



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01820105.9

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1688659A

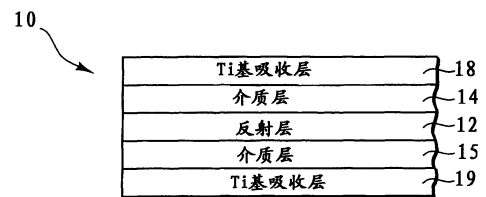
[22] 申请日 2001.6.27 [21] 申请号 01820105.9
 [30] 优先权
 [32] 2000.10.10 [33] US [31] 09/685,468
 [86] 国际申请 PCT/US2001/020418 2001.6.27
 [87] 国际公布 WO2002/031058 英 2002.4.18
 [85] 进入国家阶段日期 2003.6.5
 [71] 申请人 弗莱克斯产品公司
 地址 美国加利福尼亚州
 [72] 发明人 R·W·菲利普斯 C·R·莱格利
 P·T·库勒曼 V·拉克沙
 A·阿戈蒂亚

[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 10 页 说明书 35 页 附图 10 页

[54] 发明名称 具有变色特性的含钛干涉颜料和箔
 [57] 摘要

本发明提供具有变色特性的干涉颜料片和箔片。颜料片在反射层的相对面上可以有一个对称的镀膜结构，或可以有一个所有层都在反射层的一面上的非对称镀膜结构，或者可以由包在核心反射层周围的密封镀膜层做成。颜料片和箔片的镀膜结构包括一个反射层，一个在反射层上的介质层，和一个在介质层上的一个含钛吸收层。颜料片和箔片显示一个分离的色变，使它们在第一个入射角或观察角时有第一种颜色，而在第二个入射角度或观察角时有与第一种颜色不同的第二种颜色。颜料片可以散入液体媒介如颜料或墨水以形成可以用于物体或纸张的着色剂混合物。箔片可以被粘压到各种物体上，或可以做在一个载体基座上。



1. 一种变色颜料片，包括：

一层反射层；

在反射层上的第一介质层；及

在第一介质层上的第一含钛吸收层，该吸收层包括一种几乎不含二氧化钛的吸收材料；

其中颜料片显示一个分离的色变，使颜料片在第一个入射角或观察角时有第一种颜色，而在第二个入射角度或观察角度时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，还包括在反射层上并在第一介质层对面的第二介质层。

3. 根据权利要求2所述的颜料片，还包括在第二层介质层上并在第一含钛吸收层对面的第二含钛吸收层。

4. 根据权利要求1所述的颜料片，其中吸收层几乎包围了介质层和反射层，介质层几乎包围了反射层。

5. 根据权利要求2所述的颜料片，其中吸收层几乎包围了第一和第二介质层及反射层。

6. 根据权利要求1所述的颜料片，其中反射层包括一个反射材料选自铝，银，铜，金，铂，锡，钛，钨，镍，钴，铈，铌，铬，和它们的混合物或合金。

7. 根据权利要求1所述的颜料片，其中反射层的物理厚度是从约200 Å到约1000 Å。

8. 根据权利要求1所述的颜料片，其中反射层包括一个核心片部分，该核心片部分包括一个带有一个顶面，一个底面和至少一个侧面的反射次层，和在反射次层的顶面和底面的至少一个，但不在反射面的至少一个侧面上的一个支持次层。

9. 根据权利要求8所述的颜料片，其中反射次层由铝做成，支持次层由氧化硅做成。

10. 根据权利要求 8 所述的颜料片, 其中核心片部分的镀膜结构是氧化硅/铝/氧化硅 ($\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x$), 其中 x 在 1 到 2 之间。

11. 根据权利要求 1 所述的颜料片, 其中反射层包括一个合成反射片, 该反射片包括一个带有一个顶面, 一个底面, 和至少一个侧面的中心支持次层, 和在反射次层的顶面和底面的至少一个, 但不在反射面的至少一个侧面上的一个反射次层。

12. 根据权利要求 2 所述的颜料片, 其中第一和第二介质层包括一个折射率约为 1.65 或更低的介质材料。

13. 根据权利要求 12 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, 氟化钆, 氟化钇, 氟化钡, 氟化钙, 氟化锂, 以及它们的混合物。

14. 根据权利要求 2 所述的颜料片, 其中第一和第二介质层包括一个折射率大于约 1.65 的介质材料。

15. 根据权利要求 14 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, 碳, 氧化铟, 铟-锡-氧化物, 五氧化钽, 氧化铈, 氧化钇, 氧化镧, 氧化铁, 氮化镓, 碳化镓, 氧化镓, 氧化镧, 氧化镁, 氧化钕, 氧化锆, 氧化钆, 三氧化铋, 金刚砂, 氮化硅, 一氧化硅, 三氧化硒, 氧化锡, 三氧化钨, 以及它们的混合物。

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

17. 根据权利要求 2 所述的颜料片, 其中第一和第二介质层有相同的光学厚度。

18. 根据权利要求 2 所述的颜料片, 其中第一和第二介质层由相同的材料组成。

19. 根据权利要求 2 所述的颜料片, 其中第一和第二介质层分别由带有许多高低折射率交替层的介质光学堆做成。

20. 根据权利要求 19 所述的颜料片, 其中介质光学堆的折射率呈梯度变化。

21. 根据权利要求 2 所述的颜料片，其中第一和第二介质层的每层由选自低折射率材料，高折射率材料和它们的混合的介质材料的混合层或多层次层做成。

22. 根据权利要求 3 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层包括选自钛元素，含钛化合物，钛合金及它们的混合物的材料。

23. 根据权利要求 3 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层包括一个吸收材料钛，氮化钛，氮氧化钛，碳化钛，氮氧碳化钛，硅化钛，二硼化钛，钛碳混合物，钛钨混合物，钛硅混合物，钛铌混合物，以及它们的混合物。

24. 根据权利要求 3 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层的每层的物理厚度从约 30 Å 到约 300 Å。

25. 根据权利要求 3 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层有相同的物理厚度。

26. 根据权利要求 3 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层由相同的材料做成。

27. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中含钛吸收层与下边的介质层有一个分离的边界。

28. 根据权利要求 1 所述的颜料片，其中含钛吸收层包括一个非晶体吸收材料。

29. 一种变色颜料混合物包括许多变色颜料片，每个颜料片都有与权利要求 1 中所述的颜料片几乎相同的多层结构。

30. 一种变色着色剂混合物，包括：

一种颜料媒介；及

散入该颜料媒介的许多变色颜料片，每个颜料片都有与权利要求 1 中所述的颜料片几乎相同的多层结构。

31. 根据权利要求 30 所述的着色剂混合物，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，丙烯腈丁二烯酯 (ABS)，环氧胶，苯乙烯，基于醇酸树脂的墨水和涂料成分和它们的混合物。

32. 根据权利要求 30 所述的着色剂混合物, 其中每个颜料片的任何表面的尺寸在从约 2 微米到约 200 微米的范围内。

33. 一种变色颜料片, 包括:

一个第一含钛吸收层;

位于第一吸收层上的第一介质层;

位于第一介质层上的一个反射层;

位于反射层上的第二介质层; 及

位于第二介质层上的第二含钛吸收层;

其中颜料片显示一个分离的色变, 使颜料片在第一个入射角或观察角时有第一种颜色, 而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

34. 根据权利要求 33 所述的颜料片, 其中第一和第二含钛吸收层包括一种材料选自钛元素, 含钛化合物, 含钛合金和它们的混合物。

35. 根据权利要求 33 所述的颜料片, 其中第一和第二含钛吸收层包括一个吸收材料选自钛, 氮化钛, 氮氧化钛, 碳化钛, 氮氧碳化钛, 硅化钛, 二硼化钛, 钛碳混合物, 钛钨混合物, 钛硅混合物, 钛铌混合物, 以及它们的混合物。

36. 根据权利要求 33 所述的颜料片, 还包括位于第二吸收层上的第三介质层, 和位于第一吸收层上的第四介质层。

37. 根据权利要求 36 所述的颜料片, 其中第三和第四介质层形成一个围绕颜料片的连续镀膜层。

38. 根据权利要求 36 所述的颜料片, 还包括位于第三介质层上的第三含钛吸收层, 和位于第四介质层上的第四含钛吸收层。

39. 根据权利要求 38 所述的颜料片, 其中第三和第四含钛吸收层形成一个围绕颜料片的连续镀膜层。

40. 一种变色颜料片, 包括:

一个核心反射层;

一层几乎围绕核心反射层的介质层; 及

一层几乎围绕介质层的含钛吸收层, 吸收层包括一个几乎不含二

氧化钛的吸收材料;

其中颜料片显示一个分离的色变,使颜料片在第一个入射角或观察角时有第一种颜色,而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

41. 根据权利要求40所述的颜料片,其中含钛吸收层包括一种选自钛元素,含钛化合物,含钛合金和它们的混合物的材料。

42. 根据权利要求40所述的颜料片,其中含钛吸收层包括一个吸收材料选自钛,氮化钛,氮氧化钛,碳化钛,氮氧碳化钛,硅化钛,二硼化钛,钛碳混合物,钛钨混合物,钛硅混合物,钛铌混合物,以及它们的混合物。

43. 根据权利要求40所述的颜料片,还包括至少一个附加介质层和至少一层几乎围绕着颜料片的其它层的附加含钛吸收层。

44. 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核心反射层;

一层位于反射层的顶面和底面但不在至少一个侧面的介质层;及几乎围绕介质层并与反射层的至少一个侧面接触的含钛吸收层;

其中颜料片显示一个分离的色变,使颜料片在第一个入射角或观察角时有第一种颜色,而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

45. 根据权利要求44所述的颜料片,其中含钛吸收层包括选自钛元素,含钛化合物,含钛合金和它们的混合物的一种材料。

46. 根据权利要求44所述的颜料片,其中含钛吸收层包括一个吸收材料选自钛,氮化钛,氮氧化钛,碳化钛,氮氧碳化钛,硅化钛,二硼化钛,钛碳混合物,钛钨混合物,钛硅混合物,钛铌混合物,以及它们的混合物。

47. 一种变色颜料片,包括:

一层核心层;

一个几乎包围核心层的反射镀膜;

一个几乎包围反射镀膜的介质层;及

一个几乎包围介质层的吸收层；

其中颜料片显示一个分离的色变，使颜料片在第一个入射角或观察角时有第一种颜色，而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

48. 根据权利要求 47 所述的颜料片，其中核心层包括一种选自由云母，玻璃，滑石，氧化铁和氮化硼的材料。

49. 根据权利要求 47 所述的颜料片，其中含钛吸收层包括选自钛元素，含钛化合物，含钛合金和它们的混合物的一种材料。

50. 根据权利要求 47 所述的颜料片，其中含钛吸收层包括一个吸收材料选自钛，氮化钛，氮氧化钛，碳化钛，氮氧碳化钛，硅化钛，二硼化钛，钛碳混合物，钛钨混合物，钛硅混合物，钛铌混合物，以及它们的混合物。

51. 一种变色颜料片，包括：

一层核心层；

一个几乎包围核心层的第一含钛吸收层；

一个几乎包围第一含钛吸收层的介质层；及

一个几乎包围介质层的第二含钛吸收层；

其中颜料片显示一个分离的色变，使颜料片在第一个入射角或观察角时有第一种颜色，而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

52. 根据权利要求 51 所述的颜料片，其中核心层由云母或玻璃组成。

53. 根据权利要求 51 所述的颜料片，其中介质层由二氧化硅或二氧化钛组成。

54. 根据权利要求 53 所述的颜料片，其中介质层通过溶胶-凝胶工序做成。

55. 根据权利要求 51 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层包括选自钛元素，含钛化合物，含钛合金和它们的混合物的一种材料。

56. 根据权利要求 51 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层

包括一个吸收材料选自钛，氮化钛，氮氧化钛，碳化钛，氮氧碳化钛，硅化钛，二硼化钛，钛碳混合物，钛钨混合物，钛硅混合物，钛铌混合物，以及它们的混合物。

57. 一种变色颜料，包括：

第一含钛吸收层，

位于第一吸收层上的一层介质层；及

位于介质层上的第二含钛吸收层；

其中颜料片显示一个分离的色变，使颜料片在第一个入射角或观察角时有第一种颜色，而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

58. 根据权利要求 57 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层包括选自钛元素，含钛化合物，含钛合金和它们的混合物的一种材料。

59. 根据权利要求 57 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层包括一个吸收材料选自钛，氮化钛，氮氧化钛，碳化钛，氮氧碳化钛，硅化钛，二硼化钛，钛碳混合物，钛钨混合物，钛硅混合物，钛铌混合物，以及它们的混合物。

60. 根据权利要求 57 所述的颜料片，其中第一和第二含钛吸收层形成一个围绕着介质层的连续镀膜层。

61. 一种变色箔片，包括

一层反射层；

位于反射层上的介质层，及

位于介质层上的第一含钛吸收层

其中箔片显示一个分离的色变，使箔片在第一个入射角或观察角时有第一种颜色，而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

62. 根据权利要求 61 所述的箔片，还包括一个带有反射层或含钛吸收层的网状载体。

63. 根据权利要求 62 所述的箔片，其中网状载体还包括位于网状载体和反射层，或网状载体和吸收层之间的一层释放层。

64. 根据权利要求 63 所述的箔片, 还包括一层用来将箔片粘压到基座上的粘接层。

65. 根据权利要求 64 所述的箔片, 其中粘接层选自热压粘剂, 压敏型粘剂, 永固型粘剂, 透明粘剂和紫外线可固粘剂。

66. 根据权利要求 64 所述的箔片, 其中粘接层位于反射层或吸收层上。

67. 根据权利要求 61 所述的箔片, 其中反射层包括一种反射材料选自铝, 银, 铜, 金, 铂, 锡, 钛, 钨, 镍, 钴, 铈, 铉, 铪, 和它们的混合物或合金。

68. 根据权利要求 61 所述的箔片, 其中介质层包括一种折射率约为 1.65 或更低的介质材料。

69. 根据权利要求 68 所述的箔, 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, 氟化钇, 氟化钆, 氟化钙, 氟化锂, 以及它们的混合物。

70. 根据权利要求 61 所述的箔片, 其中介质层包括一种折射率大于约 1.65 的介质材料。

71. 根据权利要求 70 所述的箔片, 其中介质材料选自硫化锌, 氧化锌, 氧化锆, 二氧化钛, 碳, 氧化铟, 铟-锡-氧化物, 五氧化钽, 氧化铈, 氧化钇, 氧化镧, 氧化铁, 氮化钪, 碳化钪, 氧化钪, 氧化镧, 氧化铈, 氧化钆, 氧化镨, 氧化钕, 三氧化铈, 金刚砂, 氮化硅, 一氧化硅, 三氧化硒, 氧化锡, 三氧化钨, 以及它们的混合物。

72. 根据权利要求 61 所述的箔片, 其中介质层由带有多层高折射率材料和低折射材料交替层的介质光学堆组成。

73. 根据权利要求 72 所述的箔片, 其中介质光学堆的折射率呈梯度变化。

74. 根据权利要求 61 所述的箔片, 其中含钛吸收层包括一种选自钛元素, 含钛化合物, 含钛合金和它们的混合物的材料。

75. 根据权利要求 61 所述的箔片, 其中含钛吸收层包括一个吸收材料选自钛, 氮化钛, 氮氧化钛, 碳化钛, 氮氧碳化钛, 硅化钛, 二

硼化钛，钛碳混合物，钛钨混合物，钛硅混合物，钛铌混合物，以及它们的混合物。

76. 一种变色箔装置，包括：

一个载体基座；

一个位于载体基座上的第一含钛吸收层；

一个位于第一含钛吸收层上的介质层；及

一个位于介质层上的第二含钛吸收层；

其中箔显示一个分离的色变，使箔在第一个入射角或观察角时有第一种颜色，而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

