體之各微球體提供反射塗層之個別層之至少一層中的不均匀厚度，以便從第一方向入射在物品上的光係採用第一色彩所反向反射，

而從第二方向入射在物品上的光係採用顯然不同於第一色彩的第二色彩所反向反射。

另一方面，該揭示案提供製造色彩移位反向反射物品之方法，其包含提供微球體層，以及形成與微球體層光學相關聯的反射塗層。形成反射塗層包含沈積鄰近於微球體層的半透明第一反射層。形成反射塗層進一步包含沈積至少部分透明間隔層於第一反射層上，以及沈積第二反射層於間隔層上，以便間隔層係在第一反射層與第二反射層之間。反射塗層不均勻地反射可見光，其中與至少複數個微球體之各微球體相關聯的反射塗層之預定第一區域包含第一厚度，而與至少複數個微球體之各微球體相關聯的反射塗層之預定第二區域包含不同於第一厚度的第二厚度。

不希望以上概述說明本發明之各揭示具體實施例或每個實施方案。以下圖式及實施方式更特別地例證解說性具體實施例。

【實施方式】

圖1為珠狀反向反射物品10之一項具體實施例之一部分的斷面示意圖。反向反射物品10包含以部分嵌入在黏結劑層30中的微球體層12之形式的光學元件。反射塗層20係置放在微球體層12與黏結劑層30之間，以便反射塗層20與係微球體層12光學相關聯。如本文所用，術語「光學相關聯」係指相對於微球體層12而固定反射塗層20，以便透過各微球體14所透射的光之重要部分可以撞擊反射塗層20並且反射回至微球體14可選基板層40可用以添加結構支撐。如圖1

所解說的珠狀反向反射物品10通常係指「曝露式透鏡」珠狀反向反射物品。「曝露式透鏡」珠狀反向反射物品為其中將光學元件(在此情況下為微球體14)曝露於周圍環境(即空氣)的珠狀反向反射物品。覆蓋層(圖中未顯示)可視需要而置放在與反射塗層20相對的微球體層12之至少一部分上，以便其覆蓋或封裝微球體14之曝露部分，從而製造「封閉式透鏡」或「封裝式透鏡」珠狀反向反射物品。曝露式透鏡物品之範例係說明在(例如)Bingham '478、Bingham '985及美國專利第5,812,317號(Billingsley等人)中。封裝透鏡產品之範例係說明在(例如)美國專利第4,896,943號(Tolliver等人)、第5,066,098號(Kult等人)與第5,784,198號(Nagaoka)中。

用於該揭示案之珠狀產品的微球體14較佳實質上為球形，以提供均勻且有效率的反向反射。微球體14還較佳係高度透明的以最小化光吸收，以便反向反射較大百分比的入射光。微球體14通常實質上無色彩，但是可以採用某其他方式而帶色彩或有色。微球體14可採用玻璃、非玻璃陶瓷成分或合成樹脂而製造。一般而言，玻璃及陶瓷微球體得到優選，因為其趨向於比採用合成樹脂所製造的微球體硬而且耐用。有用的微球體之範例係揭示在以下美國專利中：第1,175,224號(Bleeker)、第2,461,011號(Taylor等人)、第2,726,161號(Beck等人'161)、第2,842,446號(Beck等人'446)、第2,853,393號(Beck等人'393)、第2,870,030號(Stradley等人)、第2,939,797號(Rindone)、第2,965,921號

(Bland)、第 2,992,122 號 (Beck 等人 '122)、第 3,468,681 號 (Jaupain)、第 3,946,130 號 (Tung 等人 '130)、第 4,192,576 號 (Tung 等人 '576)、第 4,367,919 號 (Tung 等人 '919)、第 4,564,556 號 (Lange '556)、第 4,758,469 號 (Lange '469)、第 4,772,511 號 (Wood 等人 '511) 與第 4,931,414 號 (Wood 等人 '414)。

微球體 14 通常具有約 10 至 500 μm 之平均直徑。較佳的可能係微球體具有 20 至 250 μm 之平均直徑。小於該等範圍的微球體趨向於提供較低位準的反向反射，而大於該等範圍的微球體可賦予反向反射物品 10 不合需要的粗糙質地，或可能會不合需要地減小其在以下具體實施例中的靈活性：此類靈活性為所需特性。用於該揭示案的微球體 14 通常具有約 1.2 至 3.0 的折射率。較佳的可能係微球體 14 具有約 1.6 至 2.7 的折射率。更佳的可能係微球體 14 具有約 1.7 至 2.5 的折射率。

微球體層 12 係部分嵌入黏結劑層 30，以便黏結劑層 30 係鄰近於反射黏結劑層 20。黏結劑層 30 可包含任一或任何合適材料，例如聚合物，如丙烯酸、聚氨酯橡膠、環氧樹脂、橡膠、石蠟、聚氯乙烯、乙烯乙烯基醋酸共聚物或聚合物。形成黏結劑層 30 可採用任何合適技術，其係進一步說明在 (例如) Billingsley 等人提供的 '317 中。在某些具體實施例中，反射塗層 20 或反射塗層 20 之各層之一可作為黏結劑層，以便分離黏結劑層 30 並非包含在物品 10 中。

圖 2 顯示由圖 1 中的區域 2 所指示的微球體 14 之一部分。反

射塗層 20 包含第一反射層 22、第二反射層 26、以及置放在第一反射層 22 與第二反射層 26 之間的透明間隔層 24。第一反射層 22 可以採用 (例如) 一或多層中的一或多種金屬製造，並且薄至足以為半透明。如本文所用，術語「半透明」在用於反射層時係指為部分反射及部分透射於可見光之層。如本文所用，術語「金屬」係指元素金屬或金屬合金。合適金屬之範例包含鋁、鉻、鎳、鎳鉻合金、不銹鋼、銀。第一反射層 22 還可以為層堆疊，各層包含一或多種有機或無機材料，二或多個此類層具有相差至足以反射光的折射率。如本文所用，短語「有機材料」係指有機或無機金屬材料之單體、低聚物與聚合物。合適無機材料之範例係說明在 (例如) Bingham '305 及 Bingham '985 中。合適有機材料之範例係說明在 (例如) Bingham '305、Bingham '985 及 Fleming 等人 '810 中。因此在某些具體實施例中，第一反射層 22 為單一金屬層；在其他具體實施例中，第一反射層 22 可以包含多層。在某些具體實施例中，第一反射層 22 為至少 25% 透明。在某些具體實施例中，第一反射層 22 為約 50% 透明及 50% 反射。在某些具體實施例中，第一反射層 22 具有至少為約 3 nm 的厚度。在某些具體實施例中，第一反射層 22 具有小於約 200 nm 的厚度。

