



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월05일
(11) 등록번호 10-1088562
(24) 등록일자 2011년11월24일

(51) Int. Cl.
G02B 5/128 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7015262
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년12월28일
심사청구일자 2009년12월28일
(85) 번역문제출일자 2006년07월28일
(65) 공개번호 10-2006-0129335
(43) 공개일자 2006년12월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/043549
(87) 국제공개번호 WO 2005/066667
국제공개일자 2005년07월21일
(30) 우선권주장
60/533,962 2003년12월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W0199701776 A1

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
플레밍 로버트 제이.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427
라이온스 크리스토퍼 에스.
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
주성민, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

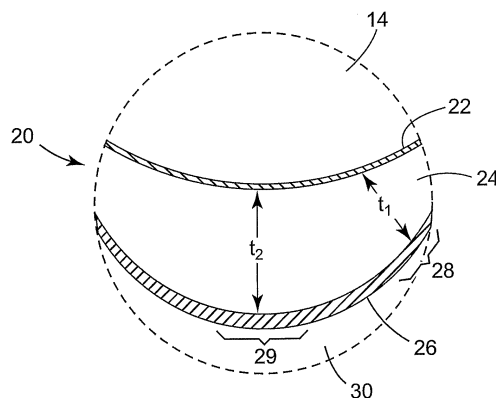
심사관 : 장기정

(54) 색 변이 역반사기 및 그 제조 방법

(57) 요약

색 변이 역반사 제품은 변경, 보안 인증 또는 위치 정보의 증거로서 장식 효과 등의 특징을 제공할 수 있다. 일부 실시예에서, 색 변이 역반사 제품은 미소 구체(14) 층과, 미소 구체 층과 광학적으로 관련되어 배치된 반사 코팅을 포함한다. 반사 코팅은 반투명 제1 반사 층(22)과 제2 반사 층(26) 사이에 배치된 스페이서 층(24)을 포함한다. 제1 반사 층은 미소 구체(t_1 , t_2)의 층에 인접하여 배치된 반사 층을 포함한다. 반사 코팅 중 적어도 하나의 층은 복수의 미소 구체 각각과 관련된 불균일한 두께를 포함하여 제1 방향으로부터 제품 상에 입사한 광이 제1 색상으로 역반사되고 제2 방향으로부터 제품 상에 입사한 광이 제1 색상과는 시각적으로 상이한 제2 색상으로 역반사된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

맥그래스 조셉 엠.

미국 55042 미네소타주 레이크 엘모 데몬트레빌 트
레일 노쓰 8120

라모스 지저스 알.

미국 85714 아리조나주 투손 에스. 산타 리타 애비
뉴 4202

로에리그 마크 에이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스
33427

브라이트 클락 아이.

미국 85714 아리조나주 투손 에스. 산타 리타 애비
뉴 4202

특허청구의 범위

청구항 1

미소 구체의 층, 및

미소 구체의 층과 광학적으로 연계되어 배치된 반사 코팅을 포함하며,

반사 코팅은 반투명 제1 반사 층과 제2 반사 층 사이에 배치된 적어도 부분적으로 투명한 스페이서 층을 포함하며, 반사 코팅 중 적어도 하나의 층은 복수의 미소 구체 각각에 연계된 불균일한 두께를 포함하여, 제1 방향으로부터 제품 상에 입사하는 광이 제1 색상으로 역반사되고 제2 방향으로부터 제품 상에 입사하는 광이 제1 색상과는 시각적으로 상이한 제2 색상으로 역반사되는, 색 변이 역반사 제품.

청구항 2

제1항에 있어서, 스페이서 층은 불균일한 두께를 포함하는, 색 변이 역반사 제품.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 색상과 제2 색상은 각각 CIE 색도 좌표 (x_1, y_1) , (x_2, y_2) 에 의해 특징지어지며, 제1 방향과 제2 방향은 30° 만큼 상이하며, 또한 $|x_2 - x_1|$ 과 $|y_2 - y_1|$ 중 큰 값은 적어도 0.05인, 색 변이 역반사 제품.

청구항 4

제3항에 있어서, 제1 방향은 미소 구체의 층에 대해 수직인, 색 변이 역반사 제품.