77. 根据权利要求 76 所述的箔片，其中第一和第二含钛吸收层包括选自钛元素，含钛化合物，含钛合金和它们的混合物的一种材料。

78. 根据权利要求 76 所述的箔片，其中第一和第二含钛吸收层包括一个吸收材料选自钛，氮化钛，氮氧化钛，碳化钛，氮氧碳化钛，硅化钛，二硼化钛，钛碳混合物，钛钨混合物，钛硅混合物，钛铌混合物，以及它们的混合物。

79. 一种制作变色颜料片混合物的方法，包括：

提供一层或多层反射层；

在反射层上形成一层或多层介质层；及

在介质层上形成一层或多层含钛吸收层，吸收层包括一种几乎不含二氧化钛的吸收材料，以生成一种颜料片混合物，该混合物显示一个分离的色变，使混合物在第一个入射角或观察角时有第一种颜色，而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。

80. 根据权利要求 79 所述的方法，其中介质和吸收层由选自物理气相沉积，化学气相沉积，等离子加强的化学气相沉积，喷射，电解沉积中的一种工序做成。

81. 根据权利要求 79 所述的方法，其中第一和第二含钛吸收层包括选自钛元素，含钛化合物，含钛合金和它们的混合物的一种材料。

82. 根据权利要求 83 所述的方法, 其中第一和第二含钛吸收层包括一个吸收材料选自钛, 氮化钛, 氮氧化钛, 碳化钛, 氮氧碳化钛, 硅化钛, 二硼化钛, 钛碳混合物, 钛钨混合物, 钛硅混合物, 钛铌混合物, 以及它们的混合物。

具有变色特性的含钛干涉颜料和箔

发明背景

发明领域

本发明涉及干涉颜料和箔。尤其是，本发明涉及含有钛吸收层的多层变色颜料片和箔片。

背景技术

至今已开发出用于各种广泛应用的各种变色颜。例如，变色颜料已应用于如化妆品，墨水，镀膜材料，装饰品，陶器，汽车涂料，用于安全文件和货币的仿伪热印和仿伪墨水中。这些颜料，着色剂和箔当入射光的角度或观察者的角度变化时显示而变色特性。

颜料和箔的变色特性可以通过对用于制作颜料片或箔的镀膜结构的光薄膜的适当设计来控制。通过改变相关参数，如做成颜料片和箔的各层的厚度和各层的折射率，可以得到所需的效果。在不同的观察角或入射角出现的颜色变化是各层材料的选择吸收和波长相关干涉效果相结合的结果。由多重反射的光波的叠加而产生的干涉效果是在不同的角度产生变色的主要因素。当观察角度变化时，最大反射由于材料的吸收特性而改变位置和强度，这种吸收特性由于干涉现象在特定的波长得到选择性加强。

很多方法被用来获得这种变化效果。例如，由多层薄膜层形成的小多层片被散入如涂料或墨水的一种媒质以被涂到一个物体的表面。这种小片可以有附加的镀膜以获得所需要的颜色和光学效果。另一种方法是用各种镀膜层密封小的金属或硅酸盐基座，然后将密封基座散入到涂料或墨水等媒质中。另外，也有用在基座材料上镀多层薄膜来做箔的。

生成多层薄膜结构的一种方法是将其做在带有一个释放层的易弯的网材料上。通过用现有技术的薄膜结构的制作方法，如物理气相沉

积 (PVD), 喷射, 等等将各层沉积到网上。然后将多层薄膜结构作为薄膜变色片从网状材料上取下, 取下后的薄膜变色片可以加到聚合媒介中如用作涂料或墨水的各种颜料工具。除了变色片, 也可以将添加剂加入到涂料或墨水中以获得所需的变色效果。

变色颜料或箔由包括相同基本层的多层薄膜结构做成。这包括一层或多层吸收层, 一层或多层介质层, 和一层附加的反射层, 这些层可以有不同的层顺序。镀膜层可以是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; 或吸收层/介质层/吸收层

镀膜层也可以是不对称的多层薄膜结构, 如:

吸收层/介质层/反射层。

例如, 在菲利普 (Phillips) 等人所有的美国第 5,135,812 号专利中说明了具有各种不同层构造的, 如透明的介质和半透明的金属层堆的光学可变薄膜片。在菲利普等人所有的美国第 5,278,590 号专利中, 该专利附此作为参考, 说明了一种对称的三层光学干涉膜, 包括有基本上相同的成分和厚度的第一和第二部分透射吸收层, 和置于第一和第二层吸收层之间的介质间隔层。

在菲利普等人所有的美国第 5,571,624 号专利中说明了用于涂料的变色小板, 该专利附此作为参考。这些小板由对称的多层薄膜结构做成, 其中第一半不透明层如铬被置于一个基座上, 并在第一半不透明层上有一个第一介质层。一层不透明的反射金属层如铝被做在第一介质层上, 接着是与第一介质层有相同的材料和厚度的第二层介质层。具有与第一半不透明层相同的材料和厚度的第二半不透明层被置于第二介质层上。

含有二氧化钛的干涉颜料也被做过。例如, 由木村 (Kimura) I 等人所有的美国第 5,116,664 号专利说明了一种颜料, 在该颜料中第一层二氧化钛层镀在云母上, 接着将含有金属钴, 镍, 铜, 锌, 锡, 金和银中至少一种的粉粒镀在二氧化钛层上。金属粉层是用无电湿化学工序进行沉积的。从电子显微图可以看出这些粒子以精细的粉棒形式存在。

带有氧化钛层的干涉颜料在史密特 (Schmid) 等人的美国第 5,364,467 号专利和奥思特泰格 (Ostertag) 等人的美国第 5,573,584 号专利中有说明。每一专利描述了用无色非吸收的二氧化钛层或选择吸收金属氧化材料来包镀板状硅酸盐基座 (云母, 滑石或玻璃) 或板状金属基座。

史密特等人的美国第 5,607,504 号专利说明了通过减少二氧化钛得到的含有氧化钛(III), 氮氧化钛和氮化钛镀层的颜料。颜料粒子由各种金属基座做成, 在这些基座上通过水解含钛四异丙醇盐或四氯化钛并在氨水中还原来沉积带有二氧化钛和三氧化钛的氮氧化钛和氮化钛的选择吸收镀膜。

奥思特泰格等人的美国第 4,978,394 号专利说明了镀有氧化金属的铝颜料, 包括一个镀有不同厚度的氧化钛各层板状铝基座。氧化钛层通过化学气相沉积工艺做成, 以引起四氯化钛与水蒸汽的反应。附属地, 通过使用氢气 (H_2), 一氧化碳 (CO), 碳氢化合物或 NH_3 , 可以还原二氧化钛层以做成一氧化钛 (TiO), 氮化钛 (TiN) 或氮化氧钛。

上述的用于传统技术中的无电沉积法和热解法在基座材料上生成岛状或点状材料。因此, 只有通过沉积足够的镀膜材料以充分填补岛或点之间的间隔才能得到连续镀膜。这种大面积的沉积会导致一个相对厚的镀膜, 因为它的厚度, 而不会生成最好的彩色效果。

用来在一个基座上生成含钛镀膜层的现有技术有还原下面的二氧化钛层的缺陷, 这会导致一种非分离的层分界。因为镀膜层化学结构的改变, 二氧化钛层的还原会导致一个高应力。结果, 如果新的化学结构需要更少的表面积和空间, 在镀膜中会出现空隙。或者, 如果镀膜膨胀超过了现有的表面积和空间, 就会出现气泡, 因为需要更大的面积来适就化学结构的变化。这种结构上的瑕疵会降低颜料的光学质量。

现有钛镀膜技术中的另一个缺陷是, 当钛镀在粉状的基座上后, 由于释放热量时出现的自然氧化, 镀膜的粉状物会自燃, 这种情况在

真空沉积工序中排出真空仓中的气体时也会出现。由于粉状粒子不是一种很好的导热体，所以，热量被拦住并出现失控氧化而消耗完整个粉状物。

因此，需要一种新的吸收材料和镀膜技术以避免上述的缺陷。

发明概要

根据本发明的装置和广泛的说明，提供了具有变色特性的干涉颜料片和箔片。颜料片可以在反射层的相对面上有一个对称镀膜结构，也可以有一个所有的层都在反射层的一边上的非对称镀膜结构，或可以由包在核心反射层周围的密封镀膜层做成。颜料片和箔片的镀膜结构包括一层反射层，在反射层上的一个介质层，和在介质层上的一个含钛吸收层。吸收层可以由钛元素，含钛化合物或含钛合金做成。含钛吸收层提供良好的化学特性同时避免在颜料片镀膜过程中的金属焊接。这里提供的含钛吸收层还可以避免现有钛镀膜技术中的自燃问题。

颜料片和箔片显示一个分离的色变，使其在第一个入射角或观察角时有第一种颜色，而在第二个入射角度或观察角度时有与第一种颜色不同的第二种颜色。颜料片可以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剂混合物。箔可以粘压到各种物体上或可以在一个载体基座上。

本发明上述的特点将通过下面的描述和所附的权利要求书会变得更加明了，或可以通过对本发明的实践了解到。

附图简述

为发更好的说明本发明的上述和其它优势，比上述更为详细的本发明的描述将通过在所附的附图中的具体实施例进行说明。不过，这些附图只是用来说明本发明的典型实施例，并不是用来限制本发明的范围，本发明将通过所附附图对各细节和其它特性进行描述和说明，其中：

图1为根据本发明的一个实施例变色颜料片的镀膜结构的示意图；

图2为根据本发明的另一个实施例的变色颜料片的镀膜结构的横截面示意图；

图 3 为根据本发明的另一个实施例的变色颜料片的镀膜结构的横截面示意图;

图 4 为根据本发明的又一个实施例的变色颜料片的镀膜结构的横截面示意图;

图 5 为根据本发明的另一个实施例的变色颜料片的镀膜结构的横截面示意图;

图 6 为根据本发明的又一个实施例的变色颜料片的镀膜结构的示意图;

图 7 为根据本发明的另一个实施例的变色颜料片的镀膜结构的横截面示意图;

图 8 为制作根据本发明的一个实施例的变色颜料片的吸收层的镀膜顺序示意图;

图 9 为根据本发明的一个实施例的变色箔片的镀膜结构的示意图;

图 10 为根据本发明的另一个实施例的变色箔片的镀膜结构的横截面示意图;

图 11 和 12 为做在一个网状材料上的图 9 中的箔片的其他结构的示意图;

图 13 和 14 为表示基于多层薄膜结构理论模形的理论色度曲线图;

图 15 为在长期暴露于水之前和之后一个变色膜的吸收层的以波长为函数的透射曲线图;

图 16 为在长期暴露于水之前和之后一个变色膜的吸收层的以波长为函数的透射率曲线图;

图 17 和 18 为本发明的变色膜的前后面的以波长为函数的反射率曲线图;

图 19A 和 19B 为本发明的变色箔的颜色轨迹和色度的 $L^*a^*b^*$ 图表; 及

图 20 为实测的涂有交替变色颜料片的各种着色板的颜色轨迹的色度曲线图。

本发明的详细说明

本发明直接涉及具有含钛吸收层的变色颜料和箔以及其制作方法。颜料片和箔片随着入射光角度和观察角度的变色而出现明显的色品和色调变化。这种光学效果，即角度染色性，允许观察到的颜色随着照明或观察角的变化而变化。因此，颜料片和箔片会在第一个入射角或观察角出现第一种颜色而在第二个入射角或观察角出现与第一种颜色不同的第二种颜色。颜料片可以散入液体媒介如涂料或墨水以生成用于物体或纸张的变色着色剂混合物。箔片可以粘压到各种物体上或可做一个载体基座上。

一般来说，颜料片可以在反射层的相对面上有一个对称的镀膜结构，也可以有一个所有的层都在反射层的一边上的非对称镀膜结构，或可以由包在反射层核心周围的密封镀膜层做成。颜料片和箔片的镀膜结构一般包括一层反射层，在反射层上的一个介质层，和在介质层上的一个含钛吸收层。本发明颜料片和箔的镀膜结构中的各层将在下文中进行详细的讨论。本发明的一个特点是颜料或箔的至少一层吸收层是含钛吸收层，这一层沉积为颜料片或箔的一层分离的最外层。

本发明的变色片和箔可以用在制作薄膜结构中众所周知的传统的薄膜沉积技术做成。这种薄膜沉积的非限定例包括物理汽相沉积(PVD)，化学汽相沉积(CVD)，对这两种沉积方式进行等离子加强的变形如等离子加强物理汽相沉积(PECVD)或下游等离子加强物理汽相沉积，溅涂，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方法做成。例如，颜料片可以通过网上镀膜工序做成，其中，各层按先后顺序用传统的薄膜结构沉积技术沉积到一个网状材料上，这种结构接着被打碎并从网上取下，如通过溶解，以做成许多薄膜片。

在另一种制件方法中，包括至少一层反射层的一层或多层薄膜被沉积到一个网上以形成一薄膜，这种薄膜接着被打碎并从网上取下，以做成许多颜料预备片。如果需要，这种预备片可以磨得更碎。然后，预备片在下一个密封工序中镀上剩余的一层或各层，以做成许多颜料

片。这种工序在申请于 2000 年 2 月 24 日的美国系列号 09/512,116 专利申请中有详细的说明，本专利附此作为参考。

在另一种制作方法中，可以在下一个密封工序中镀反射粒子以做成许多颜料片。当一个密封工序用来做成颜料片的外层时，各密封层是用在颜料片周围有基本上相同厚度的一种材料的连续层。

回到附图，其中类似的结构用类似的指代名称表示，附图只是用来帮助理解本发明的结构。图 1 是根据本发明的一个实施例的有含钛吸收层的一个变色颜料片 10。颜料片 10 是在一个反射层 12 的相对面上有对称多层薄膜结构的一个五层设计。这样，第一和第二介质层 14 和 15 分别沉积在反射层 12 的相对面上，第一和第二含有钛的吸收层 18 和 19 分别沉积于介质层 14 和 15 上。颜料片 10 镀膜结构中的每一层将在下面进行更为详细的讨论。

反射层 12 可以用许多材料做成。目前最好的材料是一种或多种金属，一种或多种金属合金，或它们的混合物，这是因为它们的高反射率和易于使用，但也可以用非金属反射材料。适合用于反射层 12 的金属材料的非限定例包括铝，银，铜，金，铂，锡，钛，钪，镍，钴，铈，铌，铬，和它们的混合物或合金。这些可以根据所需要的颜色效果来选择。反射层 12 的合适物理厚度可以从约 200Å 到约 1000Å，最好是从约 400Å 到约 700Å。

介质层 14 和 15 在颜料片 10 的薄膜堆结构中起着间隔器的作用。这些层有一个有效的光学厚度以取得干涉颜色和所需的变色特性。介质层可以是光学透明的，或可以是选择吸收，以有助于生成颜料的颜色效果。光学厚度是一个众所周知的参数，定义为乘积 ηd ，其中 η 是层的折射率， d 是层的物理厚度。通常，一层的光学厚度用四分之一波长光学厚度表示(QWOT)，这相当于 $4\eta d/\lambda$ ，其中 λ 是在一个 QWOT 条件下的波长。介质层的光学厚度可以从在约 400 纳米的设计波长时的 2 QWOT 到在约 700 纳米的设计波长时的 9 QWOT，最好是在 400-700 纳米的 2-6 QWOT，这取决所需要的变色。介质层的物理厚度一般从约 100 纳米到约 800 纳米。

