(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-505656
(P2005-505656A)
(43)公表日　平成17年2月24日(2005.2.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C09C 3/06	C09C	3/06	4C083
C09C 1/00	C09C	1/00	4J037
C09C 3/10	C09C	3/10	
// A61K 7/00	A61K	7/00 B	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 44 頁）

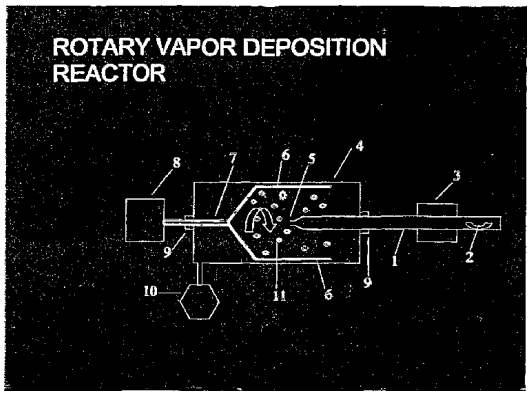
(21)出願番号　特願2003-534498(P2003-534498)
(86)(22)出願日　平成14年10月3日(2002.10.3)
(85)翻訳文提出日　平成16年4月5日(2004.4.5)
(86)国際出願番号　PCT/US2002/031793
(87)国際公開番号　WO2003/031522
(87)国際公開日　平成15年4月17日(2003.4.17)
(31)優先権主張番号　09/973,632
(32)優先日　平成13年10月9日(2001.10.9)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　591044371
エンゲルハード・コーポレーション
ＥＮＧＥＬＨＡＲＤ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国ニュージャージイ州０８８３０イセリン・ウツドアベニユー１０１
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　フアラー，ダニエル・エス
アメリカ合衆国ニューヨーク州１２５０８ビーコン・ウイローロード３５
(72)発明者　ジマーマン，カーテイス・ジエイ
アメリカ合衆国ニューヨーク州１０５１６コールドスプリング・イーストマウンテンロードサウス１４７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】混成の無機／有機の色彩効果物質およびそれらの製造

(57)【要約】
色彩効果物質は複数の封入基材の小板から成り、そこで各小板がその上に向けられた光線に対する反射体として働く第１層で封入され、可視的に透明な第２の有機層が第１層を封入し、そこで第２層がその上に衝突する光線の光学的に可変性の反射をもたらし、第３層は第２層を封入し、その上に向けられた光線に選択的に透明である。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）その上に向けられた光線に著しく反射性の第１層、および
（ｂ）第１層を封入し、その上に衝突する光線の入射角に応じて光線に可変性の路程（ｐａｔｈｌｅｎｇｔｈ）を与える可視的に透明な第２の有機層、および
（ｃ）その上に向けられた光線に選択的に透明な第３層、
が封入された小板型（ｐｌａｔｅｌｅｔ－ｓｈａｐｅｄ）基材を含んで成る混成（ｈｙｂｒｉｄ）の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２】
基材が雲母、酸化アルミニウム、オキシ塩化ビスマス、窒化ホウ素、ガラスフレーク、酸化鉄被覆雲母、酸化鉄被覆ガラス、二酸化ケイ素、二酸化チタン被覆雲母、二酸化チタン被覆ガラス、銅フレーク、亜鉛フレーク、銅フレークの合金、および亜鉛フレークの合金から成る群から選択される、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項３】
第１層がアルミニウム、銅、金、パラジウム、白金、銀、亜鉛、アルミニウムの合金、銅の合金および亜鉛の合金から成る群から選択される、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項４】
第１層が銅と亜鉛の合金である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項５】
第１層がアルミニウムと銅の合金である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項６】
第１層がアルミニウムと亜鉛の合金である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項７】
第１層が銅である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項８】
第１層が亜鉛である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項９】
第１層が銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムおよびそれらの合金から成る群から選択される、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項１０】
第１層が銀である、請求項９の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項１１】
第１層が金である、請求項９の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項１２】
第１層が白金である、請求項９の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項１３】
第１層がパラジウムである、請求項９の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項１４】
第１層が銅である、請求項９の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項１５】
第１層が前記合金である、請求項９の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項１６】
第２の封入層が有機ポリマーである、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項１７】
第２の封入層がパリレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアセテート、ポリジビニルベンゼン、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリウレタンおよびポリ尿素から成る群から選択される、請求項１６の混成の無機／有

機の色彩効果物質。
【請求項１８】
第２の封入層がポリジビニルベンゼンである、請求項１６の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項１９】
第２の封入層がパリレンである、請求項１６の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２０】
第３の封入層が銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムおよびそれらの合金から成る群から選択される、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２１】
第３の封入層が銀である、請求項２０の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２２】
第３の封入層が金である、請求項２０の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２３】
第３の封入層が白金である、請求項２０の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２４】
第３の封入層がパラジウムである、請求項２０の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２５】
第３の封入層が前記合金である、請求項２０の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２６】
第３層がアルミニウム、銅、ケイ素、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、混合金属酸化物、アルミニウムおよびそれらの合金から成る群から選択される、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２７】
第１層がスパッター付着層である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２８】
第１層が無電解めっき層である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項２９】
第２層が水溶液重合沈殿層である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項３０】
第２層が溶媒重合付着層である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項３１】
第２層が化学蒸着層である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項３２】
基材が小板型のガラスフレークであり、著しく反射性の第１封入層が銀であり、第２封入層がポリジビニルベンゼンであり、そして第３の封入層が銀の選択的に透明な層である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項３３】
基材が小板型のガラスフレークであり、著しく反射性の第１封入層が銀であり、第２封入層がパリレンであり、そして第３封入層が銀の選択的に透明な層である、請求項１の混成の無機／有機の色彩効果物質。
【請求項３４】
（ａ）その上に向けられた光線に著しく反射性の第１層を小板型の基材に被覆すること、そして
（ｂ）その上に衝突する光線の入射角に応じて可変性の光線路程を与える、可視的に透明な第２の有機層で第１層を封入すること、
（ｃ）その上に向けられた光線に選択的に透明な第３層で第２層を封入すること、
を含んで成る、混成の無機／有機の色彩効果物質の製造方法。
【請求項３５】

基材が雲母、酸化アルミニウム、オキシ塩化ビスマス、窒化ホウ素、ガラスフレーク、酸化鉄被覆雲母、酸化鉄被覆ガラス、二酸化ケイ素、二酸化チタン被覆雲母、二酸化チタン被覆ガラス、銅フレーク、亜鉛フレーク、銅フレークの合金、および亜鉛フレークの合金から成る群から選択される、請求項３４の方法。

【請求項３６】

第２層が有機ポリマーである、請求項３４の方法。

【請求項３７】

第２の封入層がパリレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアセテート、ポリジビニルベンゼン、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリウレタンおよびポリ尿素から成る群から選択される、請求項３４の方法。

【請求項３８】

第２層がポリジビニルベンゼンである、請求項３７の方法。

【請求項３９】

第２層がパリレンである、請求項３７の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【０００１】

光学的に可変性の顔料は１９６０年代以来特許文献１に記載されてきた。特許文献１においてＨｅｎｋｅは顔料を、「中心のアルミニウム膜もしくは基材上に調節された選択的な厚さで制御状態下で継続的に付着されている、それぞれシリカの薄い半透明膜により分離されている、金属アルミニウムの薄い接着性の半透明の光線伝達性の膜もしくは層」であると記載している。これらの物質は独特な色彩移動（ｃｏｌｏｒ　ｔｒａｖｅｌ）および光学的色彩効果（ｃｏｌｏｒ　ｅｆｆｅｃｔｓ）を与えることが認められている。

【０００２】

光学的に可変性の顔料に対する先行技術のアプローチは概括的に２種の方法の一つを使用してきた。第１においては、一重ねの層がしばしば柔軟なウェブである一時的基材上に与えられる。層は一般にアルミニウムおよびMgF_2から成っている。一重ねの膜は基材から分離され、粉末処理により（ｐｏｗｄｅｒ　ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ）適当な寸法の粒子に再分される。顔料は基材上への物理的蒸着、基材からの分離およびその後の細分のような物理的方法により製造される。このように得られた顔料中で、積み重ね体中の中心層とその他のすべての層は他の層により完全には封入されない。層状構造物は細分の過程により形成される面において可視的である。

【０００３】

他方のアプローチにおいては、小板型の不透明の金属基材を選択的に吸収性の金属酸化物の継続的層および炭素、金属および／もしくは金属酸化物の非選択的に吸収性の層で被覆もしくは封入する。このアプローチを使用して満足な物質を得るためには、層は具体的には流動床中での化学蒸着法により塗布される。この方法の主な欠点は流動床法がめんどうで、製造のためには実質的な技術的基礎設備（ｉｎｆｒａｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）を必要とすることである。使用される基材に関する更なる限界は伝統的な金属フレークは通例、構造的保全性（ｉｎｔｅｇｒｉｔｙ）の問題、水素ガス抜けの問題およびその他の自然発火の心配を有することである。

【０００４】

先行技術のアプローチは更なる欠点を有する。例えば、クロムおよびアルミニウムのような特定の金属もしくは金属フレークは、特にそれらが外側層として使用される時に、それらの使用に伴なう健康および環境の影響が認識され得る。それらの認識された影響のために、光学的効果物質中へのそれらの使用を最少にすることが有利であるにちがいない。