청구항 5

미소 구체의 층, 및

미소 구체의 층과 광학적으로 연계되어 배치된 반사 코팅을 포함하며,

반사 코팅은

미소 구체의 층에 인접한 반투명 제1 반사 층;

제1 반사 층에 인접한 적어도 부분적으로 투명한 스페이서 층; 및

제1 반사 층과의 사이에 스페이서 층이 있도록 스페이서 층에 인접한 제2 반사 층을 포함하며;

반사 코팅은 가시광을 불균일하게 반사하며, 적어도 복수의 미소 구체의 각각의 미소 구체와 연계된 반사 코팅의 소정 제1 영역은 제1 두께를 포함하며, 적어도 복수의 미소 구체의 각각의 미소 구체와 연계된 반사 코팅의 소정 제2 영역은 제1 두께와는 상이한 제2 두께를 포함하는, 색 변이 역반사 제품.

청구항 6

미소 구체의 층을 제공하는 단계, 및

미소 구체의 층과 광학적으로 연계된 반사 코팅을 형성하는 단계를 포함하며,

반사 코팅을 형성하는 단계는

미소 구체의 층에 인접하여 반투명 제1 반사 층을 증착하는 단계;

제1 반사 층 상에 적어도 부분적으로 투명한 스페이서 층을 증착하는 단계; 및

스페이서 층 상에 제2 반사 층을 증착하는 단계를 포함하며,

반사 코팅은 반사 코팅의 개별 층 중 적어도 하나에 있어서 복수의 미소 구체의 각각에 불균일한 두께를 제공하도록 형성되어, 제1 방향으로부터 제품 상에 입사하는 광이 제1 색상으로 역반사되고 제2 방향으로부터 제품 상에 입사하는 광이 제1 색상과는 시각적으로 상이한 제2 색상으로 역반사되는, 색 변이 역반사 제품의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 스페이서 층을 증착하는 단계는

제1 반사 층 상에 프리-폴리머 증기를 응축하는 단계; 및

응축된 프리-폴리머 증기를 경화시키는 단계를 포함하는, 색 변이 역반사 제품의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 스페이서 층을 증착하는 단계는 모노머 또는 올리고머를 함유하는 액체 조성물을 기화시켜 프리-폴리머 증기를 형성하는 단계를 더 포함하는, 색 변이 역반사 제품의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 프리-폴리머 증기를 경화시키는 단계는 프리-폴리머 증기를 응축시키는 단계와 동시에 발생하는, 색 변이 역반사 제품의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 미소 구체의 층에 대하여 반사 코팅 상에 바인더 층을 형성하는 단계를 더 포함하는, 색 변이 역반사 제품의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 역반사 제품은 입사광을 다시 광원을 향해 비스듬하게 재유도하는 능력을 갖는다. 이러한 독특한 능력은 다양한 기관 상에 역반사 제품을 광범위하게 사용되게 한다. 예컨대, 역반사 제품은 도로 표지 및 바리케이드 등의 평평한 비가요성 기관 상에, 주름진 금속 트럭 트레일러, 번호판 및 교통 장벽 등의 불규칙한 표면 상에, 도로 작업자 안전 조끼, 조깅자용 신발, 롤업(roll up) 표지 및 캔버스로 된 측면을 가진 트럭 등의 가요성 기관 상에 사용될 수 있다.