介质层 14 和 15 的合适材料包括高折射材料, 在这里定义为折射率大于约 1.65, 和低折射材料, 在这里定义为折射率为约 1.65 或更小。介质层的每一层可以由一种材料或由许多材料的混合和构造做成。例如, 介质层可以只由一种低折射材料或只由一种高折射材料做成, 也可以由两种或多种低折射材料的混合或多层附层, 两种或多种高折射材料的混合或多层附层, 或由低折射率和高折射率材料的混合或多层附层做成。另外, 介质层的一部分或全部可以由高/低介质光学堆做成, 这些将在下面得到更详细的讨论。当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一种材料或上述各种材料的混合和结构做成。

合适用于介质层的高折射率材料例包括硫化锌(ZnS), 氧化锌(ZnO), 氧化锆(ZrO_2), 二氧化钛(TiO_2), 碳(C), 氧化铟(In_2O_3), 氧化铟锡(ITO), 五氧化钽(Ta_2O_5), 氧化铈(CeO_2), 氧化钇(Y_2O_3), 氧化铕(Eu_2O_3), 氧化铁如四氧化三铁(Fe_3O_4) 和三氧化二铁(Fe_2O_3), 氮化铪(HfN), 碳化铪(HfC), 氧化铪(HfO_2), 氧化镧(La_2O_3), 氧化镁(MgO), 氧化钕(Nd_2O_3), 氧化镨(Pr_6O_{11}), 氧化钐(Sm_2O_3), 三氧化铋(Sb_2O_3), 金刚砂(SiC), 氮化硅(Si_3N_4), 一氧化硅(SiO), 三氧化硒(Se_2O_3), 氧化锡(SnO_2), 三氧化钨(WO_3), 以及它们的混合物等等。

合适用于介质层的低折射率材料例包括二氧化硅(SiO_2), 氧化铝(Al_2O_3), 氟化金属如氟化镁(MgF_2), 氟化铝(AlF_3), 氟化铈(CeF_3), 氟化镧(LaF_3), 氟化钠铝, 如 (Na_3AlF_6 或 $Na_5Al_3F_{11}$), 氟化钕(NdF_3), 氟化钐(SmF_3), 氟化钡(BaF_2), 氟化钙(CaF_2), 氟化锂(LiF), 以及它们的混合物, 或者任何其他折射率约为 1.65 或更低的低折射率材料。例如, 有机单体和聚合体可以用作低折射率材料, 包括二烯或链烯如丙烯酸盐(如甲基丙烯酸酯), 全氟烷基, 聚四氟乙烯(Teflon), 加氟乙烯丙烯(FEP), 以及它们的混合物等等。

值得一提的是, 上述介质材料中有几种一般以非理想配比的形式存在, 这取决于用于作为镀膜层的介质材料的具体沉积方法, 而上面列出的化合物的名称只是给出了大约的配比计量。例如, 一氧化硅和

二氧化硅的标称硅氧比分别是 1: 1 和 1: 2, 但是某一特定介质镀膜层的实际硅氧比会与标称值稍有不同。这种非理想配比的介质材料也在本发明的范围之内。

如上所述, 介质层可以由高/低介质光学堆做成, 这些光学堆有低(L)折射率和高折射率(H)材料的交替层。当一个介质层由一种高/低介质堆做成时, 随角度的变色将取决于堆中各层的折射率的结合。合适于介质层的堆构造例包括低高(LH), 高低(HL), 低高低(LHL), 高低高(HLH), 高低高低(HLHL), 低高低高(LHLH), 和这些的多种结合和混合。在这些堆中, 例如, 低高表示一个低折射材料和一个高折射材料的分离层。在另一个实施例中, 高/低介质堆有一个梯度折射率。例如, 介质堆可以由有梯度低到高折射率, 有梯度高到低折射率, 有梯度低到高到低折射率, 有梯度高到低到高折射率, 以及它们的混合和多重折射率的各层来构成。梯度折射率由折射率的渐进变化, 如邻近层的低到高折射率或高到低折射率引起。层的梯度折射率可以通过在沉积时改变气体或用不同的比例沉积两种材料(如L和H)形成。各种高/低光学堆可以用来加强变色性能, 为介质层提供防反射特性, 和改变本发明颜料片的可能颜色空间。

介质层中的每层可以由相同的材料或不同的材料做成, 也可以有相同或不同的光学或物理厚度。值得一提的是, 当介质层由不同的材料做成或有不同的厚度时, 颜料片会在各面显示出不同的颜色, 而将颜料片放入颜料或涂料中后的混合会显示出一种新的颜色, 该颜色将是两种颜色的混合。所得到的颜色取决于来自颜料片两面的两种颜色的相加颜色理论。在一个多种颜料片中, 所得到的颜色会是来自在朝向观察者有不同面的颜料片的随意分布的两种颜色的颜色相加总和。

含钛吸收层 18 和 19 可以由一种吸收材料做成, 包括带有所需吸收特性的选择和非选择吸收材料。吸收材料最好几乎不含有二氧化钛。用语“几乎不含”在这里指的是虽然二氧化钛并不是特意做在吸收层中, 由于钛与氧气有很高的反应性, 在吸收层中可以有少量的二氧化

钛。用于本发明的含钛吸收层无毒，耐久并具有良好的光学特性如高色度。

吸收层 18 和 19 可以由钛元素，含钛合金，含钛化合物或它们的混合物做成。合适的含钛合金例包括钛碳混合物(Ti/C)，钛钨混合物(Ti/W)，钛铌混合物(Ti/Nb)，钛硅混合物(Ti/Si)及它们的混合物。合适的含钛化合物例包括氮化钛(TiN)，氮氧化钛(TiN_xO_y)，碳化钛(TiC)，氮碳化钛(TiN_xC_z)，氮氧碳化钛($TiN_xO_yC_z$)，硅化钛($TiSi_2$)，和硼化钛(TiB_2)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，及 $z=0$ 到 1，而且在 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，和 $z=0$ 到 1，其中， $x+z=1$ 。吸收层也可以用上述吸收材料的各种混合做成。如一个吸收层可以由沉积于钛基体中的含钛合金做成，也可以由沉积于含钛合金基体中的钛做成。

含钛吸收层可以有从约 30 Å 到约 300 Å 的合适物理厚度，最好是从约 100 Å 到约 175 Å。吸收层的每一层可以由相同的含钛材料或不同的含钛材料做成，也可以有相同或不同的物理厚度。含钛吸收层最好是无毒，耐久并具有良好的光学特性如高色度。

一个现在用来制作带有颜料片 10 的多层薄膜镀膜结构的许多颜料片的较好的方法是基于用来制作光学薄膜的传统的网状镀膜技术。因此，第一含钛吸收层沉积在易弯曲材料的一个网上，如一个有附加释放层的聚乙烯对苯二酸酯(PET)。吸收层可以用传统的沉积工序如物理汽相沉积，化学汽相沉积，离子加强物理汽相沉积，溅涂，或其它等等工序做成。上述的沉积方法可以形成一个有所需厚度的分离并均一的吸收层。

接着，第一介质层以所需的光学厚度通过传统的沉积工序沉积在含钛吸收层上。介质层的沉积可以通过蒸汽沉积工序来完成(如物理汽相沉积，化学汽相沉积，离子加强物理汽相沉积)，当介质材料从蒸汽变为固体时，由于受到应力，介质层会裂开。

然后，反射层被沉积于第一介质层上，得到下面裂开的介质层的

特性。接着，第二介质层被沉积到反射层上，其最好有与第一介质层相同的光学厚度。最后，第二含钛吸收层被沉积于第二介质层上，其最好有与第一吸收层相同的物理厚度。

随后，通过在一个预先准备好的液体中溶解或通过一个释放层，取下易弯曲的网，这两种方法在现有技术中已为众所周知。结果，在将网从多层薄膜上取下时许多颜料片会沿着裂层碎开。这种制作颜料片的方法与菲利普等人的美国第 5,135,812 号专利中详细描述相似，该专利附此作参考。如果需要，颜料片可以弄得更碎，例如用气磨的方法将颜料片磨成所需的大小，使每个颜料片在任一表面上的大小范围在从约 2 微米到约 200 微米。

颜料片 10 的另一个实施例中，提供了一个非对称的变色颜料片包括一个与图 1 中所示的颜料片 10 中反射层的一边相同的三层薄膜堆结构。因此，非对称变色颜料片包括反射层 12，反射层 12 上的介质层 14，和介质层 14 上的吸收层 18。每一层可以由相同的材料做成，也可以有与上述颜料片 10 中的相应层相同的厚度。另外，非对称变色颜料片可以用如上所述的网状镀膜工序来做成，其中各层按顺序沉积在一种网状材料上以形成一个薄膜结构，然后被打碎并从网上取下，以形成许多颜料片。

图 2 是根据本发明的另一个实施例中密封的变色颜料片 20 的另一个镀膜结构（虚线部分）。颜料片 20 有一个核心反射层 22，可以通过一个密封介质层 24 将反射层 22 基本上包围起来。外包介质层 24 的含钛吸收层 26 给颜料片 20 提供了一个外套密封层。图 2 中颜料片 20 一边的半球形线表示介质层 24 和含钛吸收层 26 可以做成一个连续层。

或者，反射层和介质层可以是薄膜核心片堆的形式，其中相对的介质层 24a 和 24b 预先形成在反射层 22 上表面和底表面上，但在至少一个侧边上，并由吸收层 26 密封薄膜堆。一个密封工序也可以用来在颜料片 20 上做其他附加层，如顶盖层（没有附图）。颜料片 20 的吸收层，介质层和反射层的合适材料及厚度与上述颜料片 10 的相同。

另外，核心反射层 22 可以是一个多层核心颜料片结构，如库耳特

(Coulter) 等人的美国第 6,013,370 号专利和申请于 1998 年 12 月 7 日的美国第 09/207,121 号专利申请中的“亮金属片”，这些专利附此作参考。这种多层结构包括带有一个顶面，一个底面和至少一个侧面的反射次层，在反射次层的一个顶面和底面的至少一面上，但不在至少一个侧面上的一层支持次层。反射次层可以是厚度至少为约 40 纳米的一种金属，如铝，支持次层可以是厚度至少为约 10 纳米的介质材料如氧化硅，这些厚度经过选择，使介质层几乎不影响反射次层的颜色特性。例如，多层核心片部分可以有一个氧化硅/铝/氧化硅($\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x$) 的镀膜结构，这里的 x 从约 1 到约 2。

核心反射层 22 也可以是一个多层结构，如库耳特等人的申请于 2000 年 7 月 27 日的美国第 09/626,041 号专利申请中的“合成反射片”，该发明附作为参考。这种多层结构包括一个带有一个顶面，一个底面和至少一个侧面的中间支持次层，和在反射次层的顶面和底面的至少一面上，但不在至少一个侧面上的一层反射次层。

图 3 为根据本发明的变色颜料片 21 的另一个镀膜结构的示意图。颜料片 21 包括一层核心反射层 22 和一个单层介质层 24，该层延伸到反射层 22 的顶面和底面以形成一个介质镀膜的预备片 23。介质镀膜的预备片 23 有两个侧面 25 和 27。虽然侧面 25 是均匀的并只有由介质层 24 的介质材料做成，侧面 27 有介质层，反射层，和介质层的明显的表面区间 27a, 27b, 27c。接着，介质镀膜的预备片 23 的所有面上都镀上含钛吸收层 26。吸收层 26 在侧面 27 上与介质层 24 和反射层 22 接触。

出现颜料片 21 的结构的原因是由于一个预备片镀膜工序的结果，如在上述的美国第 09/512,116 号专利申请中所述。如该发明中所述，预备片可以是一个介质镀膜片，其中介质镀膜将核心颜料片部分完全密封。预备片可以采用传统的破碎工序如捻磨破碎成一定大小的预备片。一定大小的预备片包括一些有顶面和底面介质层而在侧面没有介质镀膜的预备片，如图 2 所示的颜料片 20 的实施例，其中反射层 22 镀有顶面和底面介质层 24a 和 24b。其它大小的预备片可以只

有单层介质层，该层延伸到核心颜料片部分的顶面和底面，但使核心颜料片部分的一个侧面暴露在外，如图3所示的介质镀膜预备片23。由于破碎工序，几乎所有的有一定大小的预备片有一个侧面的至少一部分暴露在外。然后在一定大小的预备片的各面上镀上含钛吸收层，如图2和图3所示的颜料片。

图4是密封形式的变色颜料片28的另一个镀膜结构的示意图。颜料片28有一个薄的核心层29，它可以由能够提供硬度的颗粒基座材料做成，如云母，玻璃片，滑石，或其它硅酸盐材料，及氧化铁，氯化硼等等。核心层29的各面都镀有反射层31，如一层反射金属膜，它可以有与上述颜料片10中的反射层12相同的材料。一个密封介质层24几乎包围核心层29和反射镀膜31。镀在介质层24上的含钛吸收层26给颜料片28提供了外密封层。

各种镀膜工序可以用来形成密封介质层和反射层。例如，合适的用来制作介质层的方法包括真空蒸汽沉积，溶胶--凝胶水解，液态床中的化学气相沉积，和电气化学沉积。一种合适的氧化硅溶胶--凝胶工序在安得思(Andes)等人所有的美国第5,858,078号专利中有说明，该专利附此作为参考。在本发明中有用的其他合适的溶胶--凝胶工序在布罗达拉(Brodalla)等人的美国第4,756,771号专利中；金克(Zink)等人于1989年在聚合物材料科技(Polym. Mater. Sci. Eng)杂志第61号第204-208页中发表的由溶胶--凝胶方法得到的硅酸铝玻璃的光学探头和特性；和麦可满(McKiernan)等人于1991年在有机聚合物材料(J. Inorg. Organomet. Polym.)杂志第1期第1号第87-103页中发表的由溶胶--凝胶技术得到的硅酸及硅酸铝玻璃中的香豆素染料的发光及激光特性'有说明，这些资料附此作为参考。

用来制作吸收层的更合适的方法包括真空蒸汽沉积，和在粒子的机械振动床上喷射，如1999年9月3日申请的题为《用来生成加强的干涉颜料的方法和装置》的美国第09/389962号专利申请中所述，该专利附此作为参考。或者，吸收层可以通过有机金属化合物的高温分解的方法来沉淀，或者用相关的化学气相沉积工序，该工序可以在一

个液态床中进行，如由史密得 (Schmid) 等人所有的美国第 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。如果没有再进行磨碎，这些方法就会产生一个由介质和吸收材料包着的密封芯片段。上述镀膜工序的各种组合可用在具有多层密封镀膜的颜料片的制作过程中。

在一个较理想的方法中，一种溶胶-凝胶工序被用作生成本发明的镀膜粉状颜料片的制造方法的一部分，其中每个颜料片都有颜料片 20 的镀膜结构。这种颜料片中的核心反射层 22 是一个亮金属片 (BMF)，在一个实施例中该核心反射层作为氧化硅/铝/氧化硅被沉积到卷式镀膜释放层上，并通过溶解释放层的方式被取下作为颜料片。然后一个密封的介质层 24 通过溶胶-凝胶工序被做在颜料片的周围，这在一个实施例中生成一个溶胶-凝胶二氧化硅镀膜。这是通过将颜料片与异丙醇 (IPA)，水，氨水，和四乙氧硅烷 (TEOS) 一起放入一个搅拌反应炉得到的。四乙氧硅烷反应性分解以在亮金属片的 SiO_x 表面形成二氧化硅 (SiO_2)。