【特許文献１】

米国特許第３，４３８，７９６号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【０００５】
本発明は（ａ）その上に向けられた光線に著しく反射性の第１層、（ｂ）第１層を封入し、スネルの法則（Ｓｎｅｌｌ’ｓ　Ｌａｗ）に従ってその上に衝突する光線の入射角に応じて光線に可変性路程（ｐａｔｈｌｅｎｇｔｈ）を与える可視的に透明な第２の有機層、および（ｃ）その上に向けられた光線に選択的に透明な第３層、で封入された小板型基材を含んで成る色彩効果物質を提供する。
【０００６】
信頼できる、再生可能なそして工業的に効率の高い方法でも製造することができる新規の混成の（ｈｙｂｒｉｄ）無機／有機の色彩効果物質（ＨＩＯ－ＣＥＭｓ）を提供することが本発明の目的である。この目的は（ａ）その上に向けられた光線に著しく反射性の第１層、および（ｂ）第１層を封入する可視的に透明な第２の有機層（そこで第２層がその上に衝突する光線の入射角に応じて光線に可変性路程を与える低い屈折率、具体的には１．３～２．５、そしてより具体的には１．４と２．０の間の屈折率の物質から成る）、および（ｃ）その上に向けられた光線に選択的に透明な第３層、で被覆された小板型基材を含んで成るＨＩＯ－ＣＥＭにより達成される。
【０００７】
第１の封入層の反射率は１００％～５％の反射率であり、他方第３の封入層の選択的透明度は５％～９５％透過度（ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ）でなければならない。より具体的には、第１および第３の封入層にはそれぞれ、５０～１００％の反射率および５０～９５％の透明度をもつことが好ましいと思われる。異なる層に対する反射率および透明度はＡＳＴＭ法Ｅ１３４７－９７、Ｅ１３４８－９０（１９９６）もしくはＦ１２５２－８９（１９９６）のような様々な方法により測定することができる。
【０００８】
基材は雲母、酸化アルミニウム、オキシ塩化ビスマス、窒化ホウ素、ガラスフレーク、酸化鉄被覆雲母（ＩＣＭ）、二酸化ケイ素、二酸化チタン被覆雲母（ＴＣＭ）、銅フレーク、亜鉛フレーク、銅フレークの合金、亜鉛フレークの合金もしくはあらゆる封入可能な滑かな小板であることができる。
【０００９】
貴金属（すなわち、銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウムおよび／もしくはイリジウムもしくはそれらの合金）、銅、亜鉛、銅の合金もしくは亜鉛の合金、ケイ素、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、混合酸化金属、およびアルミニウムのような第１および第３層は同一もしくは異なることができる。もちろん、基材が銅フレーク、亜鉛フレーク、銅フレークの合金もしくは亜鉛フレークの合金である時は、それは基材の一部であると考えられるので、このような第１層の必要はない。
【００１０】
第２の封入層は例えばポリマーそして好ましくはパラ－キシリレンポリマーおよびポリジビニルベンゼンのようないかなる有機物質であることもできる。
【００１１】
本発明の利点は容易に処理でき、経済的に使用することができる、広範な、可視的に透明なポリマーである。具体的な利点は、そのモノマーが気体状の副産物の生成を伴なわずに環状ダイマーの熱開裂により定量的収率で製造することができるパラ－キシリレンポリマーの使用である。これらのポリマーの更なる利点には相対的湿度の変化に対するそれらの優れたディメンションの安定性並びに独特な光学的、化学的および機械的特性が含まれると考えられる。前記の利点は光線を制御するための光学的封入体および様々な環境に関与する用途として利用される時には必須のものである。先行技術は常に、確立された、しかし限定する無機物質に焦点を当ててきた。ポリマー技術の歴史的考察はそれらの乏しい熱的および機械的安定性であり、従って本発明より以前には無視されていた。
【００１２】
本発明のもう１つの利点は、構造の保全性の問題、水素のガス抜けの問題および具体的には金属フレークに伴なうその他の気づかれた問題源（自然発火および環境の心配）を有す

る可能性がある伝統的な粒状の金属フレークから出発する必要がないことである。本発明に使用される時には貴金属はアルミニウムのような伝統的な粒状金属フレークよりも化学的にずっと安定であり、概括的にそれらの非酸化金属の粉末化した状態にあることが好ましい。更に、銀はＨＩＯ－ＣＥＭの反射色の色度（ｃｈｒｏｍａｔｉｃｉｔｙ）を最大化することができるので、反射層の１つとして使用される時に好ましい。更に、銀が粒子の最終（外側）層として使用される時には、それは粉体塗料のような幾つかの用途に望ましい可能性がある電気伝導性をＨＩＯ－ＣＥＭに与える。合金を第１および／もしくは第３封入層として使用する時にも利点が実現され得る。例えば、本発明に使用される時に真鍮合金はアルミニウムよりも化学的にずっと安定であり、長期間の天候安定性を有することが知られている。真鍮は化学的にほとんど不活性であり、それはこのような効果物質の製造に、そして塗料、インクおよびポリマー系中のような最終使用におけるそれらの用途に使用される化学系における優れた柔軟性（ｆｌｅｘｉｂｉｌｉｔｙ）を可能にする。先行技術に対するもう１つの利点は真鍮は本発明の反射層の１つとして使用される時に、白色光の良好な反射体であり、同時に魅力的な大量の色彩（ｂｕｌｋ　ｃｏｌｏｒ）をもたらすことである。アルミニウム銅の合金についても同様なことが言えると考えられる。これらの合金は高い反射率を維持しながら、その魅力的な大量の色彩効果のために有利である。更に、真鍮および銅被覆基材は双方とも真鍮および銅の装飾的／機能的特質（ａｔｔｒｉｂｕｔｅｓ）を与えるが、しかし、本発明のＨＩＯ－ＣＥＭは純粋な真鍮もしくは銅ではなく、むしろ真鍮もしくは銅被覆無機基材であるために、減少した金属濃度により環境に対してより好ましい。更に、外側の封入層が真鍮もしくは他の合金から成っていないＨＩＯ－ＣＥＭを製造することができる。

【００１３】

本発明の驚くべき観点は望ましい光学的効果および伝導性をもつ経済的に効率のよい複合材料が製造されることである。

【００１４】

有機ポリマー層は水溶液重合／沈殿、溶媒重合／付着もしくは化学的蒸着により付着させることができる。水溶液付着に対しては、ポリマーは水性モノマーおよび反応開始剤から付着する。溶媒付着に対しては、ポリマーは適当な溶媒に可溶化され、溶媒蒸発中に基材上に付着するかあるいはまた、溶媒に添加されたモノマーが、被覆された基材の表面上で反応開始し、重合すると考えられる。化学的蒸着に対しては、ポリマーはヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートのような気体状モノマーから付着され、ヘキサメチレンジアミンもしくはヒドラジンにより被覆基材表面上で重合する。更に、パリレンは環状ダイマーの熱による開裂から気相中で直接付着させることができる。

【００１５】

無機金属層は好ましくは、無電解めっき（ｅｌｅｃｔｒｏｌｅｓｓ　ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）により付着され、非金属層は好ましくはゾル－ゲル付着により付着される。無電解めっき（Ｅｇｙｐｔ．Ｊ．Ａｎａｌ．Ｃｈｅｍ．，Ｖｏｌ．３，１１８－１２３（１９９４））の利点は他の方法に比較して、それがめんどうな、高価な技術的基礎設備を必要としない、世界的に確立された化学的方法であることである。無電解めっき法は更に、金属膜の厚さを変えることにより極めて正確にかつ容易に光線の反射率の程度を調節することを可能にする。更に、既知の方法は、様々な表面を被覆するために使用することができる一般的方法である。更に、金属もしくは金属酸化物の封入層はまた、適当な前駆体からの化学的蒸着によりいかなる基材上にも付着させることができる（Ｔａｉｖｏ　Ｔ．ＫｏｄａｓおよびＭａｒｋ　Ｊ．Ｈａｍｐｄｅｎ－Ｓｍｉｔｈにより編纂されたＴｈｅ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ｏｆ　Ｍｅｔａｌ　ＣＶＤ（金属ＣＶＤの化学）；ＶＣＨ　Ｖｅｒｌａｇｓｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ　ＧｍｂＨ，Ｄ－６９４５１　Ｗｅｉｎｈｅｉｍ，１９９４，ＩＳＢＮ　３－５２７－２９０７１－０）。

【００１６】

合金の付着に対しては、「微細粒子被覆の方法および装置」を概説している米国特許第４

，９４０，５２３号明細書に記載されたようにユニークな方法が開発された。更に、クロム、白金、金およびアルミニウムのような純粋な金属もしくはセラミックを付着させるためにこの方法を使用することができる。

【００１７】

本発明の製品は自動車、化粧品、工業もしくは、金属フレーク、玉虫光沢物質、真珠光沢もしくは吸収性顔料が伝統的に使用されるあらゆる他の用途に有用である。

【００１８】

小板型基材のサイズそれ自体は重要ではなく、具体的な用途に適合させることができる。概して、粒子は約５～２５０μｍ、とりわけ５～１００μｍの平均最大外径寸法（ｍａｊｏｒ　ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ）を有する。それらの比自由表面積（ｆｒｅｅ　ｓｕｒｆａｃｅ　ａｒｅａ）（ＢＥＴ）は概して０．２～２５m^2／ｇである。もちろん、それらの表面積をずっと大きいもしくは低い値に加工した同様なサイズの基材も製造することができる。

【００１９】

本発明のＨＩＯ－ＣＥＭは複数の小板型基材のカプセル封入体が注目に値する。

【００２０】

第１の金属の封入層はその上に向けられる光線に著しく反射性である。第１層の厚さはそれが層を著しく反射性にさせるのに十分である限り重要ではない。望ましい場合には、第１層の厚さは光線の選択的透過を許すように変えることができる。第１の金属層の厚さは銅、亜鉛、銀、アルミニウムもしくはそれらの合金に対し５ｎｍ～５００ｎｍ、そして好ましくは２５ｎｍ～１００ｎｍであることができる。前記の範囲からの金属層の厚さは具体的には、完全に不透明かもしくは光線の実質的な透過を許すものであろう。その反射性の外に、金属封入層は膜の厚さに応じて独特な大量の（ｂｕｌｋ）色彩効果を示すことができる。例えば、＞５０ｎｍの真鍮の被膜の厚さは良好な反射性を維持しながら、金属的金の大量の色彩を示し始めるであろう。被膜の質量百分率は使用されている粒状物基材の表面積に直接関連するであろう。