雖然圖 2 解說第一反射層 22 係固定在微球體 14 上並與之接觸，但是一或多個額外層可固定在第一反射層 22 與微球體層 12 之間。例如，一或多中間層可包含在微球體層 12 與反射塗層 20 之第一反射層 22 之間。此類中間層係說明在 (例

如)Billingsley等人'317中。此類中間層可用於反向反射物品以改進反向反射光。取決於微球體14之折射率，以及物品係曝露式透鏡反向反射器還係封裝式反向反射器，該等中間層為約10 μm 厚，並且可用以將反射塗層20放置於微球體14之聚焦點。

第二反射層26可固定在間隔層24上，與第一反射層22相對。雖然圖2解說第二反射層26係固定在間隔層24上並與之接觸，但是一或多個額外層可固定在第二反射層26與間隔層24之間。第二反射層26還可包含任一或任何合適金屬，例如鋁、鉻、鎳、鎳鉻合金、不銹鋼、銀，並且還可由層堆疊所形成，各層包含一或多種無機或有機材料，二或多個此類層具有相差至足以反射光的折射率。因此在某些具體實施例中，第二反射層26包含單一金屬層；在其他具體實施例中，第二反射層26可以包含多層。在某些具體實施例中，第二反射層26實質上為不透明。在某些具體實施例中，第二反射層26具有至少為約20 nm的厚度。在某些具體實施例中，第二反射層26具有小於約200 nm的厚度。在某些具體實施例中，第二反射層26還可以為黏結劑層30。

形成或沈積第一反射層22與第二反射層26可採用任一合適技術，例如真空金屬化、噴濺塗佈、蒸發、化學汽相沈積(CVD)與電漿強化CVD。熟習此項技術者將熟悉該等及其他合適技術。

在某些具體實施例中，色彩移位反向反射物品10可包含一或多個額外層。例如，可將黏著促進劑提供在微球體層

12與反射塗層20之間，其係進一步說明在本文中。其他示範性額外層可包含用於黏著增進的矽烷耦合劑，其係說明在(例如)美國專利第5,976,669號(Fleming)中。

間隔層24係置放在第一反射層22與第二反射層26之間。間隔層24可包含任一或任何合適的至少部分透明材料，例如無機介電材料，如金屬氧化物、氮化物、氮氧化物、碳化物、氟化物與硼化物，或者固體有機材料，包含分子、低聚物與聚合物。在某些具體實施例中，間隔層24可以包含介電材料。在某些具體實施例中，間隔層24可以包含單石丙烯酸脂聚合物。間隔層24可包含一或多層。

在圖2所解說的具體實施例中，間隔層24具有與微球體層12中之一或多個微球體14相關聯的不均勻厚度。間隔層24之平均厚度可以為(例如)至少約70 nm。在某些具體實施例中，間隔層24可以具有小於約1000 nm的厚度。

可以採用任一合適技術形成間隔層24，例如蒸發、電漿沈積、溶液塗佈、擠壓塗佈、凹版印刷塗佈、或噴射塗佈。熟習此項技術者將熟悉該等及其他合適技術。在某此具體實施例中，間隔層24係採用閃蒸方式形成，其係進一步說明在本文中。

在某些具體實施例中，反射塗層20之至少一層包含與複數個微球體層12之微球體14相關聯的不均勻厚度。此類不均勻厚度使從第一方向入射在色彩移位反向反射物品10上的光能採用第一色彩所反向反射，並且使從第二方向入射在色彩移反向反射物品10上的光能採用顯然不同於第一色

彩之第二色彩所反向反射。

例如，如圖1所示，從第一方向(其在此情況下係接近垂直於微球體層12)進入微球體14的入射光I可以朝微球體14之中心折射、從微球體14後面的反射塗層20反射、以及在如由反射光束R所指示的入射光之一般方向上從微球體14重新引導開。當入射光I遇到反射塗層20之前側時，光的一部分係由第一反射層22所反射，而另一部分會穿過第一反射層22並且進入間隔層24。所透射的光之至少一部分接著係由第二反射層26所反射，並且透過間隔層24而加以重新透射。所重新透射的光之至少一部分會穿過第一反射層22，其中該至少一部分可建設性地或破壞性地干擾由第一反射層22所反射的光之部分。還如圖1所示，從第二方向(其在此情況下係接近傾斜於微球體層12但是不接近於反向反射率角度限制)進入微球體14的入射光I'可以朝微球體14之中心折射、從微球體14後面的反射塗層20反射、以及在如由反射光束R'所指示的入射光之一般方向上從微球體14重新引導開。與入射光I'及反射光R'相比，入射光I及反射光R穿過反射塗層20之不同厚度，從而引起反射光束R'之色彩在顯然不同於反射光束R之色彩。此色彩效應可以在小於反向反射率角度限制之觀察角度得到視覺感覺，例如藉由將觀察角度從I方向改為方向I'。

在圖1至2所解說的具體實施例中，間隔層24包含不均勻厚度。在某些具體實施例中，第一反射層22或第二反射層26可包含不均勻厚度。在此類具體實施例中，物品不僅可

表現出反向反射光之色彩方面的角度相依移位，而且可以表現出反向反射光之強度方面的角度相依移位。在其他具體實施例中，反射塗層20之一層以上可包含不均勻厚度。例如，如圖2所示，反射塗層20可包含第一區域28，其中間隔層24具有沿自微球體14之中心附近的光線所量測的平均厚度 t_1 。在反射塗層20之第二區域29中，間隔層24可具有平均厚度 t_2 。在圖2所示的具體實施例中，厚度 t_2 大於厚度 t_1 。

反射塗層20之一或多層之厚度可採用任一合適方式改變，以產生不均勻厚度。例如，厚度可遵循厚度梯度。在圖2所示的具體實施例中，間隔層24具有不均勻厚度變化，其具有微球體14後面的新月狀斷面形狀。

間隔層24之厚度可以為用於建設性干擾的光之四分之一波長之較小倍數(慮及介電材料之折射率)。當透過此類間隔層而反向反射光時，具有適當波長的光可具有同相用於建設性干擾的反射光束與透射光束。其他色彩的光可具有至少部分破壞性干擾。當採用白光在固定角度觀察具有此類間隔層24的物品10時，物品10可反射強特徵色彩，例如藍色或綠色。間隔層24還可具有一厚度，以便物品10將在採用白光在垂直入射角度加以照明時反向反射有色光。反向反射與色彩之此組合可使感覺物品比較容易，而且當與所揭示的色彩移位組合時，可以使物品及其位置或條件比物品僅作為擴散或鏡面白色或有色反射器之情況顯著。