배경기술

- [0002] 역반사 제품의 일 유형은 비드(bead)를 포함한다. 이러한 비드형 제품은 통상적으로 입사광을 역반사하도록 다수의 유리 또는 세라믹 미소 구체(microsphere)를 사용한다. 전형적으로, 미소 구체는 지지 필름 내에 부분적으로 매립되고, 미소 구체의 층과 지지 필름 사이에 거울 반사 재료가 제공된다. 반사 재료는 [예컨대, 미국 특허 제3,700,478호(빙햄(Bingham)의 '478호)와 제4,648,932호(베일리(Bailey))에 개시된 바와 같은 알루미늄 코팅과 같은] 금속 층, [예컨대, 미국 특허 제3,700,305호(빙햄 '305호) 및 제4,763,985호(빙햄 '985호)에 개시된 바와 같은] 상이한 굴절률을 갖는 무기 재료의 다중 층으로 제조된 무기 유전성 미러, 또는 [예컨대, 미국 특허 제6,172,810 B1호(플레밍(Fleming) 등의 '810호)에 개시된 바와 같은] 상이한 굴절률을 갖는 다중 폴리머 층으로 제조된 유기 반사 코팅일 수 있다.
- [0003] 비드형 역반사 제품의 범주는 노출 렌즈, 봉입 렌즈 및 캡슐화 렌즈 유형을 포함한다. 노출 렌즈 비드형 제품은 정면이 환경에 노출된 미소 구체의 층을 갖는다. 봉입 렌즈 비드형 제품은 미소 구체의 정면을 접촉 및 포위하는 투명 폴리머 수지 등의 보호 층을 갖는다. 캡슐화 렌즈 제품은 미소 구체의 정면을 포위하는 공기 간극과, 물, 먼지 및 다른 환경 요소로부터 미소 구체를 보호하도록 지지 필름에 기밀식으로 밀봉된 투명 필름을 갖는다.
- [0004] 광학 제품에 관한 다른 참조 문헌은 미국 특허 제5,877,895호[쇼(Shaw) 등의 '895호] 및 제6,083,628호[이알리시스(Yializis)]를 포함한다.

발명의 상세한 설명

- [0005] 착색되지 않은 역반사 제품을 직각 또는 거의 직각의 관찰 각도에서 백색광으로 볼 때, 역반사된 화상도 보통은 백색이다. 역반사성에 대한 제품의 각도 한계 부근의 매우 비스듬한 각도로 볼 때, 화상은 통상적으로 바람직하지 않다고 여겨지는 효과인 약간의 색 윤곽(color fringing)을 나타낼 수 있다. 그러나, 역반사 제품이 역반사성에 대한 제품의 각도 한계보다 작은 관찰 각도에서 인지할 수 있는 색 변이(color shifting)를 나타내도록 제조된다면, 생성된 색상 효과는 장식 효과, 변경의 증거, 보안 인증 또는 위치 정보를 포함하는 유용한 특징을 제공할 수 있다. 예컨대, 대상물의 가시성 및 두각성(conspicuity)은 광을 다시 광원으로 역반사시킴으로써 뿐만 아니라 역반사광의 색상이 광원에 대한 배향과 대상물의 색 변이 특성과 같은 대상물에 대한 정보에 따르도록 함으로써 향상될 수 있다.
- [0006] 일 태양에서, 본 발명은 미소 구체 층과, 미소 구체 층과 광학적으로 관련되어 배치된 반사 코팅을 포함하는 색 변이 역반사 제품을 제공한다. 반사 코팅은 반투명 제1 반사 층과 제2 반사 층 사이에 배치된 적어도 부분적으로 투명한 스페이서 층을 포함한다. 제1 반사 층은 예컨대 미소 구체 층과 스페이서 층에 인접하여 이들 사이에 배치될 수 있다. 제2 반사 층은 반투명 또는 불투명할 수 있고, 예컨대 스페이서 층에 인접하여 배치될 수 있다. 반사 코팅 중 적어도 하나의 층은 복수의 미소 구체의 각각에 관련된 불균일한 두께를 포함하여, 제1 방향으로부터 제품 상에 입사한 광이 제1 색상으로 역반사되고, 제2 방향으로부터 제품 상에 입사하는 광이 제1 색상과는 시각적으로 상이한 제2 색상으로 역반사된다.
- [0007] 다른 태양에서, 본 발명은 미소 구체의 층과, 미소 구체의 층과 광학적으로 관련되어 배치된 반사 코팅을 포함하는 색 변이 역반사 제품을 제공한다. 반사 코팅은 미소 구체의 층에 인접한 반투명 제1 반사 층을 포함한다. 반사 코팅은 제1 반사 층에 인접한 적어도 부분적으로 투명한 스페이서 층과, 제1 반사 층과의 사이에 스페이서 층이 있도록 스페이서 층에 인접한 제2 반사 층도 포함한다. 반사 코팅은 가시광을 불균일하게 반사하며, 적어도 복수의 미소 구체의 각각의 미소 구체와 관련된 반사 코팅의 소정 제1 영역은 제1 두께를 포함하며, 적어도 복수의 미소 구체의 각각의 미소 구체와 관련된 반사 코팅의 소정 제2 영역은 제1 두께와는 상이한 제2 두께를

포함한다.