【００２１】

第２の有機封入層はその上に衝突する光線の入射角に応じて光線に可変性路程を与えねばならず、従って可視的に透明なあらゆる低い屈折率の物質を使用することができる。好ましくは、第２層はパリレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアセテート、ポリジビニルベンゼン、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリウレタンおよびポリ尿素から成る群から選択される。より好ましくは、第２層はパリレンもしくはポリジビニルベンゼンである。

【００２２】

第２層の厚さは所望される色彩の移動の度合い（ｄｅｇｒｅｅ　ｏｆ　ｔａｒａｖｅｌ）により変わる。更に、第２層は様々なファクター、特に屈折率に応じて可変性の厚さを有するであろう。約１．５の屈折率を有する物質はユニークな色彩移動の発生のためには数百ナノメーターの膜の厚さを要する傾向がある。例えば、第２層はパリレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアセテート、ポリジビニルベンゼン、エチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリウレタンおよびポリ尿素に対して約７５～５００ｎｍの好ましい厚さを有する。

【００２３】

１態様においては、第２層はその上に向けられた光線の部分的反射を許す選択的に透明な第３層により封入されている。好ましくは第３の封入層は銅、ケイ素、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、混合金属酸化物、アルミニウムもしくはそれらの合金から成る群から選択される。より好ましくは、第３の封入層は銀、金、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウムおよび／もしくはイリジウムもしくはそれらの合金から成る群から選択される１種もしくは複数の貴金属である。

【００２４】

もちろん、第３層はまた、顔料の干渉色の原因であることもできる。その厚さは変化する

ことができるが常に部分的透明度を許さなければならない。例えば、第３層はケイ素に対して約５～４５ｎｍ、アルミニウムに対して約２～２５ｎｍ、銅に対して約２～２５ｎｍ、亜鉛に対して約２～２０ｎｍ、窒化チタンに対して約１～２５ｎｍ、酸化鉄に対して約１０～６０ｎｍ、酸化クロムに対して約１０～６０ｎｍ、二酸化チタンに対して約１０～１２０ｎｍ、混合金属酸化物に対して約５～１００ｎｍ、銀に対して約５～５０ｎｍ、金に対して約３～３０ｎｍ、白金に対しては約３～３０ｎｍ、そしてパラジウムに対して約５～３０ｎｍの好ましい厚さを有する。貴金属および卑金属合金は概括的に、純粋な金属に比較して同様な膜の厚さの必要性を有する。前記の範囲からの膜の厚さが所望の効果に応じて適用可能であることが認められる。

【００２５】

本発明のＣＥＭのすべての封入層はともに、本発明に従う製法からもたらされる均一な、均質な膜様構造物として注目に値する。

【００２６】

被覆小板様基材の新規な製法において、個々の被覆段階はそれぞれ、塗布される基材粒子の存在下で適当な出発化合物の、スパッター付着、無電解めっき、複合コアセルベーション、蒸着もしくは加水分解／縮合により実施される。真鍮のような合金は米国特許第４，９４０，５２３号明細書に記載のようなスパッター法により付着させることができる。更に、アルミニウム、銅および亜鉛並びにその他のような純粋な金属はスパッター付着することができる。金属の無電解めっきは粒状物質を被覆するために確立された方法である。例えば、$HAuCl_4$、$AgNO_3$、$CuSO_4$、H_2PtCl_6、$PdCl_2$のような金属の水性塩の還元から無電解法によりめっきすることができる。パリレンのようなポリマーは十分に確立された方法に従って蒸気相中で容易に付着させることができる。蒸着法とともに詳細なパリレンの化学はＧｏｒｈａｍによる米国特許第３，３４２，７５４号明細書中で我々に教示され、その開示は引用することにより本明細書に編入される。他のポリマー合成法のみならずまた、Ｇｏｒｈａｍの教示により調製された多数のポリマー構造物により屈折率を調節、変更することができることは理解されている。二酸化チタンはチタンテトラエトキシドのようなテトラアルコキシド、チタンテトラクロリドのようなハロゲン化化合物、およびチタンスルフェートのようなスルフェート化合物、チタンテトラクロリド、テトラキス（ジエチルアミド）チタン（ＴＤＥＡＴ）およびテトラキス（ジメチルアミド）チタン（ＴＤＭＡＴ）からのチタン窒化物から；酸化鉄は鉄カルボニル、硫酸鉄および塩化鉄から；そして酸化クロムはクロムカルボニルおよびクロムクロリドから付着させることができる。

【００２７】

概括的に、混成の無機／有機の色彩効果物質の合成は下記のようであることができる：雲母のような小板物質を水性媒体中で撹拌しながら懸濁させる。懸濁物に、適当な還元剤とともに、無電解めっきにより基材上に金属をめっきすることができる金属前駆体を添加する。著しく反射性の金属被覆基材を濾取し、洗浄し、乾燥する。金属被覆雲母もしくは他の基材上への有機ポリマーの付着のためには水性付着法を使用することができる。ポリマーを水性モノマーおよび反応開始剤から付着させる。有機物質で封入された金属被覆小板を濾取し、洗浄し、撹拌水性媒体中に再懸濁させる。水性媒体に、適当な還元剤とともに無電解めっきにより基材上に金属めっきすることができる金属前駆体を添加する。無電解めっきのための金属溶液を前記のように添加して、選択的に透明な金属被膜をめっきさせる。最終的粒状生成物を洗浄し、乾燥すると、それらは視角の関数としての光学的色彩効果を示す。

【００２８】

低屈折率の第２の封入層の厚さに応じて、最終的ＨＩＯ－ＣＥＭは視角の関数として多数の異なる色彩効果（赤、橙、緑、紫）を示すであろう。小板の基材はキャリヤー基材として働く。それは粒状物の最終的光学的特性に貢献もしくは効果を有するかも知れず、もしくはもたないかも知れない。

【００２９】

本発明の混成の無機／有機の色彩効果物質（ＨＩＯ－ＣＥＭｓ）は塗料、印刷用インキ、プラスチック、ガラス、セラミック製品および装飾的化粧品調製物の着色のような多数の目的に有利である。それらの特別な機能的特性はそれらを多数の他の目的に適したものにさせる。例えば、ＣＥＭは電気伝導性もしくは電磁的遮蔽プラスチック中に、塗料もしくは塗膜中にまたは伝導性ポリマー中に使用することができると考えられる。ＣＥＭの伝導的機能性は粉体塗装の適用に著しく有用にさせる。

【００３０】

本発明の組成物が有用である前記の組成物は当業者には周知である。例には印刷用インキ、マニキュア用エナメル、ラッカー、熱可塑性および熱硬化性物質、天然樹脂および合成樹脂が含まれる。幾つかの限定されない例には、ポリスチレンおよびその混合ポリマー、ポリオレフィン、とりわけポリエチレンおよびポリプロピレン、ポリアクリル化合物、ポリビニル化合物、例えばポリ塩化ビニルおよびポリ酢酸ビニル、ポリエステルおよびゴム、並びに更にビスコースおよびセルロースエーテル、セルロースエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、例えばポリグリコールテレフタレート、およびポリアクリロニトリルからできたフィラメントが含まれる。

【００３１】

様々な顔料の用途に対する平均的な概論については、編纂者、Ｔｅｍｐｌｅ Ｃ．Ｐａｔｔｏｎ、Ｔｈｅ Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｈａｎｄｂｏｏｋ（顔料ハンドブック），第２巻、Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎｓ ａｎｄ Ｍａｒｋｅｔｓ，Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ａｎｄ Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ（１９７３）を参照されたい。更に、例えばインキに関しては、編纂者Ｒ．Ｈ．Ｌｅａｃｈ，Ｔｈｅ Ｐｒｉｎｔｉｎｇ Ｉｎｋ Ｍａｎｕａｌ（印刷用インクマニュアル），第４版、Ｖａｎ Ｎｏｓｔｒａｎｄ Ｒｅｉｎｈｏｌｄ（Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ） Ｃｏ．Ｌｔｄ．，Ｌｏｎｄｏｎ（１９８８），特にページ２８２－５９１を、塗料に関しては、Ｃ．Ｈ．Ｈａｒｅ，Ｐｒｏｔｅｃｔｉｖｅ Ｃｏａｔｉｎｇｓ（保護被膜），Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｐｕｂｓｉｈｉｎｇ Ｃｏ．，Ｐｉｔｔｓｂｕｒｇｈ（１９９４）、特にページ６３－２８８を参照されたい。前記の参考文献は、着色剤の量を含む、その中に本発明の組成物を使用することができるインキ、化粧品、塗料およびプラスチック組成物、調製物およびベヒクルのそれらの教示につき引用することにより本明細書中に編入される。例えば、顔料はオフセット印刷用インキ中には１０～１５％の濃度で使用することができ、残りはゲル化および非ゲル化炭化水素樹脂、アルキド（ａｒｋｙｄ）樹脂、ワックス化合物および脂肪族溶媒を含むベヒクルである。顔料はまた、例えば二酸化チタン、アクリル格子（ａｃｒｙｌｉｃ ｌａｔｔｉｃｅｓ）、合体剤、水もしくは溶媒を含むことができる他の顔料とともに自動車塗料調製物中に１～１０％の濃度で使用することもできる。顔料はまた、例えばポリエチレン中のプラスチック顔料濃厚物中２０～３０％の濃度で使用することもできる。

【００３２】

化粧品の分野において、これらの顔料は眼の領域およびすべての外部の用途および洗い落とし用途に使用することができる。それらは口唇領域のみに限定される。従って、それらは毛髪スプレー、顔面粉剤、脚部メークアップ、忌虫剤ローション、マスカラケーキ／クリーム、マニキュア用エナメル、マニキュア用エナメル落とし、香料ローションおよびすべての種類のシャンプー（ゲルもしくは液体）中に使用することができる。更に、それらはヒゲソリ用クリーム（エアゾール用濃厚物、非ブラッシ用、泡立て用）、皮膚光沢用スティック、皮膚用メークアップ、整髪剤、アイシャドー（液体、ポマード、粉末、スティック、圧縮体もしくはクリーム）、アイライナー、コロンスティック、コロン、コロン柔軟化粧水、バブルバス、ボディーローション（保湿、洗浄、鎮痛、収斂性）、ヒゲソリ後ローション、入浴後乳剤および日焼け止めローション中に使用することができる。