從物品10所反射的色彩可以取決於穿過微球體14及其個

別反射塗層20的光之光學路徑長度。當物品10係採用在實質垂直入射(即實質上垂直於圖1之微球體層12)的光觀察時，可以看見某色彩，例如綠色。如本文所說明，實質上垂直於物品10之微球體層12的光之一部分將穿過第一反射層22，並且橫穿接近於物品10之第二區域29的間隔層24。在第二區域29中，間隔層具有平均厚度 t_2 。因此光將在一部分往回穿過第一反射層22及微球體14之前，行進接近二倍的厚度 t_2 。當從物品10的入射與反射之角度係傾斜而非垂直時，在圖2所解說的具體實施例中透過反射塗層20的總光學路徑長度較短，因為在傾斜角度進入的光之至少一部分橫穿間隔層24之減小的厚度區域，例如接近於第一區域28的區域，其中間隔層24具有小於厚度 t_2 的平均厚度 t_1 。因此當在傾斜角度觀察物品10時，可以觀察較短波長色彩，例如藍色。

換言之，從第一方向入射在物品10上的光係採用第一色彩所反射，而從第二方向入射在物品10上的光係採用可以顯然不同於第一色彩之第二色彩所反射。因此色彩移位反向反射物品10不均勻地反射光。較佳的可能係第一方向係實質上垂直於微球體層12。此外，較佳的可能係第一方向與第二方向相差至少 10° 。較佳的可能係第一方向與第二方向相差至少 30° 。

一般而言，可採用CIE 1931標準色度系統量測色彩。此系統採用二維圖，其包含由色度座標(x 、 y)所規定的點，其代表CIE色彩匹配系統中的色彩刺激之色度。規定物品之色

彩或物品之區域可以藉由CIE色度圖上的一點(x、y)或區域(根據一個以上的色度座標(x、y)而表達)(參見圖4)。由色彩移位反向反射物品10所反射的第一色彩及第二色彩之特徵可以分別為CIE色度座標(x_1y_1)、(x_2y_2)。較佳的可能係 $|x_2 - x_1|$ 與 $|y_2 - y_1|$ 之較大者為至少0.05。更佳的可能係 $|x_2 - x_1|$ 與 $|y_2 - y_1|$ 之較大者為至少0.1。參見(例如)J.A. Dobrowolski等人,「加拿大國家研究理事會對薄膜防偽造塗層的研究」,應用光學,28(14):2702-2717(1989),以及Shaw等人'895。

採用現在習知或以後開發適合於沈積具有所需厚度的材料層之技術,可以將用於反射塗層20以形成間隔層24的各層沈積成與微球體層12光學相關聯。此類技術可以包含溶劑產生塗佈技術、液體反射塗佈技術、擠壓塗佈技術、凹版印刷塗佈技術、物理汽相沈積技術及化學汽相沈積技術、電漿沈積技術、膜層壓技術與類似技術。

塗佈聚合物層之示範性技術包含美國專利第6,503,564號(Fleming等人'564)中所傳授的預聚合物蒸氣沈積方法。簡言之,該等方法涉及到使預聚合物蒸氣濃縮至結構式基板上,並且固化基板上的材料。該等方法可以用以形成聚合物塗層,其具有控制化學成分並且保存結構式基板之底層輪廓。採用此方式可施加相同或不同材料之多塗層以形成間隔層於反射塗層中。

製造與該揭示案之色彩移位反向反射物品之微球體層光學相關聯的反射塗層之較佳方法,可以包含圖3所示的塗佈程序之各方面。執行該程序可以在大氣壓力下,從而可視

需要而封閉室118中的塗佈區域(例如以提供清潔環境、提供惰性大氣、或因其他此類原因)，或在其中室118為真空室之減小的壓力下。

如圖3所示，將色彩移位反向反射物品112提供在室118中。色彩移位反向反射物品112可包含如本文所說明的任一適合色彩移位反向反射物品。色彩移位反向反射物品112可包含附於載體膜的微球體層，其係說明在(例如)美國專利第6,355,302號(Vandenberg等人)中。微球層可包含微球體111。在某些具體實施例中，物品112可包含在將色彩移位反向反射物品112放置於室118中之前形成的第一反射層(例如圖2之第一反射層22)。或者採用任一合適技術，例如真空金屬化、噴濺、蒸發、化學汽相沈積(CVD)與電漿強化CVD，可將可選沈積台130(例如金屬化台)包含在室118中，以沈積鄰近於微球體層的第一反射層。

在沈積第一反射層之前，可處理微球體層以增進第一反射層與微球體層的黏著。任一合適技術均可用以處理微球體層，例如電漿處理、電暈處理、火焰處理、或UV/臭氧處理。此外，在沈積第一反射層之前，可將一或多個中間層形成於微球體層上，此係進一步說明在本文中。

接著採用塗佈材料100將間隔層(例如圖2之間隔層24)沈積在第一反射層上。經由幫浦104可以將以液體單體或預聚合物的形式所供應的塗佈材料100計量至蒸發器102中。如本文所詳細地說明，藉由數個技術之一，包含閃蒸及載體氣體碰撞汽化，可以蒸發塗佈材料100。較佳的可能係透過

可選噴嘴122，將塗佈材料100霧化成細微小滴，隨後在蒸發器102內汽化該等小滴。載體氣體106可視需要用以霧化塗佈材料100，並且透過噴嘴122將小滴引導至蒸發器102中。經由與蒸發器102之加熱壁接觸、藉由可選載體氣體106進行接觸(視需要由加熱器108加熱)、或與其他加熱表面接觸，可以執行液體塗佈材料100之汽化或液體塗佈材料100之小滴。預期將用以汽化液體塗佈材料100的任何合適操作用於此揭示案。

汽化之後，液體塗佈材料100可以透過塗佈晶粒110加以引導，並且引導至色彩移位反向反射物品112之第一反射層。可視需要將光罩(圖中示顯示)放置在塗佈晶粒110與色彩移位反向反射物品112之間，以塗佈第一反射層之所選部分。採用電性放電源120，例如閃光放電源、無聲放電源、電暈放電源或類似源，可視需要而預處理第一反射層之表面。視需要而執行預處理步驟，以修改表面化學性，例如以改進塗佈材料100與第一反射層之黏著，或因其他此類目的。此外，如本文所說明，採用黏著促進劑，可視需要而預處理微球體層、第一反射層之表面或二者。