基于溶胶-凝胶的粉状颜料材料接着被弄干并导入一个粒子真空镀膜仓，以在每个颜料片上镀上含钛吸收层 26，如钛碳混合物，碳化钛，氮化钛，氮碳化钛，或钛与上述材料的混合物。在钛碳混合物的例子中，在一个溅涂工序，如直接磁控管溅涂中通过启动多于一个束靶的方法能产生在颜料片上的沉积，其中一个或多个束靶用来溅涂钛，其它束靶用来溅涂碳。或者，通过启动一套束靶来溅涂钛，氮气和/或甲烷(如, $\text{Ti} + \text{N}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiN}_x\text{C}_z$)，一个反应性溅涂工序可以用来沉积氮化钛，碳化钛或氮碳化钛层。为了决定镀膜时间，一个实时颜色监控器可以用来显示在镀膜粒子上的最高色度。镀膜仓接着被冷却，并小心地填入空气直到该仓的气压达到大气压水平。

在一种制作含钛镀膜层的方法中，溶胶-凝胶粉状颜料片或其它镀膜的预备片被放在如上述的美国第 09/389,962 号专利申请中所述的在真空镀膜仓内的一个正方形振动输送镀膜机上。振动输送镀膜机包括一个输送盘，该盘有一个重叠倾斜结构，以使粉状颜料片在真空仓内

沿着环形路传动。当颜料片沿着环形路传动时，这些颜料片被持续的搅拌有效地混在一起，这样，对蒸汽吸收镀膜材料的暴露就很均匀。在每个输送盘的尾部当颜料片以瀑布的形式从一个盘落到下一个盘中时，也会出现有效的混合。当颜料片重复经过吸收材料源下时，吸收材料可以依次镀到颜料片上。

当使用振动输送盘来镀吸收层时，粉状颜料片在镀膜材料源如溅涂束靶下随意的翻动而不相互“金属粘接”或粘附是很重要的。当这种金属在真空中沉积时，这种金属粘接或粘附可能回出现在反应金属的两个平面之间。例如，铝有很高的自粘倾向，而铬则没有。现已发现本发明的含钛吸收膜为粒子颜料提供润滑能力，使新镀的表面间不会出现金属粘接或粘附，这就使粒子沿着振动盘移动时能流动而不会相互粘附。提供合适的润滑性和流动性的较好的含钛吸收材料包括钛碳混合物，碳化钛，和氮化钛（如溅涂的与氮起反应的钛）。这些吸收材料可以用于单种材料或作为覆盖下面不同吸收材料的外套层。氮化钛也可以与钛以一定的量进行混合以生成良好的流动性并避免颜料片暴露在大气压时的自燃。

另外，本发明的颜料片中， TiO_2 或其它金属氧化物可以作为一个外套层加到下面的含钛吸收层上。在真空中沉积外套层有助于避免现有钛镀膜技术中的自燃问题，这是由于在升到大气时外套层能够帮助稳定颜料片产品。

本发明的另一种沉积含钛吸收层的方法是用等离子加强化学气相沉积 (PECVD)，其中化学物质通过等离子被激活。在等离子加强化学气相沉积工序中，薄膜可以在比其他化学气相沉积反应炉中更低的温度下得到沉积，而不影响质量。等离子加强化学气相沉积工序使用电能将气体混合物转化为含有反应分子，离子，中性原子和分子及其它反应元素的一种等离子。由于反应在气相的碰撞过程中产生，可以保持比典型的化学气相沉积工序更低的温度。可以采用不同的技术来加等离子，最普遍的是无线电频率(RF)和微波(MW)等离子释放。同时，根据基座的位置，等离子加强化学气相沉积工序可以分为直接等离子

加强化学气相沉积或下游等离子加强化学气相沉积 (DsPECVD)。

在直接等离子加强化学气相沉积中,所有的化学物质都是在气相中等离子激活。在下游等离子加强化学气相沉积中,工序气体和反应物或先驱气体可以分开,工序气体可以暴露于直接等离子区,而先驱或反应物气体则进入等离子区的下游。虽然等离子加强化学气相沉积的两种形式都可以使用,但是下游等离子加强化学气相沉积结构更有优越性,因为在等离子发生器的介质墙上没有薄膜的沉积也没有粉状基座对发生器的污染。

对于下游等离子加强化学气相沉积,最好是有一个高密度的等离子源(如大于 10^{11} cm^3 的离子密度)。一般说来,无线电频率功率(在 0.5 到 100 MHz)的感应耦合可以产生超过 10^{12} cm^3 的离子密度。在下游等离子中,感应回路元件与放电区相邻(在介质墙外边),以将来自无线电频率功率源的能量耦合进入一个离子气体。根据构造,无线电频率功率源耦合器可以分为螺旋耦合器,螺旋共鸣器,盘旋耦合器,和变压耦合器。

高密度等离子也可通过微波释放获得。一般说来,对于在反应器外的微波等离子生成,矩形波导将微波从生成器导入一个等离子发生器。在一个介质仓中用这种方式生成的等离子足够用来有效地激活直接导入等离子(直接等离子加强化学气相沉积)或下游中(下游等离子加强化学气相沉积)的工序和反应气体。

在由等离子加强化学气相沉积工序形成的氮化钛,碳化钛或氮碳化钛膜中,含钛气体与工作气体如氮气(形成氮化钛)或碳氢气体如甲烷(形成碳化钛)或这两种气体(形成氮碳化钛)起反应并沉积在颜料片上。合适的含钛气体源包括卤化钛如四氯化钛(TiCl_4),和金属有机钛化合物。值得一提的是,由于等离子反应器中的氧及钛对氧的反应高性,当用等离子加强化学气相沉积来沉积氮化钛(TiN),碳化钛(TiC),或氮碳化钛(TiN_xC_z)吸收层时,这些化合物可以分别看作氮氧化钛(TiN_xO_y),碳氧化钛(TiC_xO_y),和氮碳氧化钛($\text{TiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$)。等离子加强化学气相沉积工序会导致一个良好的镀膜粘

接，低孔密度，良好的步聚衔接，和镀膜的均一性。

图 5 是根据本发明的另一个实施例的变色颜料片 30。变色片 30 是一个在反射层 32 的相对面上带有一个基本对称的多层薄膜结构的九层设计。这样，第一和第二介质 34a 和 34b 分别被沉积在反射层 32 的相对面上，第一和第二含钛吸收层 36a 和 36b 分别被沉积在介质层 34a 和 36b 上。一个第三介质层 38a 被置于吸收层 36a 上，一个第四介质层 38b 被置于吸收层 36b 上。一个第三含钛吸收层 40a 在介质层 38a 上，一个第四含钛吸收层 40b 在介质层 38b 上。变色片 30 的这些层可以通过网状镀膜和上述的变色片的移取工序得到。

如图 5 所示，每一个介质层和吸收层对形成介质/吸收层的一个重复周期 42, 44 (如层 34a 与 36a, 和层 38a 与 40a)。介质/吸收层的一个或多个周期可以添加到颜料片 30 以获得一个所需的光学效果。

图 5 还显示了变色片 30 的另一个镀膜结构 (用虚线表示)，其中一层或多层的吸收层和介质层在一个密封工序中被镀到反射层 32 的周围。例如，当一个密封工序用于外吸收层时，吸收层 40a 和 40b 成为几乎围绕颜料片结构的一个连续镀膜层 40 的一部分。同样地，密封工序也可以用于制作下面的介质层，这样介质层 38a 和 38b 成为几乎围绕颜料片结构的一个连续镀膜层 38 的一部分。密封工序也可以用于制作其它的介质层和吸收层 34 及 36，这样，反射层 32 就被交替的介质层和吸收层几乎密封。

这样，颜料片 30 可以体现为一个多层薄膜堆片或由一层或多层的密封层包着的一个多层薄膜密封粒子。用于颜料片 30 的吸收层，介质层和反射层的合适材料和厚度与上述颜料片 10 的相同。

图 6 是根据本发明的另一个不使用反射层的实施例的变色颜料片 50。颜料片 50 是在一个介质层的相对面上有一个基本对称多层薄膜结构的一个三层设计。这样，第一和第二含钛吸收层 54a 和 54b 被做在介质层 52 的一个相对主面上。颜料片 50 的这些层可以通过网状镀膜和上述的移取工序得到。

图 6 还显示了变色片 50 的另一个镀膜结构 (用虚线表示)，其中

在一个密封工序中吸收层被镀到介质层 52 的周围。因此，吸收层 54a 和 54b 成为基本围绕颜料片结构的连续镀膜层 54 的一部分。

这样，颜料片 50 可以体现为一个多层薄膜堆片或一个多层薄膜密封粒子。用于颜料片 50 的吸收层和介质层的合适材料和厚度与上述的颜料片 10 的相同。

图 7 是根据本发明的另一个实施例的颜料片 60。颜料片 60 包括一层用镀膜工序如通过上述的振动盘系统的方法得到的几乎由第一含钛吸收层 64 包围着的核心层 62。吸收层 64 接着被一层由通过溶胶-凝胶工序形成的二氧化硅层 66 密封。一个第二含钛吸收层 68 密封二氧化硅层 66。这样，颜料片 60 就体现为一个被多层薄膜密封的粒子。核心层 62 最好是一个平的，透明的平面材料，如云母，玻璃或其它类似的给颜料片提供强度的介质材料。用于颜料片 60 的吸收层的合适材料和厚度与上述的颜料片 10 的相同。一个高折射率二氧化钛 (TiO_2) 溶胶-凝胶层可以替代颜料片 60 中的二氧化硅溶胶-凝胶层，以给颜料片提供一个更小的变色。

在本发明中用于做成上述实施例的镀膜方法使含钛吸收层做在介质层上，这样，吸收层与下面的介质层就有一个分离的边界界面。用于本发明的镀膜方法也可以生成更容易被重复的，分离且均匀的吸收层。

本发明中用于沉积含钛吸收层的镀膜方法也比传统的非沉积技术更有优势。例如，用在氨水中还原二氧化钛 (TiO_2) 而生成氮化钛 (TiN_x) 的传统的获得含钛层的方法会生成有非均匀厚度的晶体结构并有非分离且陡的层界面。对比之下，本发明的沉积方法会生成由一种非晶体吸收材料组成的含钛吸收层，而且几乎没有晶体结构，但又有一个很清晰的层界面。

例如，图 8 是制作根据本发明的一个实施例的变色颜料片 70 的含钛吸收层的镀膜顺序示意图。颜料片 70 有一个预备片结构 71，包括一层反射层 72 和在反射层 72 的相对面上的介质层 74a 和 74b。一个含钛吸收层 76 通过如在一个溅涂工序中沉积钛和碳的交替次层 80a

/82a 至 80n/82n 来做成, 其中预备片 71 重复地移动经过一个钛束靶和一个碳束靶。这可以通过如上所述的采用真空仓内的振动输送盘来完成。钛和碳次层的每一层可以以原子层的厚度沉积, 导致在吸收层 76 内次层没有分离的界面。这样, 钛和碳次层在这两种元素的原子水平上形成一个紧密的混合物, 有效地生成一个非晶体吸收层。例如, 如果吸收层的最后厚度是 150\AA , 通过束靶的次数是 440(如镀膜时间为 110 分钟和在盘中的一周行程为 15 秒), 那末, 每一次层以约 0.3\AA ($150/440$)的厚度被沉积。或者, 如果每一次层以大于原子层厚度被沉积, 那末在吸收层 76 内钛和碳次层与邻近次层可以有分离的界面, 或者可以形成散在一起的钛与碳岛, 这取决于所用的沉积速度。

同样地, 一层氮化钛(TiN)吸收层可以沉积为一层无晶体结构的非晶体层。例如, 为了形成含有最高色度的氮化钛, 110 分钟的镀膜时间加上 15 秒的在盘中的一周行程, 在氮(N_2)气中 250 克的一个钛束靶会在粉状颜料片上沉积约 440 层分离的镀膜。这就形成一种无晶体结构的非晶体吸收层。

本发明的一些颜料片作为多层薄膜干涉结构, 其中各层相互平行, 这样, 颜料片就有第一和第二平行的平面外表面和一个垂直于第一和第二平行的平面外表面的边缘厚度。这种颜料片的纵横比为至少约 2:1, 最好是约 5 到 15:1, 并带有一个窄的粒子大小分布。颜料片的纵横比可以通过测量第一和第二外表面的最长平面尺寸和颜料片的边缘厚度来确定。

为了给变色片增加强度, 可以采用一个退火工序在约 200 到 300°C 的温度下对颜料片进行热处理, 最好是在约 250 到 275°C , 时间可以从约 10 分钟到约 24 小时, 最好时约 15 到 60 分钟。

本发明的变色颜料片可以散入一个颜料媒介以生成可以广泛应用于物体或纸张的着色剂混合物。加入媒介的颜料片通过入射到固化了的媒介表面的射线生成一种预定的光学反应。合适的颜料媒介包括各种的聚合混合物或有机粘合剂如丙烯酸三聚氰胺, 尿烷, 聚酯, 乙烯基树脂, 丙烯酸盐, 甲基丙烯酸, 丙烯腈丁二烯酯 (ABS), 环氧胶,

苯乙烯，基于醇酸树脂的墨水和涂料成分和它们的混合物。与颜料媒介混合的变色片生成一种可以直接用作涂料，墨水或可模塑的塑料材料的着色剂混合物。着色剂混合物也可以当作传统涂料，墨水或塑料材料的添加剂。

另外，变色片可以随意与各种添加材料，如不同色度，色调和亮度的传统的颜料片，粒子或染色物混合以获得所需的颜色特点。例如，颜料片可以与其它传统的干涉型或非干涉型颜料片混合，以形成其它的颜色范围。这种预先混合好的混合物可以被散入一个聚合媒介如涂料，墨水或其它聚合颜料媒介，以用传统的方式使用。

可以与本发明的变色颜料片相混合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小板，如氟化镁/铝/氟化镁 ($MgF_2/Al/MgF_2$) 板或氧化硅/铝/氧化硅 ($SiO_2/Al/SiO_2$) 板。其它可以与变色片混合的合适添加材料包括薄颜料片，如铝片，石墨片，玻璃片，氧化铁，氮化硼，云母片，镀有干涉二氧化钛膜的云母片，基于镀有多层膜硅化基座的干涉片，金属介质或全介质干涉颜料片，等等，和非薄片颜料片如铝粉，碳黑，蓝色颜料，钴颜料，有机颜料或染料，金红石，或含有尖晶石的无机颜料，天然颜料，无机颜料如二氧化钛，云母，陶土，等等；及各种它们的混合物。例如，可以加入铝粉或碳黑等颜料片以控制亮度和其它颜色特性。

本发明的变色片特别适合需要高色度和高强度的着色剂应用中。通过在着色剂混合物中用变色片，可以生成用肉眼可以观察到的各种颜色效果的耐久的高色度涂料或墨水。本发明的变色片具有广范围的变色特性，包括大色度变化（颜色的纯洁度）和随观察角变化大色调变化（相对颜色）。这样，用本发明的变色片的涂料着色的物体将会因为观察角或物体相对于肉眼的角度的不同而产生颜色的变化。

本发明的变色片可以很容易并且很经济地用于涂料和墨水中，这些涂料和墨水可以涂到各种物体或纸张上，如机动化交通工具，货币和安全文件，家用电器，建筑结构，地板，织物，运动用品，电子包装/外壳，产品包装等等。变色片也可以用于制作彩色的塑料材料，镀

膜混合物，挤压物，静电镀膜，玻璃，和陶器材料。由于用于颜料片中的含钛吸收层具有良好的化学和环境适应性，颜料片特别适合用在化妆品，儿童玩具，和时装服饰产品中如那些经常被触摸的皮革和服装用品。

通常，本发明的变色箔有一个非对称的薄膜结构，该变色箔与上述与薄膜堆片相关的实施例中任何一个反射层的一面上的层结构相应。例如，一个箔可以用如图 5 中所示的一个反射层的一面上的重复介质/吸收层做成。箔可以被压到各种物体上或做一个载体基座上。