【実施例１】

【００３３】

－本発明に従うＣＥＭの評価法

光沢および色彩を隠蔽用の表（ｈｉｄｉｎｇ ｃｈａｒｔ）（Ｌａｎｅｔａ Ｃｏｍｐａ

ｎｙのフォーム２－６の不透明度表）上の展色（ｄｒａｗｄｏｗｎｓ）を使用して視覚的および装置的の双方により評価する。カードの黒い部分上の展色は反射色を示し、他方白色部分は非反射角における透過色を示す。

【００３４】

展色は、ＨＩＯ－ＣＥＭの粒径分布に応じて、ニトロセルロースラッカー中３～１２％の濃度のＨＩＯ－ＣＥＭを取り入れることにより調製する。例えば、３％の展色は２０μｍの平均ＨＩＯ－ＣＥＭ粒径に対して使用されるようであろうし、他方１００μｍの平均ＨＩＯ－ＣＥＭ粒径に対しては１２％の展色を使用することができると考えられる。ＨＩＯ－ＣＥＭ－ニトロセルロース懸濁液を３ｍｉｌの湿った膜の厚さをもつＢｉｒｄ膜適用バーを使用して展色カードに塗布する。

【００３５】

これらの展色が視覚的に観察される時は、視角に応じて、水色（ａｑｕａ）から青から紫のような様々な色彩を観察することができる。観察される色彩の移動の度合いは屈折率の低い層の厚さにより調節される。明度（ｌｉｇｈｔｎｅｓｓ）（Ｌ＊）および色度（ｃｈｒｏｍａｔｉｃｉｔｙ）（Ｃ＊）のような効果顔料を表わすめに一般に使用されるその他の定量できるパラメーターはａ）下部の反射および上部の選択的に透過性の封入層として使用される物質の選択、およびｂ）前記の下部および上部の封入層の厚さ、の双方により調節することができる。

【００３６】

展色を隅角分光光度計（ｇｏｎｉｏｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）（ＨｕｎｔｅｒからのＣＭＳ－１５００）を使用して更に特徴を調べる。波長曲線に対する反射率を様々な視角で得る。ＨＩＯ－ＣＥＭの色彩移動はＣＩＥＬａｂ　Ｌ＊ａ＊ｂ＊システムを使用して記述される。データを数値としてそしてグラフに記録する。実施例２で得たものを表すＨＩＯ－ＣＥＭの数値記録は下記である。

【００３７】

【表１】

入射角	第１の封入層およその銀の厚さ（ｎｍ）	第２の封入層およそのポリマーの厚さ（ｎｍ）	第３の封入層およその銀の厚さ（ｎｍ）	L*	A*	B*
0	50	250	4	70	48	-30
10	50	250	4	71	48	-28
20	50	250	4	73	45	-22
30	50	250	4	76	37	-10
40	50	250	4	80	24	7
50	50	250	4	84	10	27
60	50	250	4	88	1	36
70	50	250	4	90	0	27
0	50	75	4	73	4	37
0	50	100	4	53	50	-51
0	50	125	4	78	-47	-21
0	50	150	4	96	-9	14
0	50	175	4	95	2	24
0	50	200	4	91	0	41
0	50	225	4	84	11	30
0	50	250	4	70	48	-30
0	50	275	4	68	26	-36
0	50	300	4	79	-46	-11
0	50	325	4	90	-43	23
0	50	350	4	93	-10	44
0	50	400	4	83	34	-2

【００３８】
Ｌ＊ａ＊ｂ＊データは試料の外観の特徴を表わす。Ｌ＊は明度／暗さ成分であり、ａ＊は赤／緑色彩成分を表わし、ｂ＊は青／黄成分を表わす。
【実施例２】
【００３９】
－Ａｇ／ポリジビニルベンゼン／Ａｇ　ＣＥＭの調製
銀被覆ホウケイ酸塩フレーク５０グラムを無水硫酸マグネシウム上で前以て乾燥させた、ミネラルスピリット（沸点１７９～２１０℃）６５０ｍｌを含有する、１リッターのオーブン乾燥したモルトンフラスコ（ｍｏｒｔｏｎ　ｆｌａｓｋ）中に充填する。乾燥剤（ｄｒｉｅｒｉｔｅ　ｄｅｓｉｃｃａｎａｔ）を含有するコンデンサーを、他の２本の口に撹拌シャフトおよび温度計を付けた３口モルトンフラスコの１本の口に設置する。懸濁物を２５０ｒｐｍで撹拌し、１００℃に加熱する。加熱懸濁物にベンゾイルペルオキシド結晶０．８２グラム、次いでジビニルベンゼン７．４グラム（０．０５７モル）（工業純度、異性体の８０％混合物）を添加する。反応物を１００℃で１８時間撹拌し、次いで４５℃に冷却する。次いで全懸濁物を＃２Ｗｈａｔｍａｎ濾紙を使用して１１ｃｍブッフナー漏斗上で濾過し、エタノールですすぎ、生成物を１２０℃で乾燥する。ＰＤＶＢの計算収率は８２％であり、計算された膜の厚さは３００ナノメーターである。生成されたＰＤＶＢ被膜は可視的に透明で、銀被覆ホウケイ酸塩フレークの高い反射率を減少させない。
【００４０】
前記のＰＤＶＢ封入銀被覆フレーク１０グラムを２５０ｍｌの３口フラスコ中の蒸留水１００ｍｌ中に分散させる。撹拌シャフト、ｐＨ測定器および温度計を３口フラスコに設置する。懸濁物を２５０ｒｐｍで撹拌する。懸濁物に蒸留水１００ｍｌ中の塩化スズ０．１０グラムのコロイド溶液を添加する。１０分間の撹拌後に、懸濁物を＃２Ｗｈａｔｍａｎ濾紙を使用して１１ｃｍのブッフナー漏斗上で濾過し、蒸留水ですすぐ。次いですすいだ圧縮ケーキを撹拌シャフト、ｐＨ測定器および温度計を付けた２５０ｍｌの３口モルトンフラスコに移す。蒸留水７５ｍｌ中デキストロース１．０グラムの溶液をフラスコに添加し、２５０ｒｐｍで撹拌する。フラスコの温度計の入り口をとおして、１モル過剰の２－アミノ－２－メチルプロパノールを含有する蒸留水１００ｍｌ中硝酸銀１．０グラムの溶液を１０ｍｌ／分で添加する。
【００４１】
数分後、スラーリが輝く緑がかった色から金色の変色（ｆｌｏｐ）を示す。次いで全懸濁物を＃２Ｗｈａｔｍａｎ濾紙を使用して１１ｃｍのブッフナー漏斗上で濾過し、蒸留水ですすぎ、生成物を１２０℃で乾燥する。バルク粉末形態で、生成物は緑から金色から赤の干渉効果に変化する、視角に基づく著明な色彩効果を示す。
【実施例３】
【００４２】
銀被覆ホウケイ酸塩粒子を図１に示した修飾鋤き型の（ｐｌｏｗ－ｔｙｐｅ）ミキサー中に導入する。反応容器はポリマーの前駆体のジクロロ－ジ－ｐ－キシリレンを充填したセラミックのボート２を含む耐火管１から成る。前駆体は管内で揮発され、約６００℃で作動している熱分解炉３に侵入する。高温下で、前駆体は著しく反応性のモノマー蒸気に転化される。粒状物質の封入および重合はジクロロ－ジ－ｐ－キシリレンのメチレン－メチレン結合の熱分解開裂を伴ない、２分子の反応性モノマーのクロロ－ｐ－キシリレンをもたらす。反応性モノマーは真空ポンプ１０により約０．１トールに維持されながら、真空化されたミキサーの主要室に移送される。反応性モノマーがテーパーされたセラミック管５をとおり粒子１１のエアゾール化雲中に侵入する時に、それは粒子表面上に吸着され、次に瞬時に重合する。粉末の機械的エアゾール化は真空シール９をとおってミキサー４中に延伸しているシャフト７を有するモーター８により駆動される混合ブレード６により実施される。生成されるミクロカプセル封入粒子はパリレンの均一な光学的性質の被膜を有する。粉末を最終的に反応容器から取り出し、実施例２におけるように最終的銀被膜を適用する。