[0008] 일 태양에서, 본 발명은 역반사성에 대한 제품의 한계 부근이 아닌 관찰 각도에서 역반사광의 색상에 시각적으로 인지할 수 있는 변화를 나타내는 색 변이 역반사 제품을 제공한다.

[0009] 다른 태양에서, 본 발명은 미소 구체의 층을 제공하는 단계와, 미소 구체의 층과 광학적으로 관련된 반사 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 색 변이 역반사 제품의 제조 방법을 제공한다. 반사 코팅을 형성하는 단계는 미소 구체의 층에 인접하여 반투명 제1 반사 층을 증착하는 단계를 포함한다. 반사 코팅을 형성하는 단계는 제1 반사 층 상에 적어도 부분적으로 투명한 스페이서 층을 증착하는 단계와, 스페이서 층 상에 제2 반사 층을 증착하는 단계를 더 포함한다. 반사 코팅은 반사 코팅의 개별 층 중 적어도 하나에 있어서 복수의 미소 구체의 각각에 불균일한 두께를 제공하도록 형성되어, 제1 방향으로부터 제품 상에 입사하는 광은 제1 색상으로 역반사되고, 제2 방향으로부터 제품 상에 입사하는 광은 제1 색상과는 시각적으로 상이한 제2 색상으로 역반사된다.

[0010] 다른 태양에서, 본 발명은 미소 구체의 층을 제공하는 단계와, 미소 구체의 층과 광학적으로 관련된 반사 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 색 변이 역반사 제품의 제조 방법을 제공한다. 반사 코팅을 형성하는 단계는 미소 구체의 층에 인접하여 반투명 제1 반사 층을 증착하는 단계를 포함한다. 반사 코팅을 형성하는 단계는 제1 반사 층 상에 적어도 부분적으로 투명한 스페이서 층을 증착하는 단계와, 스페이서 층이 제1 및 제2 반사 층 사이에 있도록 스페이서 층 상에 제2 반사 층을 증착하는 단계를 더 포함한다. 반사 코팅은 가시광을 불균일하게 반사하며, 적어도 복수의 미소 구체의 각각의 미소 구체와 관련된 반사 코팅의 소정의 제1 영역은 제1 두께를 포함하며, 적어도 복수의 미소 구체의 각각의 미소 구체와 관련된 반사 코팅의 소정의 제2 영역은 제1 두께와는 상이한 제2 두께를 포함한다.

[0011] 상기 발명의 상세한 설명은 본 발명의 각각 개시된 실시예 또는 모든 구현예를 설명하는 것으로 의도되지는 않는다. 이하의 도면과 실시예는 전형적인 실시예를 더욱 특히 예시한다.

실시예

[0017] 도1은 비드형 역반사 제품(10)의 일 실시예의 일부의 개략 단면 다이어그램이다. 역반사 제품(10)은 바인더 층(30) 내에 부분적으로 매립된 미소 구체의 층(12)의 형태로 광학 소자를 포함한다. 반사 코팅(20)이 미소 구체의 층(12)과 광학적으로 관련되도록 반사 코팅(20)은 미소 구체의 층(12)과 바인더 층(30) 사이에 배치된다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, "광학적 관련"이라는 용어는 각각의 미소 구체(14)를 통해 투과된 광의 상당 부분이 반사 코팅(20)에 충돌하고 미소 구체(14) 내로 다시 반사될 수 있도록 반사 코팅(20)이 미소 구체의 층(12)에 대해 위치되는 것을 말한다. 구조적인 지지를 추가하도록 선택적인 기판 층(40)이 사용될 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같은 비드형 역반사 제품(10)은 전형적으로 "노출 렌즈" 비드형 역반사 제품이라 한다. "노출 렌즈" 비드형 역반사 제품은 광학 소자, 이 경우 미소 구체(14)가 주위 환경, 즉 공기에 노출되는 것이다. 선택적으로, "봉입 렌즈" 또는 "캡슐화 렌즈" 비드형 역반사 제품을 제조하도록 미소 구체(14)의 노출 부분을 덮거나 또는 캡슐화하도록, (도시되지 않은) 커버 층은 반사 코팅(20)에 대향하여 미소 구체의 층(12)의 적어도 일부 위에 배치될 수 있다. 노출 렌즈 제품의 예는 예컨대 병협의 '478호, 병협의 '985호, 및 미국 특허 제 5,812,317호[빌링슬리(Billingsley) 등]에 설명되어 있다. 캡슐화 렌즈 제품의 예는 미국 특허 제 4,896,943호[톨리버(Tolliver) 등], 제 5,066,098호[컬트(Kult) 등], 및 제 5,784,198호[나가오카(Nagaoka)]에 설명되어 있다.