图 9 是做在基座 92 上的一个变色箔 90 的镀膜结构，基座可以是任何合适的材料如可弯曲的 PET 网，载体基座，或其它塑料材料。基座 92 的合适厚度如约为 2 到 7 千分之一寸。箔 90 包括在基座 92 上的一个反射层 94，在反射层 94 上的一个介质层 96，和在介质层 96 上的一个含钛吸收层 98。反射层，介质层和吸收层可以由相同的材料做成并可以与上述颜料片 10 中的相应层有相同的厚度。

箔 90 可以通过一个网状镀膜工序来做成，其中上述各层依此用传统的镀膜技术做一个网上以形成一个薄膜箔结构。箔 90 可以做在网的一个释放层上，这样，箔就可以被取下并粘附到一个物体的表面上。箔 90 可以做在一个载体基座上，基座可以是个没有释放层的网。

图 10 是做在一个载体基座 102 上的变色箔 100 的镀膜结构。箔 100 包括一个在基座 102 上的第一含钛吸收层 104，一个在吸收层 104 上的介质层 106，和一个在介质层 106 上的第二含钛吸收层 108，但不包括反射层。这种薄膜结构使箔在表面上对入射光透明，因而为在箔 100 下面的载体基座 102 上的信息提供视觉证实或机器可读性。箔 100 的介质层和吸收层可以由相应的相同材料做成并可以与上述颜料片 10 中的相应层有相同的厚度。

本发明的箔可以用在热膜压结构中，其中箔的薄膜堆通过采用热活性粘剂从基座的释放层上取下。粘剂可以涂在基座对面的箔的表面上，或以紫外线活性粘剂的形式涂在要粘箔的表面上。其它用光学堆作为热活性粘剂的制作和使用细节在美国第 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 4,705,300 号专利中有详细说明, 这些专利附此作为参考。

图 11 是在带有一层附加释放层 114 的网 112 上的箔 110 的一个实施例, 释放层上有反射层 116, 介质层 118 和含钛吸收层 120。当没有使用释放层时, 箔 110 可以被粘到网 112 上作为一个载体。当使用释放层时, 箔 110 可以通过一个附加粘接层 122, 如透明粘剂或紫外线固化粘剂, 粘压到一个透明的基座上(没有附图)。粘接层 122 可以涂在吸收层 120 上。

图 12 是另一个实施例。其中有与箔 110 相同的薄膜层的箔 130 沉积在一个带有附加释放层 114 的网 112 上。在箔 130 中, 含钛吸收层 120 沉积在网 112 上。当没有使用释放层时, 箔 130 可以作为一个载体被粘到最好是透明的网 112 上。当使用释放层时, 箔 130 通过一个附加粘接层 132, 如热活性粘剂, 压敏粘剂, 永固粘剂等等, 粘附到一个基座(没有附图)上。粘接层 132 被涂到反射层 116 上。

本发明的颜料片中的含钛吸收层提供了良性的化学特性, 同时避免了在颜料片镀膜过程中的金属粘接。含钛吸收层也避免了现有镀钛技术中出现的自燃问题。另外, 如下列的例子所示, 本发明的颜料和箔对水, 酸, 漂白剂及碱具有耐久性。由于用来准备颜料或箔的成分中没有对紫外线敏感, 因此, 当颜料和箔暴露于紫外线时也很稳定。

下面的实施例用来说明本发明, 但并不是用来限制本发明的范围。

实施例

为了量化某一物体的颜色特性, 用由 Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) 开发展的 $L^*a^*b^*$ 颜色系统是很有用的, 该系统现已成为准确描述色值的工业标准。在该系统中, L^* 表示亮度, a^* 和 b^* 是表示色度的。如下面的一个例子所述, 本发明的颜料片的颜色特性将根据 L^* , 相当于颜色纯洁度的色度(C^*), 及相当于随着角度变化的色调(h)来与传统的颜料片相比较。

$L^*a^*b^*$ 颜色系统允许用 ΔE_{ab} 参数来对两种测量方法中颜色的不

同进行比较, ΔE_{ab} 表示在 $L^*a^*b^*$ 颜色空间测得的颜色变化, 如两种不同颜料片设计的颜色不同。 ΔE_{ab} 的数值可以用测得的 $L^*a^*b^*$ 的值通过下列的方程算得:

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

其中 Δ 表示所测到的差值。

实施例 1

为了分析具有下列多层结构的薄膜堆, 采用传统的光学设计软件进行理论模拟:

吸收层/二氧化硅(4 QW)/铝(800 Å)/ 二氧化硅(4 QW)/吸收层。

介质二氧化硅层的光学厚度从在 350 纳米时的 4 个四分之一波长(QW)到 800 纳米时的 4 个四分之一波长(QW)。图 13 和 14 是表示基于多层薄膜结构理论模形的理论色度曲线图。总的来说, 图 13 和 14 的曲线图表示根据理论模拟, 这个带有各种吸收材料和不同厚度的薄膜堆结构将会生成一个高的色度。

其中, 图 13 表示 a^* , b^* 的理论图, 其中色度定义为 $C^* = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$, 即色度值是来自原点的一个矢量。离原点越远, 色度值也越大。图 13 显示了各种吸收层的理论图, 包括 55Å 的铬吸收层, 90 Å 的石墨吸收层, 和来自碳弧源的 260 Å 的碳吸收层。图 13 中的这些吸收层的所有图形的轨迹相似, 但又有些不同。图 14 是各吸收层的 a^* , b^* 理论图, 包括 55Å 的铬吸收层, 55Å 的钛吸收层, 和 150Å 的氮化钛吸收层。这些吸收层的所有图形的轨迹都很相似。所以带有钛或氮化钛吸收层的薄膜的色度值与带有铬吸收层的薄膜的色度值相似。

实施例 2

根据本发明的一个变色粉状颜料是通过用氮化钛镀到一个溶胶-凝胶粉状材料而得到的。溶胶-凝胶材料由结构为二氧化硅/BMF/二氧化硅的粒子构成, 其中二氧化硅由四乙氧硅烷 (TEOS) 做成。BMF 材料在一个滚卷镀膜机中作为氧化硅/铝/氧化硅 ($\text{SiO}_x/\text{Al}/\text{SiO}_x$) 做一个网的释放层上并通过溶解释放层将其取下。从网上取下 BMF 材料后, 材料被磨成约 30 纳米。然后 BMF 材料在一个搅拌反应炉中与 IPA/

水，氨和 TEOS 起反应。TEOS 被反应分解以在 SiO_x 的表面上形成 SiO_2 。 SiO_2 的厚度可以根据需要调整，以达到合适的变色效果。接着，溶胶-凝胶材料被弄干并在 500°C 条件下被煅烧。

然后，将约为 240 克的溶胶-凝胶材料装入带有振动盘的粒子真空镀膜机中，该振动盘用来装溶胶-凝胶粒子。粒子真空仓的气压被降到 2×10^{-5} 托 (torr)。在降压之前，启动振动盘，这样，截留的空气不会突然喷出将粉末冲入真空仓。接着将氨气以 20 sccm 的比率渗漏进入真空仓，装入额外的氨气后，真空仓的压力维持在 2×10^{-3} 托。一个钛束靶在 7 kW 的能量下被激活。钛与氨气起反应在溶胶-凝胶粒子的表面上形成氮化钛。显示移动粒子上的最高色度水平的一个时实颜色监控器用来决定 110 分钟的镀膜时间。镀膜之后，真空仓在 2×10^{-3} 托的氧气下冷却，同时镀膜的材料在盘内环绕。当真空仓的温度降到约为 35°C 时 (大约 40 分钟后)，用空气将真空仓气压慢慢地上升到大气压。这一工序生成一种显示高色度和对水，酸，碱，漂白剂和紫外线有良好稳定性的变色粉状颜料 (氮化钛颜料)。

用 8 次湿膜涂膜器 (Doctor Blade device) 和在涂料媒介 (杜邦装修料 150K (Du Pont Refinish 150K)) 中的氮化钛颜料准备好一个千分之八寸薄膜样品。一倍的颜料与九倍的涂料媒介混在一起使用。薄膜样品在不同的入射光或观察角时会显示由蓝到红的颜色变化。

下表 1 中列出了一个标准黑色膜和上述带有氮化钛颜料的薄膜样品的颜色数据，包括测量到的 L^* , a^* , b^* , C^* , 和 h 值，以及标准黑色膜和薄膜样品间这些值的差 (Δ)。

表 1

颜色值	黑色	薄膜样品	Δ
L^*	0.05	42.55	42.51
a^*	0.09	23.49	23.40
b^*	-0.07	-36.75	-36.69
C^*	0.11	43.62	43.51
h	322.99	302.59	-0.78

表示颜色变化的 ΔE_{ab} 的数值从表 1 中的 $L^*a^*b^*$ 值计算得到为 60.83。

氧化钛颜料放入颜料媒介(联盟碳化物 (Union Carbide) VYHH 乙烯基树脂, 一种乙烯基氯与乙烯基醋酸盐的共聚物)以做成一种薄膜, 其中颜料与媒介的重量比为 1:4.5。在 D65 (6500K 的黑体光源) 的照明下及 10 度的观察角用 DataColor 分光光度计测试薄膜样品表明这种薄膜在水, 酸, 碱和漂白剂中具有耐久性。薄膜样品在 140° F 的水中浸 24 小时后; 在 2% 体积比的硫酸(H_2SO_4) 浸 30 分钟后; 在 2% 重量比的氢氧化钠(NaOH) 浸 10 分钟后; 和在 20% 体积比的克罗罗丝 (Clorox) 漂白剂浸 10 分钟后, 在室温下得到测试。这些薄膜样品的颜色数据与耐久性测量之前同样薄膜样品的数据的变化总结在下面的表 2 中。

表 2

测试样品	L*	a*	b*	C*	h	E
1 (水)	-0.55	-2.34	0.29	-1.38	-1.91	2.42
2 (酸)	0.26	0.12	-0.76	0.72	-0.27	0.81
3 (碱)	-0.39	-1.75	1.71	-2.34	-0.72	2.48
4 (漂白剂)	-0.14	-0.74	0.17	-0.51	-0.57	0.78

从 的平均值的微小变化中可以看出表 中四种薄膜样品的出色耐久力。 中 20-30 的变化可以看作大的变化, 然小于 10 的变化则被当作小变化, 变化最好是小于 5。

实施例 3

根据本发明的一个变色粉状颜料通过用钛和碳镀一个溶胶-凝胶粉状材料生成。这种溶胶-凝胶材料由结构为二氧化硅/BMF/二氧化硅 ($SiO_2/BMF/SiO_2$) 的粒子组成, 该材料用与制作上述例 1 中的溶胶-凝胶材料的相同工序制得。

重量为约 380 克的溶胶-凝胶材料装入带有振动盘的粒子真空镀膜机中,该振动盘用来装溶胶-凝胶粒子。粒子真空仓的气压被降到 2×10^{-5} 托 (torr)。在降压之前,启动振动盘,这样,截留的空气不会突然喷出将粉末冲入真空仓。真空仓的压力通过加入氩气维持在 2×10^{-3} 托。两个钛束靶在 5 kW 的能量下被激活,一个碳量在 6kW 的能量下被激活。溶胶-凝胶粒子在两个钛束靶下依次移动,然后在碳束靶下以在粒子上形成钛与碳的交替次层。

镀膜之后,真空仓在 2×10^{-3} 托的氧气下冷却,同时镀膜的材料在盘内环绕。当真空仓的温度降下来后,将真空仓慢慢地上升到大气压。上述工序生成一种显示高色度和对水,酸,碱,漂白剂和紫外线有良好稳定性的变色粉状颜料(钛-碳颜料)。

用与上述例 1 中相同的涂料媒介和相同的方法用钛-碳颜料准备好一个千分之八寸的薄膜,其中一倍的颜料与九倍的涂料媒介混在一起使用。薄膜样品在不同的入射光或观察角时会显示由绿到蓝的颜色变化。

下表 3 中列出了一个标准黑色膜和上述带有钛-碳颜料的薄膜样品的颜色数据,包括测量到的 L^* , a^* , b^* , C^* , 和 h 值,以及标准黑色膜和薄膜样品间这些值的差(Δ)。用来生成表 3 中的数据的光照/观察条件包括用一个 $\Delta 65$ 的光源在 10 度照明薄膜。

表 3

颜色值	黑色	薄膜样品	Δ
L^*	0.05	60.03	59.99
a^*	0.09	-42.95	-43.04
b^*	-0.07	-2.35	-2.29
C^*	0.11	43.02	42.91
h	322.99	183.14	-4.10

表示颜色变化的 ΔE_{ab} 的数值从表 3 中的 $L^*a^*b^*$ 值计算得到为 73.87。

实施例 4

根据本发明的一个变色粉状颜料通过用氮化钛镀溶胶-凝胶粉状材料生成。每个颜料片有一个氮化钛/二氧化硅(溶胶-凝胶)/铝(渐涂的)/二氧化硅(溶胶-凝胶)/氮化钛($\text{TiN}_x/\text{SiO}_2(\text{sol-gel})/\text{Al}(\text{sputtered})/\text{SiO}_2(\text{sol-gel})/\text{TiN}_x$)的镀膜结构。该颜料用与上述例 1 中的溶胶-凝胶材料相似的制作工序制得。颜料放入颜料媒介(联盟碳化物(Union Carbide) VYHH 乙烯基树脂)以做成一种薄膜,其中颜料与媒介的重量比为 1:5。在 D65 的照明下及 10 度的观察角用 DataColor 分光光度计测试薄膜样品表明这种薄膜在水,酸,碱和漂白剂中具有耐久性。薄膜样品在 140°F 的水中浸 24 小时后;在 2% 体积比的硫酸(H_2SO_4) 浸 30 分钟后;在 2% 重量比的氢氧化钠(NaOH) 浸 10 分钟后;和在 20% 体积比的克罗罗丝(Clorox)漂白剂浸 10 分钟后,在室温下得到测试。这些薄膜样品的测试颜色数据总结在下面的表 4 中,其显示出色的耐久力。

表 4

测试样品	L*	a*	b*	C*	H*	E*
1 (水)	-1.85	-2.12	0.47	-1.48	-1.59	2.85
2 (酸)	0.45	0.25	-0.51	0.57	-0.06	0.73
3 (碱)	0.16	-1.34	1.39	-1.88	-0.43	1.94
4 (漂白剂)	0.53	-1.05	0.77	-1.20	-0.50	1.40

实施例 5

带有一个氮化钛(TiN_x)吸收层的变色膜用直接微波等离子加强物理汽相沉积通过下列工序生成。玻璃基座(1吋 x1吋)用 80 纳米厚的铝层和在 550 纳米时光学厚度为 4QW 的一层二氧化硅介质层预先镀好。一个可以称作直接微波等离子加强物理汽相沉积器件的等离子反应器用来在预先镀好的基座上沉积氮化钛(TiN_x)吸收层。

预先镀好的基座(样品 1 到 15)分别放在基座支持器上,基座支持器的直径为 100 毫米,并距离在一个对称等离子耦合器和一个反

应仓之间的一个石英（介质）窗口约 4 毫米（ TiCl_4 ）作为含钛气体，因为它不贵而且在室温下是有高压的液体。用一个汽流控制器来调节氯化钛气的流量，并用一个气体分发器将其导入基座支持器的附近。其他气体，如氢气，氮气和氩气，被导入反应仓靠近窗口。微波功率固定在 600 瓦。通过改变基座温度，气体流量，气压及沉积时间来得到最好的光学特性。