較佳的可能係將色彩移位反向反射物品112維持在離開塗佈晶粒110的單體或預聚合物蒸氣之濃縮溫度或低於該溫度。可以將色彩移位反向反射物品112放置在圓筒114之表面上，或另外置放成與該表面有臨時關係。圓筒114使反向反射物品112可採用所選速率移動經塗佈晶粒110，以控制層厚度。還可將圓筒114維持在合適偏壓溫度以將反向反

射物品 112 維持在預聚合物蒸氣之濃縮溫度或低於該溫度。在濃縮物品 112 上的固化材料 100 之後，可以固化液體單體或預聚合物層以形成間隔層。固化材料一般涉及到採用可見光、紫外線輻射、電子束輻射、離子輻射或自由基(例如自電漿)、或者熱或任何其他合適技術，對材料進行輻射。當將物品 112 安裝於可旋轉圓筒 114 上時，較佳將輻射源 116 定位在單體或預聚合物蒸氣的下游，以便可以連續施加塗佈材料 100，並且將該材料固化在第一反射層之表面上。可以使用基板之多次旋轉或傳遞以連續地沈積並固化單體蒸氣於在先前旋轉期間已沈積並固化的各層上。在某些具體實施例中，可在將第二反射層沈積於間隔層上之後固化該間隔層，此係進一步說明在本文中。

在藉由輻射源 116 而固化塗佈材料 100 以形成間隔層之後，色彩移位反向反射物品 112 穿過可選沈積台 140 (例如金屬化台)，其中採用以下任一合適技術可將第二反射層(例如圖 2 之第二反射層 26)沈積在間隔層上：例如真空金屬化、噴濺、蒸發、化學汽相沈積(CVD)與電漿強化 CVD。或者，藉由反轉圓筒 114 並且使用沈積台 130，可以沈積第二反射層。還可以在已從室 118 移除色彩移位反向反射物品 112 之後，沈積第二反射層。在沈積第二反射層之後，可將黏結劑層或基板形成於與微球體層相對的反射塗層上，此係進一步說明在本文中。

熟習此項技術者應瞭解圖 3 所示的裝置可修改成施加第一反射層或第二反射層作為層堆疊，各層包含一或多種無

機或有機材料，二或多個此類層具有相差足以反射光的折射率。熟習此項技術者應瞭解圖3所示的裝置可修改成根據需要而施加額外塗佈材料。例如，採用現在習知或以後開發的合適方法，包含噴濺、化學汽相沈積、電鍍、自溶劑濃縮與其他此類方法，可以沈積無機層、有機金屬層或非聚合層。在沈積第一反射層之前、在沈積第一反射層之後、或在沈積間隔層之後，可以將該等額外層直接沈積在微球體層上。

在某些具體實施例中，可以將黏結促進劑塗佈在微球體層與反射層之間，或在第一反射層與間隔層之間。可以選擇黏結促進劑以改進層間黏著，例如在反射塗層與微球體層之間，或在第一反射層與間隔層之間。例如，可以使用矽烷耦合劑，其增進該揭示案之多層反射塗層之聚合物層，與可以為(例如)玻璃或陶瓷微球體之光學元件之間的黏著。示範性矽烷耦合劑包含氨基丙基三乙氧基矽烷、縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、甲基丙烯氧丙基三甲氧基矽烷與乙烯基三甲氧基矽烷。此外，鈦酸酯耦合劑可以用作黏著促進劑，其範例包含異丙基三(二辛酯)磷酸鈦酸酯、二甲基丙烯乙基鈦酸酯與鈦(四異丙基氧化物)。例如六甲基二矽矽氮烷之矽氮烷也可用作黏著促進劑。矽烷耦合劑之範例係揭示在美國專利第5,200,262號(Li)中。

適合於實行圖3所解說的方法之各方面的裝置係說明在(例如) Fleming等人'564，及美國專利第6,012,647號(Lyons等人'647)、6,045,864 (Lyons等人'864)、4,722,515 (Ham)、

4,842,893 (Yializis等人'893)、4,954,371 (Yializis '371)、5,097,800 (Shaw等人'800)與5,395,644 (Affinito)。可適合於實行圖3所解說的方法之該等及其他方面的裝置及裝置之部分，係更詳細地說明在所引證的文件中。

適合用於圖3所示的程序之示範性單體及低聚物包含丙烯酸脂、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、乙烯基醚、順丁烯二酸酯、肉桂酸、苯乙烯、石蠟、乙烯基、環氧化物、矽烷、三聚氰胺、氫氧基功能單體與氨基功能單體。適合單體及低聚物可以具有一個以上的反應群組，而且該等反應群組可以為相同分子上的不同化學性。預聚合物可以混合以達到較大範圍的光學特性，例如反射塗層之一或多層中的所需折射率。其還可用以將自汽相的反應材料塗佈至已在其表面上具有化學反應物種的基板上，此類反應物種之範例包含單體、低聚物、起發劑、催化劑、水，或反應群組，例如氫氧基、羧基酸、異氰酸酯、丙烯酸脂、甲基丙烯酸酯、乙烯基、環氧樹脂、甲矽烷基、苯乙基、氨基、三聚氰胺及乙醛。熱式或藉由輻射固化，採用適應於化學性的起發劑或催化劑，或在某些情況下無需起發劑或催化劑而引發該等反應。當採用一種以上的預聚合啟動材料時，組成部分可加以汽化或沈積在一起，或者其可以從分離的蒸發源加以汽化。

沈積預聚合物材料可以採用實質上均勻、實質上連續方式得到施加，或其可以採用不連續方式(例如僅覆蓋光學元件之選擇部分或各部分的島狀物)得到施加。藉由採用(例如)

光罩或其他合適技術，包含隨後移除不合需要的部分，以字符、數字或其他標記的形式，可以提供不連續施加。

預聚合物汽相沈積尤其可用於形成具有約0.01 μm 至約50 μm 的薄膜。形成較厚層可以藉由增加基板曝露於蒸氣的時間、藉由增加流體成分進入霧化器的流量、或藉由曝露基板於多傳遞上的塗佈材料。藉由添加多蒸氣源於系統或藉由減小物品穿過系統所用的速率，可以達到增加反向反射物品曝露於蒸氣的時間。藉由每次沈積採用不同塗佈材料而按順序塗佈沈積物，或藉由同時沈積自彼此不同地沿基板行進路徑所放置的不同源之材料，可以形成不同材料之層狀塗層。