[0018] 본 발명의 비드형 제품에 사용된 미소 구체(14)는 바람직하게는 균일하고 효율적인 역반사를 제공하도록 실질적으로 구형이다. 또한, 입사광의 많은 비율이 역반사되도록 미소 구체(14)는 광 흡수를 최소화하도록 매우 투명하다. 미소 구체(14)는 종종 실질적으로 무색이지만 임의의 다른 방식에서는 착색 또는 채색될 수 있다. 미소 구체(14)는 유리, 비유리질 세라믹 합성물 또는 합성 수지로 제조될 수 있다. 일반적으로, 합성 수지로 제조된 미소 구체보다 단단하고 내구성이 있는 경향이 있기 때문에 유리나 세라믹 미소 구체가 바람직하다. 유용할 수 있는 미소 구체의 예는 미국 특허 제 1,175,224호[블리커(Bleeker)], 제 2,461,011[테일러(Taylor) 등], 제 2,726,161호[벡(Beck) 등의 '161호], 제 2,842,446호[벡 등의 '446호], 제 2,853,393호[벡 등의 '393호], 제 2,870,030호[스트래들리(Stradley) 등], 제 2,939,797호[린돈(Rindone) 등], 제 2,965,921호[블랜드(Bland) 등], 제 2,992,122호[벡 등의 '122호], 제 3,468,681호[자우페인(Jaupain)], 제 3,946,130호[팅(Tung) 등의 '130호], 제 4,192,576호[팅 등의 '576호], 제 4,367,919호[팅 등의 '919호], 제 4,564,556호[랑에(Lange)의 '556호], 제 4,758,469호[랑에의 '469호], 제 4,772,511호[우드(Wood) 등의 '511호], 및 제 4,931,414호[우드 등의 '414호]에 개시되어 있다.