下列表 5 总结了在 1 到 15 个基座样品上通过直接微波释放的方法沉积吸收层的工序条件。

表 5

样品	氯化钛 [sccm]	氢 [sccm]	氮 [sccm]	氩 [sccm]	压力 [Torr]	温度 [°C]	时间
1	6	25	70	15	100	200	3 分钟
2	6	25	70	15	100	200	5 分钟
3	6	25	70	15	100	200	2 分钟
4	6	25	70	15	100	300	2 分钟
5	6	25	70	15	80	200	2 分钟
6	6	25	70	20	80	200	1 分钟 45 秒
7	6	25	70	15	100	200	4 分钟
8	6	25	70	15	100	200	2 分钟 30 秒
9	6	25	70	15	100	200	1 分钟 45 秒
10	6	25	70	15	100	200	1 分钟 10 秒
11	6	25	70	15	100	200	45 秒
12	6	25	70	15	100	300	45 秒
13	6	25	70	15	100	Room	1 分钟
14	6	25	70	15	100	350	1 分钟 05 秒
15	6	25	70	15	100	400	1 分钟

下表 6 给出了在样品 1 到 15 中取得最好光学性能的颜色数据。

表 6

样品	L*	C*	H
9	48.61	40.33	348.17
14	77.38	40.19	104.79

不同的工程条件和不同的吸收层厚度会改变薄膜设计的最终颜色和变色效果。例如，样品 9 生成一个红到绿的变色效果，而样品 14 生成一个绿到蓝的变色效果，虽然原始的预先镀好的基座有相同的光学设计。

图 15 的曲线为在浸入 60°C 的水中 24 小时前后样品 14 的变色膜的吸收层的透射率与波长的关系。该曲线表明在一些条件下，吸收层对于氧化非常稳定。

值得一提的是，如果等离子耦合器和石英窗口放在振动盘上方用上述等同光学设计（二氧化硅 / 铝 / 二氧化硅（SiO₂(4QW)/Al(80nm)/SiO₂(4QW)）的颜料片可以得到相似的结果。

实施例 6

带有氮化钛（TiN），碳化钛（TiC），或氮碳化钛（TiN_xC_z）吸收层的变色膜可根据下列工序用无线电频率等离子加强物理汽相沉积生成。如例 3 中所述的玻璃基座用 80 纳米厚的铝层和在 550 纳米时光学厚度为 4QW 的一层二氧化硅介质层预先镀好。用一个可以称作无线电频率粉状下游等离子加强物理汽相沉积器件的等离子反应器来将氮化钛，碳化钛，或氮碳化钛吸收层沉积到预先镀好的基座上。

预先镀好的基座（样品 16 到 30）分别放在基座支持器上，基座支持器的直径为 100 毫米，并距离介质仓的顶端约 4 英寸。氮气，NH₃，CH₄ 和氢气被导入介质仓的等离子区中，并用一个气体分发器将氮化钛气导入基座支持器的附近。气压固定在 100 毫托。通过改变基座温度，气体流量，无线电频率功率，及沉积时间来得到最好的光学特性。

下列表 7 总结了在 16 到 30 个基座样品上通过无线电频率下游等离子的方法沉积吸收层的工序条件。

表 7

样品	氯化钛 [sccm]	氩 [sccm]	氮 [sccm]	氮 [sccm]	无线电频 率功率[W]	温度 [°C]	时间 [sec]
16(氯化钛)	5	25	90	35	100	400	60
17(氯化钛)	5	25	90	35	150	400	50
18(氯化钛)	5	25	90	35	400	25	60
19(氯化钛)	5	25	90	35	300	400	60
20(氯化钛)	5	25	90	35	300	300	60
21(氯化钛)	5	25	90	35	300	200	135

	氯化钛 [sccm]	氩 [sccm]	氮 [sccm]	CH ₄ [sccm]	无线电频 率功率[W]	温度 [°C]	时 间 [sec]
22(碳化钛)	5	25	90	35	300	200	135
23(碳化钛)	5	25	25	10	300	200	120
24(碳化钛)	6	25	25	25	300	400	210
	氯化钛 [sccm]	氩 [sccm]	氮 [sccm]	CH ₄ [sccm]	无线电频 率功率[W]	温度 [°C]	时间 [sec]
25(氮碳化钛)	6	25	35	25	300	300	195
26(氮碳化钛)	6	25	35	25	300	300	60
27(氮碳化钛)	6	25	35	25	300	200	75

	氯化钛 [sccm]	氩 [sccm]	氮 [sccm]	NH ₃ [sccm]	无线电频 率功率[W]	温度 [°C]	时间 [sec]
28(氯化钛)	6	25	No	80	300	200	125
29(氯化钛)	6	50	No	60	300	200	180
30(氯化钛)	6	25	No	100	300	200	240

下表 8 给出了在样品 16 到 30 中取得最好光学性能的颜色数据，和一个比较样品的颜色数据，该比较样品在与用于样品 16 到 30 相同的预先镀好的基座上有一个蒸镀的铬吸收层。

表 8

样品	L*	C*	H
铬 (蒸镀)	80.41	69.12	137.92
17	78.68	82.98	143.63
18	77.56	81.44	144.66
16	79.79	78.22	133.26
19	80.04	77.46	136.35
21	83.68	68.6	131.28
20	88.96	36.47	144.16

如表 8 中所示，一些工序条件生成的薄膜（样品 16 到 19）的色度比带有铬吸收层的样品更高。图 16 的曲线为在浸入 60°C 的水中 24 小时前后样品 17 的变色膜的吸收层的透射率。图 16 的曲线表明吸收层对于氧化很稳定。样品薄膜 17 生成一种绿到蓝的变色。

值得一提的是，如果无线电频率等离子源放在振动盘上方用上述等同光学设计（二氧化硅 / 铝 / 二氧化硅（ $\text{SiO}_2(4\text{QW})/\text{Al}(80\text{nm})/\text{SiO}_2(4\text{QW})$ ）的颜料片可以得到相似的结果。

实施例 7

用下列镀膜设计将有钛吸收层的变色膜做在一个有硬镀膜的聚乙烯对苯二酸酯（PET）网上（爱悟瑞硬镀膜 PET（Avery Hardcoated PET））：

钛(150Å)/氟化镁(在 700 纳米 4QW)/铝(850Å)/氟化镁(在 700 纳米 4QW)/ 钛(150Å)。

图 17 的曲线为本发明的箔膜的前面的反射率与波长的关系。图 18 的曲线为本发明的箔膜的后面的反射率与波长的关系。这些曲线表明薄膜中的钛吸收层在可见光谱中从约 550 纳米到约 600 纳米提供好

的吸收。值得一提的是，薄膜的两面基本上有根据本发明的技术的高色度颜料所需的相同的光学特性。

实施例 8

一个有钛吸收层的变色膜做在一个有硬镀膜的PET网上，箔的镀膜设计如下：

钛(100Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/铝(不透明)/氟化镁(在632纳米4QW)/钛(100Å)。

下列表 9 中列出各种箔样品的颜色数据，包括 X, Y, Z 三色激励值和 L*, a*, b*, C*, 和 h 的值，以及用来生成表 9 中数据的照明/观察条件。数据是用扎易思 (Zeiss) 测角分光光度计及用 Δ65 光源在 10 度照明样品生成的。照明角度是 180 度，观察角度是 0 度，照明与观察者之间的角度 (Diff.) 为 10 度。

表 9

样品	照明角	观察角	Diff.	滤波片	X	Y	Z	L*	a*	b*	C*	h
1	25	145	10	1	65.06	60.59	238.22	82.16	17.92	-91.64	93.37	281.07
2	30	140	10	1	52.86	60.98	196.55	82.37	-12.48	-75.08	76.11	260.56
3	35	135	10	1	45.26	65.50	149.51	84.74	-43.45	-49.67	65.99	228.82
4	40	130	10	1	40.89	69.68	103.81	86.84	-65.53	-20.47	68.65	197.35
5	45	125	10	1	40.02	72.88	67.39	88.39	-74.90	8.73	75.40	173.35
6	50	120	10	1	40.79	73.36	41.52	88.62	-73.50	34.66	81.26	154.76
7	55	115	10	1	42.72	72.44	25.64	88.18	-65.75	55.53	86.06	139.82
8	60	110	10	1	44.50	70.09	16.58	87.04	-55.56	70.35	89.64	128.30
9	65	105	10	1	45.91	67.14	11.87	85.57	-45.18	79.12	91.11	119.73
10	70	100	10	1	47.03	64.64	10.04	84.30	-36.52	82.13	89.88	113.97
11	75	95	10	1	47.59	62.37	9.41	83.11	-29.83	82.03	87.28	109.98

图 19A 和 19B 形成一个 L*a*b* 图，显示在镜面条件下样品 8 的箔在表 9 所示的 11 个不同的观察角的颜色轨迹和染色性。从图 19A 和

19B 中可以看出，在法线观察条件下的颜色为黄色。当观察角度相对于样品的平面大于 90 度时，颜色从黄到绿到蓝变化。

实施例 9

可以生成变色颜料，其中颜料片含有下列镀膜结构：

样品 1) 钛/氟化镁(在 550 纳米 4QW)/铝/氟化镁(在 550 纳米 4QW)/钛；及

样品 2) 铬/氟化镁(在 550 纳米 6QW)/铝/氟化镁(在 550 纳米 6QW)/铬。

将颜料混入颜料媒介以做成着色板。图 20 为实测的着色板的颜色轨迹的色度曲线图。图 20 的颜色轨迹是用扎易思 (Zeiss) 测角分光光度计测得的。图 20 的曲线表示有从绿到蓝变色的样品 1 的颜料的着色板的颜色轨迹，和在样品 1 的颜料的着色板上涂有一个透明镀膜 (cc) 的颜色轨迹。图 20 的曲线还表示有从绿到紫变色的样品 2 的颜料的着色板的颜色轨迹。图 20 的曲线表示用钛作吸收层 (样品 1) 时可获得的高色度，特别是以颜料的形式，样品 1 的颜料生成比有铬吸收层的样品 2 的 (传统的) 颜料更高的色度。

实施例 10

用电子束将多层薄膜沉积在网上生成含有钛，碳或铬吸收层的各种变色颜料，以薄片的形式将薄膜从网上取下，再将片弄碎做成最后的颜料。颜料片具有下列镀膜结构：

吸收层/氟化镁/铝/氟化镁/吸收层。

各种颜料样品加入一个颜料媒介以做成一种耐水，酸，碱和漂白剂的薄膜。这些薄膜样品测得的颜色数据变化 (E) 与在进行耐久力测试之前测得的薄膜样品的相同数据列在下表 10 中。表 10 中的数据比较在其他条件完全相同的情况下吸收材料类型对耐久性的影响。

表 10

样品	吸收层	色度	亮度	E 酸	E 碱	E 漂白剂	E 水
1, 2	C	39.09	125.82	0.81	2.34	2.68	1.00
3, 4	C	34.09	72.68	0.18	3.74	1.73	0.19
5	C	38.32	169.79	0.38	1.98	0.84	4.31
6, 7	Cr	33.56	39.09	0.41	13.79	5.36	7.16
8, 9, 10	Cr	57.87	120.62	0.52	6.27	8.15	1.20
11, 12	Cr	59.12	124.23	0.49	3.05	2.99	1.81
13, 14	Cr	55.06	97.89	0.47	15.96	8.91	5.23
15, 16	Ti	27.89	348.30	3.16	14.43	0.95	5.92
17, 18, 19	Ti	53.02	137.33	1.42	5.13	6.19	2.84
20, 21	Ti	42.93	125.16	1.50	3.99	4.73	3.42
22, 23	Ti	36.23	97.79	0.73	13.24	3.13	3.84
24, 25	Ti	39.88	106.87	0.84	4.00	5.58	3.69

例 11

用在有硬镀膜的网上沉积多层薄膜层生成了有不同厚度的钛吸收层的各种变色颜料，以薄片的形式将薄膜从网上取下，再将片弄碎做成最后的颜料。各种颜料的各颜料片有下列的镀膜结构：

1) 钛(50Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/铝(1000Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/钛(50 Å)；

2) 钛(75Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/铝(1000Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/钛(75 Å)；

3) 钛(100Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/铝(1000Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/钛(100Å)；

4) 钛(125Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/铝(1000Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/钛(125Å);

5) 钛(150Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/铝(1000Å)/氟化镁(在632纳米4QW)/钛(150 Å).

本发明可以体现在其他特定形式，而不偏离本发明的精神或基本特点。这里描述的实施例只是用来说明本发明而不是用来限制本发明。因此，本发明的范围是通过下附的权利要求书而不是上述的说明书来决定。在本权利要求书的含意和相当的范围内的任何改变都包括在本发明的范围内。