可將許多技術用以產生間隔層，其包含用於本文所說明的色彩移位物品之數個微球體之各微球體的不均勻厚度。一個此類示範性技術係採用不同厚度直接濃縮不同數量的單體。此類技術係說明在(例如)Shaw等人'895中。或者，可將單體之均勻厚度沈積在所有區域中，並接著將間隔層厚度收縮至用於各微球體之不同區域中的不同範圍。藉由控制間隔層之聚合之程度，可以控制間隔層之厚度。此類技術還係進一步說明在(例如)Shaw等人'895中。

表I列舉可沈積以採用各種方法形成間隔層的聚合物及預聚合物材料之範例。為各材料提供單體或由單體形成的聚合物之習知的折射率。達到不同折射率可以藉由選擇該等或其他啟動材料，其具有所需折射率或可與一或多種材料混合以獲得所需折射率。可能合適的其他聚合物係揭示

在(例如)Fleming等人'564中。

表 I

聚合物或預聚合物	單體之供應者	折射率(單體)	折射率(聚合物)
聚(乙烯基萘)	Aldrich(Milwaukee, WI)	--	1.6818
聚(苯乙烯)	Aldrich	1.547	1.592
聚(十二烷甲基丙烯酸酯)	Aldrich	1.445	1.474
聚(三甲基環己基甲基丙烯酸酯)	Aldrich	1.456	1.485
聚(五氟苯乙烯)	Aldrich	1.406	--
聚(三氟甲基丙烯酸酯)	Aldrich	1.361	1.437
聚(二溴丙烯)	Aldrich	1.5573	--
聚(苯甲基甲基丙烯酸酯)	Aldrich	1.512	1.568
聚(乙烯乙二醇苯基醚丙烯酸酯)	Aldrich	1.518	--
聚(十五氟辛基丙烯酸酯)	3M(St. Paul, MN)	1.328	1.339
聚(邻位-第二-丁基二溴苯酰化物)	3M	1.562	1.594
乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯	Sartomer(Exton, PA)	1.4695	--
三(2-羥乙基)聚異氰尿酸三丙烯酸酯	Sartomer	1.4489	--
乙氧基化雙酚A二丙烯酸酯	Sartomer	1.4933	--
1、6六己二醇二丙烯酸酯	Sartomer	1.456	--
丙烯酸異辛酯	Sartomer	1.4346	--
異冰片基丙烯酸酯	Sartomer	1.4738	--
三聚丙烯乙二醇二丙烯酸酯	Sartomer	1.44	

所揭示的色彩移位反向反射物品可用於各種應用。例如，物品可以提供裝飾效應，其用於汽車識別證章、廣告或簽字板。物品可以附於基板(例如護照、駕駛執照或識別卡)以提供篡改之跡象或安全鑑認。物品可以根據反向反射光之色彩而提供位置資訊。無論何時資訊或其他目的需要反向反射光之色彩中的視覺感覺變化，物品均可以具有熟

習此項技術者所明白的其他使用。

現在參考以下非限制性範例而說明本發明，其中所有份及百分比係按重量，除非另外指示。

範例

將具有 1.93 及 60 μm 標稱直徑之折射率的高折射率玻璃珠部分地嵌入聚酯膜載體上的聚乙烯層，從而形成具有微球體層的珠塗層載體。在三次分離的塗佈傳遞中將反射塗層形成於微球體層上。在各塗佈傳遞之間向大氣打開該室。將珠塗層載體載入真空室，並且將壓力減小至 2.7×10^{-5} 托。首先採用 100 瓦特功率利用氮電漿對珠塗層進行電漿處理，接著採用 12,250 瓦特功率利用氬氣對 4 nm (目標厚度) 鉻層進行噴濺處理，以形成半透明第一反射金屬層。目標線速度為約 15 米/分鐘 (50 英尺/分鐘)，並且實際速度由於明顯滑動而為約 12 米/分鐘 (40 英尺/分鐘)。打開真空室以允許檢查具有鉻第一反射金屬層的珠塗層載體。接著將載體重新載入真空室，並且將壓力減小至 3.5×10^{-6} 托。採用 50 英尺/分鐘的網路速度而沈積 600 nm 丙烯酸脂間隔層。丙烯酸脂間隔層係採用一混合物而形成，該混合物包含自 UCB Chemicals 公司的 48.5% IRR-214 環化二丙烯酸脂、自 UCB Chemicals 公司的 48.5% 十二烷丙烯酸脂與 EBECRYL™ 170 丙烯酸性化合物。在第三次傳遞中，採用電阻式加熱蒸發器皿汽相沈積 30 nm 的鋁，以形成第二反射金屬層。

將聚亞安酯粘性黏結劑層施加於固定在珠塗層載體上的色彩移位反向反射物品。製造粘性黏結劑層係藉由混合：

自 Solvay Chemicals 公司的 epsilon-己內酯及聚(1、4-丁二醇)之 10.6 克 CAPATM 720 (現在為 CAPA 7201A)塊狀共聚物；自 Milliken Corporation 公司的 18.0 克 SYN FACTM 8009 烷氧基化合物；自 Perstorp Inc. 公司的 3.4 克 PERSTORPTM TP30 丙烯酸多羥基化合物；3 滴二月桂酸二丁基錫；藉由將自 Bayer Corp. 公司的 MONDURTM 二異氰酸二苯甲烷，與以 4：1 摩爾比的 CAPA 720 塊狀共聚物反應所製造的 60.4 克聚亞安酯預聚合物；以及 4.6 克矽烷黏著促進劑。製造矽烷黏著促進劑係採用：藉由將自 Witco Corp. 公司的 3.05 份 A074 氮丙基甲基二乙基矽烷，與 1.625 份丙烯碳酸鹽反應所合成的 2.44 克二乙基矽烷；以及藉由將自 Witco Corp. 公司的 3.63 份 A1100 氮丙基三乙氧基矽烷，與 1.675 份丙烯碳酸鹽反應所合成的 2.46 克三乙氧基矽烷。所獲得的反應聚亞安酯混合物係採用設定成 0.15 mm (6 mil) 間隙的缺口棒塗佈器加以塗佈，並且在 66°C 情況下固化 3 分鐘；接著 100% 聚酯纖維基板係施加於半固化黏著劑上，並且在 104°C 情況下固化 10 分鐘。4 周之後，剝離聚酯膜基板以產生曝露透鏡色彩移位反向反射物品。材料在周圍光條件下具有淺灰色藍綠色外觀。在反向反射中，材料顯現為藍色或綠色並且隨樣本之方位的移位而移位至綠色或藍色。在 0.2° 觀察角度及 -4° 入射角度的情況下，反向反射係數(Ra)為 214。在 25 個家庭洗燙週期之後，此樣本保持大於其原始 Ra 的 50%。