【実施例４】
【００４３】
実施例２に従って調製されたＨＩＯ－ＣＥＭを１％濃度でポリプロピレン段階のチップ（ｃｈｉｐｓ）中に取り込む。段階のチップは、チップの面上に各段階において段階的な厚さを有するので、それに適当な名称を付ける。段階的な段階はポリマーの厚さに基づくＨＩＯ－ＣＥＭの異なる効果を調査させる。
【実施例５】
【００４４】
実施例２に従って調製されたＨＩＯ－ＣＥＭをマニキュア用エナメル中に取り入れる。ＨＩＯ－ＣＥＭ１０ｇを８２ｇの懸濁ラッカーＳＬＦ－２、４ｇのラッカー１２７Ｐおよび４ｇの酢酸エチルと混合する。懸濁ラッカーＳＬＦ－２は酢酸ブチル、トルエン、ニトロセルロース、トシルアミド／ホルムアルデヒド樹脂、イソプロピルアルコール、ジブチルフタレート、エチルアセテート、しょうのう、ｎ－ブチルアルコールおよびシリカから成る一般的マニキュア用エナメルである。
【実施例６】
【００４５】
実施例２からのＨＩＯ－ＣＥＭ１０重量％をＰＧＩコロナガン＃１１０３４７を使用してＴｉｇｅｒ　Ｄｒｙｌａｃからのポリエステル ＴＧＩＣ粉体塗膜中に噴霧する。ＨＩＯ－ＣＥＭを透明なポリエステル系中に混合し、ＲＡＬ　９００５黒色の顔料化ポリエステル粉末上に噴霧する。ＨＩＯ－ＣＥＭはその電気的特性のために粉末化された（ｇｒｏｕｎｄ）金属パネルに強く引き付けられる。更に、表面に近くに配向するその高度な親和性のために画像の明確度の（ＤＯＩ）の高い完成品を製造する。それは伝統的な真珠光沢および金属フレークの顔料によりしばしばもたらされる突起を減少するための更なる透明な被膜を必要としない。
【実施例７】
【００４６】
実施例２に従って調製されたＨＩＯ－ＣＥＭの１０％分散物を様々なＰＰＧ色合いとともに、透明なアクリルウレタン下塗りの透明被膜の塗料系ＤＢＸ－６８９（ＰＰＧ）中に混合して、所望の色彩を達成する。色合いのペーストはＰＰＧからのＤＭＤ　Ｄｅｌｔｒｏｎ　Ａｕｔｏｍｏｔｉｖｅ　Ｒｅｆｉｎｉｓｈ（デルトロン自動車再仕上げ用）塗料ラインに適する溶媒に分散した系（ｓｏｌｖｅｎｔｂｏｒｎｅ　ｓｙｓｔｅｍ）中に様々な濃度で分散された有機もしくは無機着色剤から成る。完全な調製物をＧｒａｐｈｉｃ　Ｍｅｔａｌｓにより供給された４×２”の湾曲した自動車タイプのパネル上に通常のサイホン供給噴霧ガンを使用して噴霧する。パネルはＰＰＧ２００１高度固形ポリウレタンの透明な塗膜で透明被覆し、空気乾燥する。
【００４７】
本発明の方法および製品には本発明の精神および範囲から逸脱せずに様々な変化および修飾を実施することができる。本明細書に開示された様々な態様は具体的に示す目的のためだけのものであり、本発明を限定する意図はもたれなかった。
【図面の簡単な説明】
【００４８】
【図１】図１は真空下で高温における修飾すき型（ｐｌｏｗ－ｔｙｐｅ）ミキサーを表わす。反応容器はポリマー前駆体のジクロロジパラ－キシリレンを充填したセラミックのボート２を含む耐火管１から成る。前駆体は管内で揮発し、約６００℃より高い温度で作動している熱分解（ｐｙｒｏｌｙｓｉｓ）炉３に侵入する。高温下で、前駆体は著しく反応性のモノマー蒸気に転化される。反応性モノマーは真空ポンプ１０により約０．１トールに維持されながら、真空ミキサーの主要室内に移送される。反応性モノマーはテーパーされたセラミック管５をとおって混合室内に侵入し、そこで即座に混合ブレード６により機械的にエアゾール化されている粒子１１と接触する。混合ブレードは真空シール９をとおり、ミキサー４中に伸長しているシャフト７を有するモーター８により駆動される。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
17 April 2003 (17.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/031522 A1

(51) International Patent Classification[7]: C09C 1/00, 1/62, 1/64, C23C 28/00

(21) International Application Number: PCT/US02/31793

(22) International Filing Date: 3 October 2002 (03.10.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/973,632 9 October 2001 (09.10.2001) US

(71) Applicant: **ENGELHARD CORPORATION** [US/US]; 101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770 (US).

(72) Inventors: **FULLER, Daniel, S.**; 35 Willow Road, Beacon, NY 12508 (US). **ZIMMERMAN, Curtis, J.**; 147 East Mountain Road South, Cold Spring, NY 10516 (US).

(74) Agents: **HAMPILOS, Gus, T.** et al.; Engelhard Corporation, 101 Wood Avenue, P.O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

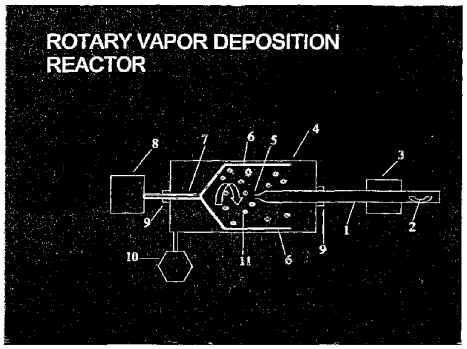
(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:
— *as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for all designations*

Published:
— *with international search report*

[Continued on next page]

(54) Title: HYBRID INORGANIC/ORGANIC COLOR EFFECT MATERIALS AND PRODUCTION THEREOF



(57) Abstract: A color effect material is composed of a plurality of encapsulated substrate platelets in which each platelet is encapsulated with a first layer which acts as a reflector to light directed thereon, a visibly transparent second organic layer encapsulating the first layer in which the second layer provides an optically variable reflection of light impinging thereon and a third layer encapsulating the second layer and being selectively transparent to light directed thereon.

WO 03/031522 A1

WO 03/031522 A1

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

HYBRID INORGANIC/ORGANIC COLOR EFFECT MATERIALS AND PRODUCTION THEREOF

BACKGROUND OF THE INVENTION

Optically variable pigments have been described in the patent literature since the 1960s. Hanke in U.S. Patent No. 3,438,796 describes the pigment as being "thin, adherent, translucent, light transmitting films or layers of metallic aluminum, each separated by a thin, translucent film of silica, which are successively deposited under controlled conditions in controlled, selective thickness on central aluminum film or substrate." These materials are recognized as providing unique color travel and optical color effects.

The prior art approaches to optically variable pigments have generally adopted one of two techniques. In the first, a stack of layers is provided on a temporary substrate which is often a flexible web. The layers are generally made up of aluminum and MgF_2. The stack of film is separated from the substrate and subdivided through powder processing into appropriately dimensioned particles. The pigments are produced by physical techniques such as physical vapor deposition onto the substrate, separation from the substrate and subsequent comminution. In the pigments obtained in this way, the central layer and all other layers in the stack are not completely enclosed by the other layers. The layered structure is visible at the faces formed by the process of comminution.

In the other approach, a platelet shaped opaque metallic substrate is coated or encapsulated with successive layers of selectively absorbing metal oxides

and non-selectively absorbing layers of carbon, metal and/or metal oxide. To obtain satisfactory materials using this approach, the layers are typically applied by chemical vapor deposition techniques in a fluidized bed. A major shortcoming of this technique is that fluidized bed processes are cumbersome and require substantial technical infrastructure for production. An additional limitation related to the substrates utilized is that traditional metal flakes usually have structural integrity problems, hydrogen outgassing problems and other pyrophoric concerns.

The prior art approaches suffer from additional disadvantages. For instance, certain metals or metal flake such as chromium and aluminum, specifically when they are used as outer layers may have perceived health and environmental impacts associated with their use. The minimization of their use in optical effect materials should be advantageous due to their perceived impact.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a color effect material comprising a platelet-shaped substrate encapsulated with(a) a first layer highly reflective to light directed thereon; (b) a visibly transparent second organic layer encapsulating the first layer and providing a variable pathlength for light dependent on the angle of incidence of light impinging thereon in accordance with Snell's Law; and (c) a selectively transparent third layer to light directed thereon.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

Figure 1 represents a modified plow type mixer under vacuum and at elevated temperature. The reactor consists of refractory tube 1 containing a ceramic boat 2 filled

with polymer precursor dichlorodipara-xylylene. The precursor is volatilized in the tube and enters the pyrolysis furnace 3 operating at a temperature greater than about 600°C. Under elevated temperature, the precursor is converted into a highly reactive monomeric vapor. The reactive monomer is transported to the main chamber of the evacuated mixer while being maintained at about 0.1 torr by vacuum pump 10. The reactive monomer enters the mixing chamber through the tapered ceramic tube 5 where it immediately comes in contact with particles 11 which are mechanically aerosolized by mixing blades 6. The mixing blades are driven by motor 8 having a shaft 7 extending into the mixer 4 through vacuum seal 9.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide novel hybrid inorganic/organic color effect materials (HIO-CEMs) which can also be prepared in a reliable, reproducible and technically efficient manner. This object is achieved by a HIO-CEM comprising a platelet-shaped substrate coated with: (a)a first layer highly reflective to light directed thereon; and (b) a visibly transparent second organic layer encapsulating the first layer in which the second layer consists of a low index of refraction material, typically a refractive index from 1.3 to 2.5 and more specifically between 1.4 and 2.0, that provides a variable path length for light dependent on the angle of incidence of light impinging thereon; and (c) a selectively transparent third layer to light directed thereon.

The degree of reflectivity for the first encapsulating layer should be from 100% to 5% reflectivity, whereas the selective transparency of the third encapsulating layer should be from 5% to 95%

transmission. More specifically, one would prefer to have 50-100% reflectivity and 50-95% transparency for the first and third encapsulating layers, respectively. The degree of reflectivity and transparency for different layers can be determined by a variety of methods such as ASTM method E1347-97, E1348-90 (1996) or F1252-89 (1996).

The substrate can be mica, aluminum oxide, bismuth oxychloride, boron nitride, glass flake, iron oxide-coated mica (ICM), silicon dioxide, titanium dioxide-coated mica (TCM), copper flake, zinc flake, alloy of copper flake, alloy of zinc flake, or any encapsulatable smooth platelet.

The first and third layers can be the same or different such as precious metals (i.e., silver, gold, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, osmium and/or iridium or alloys thereof), copper, zinc, an alloy of copper or an alloy of zinc, silicon, titanium dioxide, iron oxide, chromium oxide, a mixed metal oxide, and aluminum. Of course, when the substrate is copper flake, zinc flake, alloy of copper flake or alloy of zinc flake, there is no need for such a first layer since it would be part of the substrate.

The second encapsulating layer can be any organic material such as polymer, for example and preferably para-xylylene polymers and polydivinylbenzene.

An advantage of the present invention is the wide variety of visibly transparent polymers that can be easily processed and economically employed. Of particular advantage is the use of para-xylylene polymers, the monomers of which can be produced in quantitative yields via thermal cleavage of cyclic dimmers without the

production of gaseous by products. Additional advantages of these polymers would include their superior dimensional stability with respect to changes in relative humidity and unique optical, chemical and mechanical properties. The above advantages are imperative when being utilized as an optical encapsulation for controlling light and applications involving a variety of environments. Prior art has always focused on established, however limiting, inorganic materials. The historical view of polymer technology is their poor thermal and mechanical stability and thus were ignored prior to the present invention.