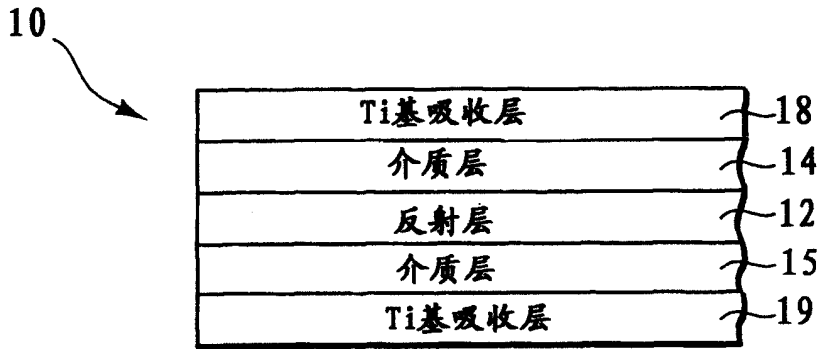


图1

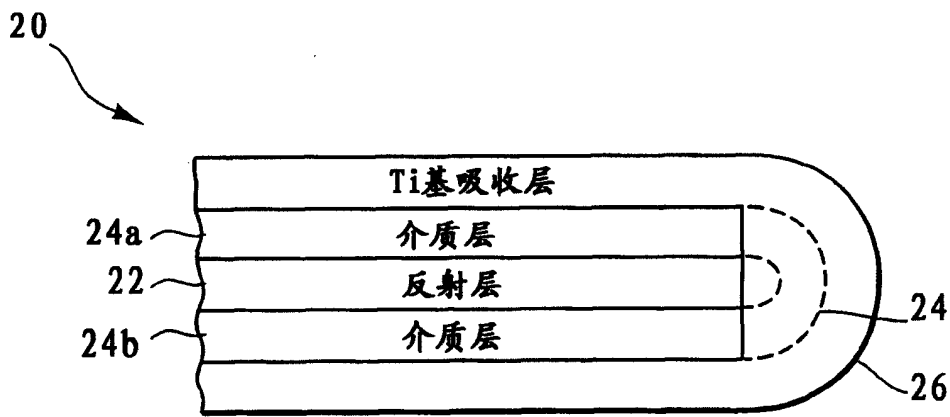


图2

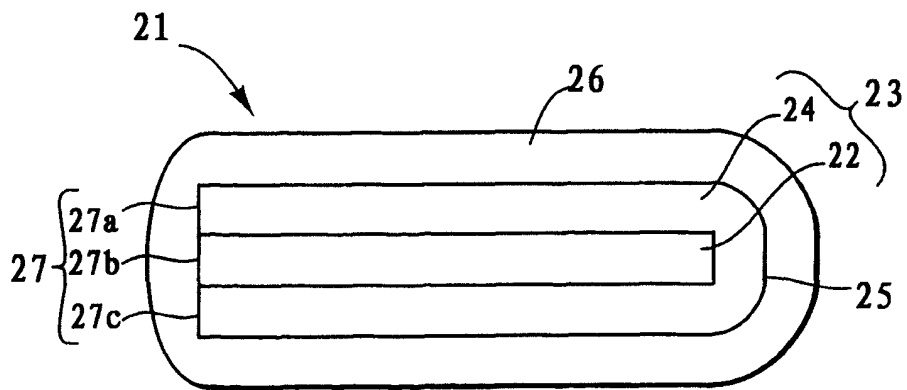


图3

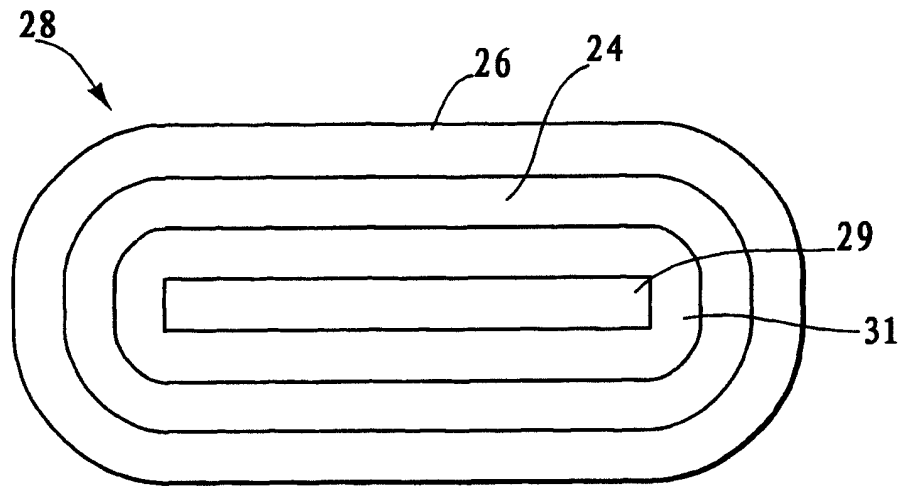


图 4

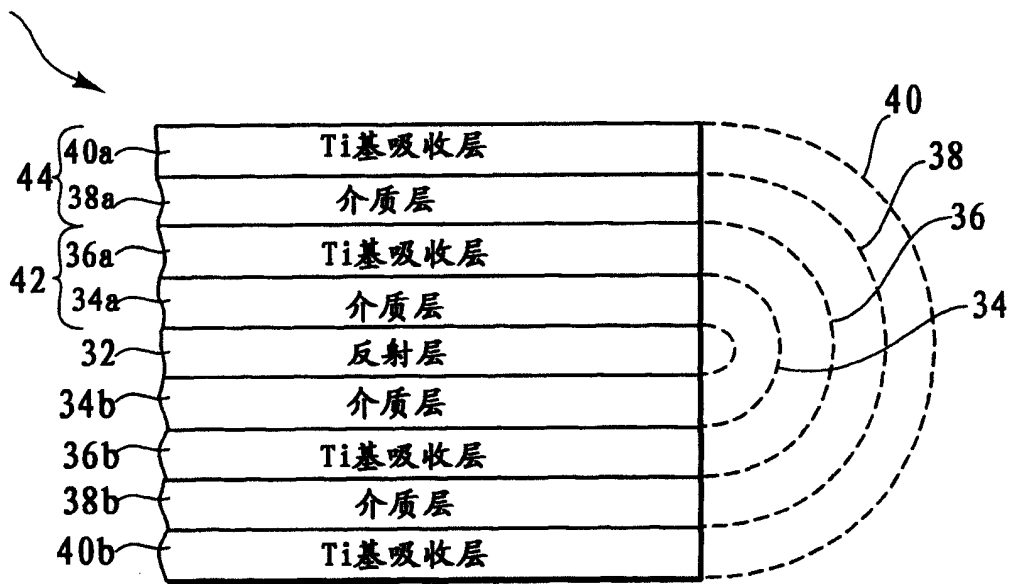


图 5

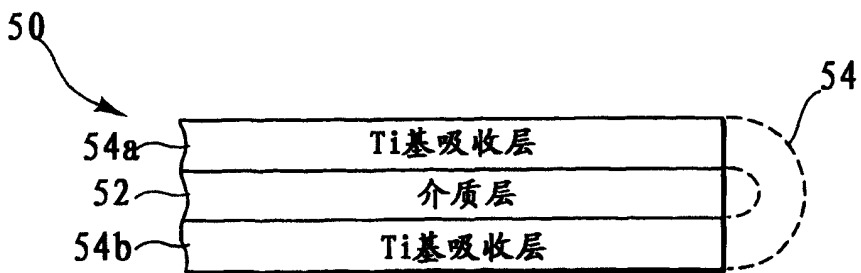


图 6

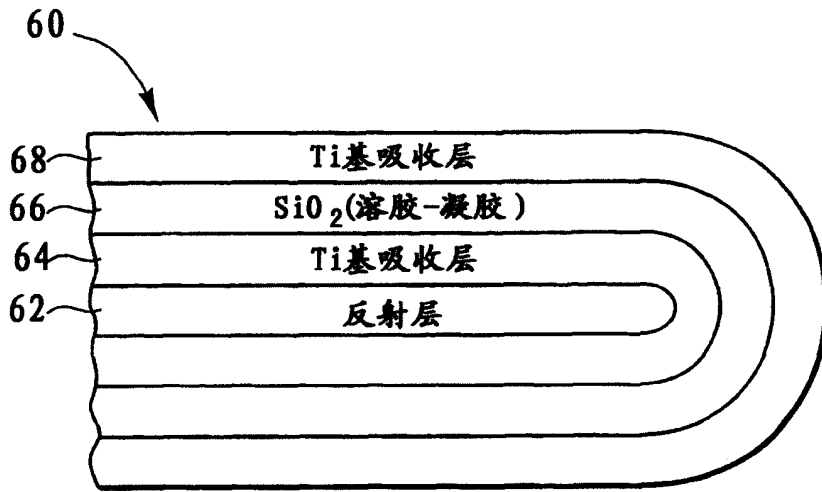


图7

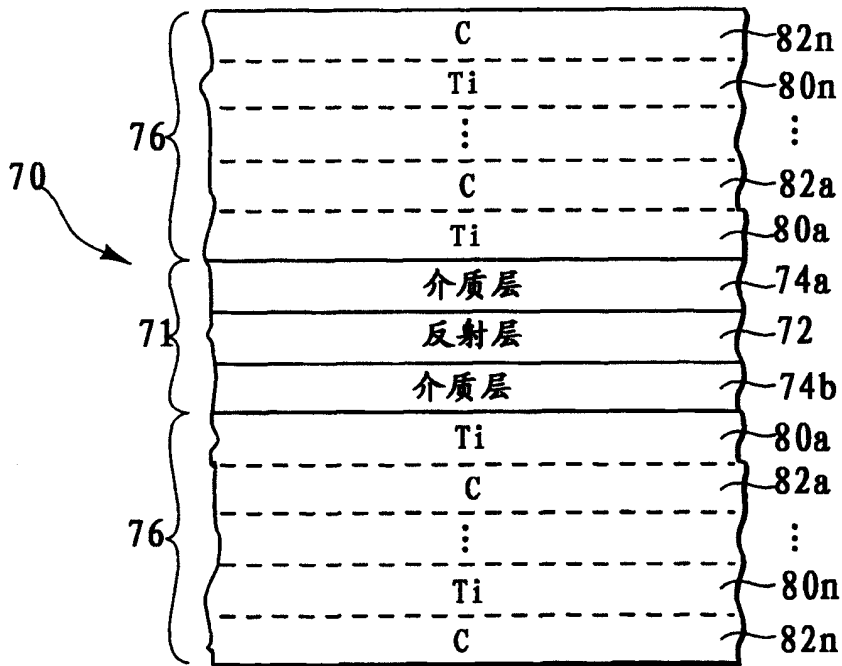


图8

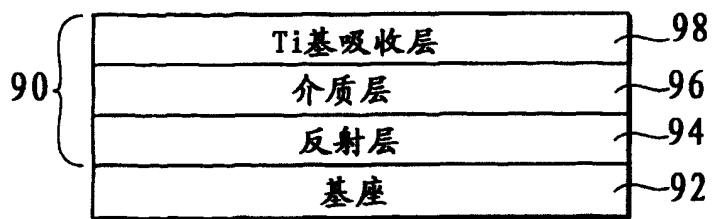


图9

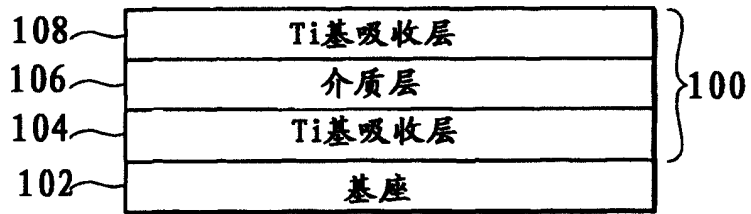


图 10

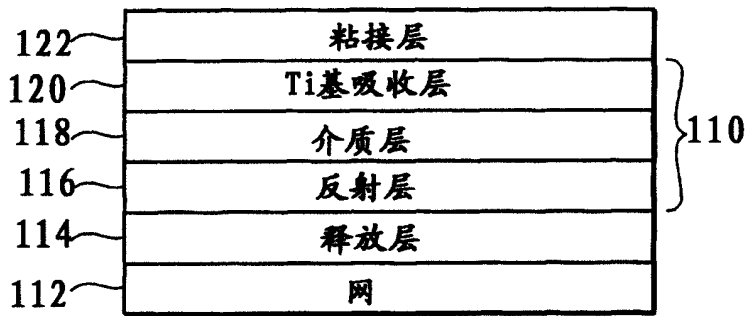