圖 4 為採用用於該範例之色彩移位反向反射物品的 CIE x-y 色度座標之色度圖。採用 CIE 2° 觀察器及光源 A，檢查色

彩移位反向反射物品之約21 cm×24 cm的區域。將觀察角度固定在 0.33° ，此為用於夜間色彩量測的通常數值，並且採用 2° 段差將入射角度從0改變為 60° 。用於夜間色彩之所獲得的CIE色彩座標在平滑、連續螺旋狀曲線上發生變化，自黃綠色、綠色、藍色、紫羅蘭色、紫色、粉紅色、桔色及最後為白色。該等數值實際上為數個色彩移位之平均值，因為同時檢查樣本之區域上的變化。

圖5為採用掃描電子顯微鏡方法的該範例之色彩移位反向反射物品之一部分之照片。採用掃描電子顯微鏡方法而檢查塗佈玻璃微球體之斷面圖。圖5顯示形成於微球體層上的反射塗層。塗層很薄、形成珠表面之結構、並且接近於目標厚度。從圖5可以看出，反射塗層包含與各微球體相關聯的不均勻厚度。

本文所引證的所有參考係藉由將其全部引用至此揭示案中的方式而明確地併入本文中。此揭示案之解說性具體實施例得到說明，並且已參考此揭示案之範疇內的可能變化。熟習此項技術者應明白該揭示案中的該等及其他變化與修改，而不脫離本發明之範疇，並且應瞭解此揭示案不限於本文所提出的解說性具體實施例。因此，本發明不受以下提供的申請專利範圍限制。

【圖式簡單說明】

圖1為色彩移位反向反射物品之一部分的一項具體實施例之斷面示意圖。

圖2為從圖1之區域2所取的微球體之一部分之放大示意

圖。

圖3為塗佈裝置之一項具體實施例之示意圖。

圖4為採用該範例之色彩移位反向反射物品所需的CIE x-y色度座標之色度圖。

圖5為採用掃描電子顯微鏡方法所取的該範例之色彩移位反向反射物品之一部分之照片。

【主要元件符號說明】

10	反向反射物品
12	微球體層
14	微球體
20	反射塗層
22	第一反射層
24	透明間隔層
26	第二反射層
28	第一區域
29	第二區域
30	黏結劑層
40	基板層
100	塗佈材料
102	蒸發器
104	幫浦
106	載體氣體
108	加熱器
110	塗佈晶粒

111	微球體
112	色彩移位反向反射物品
114	圓筒
116	輻射源
118	室
120	電性放電源
122	噴嘴
130	沈積台
140	沈積台
A	光源
I	入射光
I'	入射光
R	反射光束
R'	反射光束
t_1	平均厚度
t_2	平均厚度

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種可以提供裝飾效應、篡改之跡象、安全鑑認或位置資訊等特徵的色彩移位反向反射物品。在某些具體實施例中，該色彩移位反向反射物品包含一微球體層，以及置放成與該微球體層光學相關聯的一反射塗層。該反射塗層包含置放在一半透明第一反射層與一第二反射層之間的一間隔層。該第一反射層包含置放成鄰近於該微球體層的一反射層。該反射塗層之至少一層包含與複數個微球體之各微球體相關聯的一不均勻厚度，以便從一第一方向入射在該物品上的光係採用一第一色彩而反向反射，而從一第二方向入射在該物品中的光係採用顯然不同於該第一色彩之一第二色彩而反向反射。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種色彩移位反向反射物品，其包括：
 - 一微球體層；以及
 - 一反射塗層，其係配置成與該微球體層光學相關聯，其中該反射塗層包括置放在一半透明第一反射層與一第二反射層之間的一至少部分透明間隔層，並且該反射塗層之至少一層包括與複數個微球體之各微球體相關聯的一不均勻厚度，以便從一第一方向入射在該物品上的光係採用一第一色彩所反向反射，而從一第二方向入射在該物品上的光係採用顯然不同於該第一色彩之一第二色彩所反向反射。
2. 如請求項1之物品，其中該反射塗層本質上係由該第一反射層、該間隔層、與該第二反射層所組成。
3. 如請求項1之物品，其中與該等複數個微球體之各微球體相關聯的該不均勻厚度表現出一厚度梯度。
4. 如請求項1之物品，其中該間隔層包括該不均勻厚度。
5. 如請求項1之物品，其中該第一色彩與該第二色彩之特徵分別為CIE色度座標 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) ，其中該第一方向與該第二方向相差 30° ，並且進一步其中 $|x_2 - x_1|$ 與 $|y_2 - y_1|$ 之該較大者為至少0.05。
6. 如請求項5之物品，其中 $|x_2 - x_1|$ 與 $|y_2 - y_1|$ 之該較大者為至少0.1。
7. 如請求項5之物品，其中該第一方向實質上係垂直於該微球體層。

8. 如請求項1之物品，其中該物品表現出反向反射光之該色彩與該強度方面的一角度相依移位。
9. 一種色彩移位反向反射物品，其包括：
 - 一微球體層；以及
 - 一反射塗層，其係置放成與該微球體層光學相關聯，其中該反射塗層包括：
 - 一半透明第一反射層，其係鄰近於該微球體層；
 - 一至少部分透明間隔層，其係鄰近於該第一反射層；以及
 - 一第二反射層，其係鄰近於該間隔層，以便該間隔層係在該第一反射層與該第二反射層之間；其中該反射塗層不均勻地反射可見光，並且與至少複數個微球體之各微球體相關聯的該反射塗層之一預定第一區域包括一第一厚度，而與至少複數個微球體之各微球體相關聯的該反射塗層之一預定第二區域包括不同於該第一厚度之一第二厚度。
10. 如請求項9之物品，其中該物品當採用白光在垂直入射角度得到照明時會反向反射有色光。
11. 如請求項9之物品，其中該物品表現出反向反射光之該色彩與該強度方面的一角度相依移位。
12. 一種用以製造一色彩移位反向反射物品之方法，其包括：
 - 提供一微球體層；以及
 - 形成與該微球體層光學相關聯的一反射塗層，其中形成該反射塗層包括：

沈積一半透明第一反射層，其係鄰近於該微球體層；
沈積一至少部分透明間隔層於該第一反射層上；以及
沈積一第二反射層於該間隔層上，其中形成該反射塗層以為複數個微球體之各微球體提供該反射塗層之該等個別層之至少一層中的一不均勻厚度，以便從一第一方向入射在該物品上的光係採用一第一色彩所反向反射，而從一第二方向入射在該物品上的光係採用顯然不同於該第一色彩之一第二色彩所反向反射。