- [0019] 미소 구체(14)는 전형적으로 약 10 내지 500 μm 의 평균 직경을 갖는다. 미소 구체가 약 20 내지 250 μm 의 평균 직경을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이들 범위보다 작은 미소 구체는 낮은 수준의 역반사를 제공하는 경향이 있고, 이들 범위보다 큰 미소 구체는 역반사 제품(10)에 바람직하지 않은 거친 조직을 부과할 수 있거나 또는 이러한 가요성이 요구되는 특징인 실시예에서 바람직하지 않게 가요성을 감소시킬 수 있다. 본 발명에 사용된 미소 구체(14)는 전형적으로 약 1.2 내지 3.0의 굴절률을 갖는다. 미소 구체(14)가 약 1.6 내지 2.7의 굴절률을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 미소 구체(14)가 약 1.7 내지 2.5의 굴절률을 갖는 것이 더욱 바람직할 수 있다.
- [0020] 바인더 층(30)이 반사 코팅(20)에 인접하도록 미소 구체의 층(12)은 바인더 층(30) 내에 부분적으로 매립된다. 바인더 층(30)은 임의의 적절한 재료 또는 재료들, 예컨대 아크릴, 우레탄, 에폭시, 고무, 올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 에틸렌 비닐아세테이트 코폴리머 또는 폴리에스테르를 포함할 수 있다. 바인더 층(30)은 예컨대 빌링슬리 등의 '317호에 더 설명된 바와 같은 임의의 적절한 기술을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 실시예에서, 별도의 바인더 층(30)이 제품(10) 내에 포함되지 않도록 반사 코팅(20) 또는 반사 코팅(20) 층 중 하나는 바인더 층으로 작용할 수 있다.
- [0021] 도2는 도1의 구역 2에 의해 지시된 미소 구체(14)의 일부의 확대도를 도시한다. 반사 코팅(20)은 제1 반사 층(22), 제2 반사 층(26), 및 제1 반사 층(22)과 제2 반사 층(26) 사이에 배치된 투명 스페이서 층(24)을 포함한다. 제1 반사 층(22)은 예컨대 하나 이상의 금속에 의해 하나 이상의 층으로 제조될 수 있고 반투명하도록 충분히 얇다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 반사 층에 대해 사용될 때 "반투명"이라는 용어는 가시광에 대해 부분적으로 반사성이 있고 부분적으로 투과성이 있는 층을 말한다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, "금속"이라는 용어는 원소 금속 및 금속 합금을 말한다. 적절한 금속의 예는 알루미늄, 크롬, 니켈, 니켈-크롬 합금, 스테인리스 강, 은을 포함한다. 또한, 제1 반사 층(22)은 각각이 하나 이상의 무기 또는 유기 재료를 포함하는 층의 스택일 수 있으며, 2개 이상의 이러한 층은 반사광과는 충분히 다른 굴절률을 갖는다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, "유기 재료"라는 용어는 모노머, 올리고머, 및 유기 또는 유기 금속 재료의 폴리머를 말한다. 적절한 무기 재료의 예는 예컨대 빙햄의 '305호와 빙햄의 '985호에 설명되어 있다. 적절한 유기 재료의 예는 예컨대 빙햄의 '305호, 빙햄의 '985호 및 플레밍 등의 '810호에 설명되어 있다. 따라서, 일부 실시예에서 제1 반사 층(22)은 단일 금속 층이고, 다른 실시예에서 제1 반사 층(22)은 다중 층을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 제1 반사 층(22)은 적어도 25% 투명하다. 일부 실시예에서, 제1 반사 층(22)은 약 50% 투명하고 50% 반사성이 있다. 일부 실시예에서, 제1 반사 층(22)은 적어도 약 3 nm의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 제1 반사 층(22)은 약 200 nm보다 작은 두께를 갖는다.
- [0022] 도2에서 제1 반사 층(22)이 미소 구체(14) 상에 이와 접촉하게 위치되는 것이 도시되더라도, 제1 반사 층(22)과 미소 구체의 층(12) 사이에 하나 이상의 추가 층이 위치될 수 있다. 예컨대, 중간 층 또는 층들이 미소 구체의 층(12)과 반사 코팅(20)의 제1 반사 층(22) 사이에 포함될 수 있다. 이러한 중간 층은 예컨대 빌링슬리 등의 '317호에 설명되어 있다. 이러한 중간 층은 역반사 광학계를 개선하도록 역반사 제품 내에 사용될 수 있다. 미소 구체(14)의 굴절률과, 제품이 노출 렌즈 역반사기인지 또는 캡슐화 역반사기인지에 따라, 이들 중간 층은 두께가 10 μm 수준이고 미소 구체(14)의 초점에 반사 코팅(20)을 위치시키는데 사용될 수 있다.
- [0023] 제2 반사 층(26)은 제1 반사 층(22)에 대향하여 스페이서 층(24) 상에 위치될 수 있다. 도2에서 제2 반사 층(26)이 스페이서 층(24) 상에 이와 접촉하게 위치되는 것이 도시되더라도, 제2 반사 층(26)과 스페이서 층(24) 사이에 하나 이상의 추가 층이 위치될 수 있다. 또한, 제2 반사 층(26)은 임의의 적절한 금속 또는 금속들, 예컨대 알루미늄, 크롬, 니켈, 니켈-크롬 합금, 스테인리스 강, 은을 포함할 수 있고, 각각이 하나 이상의 무기 또는 유기 재료를 포함하는 층의 스택으로 형성될 수도 있으며, 2개 이상의 이러한 층이 반사광과 충분히 다른 굴절률을 갖는다. 따라서, 일부 실시예에서 제2 반사 층(26)은 단일 층을 포함하고, 다른 실시예에서 제2 반사 층(26)은 다중 층을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 제2 반사 층(26)은 사실상 불투명하다. 일부 실시예에서, 제2 반사 층(26)은 적어도 약 20 nm의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 제2 반사 층(26)은 약 200 nm보다 작은 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 제2 반사 층(26)은 바인더 층(30)일 수도 있다.
- [0024] 제1 반사 층(22)과 제2 반사 층(26)은 임의의 적절한 기술, 예컨대 진공 금속화, 스퍼터 코팅, 증발, 화학 기상 증착(CVD) 및 플라즈마 강화 CVD를 사용하여 형성 또는 증착될 수 있다. 이들 및 다른 적절한 기술은 본 분야의 당업자에게 익숙할 수 있다.
- [0025] 일부 실시예에서, 색 변이 역반사 제품(10)은 하나 이상의 추가 층을 포함할 수 있다. 예컨대, 본 명세서에서 더욱 설명되는 바와 같이 미소 구체의 층(12)과 반사 코팅(20) 사이에 부착 촉진제가 제공될 수 있다. 다른 예