图 11

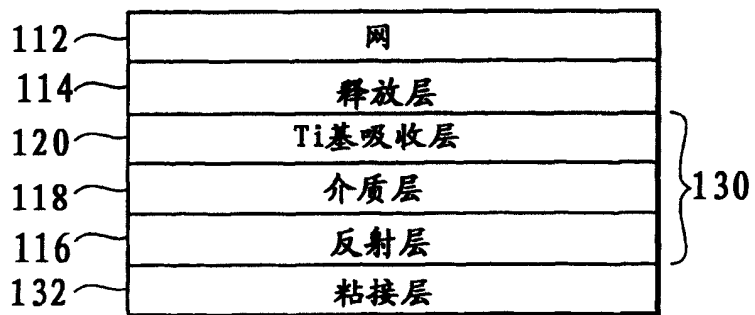


图 12

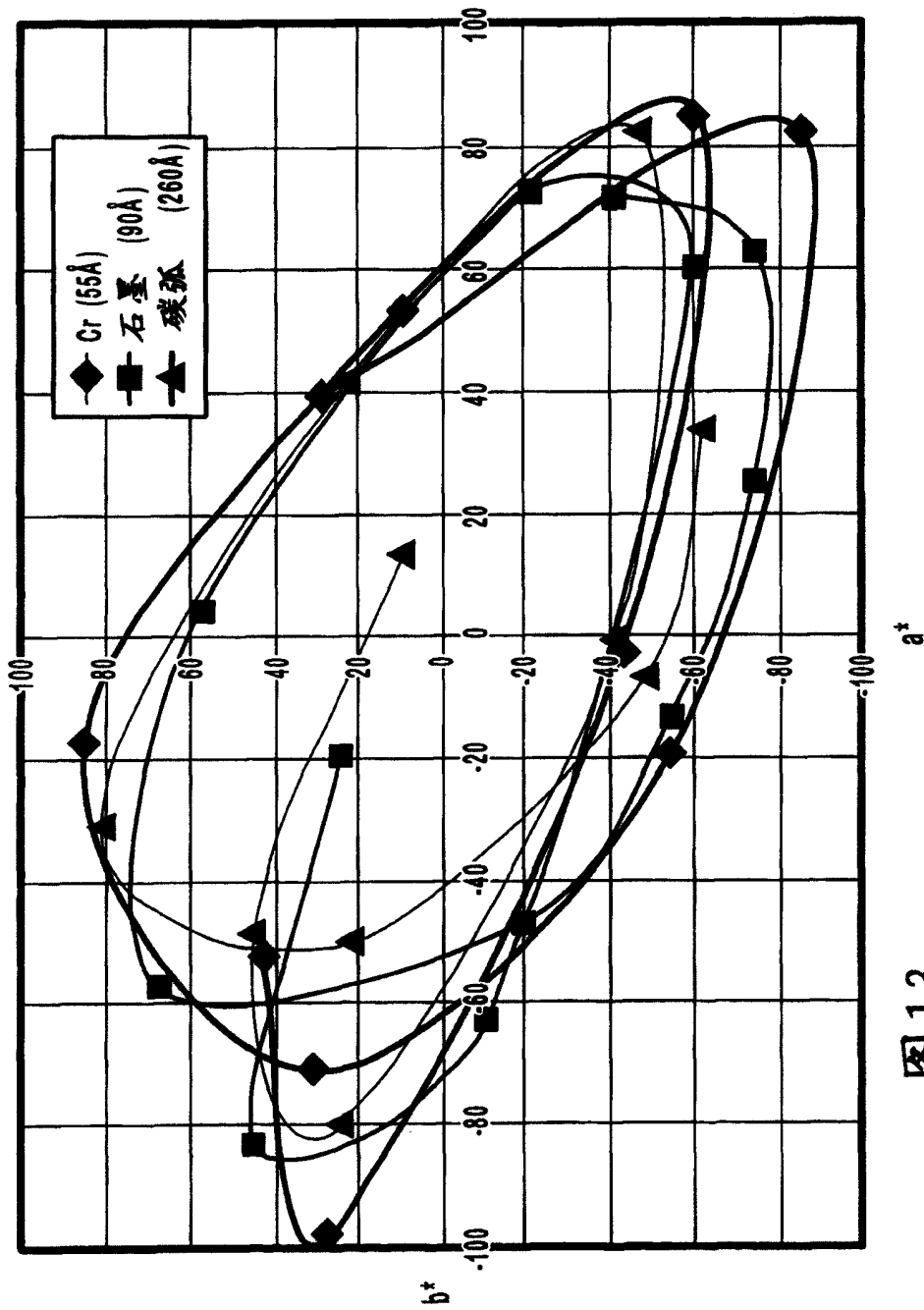


图13

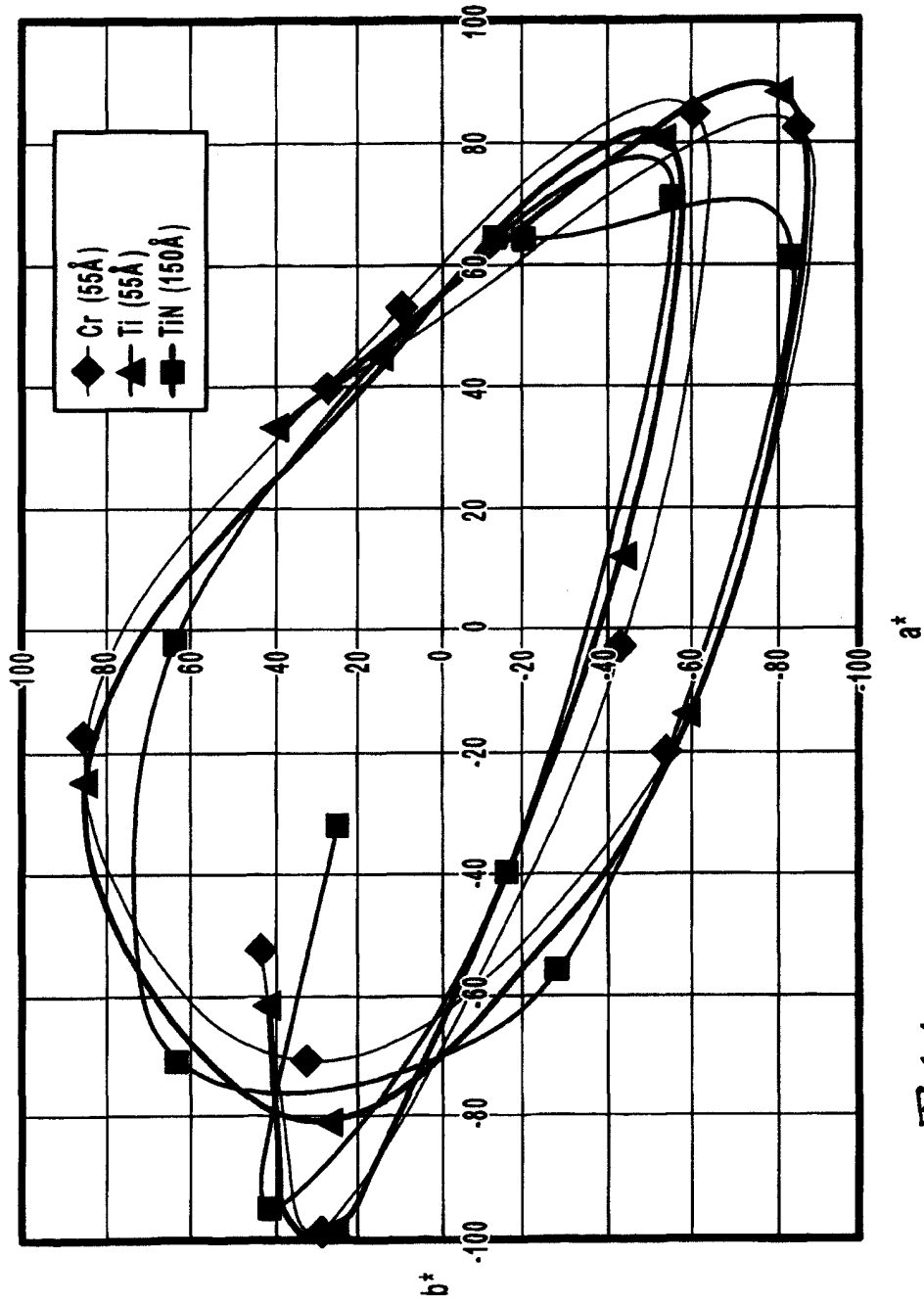


图14

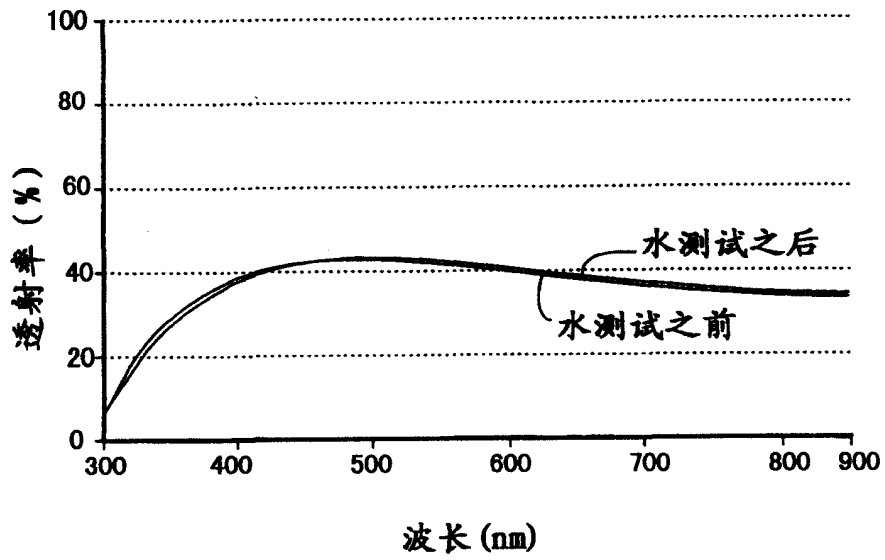


图 15

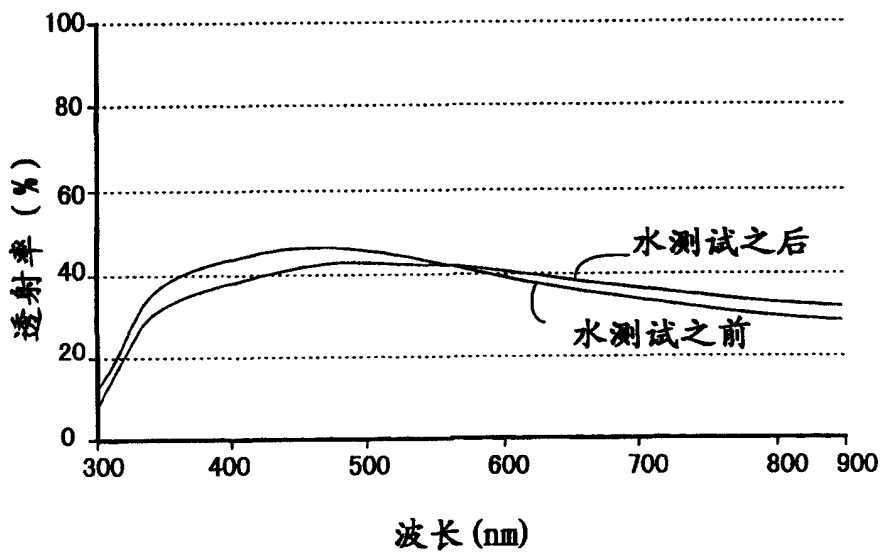


图 16

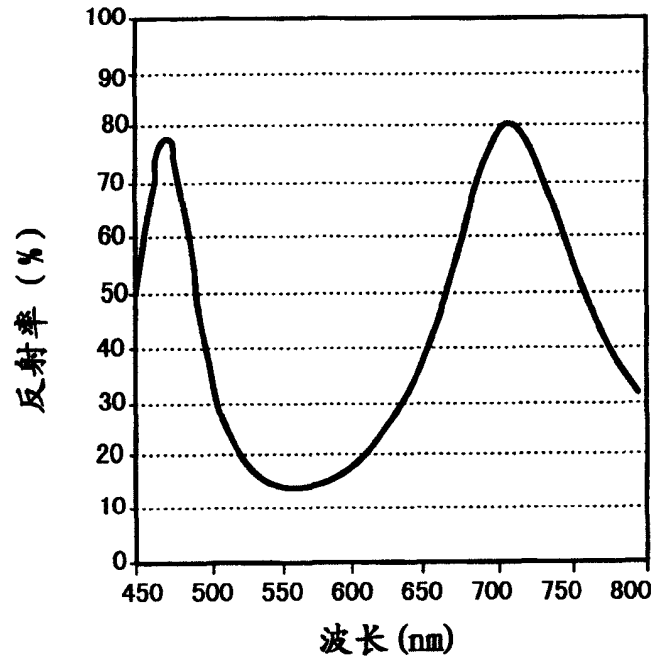


图 17.

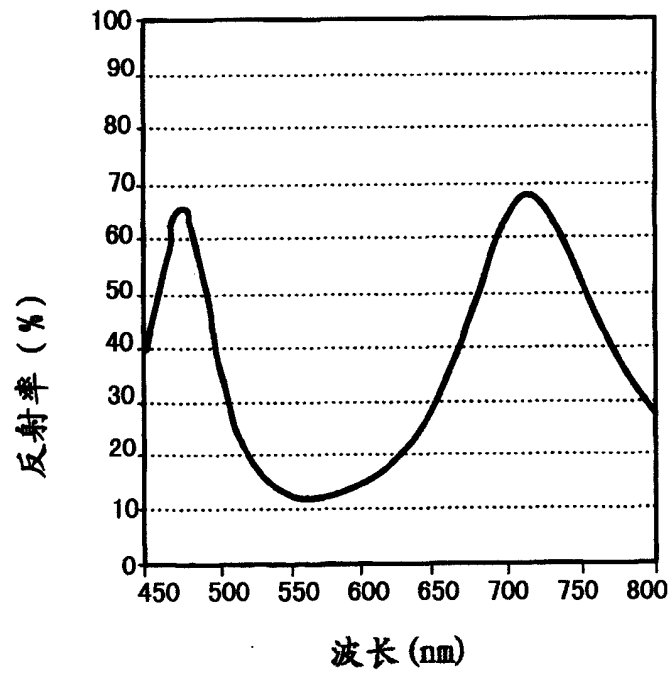


图 18

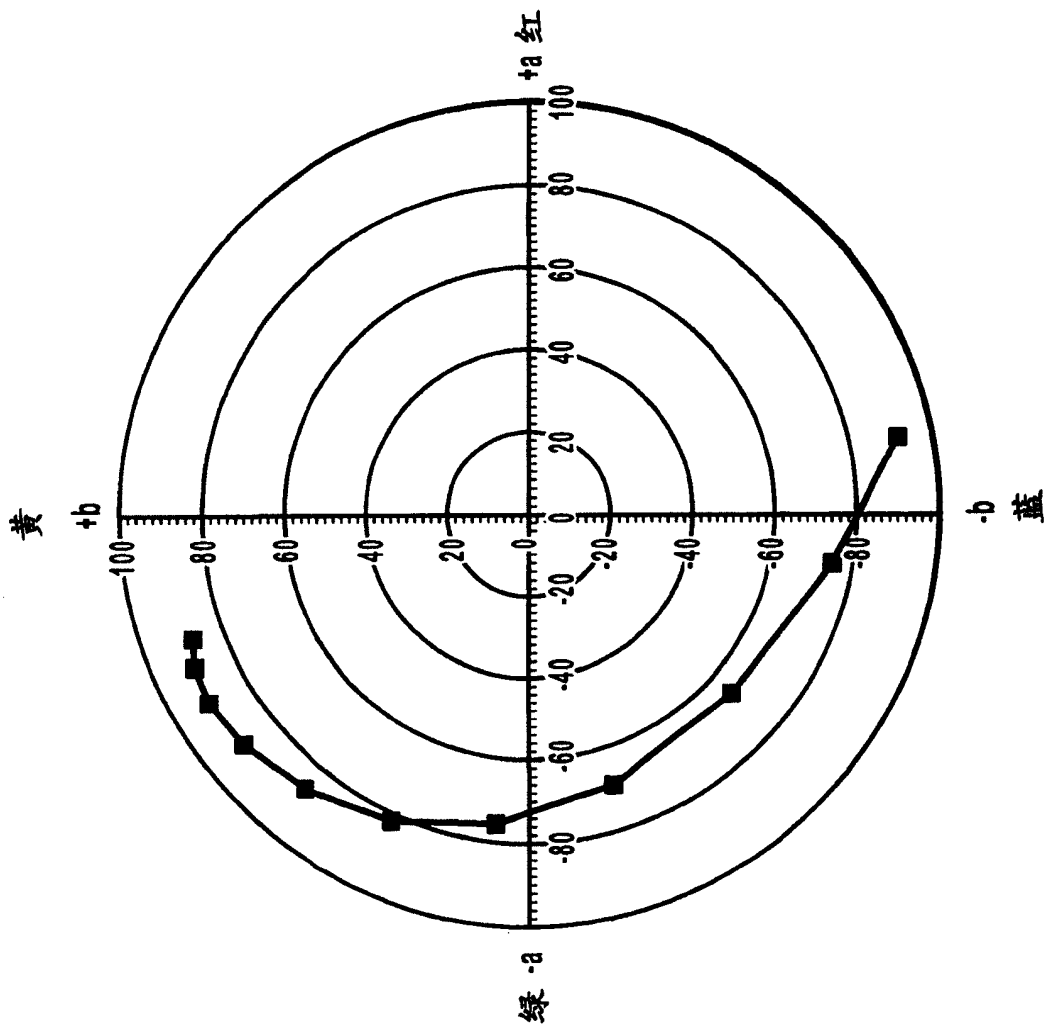


图19A

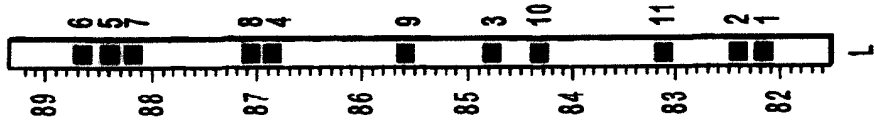


图19B

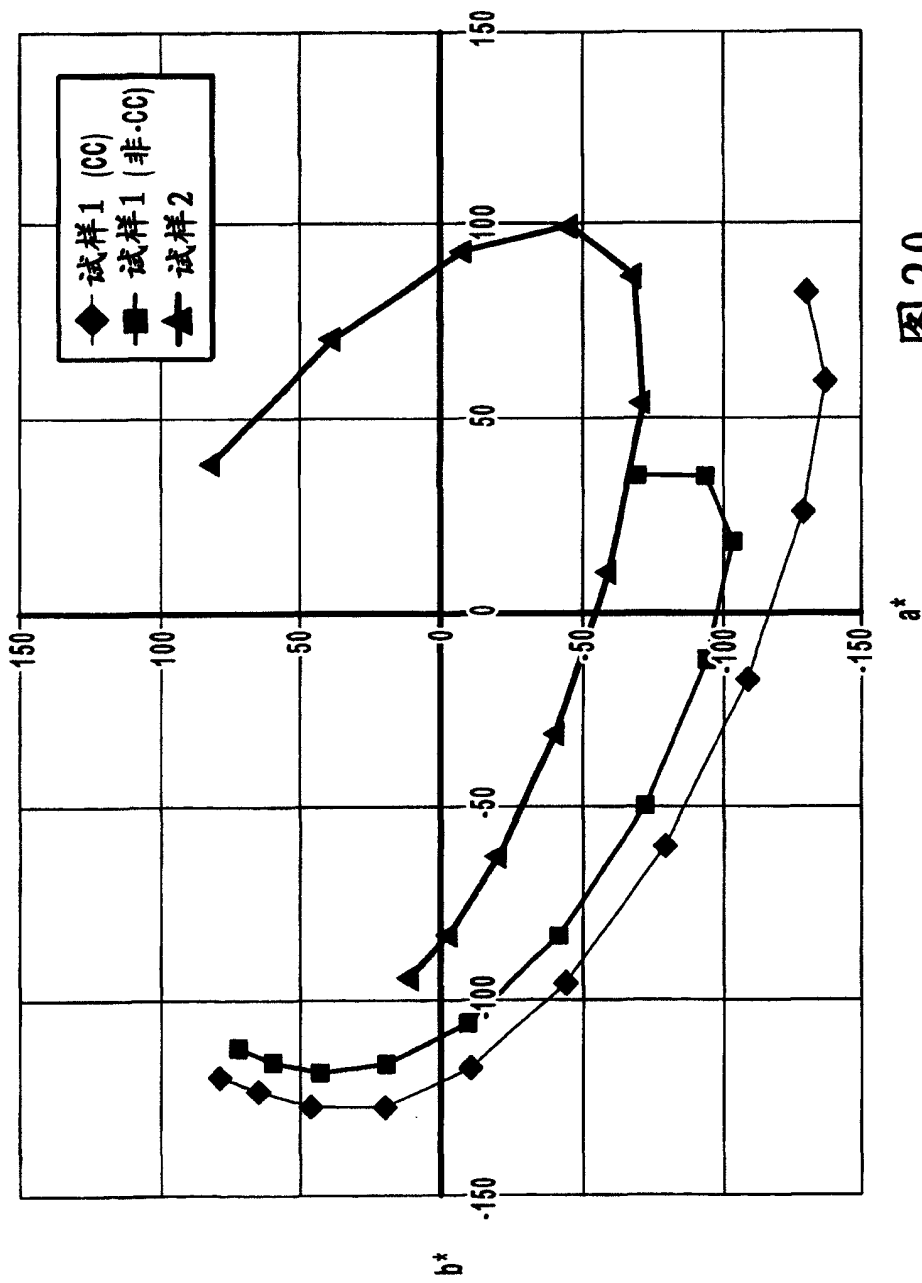


图20