13. 如請求項12之方法，其中沈積該間隔層包括：

將一預聚合物蒸氣濃縮在該第一反射層上，並且
固化該濃縮預聚合物蒸氣。

14. 如請求項13之方法，其中沈積該間隔層進一步包括汽化包含一單體或一寡聚物之一液體組合物以形成該預聚合物蒸氣。

15. 如請求項14之方法，其中汽化該液體組合物包括閃蒸該液體組合物以形成該預聚合物蒸氣。

16. 如請求項14之方法，其中汽化該液體組合物包括將該液體組合物霧化成小滴並且汽化該等小滴。

17. 如請求項13之方法，其中固化該濃縮預聚合物蒸氣包括將該濃縮預聚合物蒸氣曝露於輻射。

18. 如請求項13之方法，其中固化該預聚合物蒸氣與濃縮該預聚合物蒸氣同時進行。

19. 如請求項13之方法，其中該預聚合物蒸氣包含丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、乙烯醚、

順丁烯二酸酯、肉桂酸、苯乙烯、烯烴、乙烯基、環氧樹脂、矽烷、三聚氰胺、氫氧基官能單體或胺基官能單體之一或多種。

20. 如請求項12之方法，其中該方法進一步包括形成一黏結劑層於與該微球體層相對的該反射塗層上。