Another advantage of the present invention is that one does not have to start with a traditional particulate metal flake which may have structural integrity problems, hydrogen outgassing problems and a host of other perceived issues (pyrophoric and environmental concerns) typically associated with metal flakes. The precious metals when used in this invention are much more chemically stable than traditional particulate metal flakes such as aluminum and generally prefer to be in their non-oxidized metallic ground state. Furthermore, silver is preferred when employed as one of the reflecting layers, as it can maximize the chromaticity of the reflected color(s) of the HIO-CEM. In addition, when silver is used as the final (outer) layer of the particle, it imparts electrical conductivity to the HIO-CEM which may be desirable in some applications such as powder coatings. Advantages can also be realized when utilizing alloys as the first and/or third encapsulating layer. For instance, brass alloy when used in this invention is much more chemically stable than aluminum and is known to have long term weather stability. Brass is nearly chemically inert which allows great flexibility in the chemical systems employed in the manufacture of such effect materials and in their applications in end uses such as in paint, ink and polymer

systems. Another advantage over the prior art is that brass when used as one of the reflecting layers in this invention, is a good reflector of white light and at the same time provides an attractive bulk color. The same would be true for an aluminum-copper alloy. Such an alloy is advantageous due to its attractive bulk color effect, while maintaining high reflectivity. Additionally, both brass and copper coated substrates provide the decorative/functional attributes of brass and copper, however under more environmentally favorable terms due to the reduced metal concentration since the HIO-CEMs of the present invention are not pure brass or copper, rather brass or copper coated inorganic substrates. In addition, one can produce the HIO-CEMs where the outer encapsulating layers are not made of brass, or other alloys.

A surprising aspect of the present invention is that cost effective composite materials are created with desirable optical effect and conductive properties.

Organic polymer layers can be deposited by aqueous polymerization/precipitation, solvent polymerization/deposition or chemical vapor deposition. For aqueous deposition, the polymer is deposited from aqueous monomers and initiators. For solvent deposition, the polymer is solubilized in an appropriate solvent and deposited on the substrate during solvent evaporation, or alternatively monomers added to the solvent would be initiated and polymerized on the surface of the coated substrate. For chemical vapor deposition, the polymer is deposited from gaseous monomers such as hexamethylene diisocyanate, toluene diisocyanate or isophorone diisocyanate and polymerized on the coated substrate surface with hexamethylene diamine or hydrazine. In addition, parylene can be directly deposited in the gas

phase from the thermal cleavage of cyclic dimmers.

Inorganic metal layers are preferably deposited by electroless deposition and the non-metal layers preferably by sol-gel deposition. An advantage of electroless deposition (Egypt. J. Anal. Chem., Vol. 3, 118-123 (1994)) is that it is a world wide established chemical technique, not requiring cumbersome and expensive infrastructure compared to other techniques. The electroless deposition technique also allows one to control the degree of reflectivity of light quite accurately and easily by varying the metal film thickness. Additionally, the known procedures are generalized procedures capable of being utilized for coating a variety of surfaces. Furthermore, an encapsulating layer of a metal or metal oxide can also be deposited onto any of the substrates by chemical vapor deposition from an appropriate precursor (The Chemistry of Metal CVD, edited by Toivo T. Kodas and Mark J. Hampden-Smith; VCH Verlagsgesellschaft GmbH, D-69451 Weinheim, 1994, ISBN 3-527-29071-0).

For deposition of alloys, a unique method has been developed as described in U.S. Patent No. 4,940,523 which outlines a "process and apparatus for coating fine particles." In addition, the technique can be used to deposit pure metals such as chromium, platinum, gold and aluminum, or ceramics.

The products of the present invention are useful in automotive, cosmetic, industrial or any other application where metal flake, iridescent materials, pearlescent or absorption pigments are traditionally used.

The size of the platelet-shaped substrate is not critical per se and can be adapted to the particular use.

In general, the particles have average largest major dimensions of about 5-250 μm, in particular 5-100 μm. Their specific free surface area (BET) is in general from 0.2 to 25 m^2/g. Of course similar size substrates can be made in which their surface area has been engineered to a much higher or lower value.

The HIO-CEMs of the invention are notable for multiple encapsulation of the platelet-shaped substrate.

The first metallic encapsulating layer is highly reflective to light directed thereon. The thickness of the first layer is not critical so long as it is sufficient to make the layer highly reflective. If desirable, the thickness of the first layer can be varied to allow for selective transmission of light. The thickness of the first metallic layer may be 5 nm to 500 nm and preferably 25 nm to 100 nm for copper, zinc, silver, aluminum or alloys thereof. A metallic layer thickness out of the above-mentioned ranges will typically be either completely opaque or allow for substantial transmission of light. In addition to its reflective properties, the metallic encapsulating layer may exhibit unique bulk color effects depending on the film thickness. For example, a brass coating thickness of >50 nm will begin to exhibit a metallic gold bulk color, while maintaining good reflectivity. The mass percent of the coating will be directly related to the surface area of the particulate substrate being utilized.

The second organic encapsulating layer must provide a variable pathlength for light dependent on the angle of incidence of light impinging thereon and therefore, any low index of refraction material that is visibly transparent may be utilized. Preferably, the second layer is selected from the group consisting of parylene, polytetrafluorcethylene, polyvinylacetate,

polydivinylbenzene, ethylcellulose, polymethylmethacrylate, polyvinylalcohol, polyurethanes and polyureas. More preferably, the second layer is a parylene or polydivinylbenzene.

The thickness of the second layer varies depending on the degree of color travel desired. In addition, the second layer will have a variable thickness depending on a variety of factors, especially refractive index. Materials having a refractive index around 1.5 tend to require a film thickness of a few hundred nanometers for generation of unique color travel. For instance, a second layer has a preferable thickness of about 75 to 500 nm for parylene, polytetrafluoroethylene, polyvinylacetate, polydivinylbenzene, ethylcellulose, polymethylmethacrylate, polyvinylalcohol, polyurethanes and polyureas.

In one embodiment, the second layer is encapsulated by a selectively-transparent third layer that allows for partial reflection of light directed thereon. Preferably, the third encapsulating layer is selected from the group consisting of copper, silicon, titanium dioxide, iron oxide, chromium oxide, a mixed metal oxide, aluminum or alloys thereof. More preferably, the third encapsulating layer is one or more of the precious metals selected from the group consisting of silver, gold, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, osmium and/or iridium or alloys thereof.

Of course, the third layer can also contribute to the interference color of the pigment. Its thickness can vary but must always allow for partial transparency. For instance, a third layer has a preferable thickness of about 5 to 45 nm for silicon; about 2 to 25 nm for aluminum; about 2 to 25 nm for copper; about 2 to 20 nm for zinc; about 1 to 25 nm for titanium nitride; about 10

to 60 nm for iron oxide; about 10 to 60 nm for chromium oxide; about 10 to 120 nm for titanium dioxide; about 5 to 100 nm for a mixed metal oxide, about 5 to 50 nm for silver; about 3 to 30 nm for gold; about 3 to 30 nm for platinum; and about 5 to 30 nm for palladium. The precious metal and base metal alloys generally have a similar film thickness requirement compared to the pure metal. It is recognized that a film thickness out of the above range may be applicable depending on the desired effect.

All the encapsulating layers of the CEM of the invention are altogether notable for a uniform, homogeneous, film-like structure that results from the manner of preparation according to the invention.

In the novel process for preparing the coated platelet-like substrates, the individual coating steps are each effected by sputter deposition, electroless deposition, complex coacervation, vapor deposition or hydrolysis/condensation of suitable starting compounds in the presence of the substrate particles to be coated. Alloys, such as brass, can be deposited by a sputtering technique as described in U.S. Patent No. 4,940,523. In addition, pure metals such as aluminum, copper and zinc, as well as others, can be sputter deposited. Electroless deposition of metals is an established technique for coating particulate materials. For instance, metals can be deposited by electroless techniques from reduction of aqueous salts of the metals, such as $HAuCl_4$, $AgNO_3$, $CuSO_4$, H_2PtCl_6, $PdCl_2$. Polymers such as parylene can readily be deposited in the vapor phase according to well established techniques. Detailed parylene chemistry, along with vapor deposition techniques, is taught to us in U.S. Patent 3,342,754 by Gorham, this disclosure of which is hereby incorporated by reference. It is understood that one can control and vary the refractive index by the multitude of

polymer structures prepared by the teachings of Gorham, as well as other polymer synthesis techniques. Titanium dioxide can be deposited from tetraalkoxides such as titanium tetraethoxide, halide compounds such as titanium tetrachloride and sulfate compounds such as titanium sulfate, titanium nitride from titanium tetrachloride, tetrakis(diethylamido)titanium (TDEAT) and tetrakis(dimethylamido)titanium (TDMAT); iron oxide from iron carbonyl, iron sulfate and iron chloride; and chromium oxide from chromium carbonyl and chromium chloride.

In general, the synthesis of a hybrid inorganic/organic color effect material can be as follows: a platelet material such as mica is suspended while stirring in an aqueous medium. To the suspension is added a metal precursor capable of depositing metal on the substrate by electroless deposition, along with a suitable reducing agent. The highly reflective metal coated substrate is filtered, washed and dried. An aqueous deposition process can be employed for the deposition of an organic polymer on the metal coated mica or other substrate. The polymer is deposited from aqueous monomers and initiators. The organic material encapsulated metal coated platelet is filtered, washed and re-suspended in a stirred aqueous medium. To the aqueous medium is added a metal precursor capable of depositing metal on the substrate by electroless deposition, along with a suitable reducing agent. The metal solution for electroless deposition is added as described above allowing for the deposition of a selectively transparent metal coating. The final particulate product is washed, dried and exhibits optical color effects as a function of viewing angle.