시적인 추가 층은 예컨대 미국 특허 제5,976,669호(플레밍)에 설명되어 있는 바와 같이 접착 촉진을 위한 실란 결합제를 포함할 수 있다.

- [0026] 제1 반사 층(22)과 제2 반사 층(26) 사이에 스페이서 층(24)이 배치된다. 스페이서 층(24)은 적어도 부분적으로 투명한 임의의 적절한 재료 또는 재료들, 예컨대 금속 산화물, 질화물, 산화질화물, 탄화물, 불화물 및 붕소 화물 등의 무기 유전성 재료, 또는 분자, 올리고머 및 폴리머를 포함하는 고체 유기 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 스페이서 층(24)은 유전성 재료를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 스페이서 층(24)은 모놀리식 아크릴레이트 폴리머를 포함할 수 있다. 스페이서 층(24)은 하나 이상의 층을 포함할 수 있다.
- [0027] 도2에 도시된 실시예에서, 스페이서 층(24)은 미소 구체의 층(12) 내에 하나 이상의 미소 구체(14)와 관련된 불균일한 두께를 갖는다. 스페이서 층(24)의 평균 두께는 예컨대 적어도 약 70 nm이다. 일부 실시예에서, 스페이서 층(24)은 약 1000 nm보다 작은 평균 두께를 가질 수 있다.
- [0028] 스페이서 층(24)은 임의의 적절한 기술, 예컨대 증발, 플라즈마 증착, 용액 코팅, 압출 코팅, 그라비아 코팅 또는 스프레이 코팅을 사용하여 형성될 수 있다. 이들 및 다른 적절한 기술은 본 분야의 당업자에게 익숙할 것이다. 일부 실시예에서, 스페이서 층(24)은 본 명세서에 더욱 설명되는 바와 같이 금속 증발을 사용하여 형성된다.
- [0029] 일부 실시예에서, 반사 코팅(20)의 적어도 하나의 층은 미소 구체의 층(12)의 복수의 미소 구체의 각각의 미소 구체(14)와 관련된 불균일한 두께를 포함한다. 이러한 불균일한 두께는 제1 방향으로부터 색 변이 역반사 제품(10) 상에 입사하는 광이 제1 색상으로 역반사되고 제2 방향으로부터 제품(10) 상에 입사하는 광이 제1 색상과는 시각적으로 상이한 제2 색상으로 역반사될 수 있게 한다.
- [0030] 예컨대, 도1에 도시된 바와 같이, [이 경우 층(12)에 대략 수직인] 제1 방향으로부터 미소 구체(14)에 진입하는 입사광(I)은 미소 구체(14)의 중심을 향해 굴절되고, 미소 구체(14) 후방의 반사 코팅(20)으로부터 반사되고, 반사광 비임(R)에 의해 지시되는 바와 같이 입사광의 일반적인 방향으로 미소 구체(14)로부터 재유도된다. 입사광(I)이 반사 코팅(20)의 정면과 만날 때, 광의 일부는 제1 반사 층(22)에 의해 반사되고, 다른 일부는 제1 반사 층(22)을 통해 스페이서 층(24) 내로 지나간다. 그 다음, 투과된 광의 적어도 일부가 제2 반사 층(26)에 의해 반사되고 스페이서 층(24)을 통해 재투과된다. 재투과된 광의 적어도 일부는 제1 반사 층(22)을 통과하고, 여기서 제1 반사 층(22)에 의해 반사된 광의 일부와 구성적으로 또는 파괴적으로 간섭될 수 있다. 