十一、圖式：

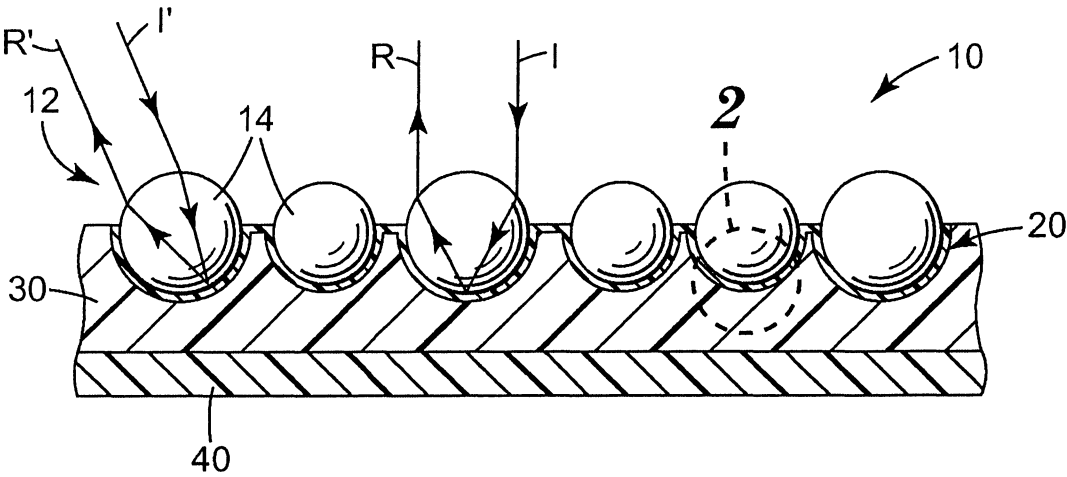


圖 1

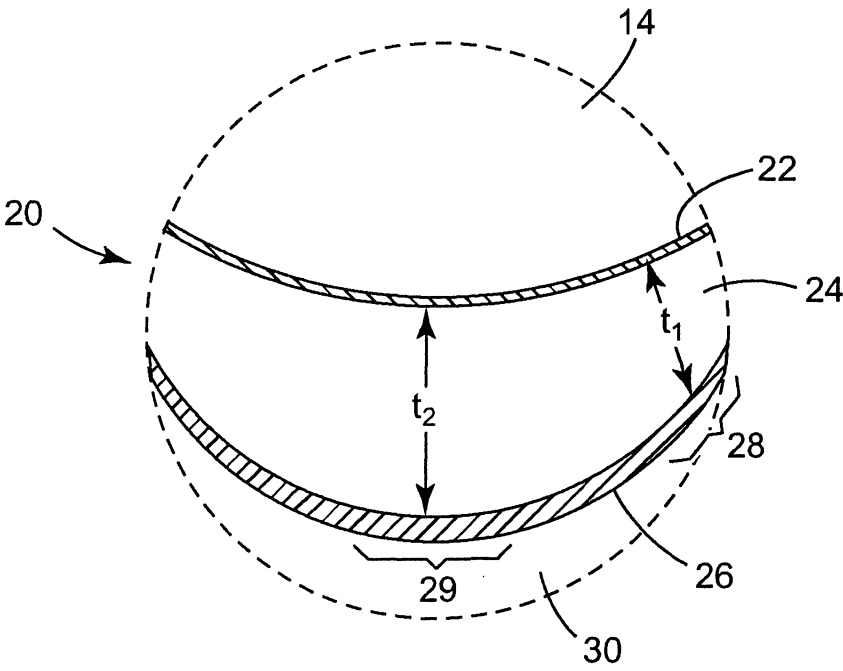


圖 2

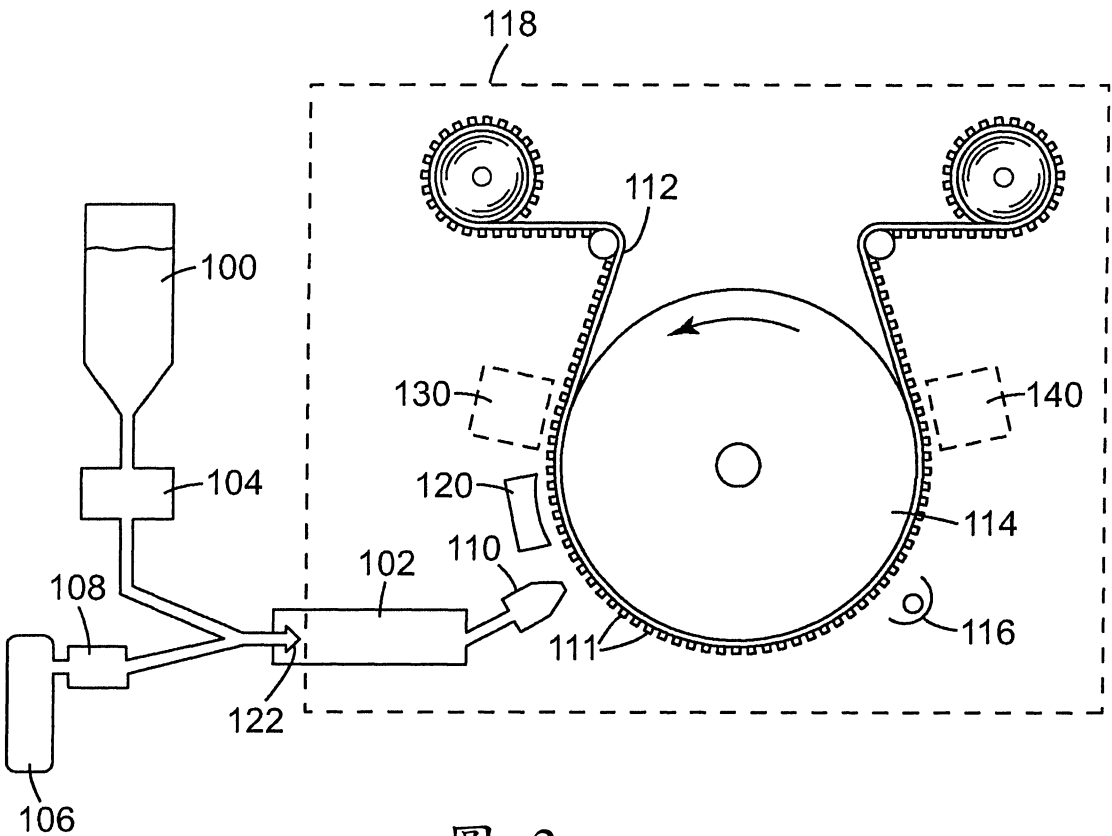


圖 3

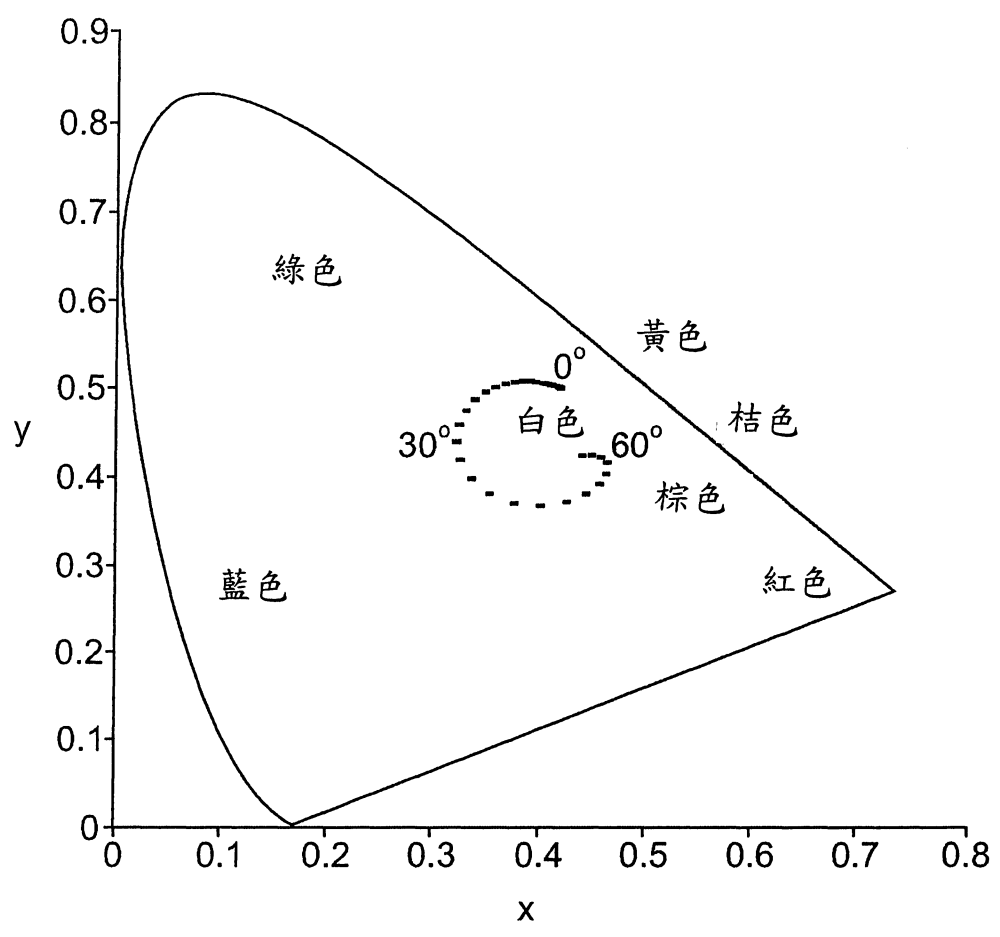


圖 4

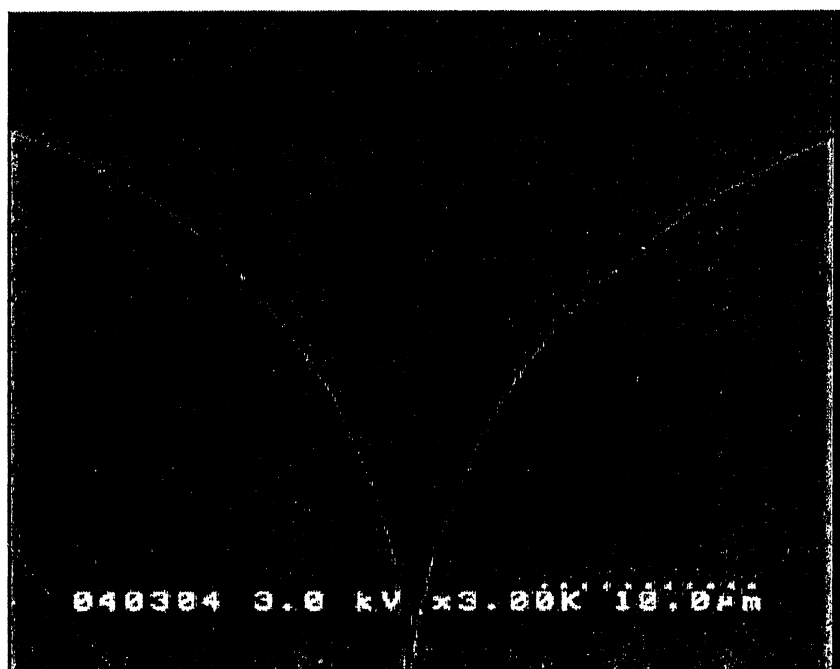


圖 5

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	反 向 反 射 物 品
12	微 球 體 層
14	微 球 體
20	反 射 塗 層
30	黏 結 劑 層
40	基 板 層
I	入 射 光
I'	入 射 光
R	反 射 光 束
R'	反 射 光 束

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)