Depending on the thickness of the low refractive index second encapsulating layer, the final HIO-CEM will display multiple different color effects as a function of viewing angle (red, orange, green, violet). The platelet substrate acts as a carrier substrate. It may, or may not, have a contribution or effect on the final optical properties of the particulate.

The hybrid inorganic/organic color effect materials (HIO-CEMs) of the invention are advantageous for many purposes, such as the coloring of paints, printing inks, plastics, glasses, ceramic products and decorative cosmetic preparations. Their special functional properties make them suitable for many other purposes. The CEMs, for example, could be used in electrically conductive or electromagnetically screening plastics, paints or coatings or in conductive polymers. The conductive functionality of the CEMs makes them of great utility for powder coating applications.

The above-mentioned compositions in which the compositions of this invention are useful are well known to those of ordinary skill in the art. Examples include printing inks, nail enamels, lacquers, thermoplastic and thermosetting materials, natural resins and synthetic resins. Some non-limiting examples would include polystyrene and its mixed polymers, polyolefins, in particular polyethylene and polypropylene, polyacrylic compounds, polyvinyl compounds, for example polyvinyl chloride and polyvinyl acetate, polyesters and rubber, and also filaments made of viscose and cellulose ethers, cellulose esters, polyamides, polyurethanes, polyesters, for example polyglycol terephthalates, and polyacrylonitrile.

For a well-rounded introduction to a variety of pigment applications, see Temple C. Patton, editor, The

Pigment Handbook, volume II, Applications and Markets, John Wiley and Sons, New York (1973). In addition, see for example, with regard to ink: R.H. Leach, editor, The Printing Ink Manual, Fourth Edition, Van Nostrand Reinhold (International) Co. Ltd., London (1988), particularly pages 282-591; with regard to paints: C.H. Hare, Protective Coatings, Technology Publishing Co., Pittsburgh (1994), particularly pages 63-288. The foregoing references are hereby incorporated by reference herein for their teachings of ink, cosmetic, paint and plastic compositions, formulations and vehicles in which the compositions of this invention may be used including amounts of colorants. For example, the pigment may be used at a level of 10 to 15% in an offset lithographic ink, with the remainder being a vehicle containing gelled and ungelled hydrocarbon resins, alkyd resins, wax compounds and aliphatic solvent. The pigment may also be used, for example, at a level of 1 to 10% in an automotive paint formulation along with other pigments which may include titanium dioxide, acrylic lattices, coalescing agents, water or solvents. The pigment may also be used, for example, at a level of 20 to 30% in a plastic color concentrate in polyethylene.

In the cosmetic field, these pigments can be used in the eye area and in all external and rinse-off applications. They are restricted only for the lip area. Thus, they can be used in hair sprays, face powder, leg-makeup, insect repellent lotion, mascara cake/cream, nail enamel, nail enamel remover, perfume lotion, and shampoos of all types (gel or liquid). In addition, they can be used in shaving cream (concentrate for aerosol, brushless, lathering), skin glosser stick, skin makeup, hair groom, eye shadow (liquid, pomade, powder, stick, pressed or cream), eye liner, cologne stick, cologne, cologne emollient, bubble bath, body lotion (moisturizing,

cleansing, analgesic, astringent), after shave lotion, after bath milk and sunscreen lotion.

EXAMPLE 1 - Procedure for evaluation of CEMs according to the invention

The luster and color are evaluated using drawdowns on a hiding chart (Form 2-6 Opacity Charts of the Leneta Company) both visually and instrumentally. A drawdown on the black portion of the card displays the reflection color while the white portion displays the transmission color at non-specular angles.

The drawdowns are prepared by incorporating 3-12% HIO-CEM in a nitrocellulose lacquer, with the concentration dependent on the particle size distribution of the HIO-CEM. For example, a 3% drawdown would likely be used for an average HIO-CEM particle size of 20 _m while a 12% drawdown might be used for an average HIO-CEM particle size of 100 _m. The HIO-CEM-nitrocellulose suspension is applied to the drawdown card using a Bird film application bar with a wet film thickness of 3 mil.

When these drawdowns are observed visually, a variety of colors can be observed dependent on the viewing angle, such as, aqua to blue to violet. The degree of color travel observed is controlled by the thickness of the low index of refraction layer. Other quantifiable parameters commonly used to describe effect pigments, such as lightness (L*) and chromaticity (C*), can be controlled through both: a) the choice of materials used as lower reflecting and top, selectively transmitting encapsulating layers and b) the thickness of said lower and top encapsulating layers.

The drawdown is further characterized using a goniospectrophotometer (CMS-1500 from Hunter). The reflectivity vs. wavelength curve is obtained at various

viewing angles. The color travel for the HIO-CEM is described using the CIELab L*a*b* system. The data is recorded both numerically and graphically. The numerical recording for a HIO-CEM representative of that obtained in Example 2 is as follows:

Incident Angle	Approximate Silver Thickness 1st Encapsulating Layer (nm)	Approximate Polymer Thickness 2nd Encapsulating Layer (nm)	Approximate Silver Thickness 3rd Encapsulating Layer (nm)	L*	A*	B*
0	50	250	4	70	48	-30
10	50	250	4	71	48	-28
20	50	250	4	73	45	-22
30	50	250	4	76	37	-10
40	50	250	4	80	24	7
50	50	250	4	84	10	27
60	50	250	4	88	1	36
70	50	250	4	90	0	27
0	50	75	4	73	4	37
0	50	100	4	53	50	-51
0	50	125	4	78	-47	-21
0	50	150	4	96	-9	14
0	50	175	4	95	2	24
0	50	200	4	91	0	41
0	50	225	4	84	11	30
0	50	250	4	70	48	-30
0	50	275	4	68	26	-36
0	50	300	4	79	-46	-11
0	50	325	4	90	-43	23
0	50	350	4	93	-10	44
0	50	400	4	83	34	-2

The L*a*b* data characterizes the appearance of the sample. L* is the lightness/darkness component, a* describes the red/green color component, b* represents the blue/yellow component.

EXAMPLE 2 - Preparation of Ag/polydivinylbenzene/Ag CEM

Fifty grams of silver coated borosilicate flake is placed in a 1 liter oven dried morton flask containing 650 ml of mineral spirits (boiling point 179-210°C) previously dried over anhydrous magnesium sulfate. A condenser containing drierite desiccant is fitted to one neck of the 3-neck morton flask with a stirring shaft and temperature probe fitted to the other two necks. The suspension is stirred at 250 rpm's and heated to 100°C. To the heated suspension is added 0.82 grams of benzoyl peroxide crystals followed by 7.4 grams (0.057 moles) of divinylbenzene (technical purity, 80% mixture of isomers). The reaction is allowed to stir at 100°C for 18 hours and then cooled to 45°C. The entire suspension is then filtered on an 11 cm Buchner funnel using #2 Whatman filter paper, rinsed with ethanol and the product dried at 120°C. The calculated yield of the PDVB is 82% and calculated film thickness is 300 nanometers. The resulting PDVB coating is visibly transparent and does not decrease the high reflectivity of the silver coated borosilicate flake.

Ten grams of the above PDVB encapsulated silver coated flake is dispersed in 100 ml of distilled water in a 250 ml 3-neck flask. A stirring shaft, pH meter and temperature probe are fitted to the 3-neck flask. The suspension is stirred at 250 rpms. To the suspension is added a colloidal solution of 0.10 grams of tin chloride in 100 ml of distilled water. After 10 minutes of stirring, the suspension is filtered on an 11 cm Buchner funnel using #2 Whatman filter paper and rinsed with distilled water. The rinsed presscake is then transferred

to a 250 ml 3-neck morton flask fitted with a stirring shaft, pH meter and temperature probe. A solution of 1.0 grams of dextrose in 75 ml of distilled water is added to the flask and stirred at 250 rpm's. Through the temperature probe port of the flask a solution of 1.0 grams silver nitrate in 100 ml of distilled water containing a molar excess of 2-amino-2-methyl propanol is added at 10 ml per minute.

After a few minutes, the slurry displays a brilliant greenish to gold color flop. The entire suspension is then filtered on an 11 cm Buchner funnel using #2 Whatman filter paper, rinsed with distilled water and the product dried at 120°C. In bulk powder form the product exhibits pronounced color effects based on viewing angle varying from green to gold to red interference effects.

Example 3

Silver coated borosilicate particles are introduced into a modified plow type mixer as described in Figure 1. The reactor consists of refractory tube 1 containing a ceramic boat 2 filled with polymer precursor dichloro-di-p-xylylene. The precursor is volatilized in the tube and enters the pyrolysis furnace 3 operating at a temperature of about 600°C. Under elevated temperature, the precursor is converted into a highly reactive monomeric vapor. Encapsulation and polymerization of the particulate material involves the pyrolysis cleavage of the methylene-methylene bonds in dichloro-di-p-xylylene resulting in two molecules of reactive monomer chloro-p-xylylene. The reactive monomer is transported to the main chamber of the evacuated mixer while being maintained at about 0.1 torr by vacuum pump 10. As the reactive monomer enters the

aerosolized cloud of particles 11 through the tapered ceramic tube 5, it is adsorbed on the particle surfaces followed by instantaneous polymerization. Mechanical aerosolization of the powders is achieved by mixing blades 6 driven by motor 8 having a shaft 7 extending into the mixer 4 through vacuum seal 9. The resulting microencapsulated particles have a uniform optical quality coating of parylene. The powder is eventually removed from the reactor and the final silver coating is applied as in Example 2.

Example 4

A HIO-CEM prepared according to example 2 is incorporated into polypropylene step chips at 1% concentration. The step chips are appropriately named since they have graduating thickness at each step across the face of the chip. The graduating steps allow one to examine the different effect of the HIO-CEM based on polymer thickness.

Example 5

A HIO-CEM prepared according to example 2 is incorporated into a nail enamel. 10g of the HIO-CEM is mixed with 82g of suspending lacquer SLF-2, 4g lacquer 127P and 4g ethyl acetate. The suspending lacquer SLF-2 is a generic nail enamel consisting of butyl acetate, toluene, nitrocellulose, tosylamide/formaldehyde resin, isopropyl alcohol, dibutyl phthalate, ethyl acetate, camphor, n-butyl alcohol and silica.

Example 6

A 10% by weight HIO-CEM from example 2 is sprayed in a polyester TGIC powder coating from Tiger Drylac using a PGI corona Gun #110347. The HIO-CEM is mixed in a clear polyester system and sprayed over a RAL 9005 black

pigmented polyester powder. The HIO-CEM is highly attracted to the ground metal panel due to its electrical properties. Additionally, due to its high affinity to orient closely to the surface it produces a finish that is high in distinctness of image (DOI). It does not require an additional clear coat to reduce protrusion often caused by traditional pearlescent and metal flake pigments.

Example 7

A 10% dispersion of the HIO-CEM prepared according to example 2 is mixed into a clear acrylic urethane basecoat clearcoat paint system DBX-689 (PPG) along with various PPG tints to achieve desired color. The tint pastes consist of organic or inorganic colorants dispersed at various concentrations in a solventborne system suitable with the DMD Deltron Automotive Refinish paint line from PPG. The complete formulation is sprayed using a conventional siphon feed spraygun onto 4X12" curved automotive type panels supplied by Graphic Metals. The panel is clear coated with PPG 2001 high solids polyurethane clear coat and air dried.

Various changes and modifications can be made in the process and products of the invention without departing from the spirit and scope thereof. The various embodiments disclosed herein were for the purpose of illustration only and were not intended to limit the invention.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A hybrid inorganic/organic color effect material comprising a platelet-shaped substrate encapsulated with:

(a) a first layer highly reflective to light directed thereon; and

(b) a visibly transparent second organic layer encapsulating the first layer and providing a variable pathlength for light dependent on the angle of incidence of light impinging thereon; and

(c) a selectively transparent third layer to light directed thereon.

2. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the substrate is selected from the group consisting of mica, aluminum oxide, bismuth oxychloride, boron nitride, glass flake, iron oxide-coated mica, iron oxide coated glass, silicon dioxide, titanium dioxide coated mica, titanium dioxide coated glass, copper flakes, zinc flakes, alloy of copper flakes, and alloy of zinc flakes.

3. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the first layer is selected from the group consisting of aluminum, copper, gold, palladium, platinum, silver, zinc, an alloy of aluminum, an alloy of copper, and an alloy of zinc.

4. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the first layer is an alloy of copper and zinc.

5. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the first layer is an alloy of aluminum and copper.

6. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the first layer is an alloy of aluminum and zinc.

7. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the first layer is copper.

8. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the first layer is zinc.

9. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the first layer is selected from the group consisting of silver, gold, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, osmium, iridium and alloys thereof.

10. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 9, wherein the first layer is silver.

11. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 9, wherein the first layer is gold.

12. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 9, wherein the first layer is platinum.

13. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 9, wherein the first layer is palladium.

14. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 9, wherein the first layer is copper.

15. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 9, wherein the first layer is said alloy.

16. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the second encapsulating layer is an organic polymer.

17. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 16, wherein the second encapsulating layer is selected from the group consisting of parylene, polytetrafluoroethylene, polyvinylacetate, polydivinylbenzene, ethylcellulose, polymethylmethacrylate, polyvinylalcohol, polyurethanes and polyureas.

18. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 16, wherein the second encapsulating layer is polydivinylbenzene.

19. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 16, wherein the second encapsulating layer is parylene.

20. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the third encapsulating layer is selected from the group consisting of silver, gold, platinum, palladium, rhodium, ruthenium, osmium, iridium and alloys thereof.

21. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 20, wherein the third encapsulating layer is silver.

22. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 20, wherein the third encapsulating layer is gold.

23. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 20, wherein the third encapsulating layer is platinum.

24. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 20, wherein the third encapsulating layer is palladium.

25. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 20, wherein the third encapsulating layer is said alloy.

26. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the third layer is selected from the group consisting of aluminum, copper, silicon, titanium dioxide, iron oxide, chromium oxide, a mixed metal oxide, aluminum, and alloys thereof.

27. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the first layer is a sputter deposited layer.

28. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the first layer is an electroless deposition layer.

29. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the second layer is an aqueous polymerization precipitation layer.

30. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the second layer is a solvent polymerization deposition layer.

31. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the second layer is a chemical vapor deposition layer.

32. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the substrate is platelet-shaped glass flake, the highly reflective first encapsulating layer is silver, the second encapsulating layer is polydivinylbenzene and the third encapsulating layer is a selectively transparent layer of silver.

33. The hybrid inorganic/organic color effect material of claim 1, wherein the substrate is platelet-shaped glass flake, the highly reflective first encapsulating layer is silver, the second encapsulating layer is parylene and the third encapsulating layer is a selectively transparent layer of silver.

34. A method of making a hybrid inorganic/organic color effect material comprising:

(a) coating a platelet-shaped substrate with a first layer highly reflective to light directed thereon; and

(b) encapsulating the first layer with a visibly transparent second organic layer providing a variable pathlength for light dependent on the angle of incidence of light impinging thereon;

(c) encapsulating the second layer with a selective transparent third layer to light directed thereon.

35. The method of claim 34, wherein the substrate is selected from the group consisting of mica, aluminum oxide, bismuth oxychloride, boron nitride, glass flake, iron oxide-coated mica, iron oxide coated glass, silicon dioxide, titanium dioxide coated mica, titanium dioxide coated glass, copper flakes, zinc flakes, alloy of copper flakes, and alloy of zinc flakes.

36. The method of claim 34, wherein the second layer is an organic polymer.

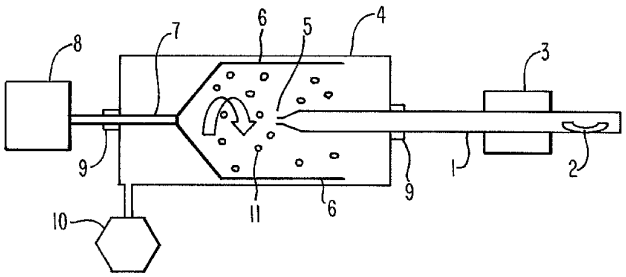
37. The method of claim 34, wherein the second encapsulating layer is selected from the group consisting of parylene, polytetrafluoroethylene, polyvinylacetate, polydivinylbenzene), ethylcellulose, polymethylmethacrylate, polyvinylalcohol, polyurethanes and polyureas.

38. The method of claim 37, wherein the second layer is polydivinylbenzene.

39. The method of claim 37, wherein the second layer is parylene.

4690

FIG. 1



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/31793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C1/00 C09C1/62 C09C1/64 C23C28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09C C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 40383 A (ENGELHARD CORP) 7 June 2001 (2001-06-07)	1-3, 9-13,15, 20-26, 28,34,35
Y	claims	16-19, 29-33, 36-39
P,X	US 6 440 208 B1 (ZIMMERMANN CURTIS J ET AL) 27 August 2002 (2002-08-27) claims	1-15, 20-28, 34,35
Y	EP 0 341 010 A (ORIENT WATCH CO LTD ;MURAYAMA YOUICHI (JP)) 8 November 1989 (1989-11-08) column 1, line 9 -column 2, line 40	16-19, 29-33, 36-39
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 December 2002	10/01/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Nobis, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/31793

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 767 443 A (CLARK D ET AL) 23 October 1973 (1973-10-23) column 1, line 5 - line 61 column 3, line 1 - line 11 column 5, line 44 - line 49 column 18, line 27 - line 38 ---	16,17, 36,37
A	EP 0 351 932 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 24 January 1990 (1990-01-24) the whole document -----	1-39

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/31793

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0140383	A	07-06-2001	US	6325847 B1	04-12-2001
			AU	1800001 A	12-06-2001
			BR	0016003 A	23-07-2002
			EP	1235882 A1	04-09-2002
			WO	0140383 A1	07-06-2001
US 6440208	B1	27-08-2002	AU	3941602 A	03-06-2002
			WO	0242522 A2	30-05-2002
EP 0341010	A	08-11-1989	JP	1279744 A	10-11-1989
			JP	2013310 C	02-02-1996
			JP	7045708 B	17-05-1995
			JP	1279745 A	10-11-1989
			JP	2599176 B2	09-04-1997
			BR	8900933 A	09-10-1990
			DE	68917509 D1	22-09-1994
			DE	68917509 T2	22-12-1994
			DE	68927234 D1	24-10-1996
			DE	68927234 T2	06-03-1997
			EP	0341010 A1	08-11-1989
			EP	0516248 A2	02-12-1992
			KR	9700191 B1	06-01-1997
			US	5409782 A	25-04-1995
			US	5079101 A	07-01-1992
US 3767443	A	23-10-1973	BE	720539 A	06-03-1969
			CH	550237 A	14-06-1974
			DE	1792478 A1	18-11-1971
			FR	1581309 A	12-09-1969
			GB	1237866 A	30-06-1971
			NL	6812731 A	11-03-1969
			SE	341227 B	20-12-1971
			US	3627553 A	14-12-1971
EP 0351932	A	24-01-1990	AU	599528 B2	19-07-1990
			AU	2966689 A	12-04-1990
			CA	1329867 A1	31-05-1994
			DE	68909338 D1	28-10-1993
			DE	68909338 T2	27-01-1994
			EP	0351932 A1	24-01-1990
			KR	9202986 B1	11-04-1992
			US	4954175 A	04-09-1990
			US	4976787 A	11-12-1990
			JP	1928179 C	12-05-1995
			JP	2124981 A	14-05-1990
			JP	6057807 B	03-08-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

Ｆターム(参考) 4C083 AB171 AB191 AB211 AB221 AB431 BB25 CC01
4J037 AA04 AA05 AA06 AA08 AA11 AA15 AA22 AA24 AA26 AA29
CA03 CA09 CA12 CA23 CC01 CC13 CC14 CC15 CC17 CC26
EE03 EE04 EE18 EE23 EE28 EE35 EE43 FF02 FF03 FF09