또한, 도1에 도시된 바와 같이, [이 경우 층(12)에 대해 비스듬하지만 역반사성에 대한 각도 한계 부근인] 제2 방향으로부터 미소 구체(14)로 진입하는 입사광(I')은 미소 구체(14)의 중심을 향해 굴절되고, 미소 구체(14) 후방의 반사 코팅(20)으로부터 반사되고, 반사된 광 비임(R')에 의해 지시된 바와 같이 입사광의 일반적인 방향으로 미소 구체(14)로부터 재유도된다. 입사광(I)과 반사 비임(R)은 입사광(I')과 반사 비임(R')과 비교하여 반사 코팅(20)의 상이한 두께를 통해 이동하여, 반사 비임(R')의 색상이 반사 비임(R)의 색상과 시각적으로 상이하게 된다. 이러한 색상 효과는 예컨대 방향(I)으로부터 방향(I')으로 관찰 각도를 바꿈으로써 역반사성에 대한 각도 한계보다 작은 관찰 각도에서 시각적으로 인지될 수 있다.
- [0031] 도1 및 도2에 도시된 실시예에서, 스페이서 층(24)은 불균일한 두께를 포함한다. 일부 실시예에서, 제1 반사 층(22) 또는 제2 반사 층(26)은 불균일한 두께를 포함할 수 있다. 이러한 실시예에서, 제품은 색상의 각도 의존 변이뿐만 아니라 역반사광의 강도의 각도 의존 변이를 나타낼 수 있다. 다른 실시예에서, 반사 코팅(20) 중 하나 이상의 층은 불균일한 두께를 포함할 수 있다. 예컨대, 도2에 도시된 바와 같이, 반사 코팅(20)은 스페이서 층(24)이 미소 구체(14)의 중심 부근으로부터 반경방향을 따라 측정된 평균 두께 t_1 을 갖는 제1 영역(28)을 포함할 수 있다. 반사 코팅(20)의 제2 영역(29)에서 스페이서 층(24)은 평균 두께 t_2 를 가질 수 있다. 도2에 도시된 실시예에서, 두께 t_2 는 두께 t_1 보다 크다.
- [0032] 반사 코팅(20)의 하나 이상의 층의 두께는 불균일한 두께를 생성하도록 임의의 적절한 방식으로 변경될 수 있다. 예컨대, 두께는 두께 구배를 따를 수 있다. 도2에 도시된 실시예에서, 스페이서 층(24)은 미소 구체(14) 후방에서 초승달과 같은 단면 형상을 갖는 불균일한 두께 변화를 갖는다.
- [0033] 스페이서 층(24)의 두께는 (유전성 재료의 굴절률을 고려하여) 구조적 간섭에 대해 광의 1/4 파장의 수배일 수 있다. 광이 이러한 스페이서 층을 통해 역반사될 때, 적절한 파장을 갖는 광은 구조적 간섭에 대해 동일 위상으로 반사 및 투과된 비임을 가질 수 있다. 다른 색상의 광은 적어도 부분적으로 파괴적 간섭을 가질 수 있다. 이러한 스페이서 층(24)을 갖는 제품(10)이 백색광에서 고정된 각도로 관찰될 때, 제품(10)은 강한 특징의 색상, 예컨대 청색 또는 녹색을 반사할 수 있다. 또한, 스페이서 층(24)은 백색광으로 수직 입사하게 조명될

때 제품(10)이 색상이 있는 광을 역반사할 수 있도록 하는 두께를 가질 수 있다. 역반사와 색상의 조합은 제품을 인지하기 용이하게 할 수 있고, 개시된 색 변이와 조합될 때 제품이 확산 또는 반사하는 백색 또는 채색된 반사기로서만 기능하는 경우에 비해 제품과 그 위치 또는 조건을 훨씬 눈에 띄게 하도록 할 수 있다.

[0034] 제품(10)으로부터 반사된 색상은 미소 구체(14)를 통해 지나가는 광의 광학 경로 길이와 그 개별 반사 코팅(20)에 의존할 수 있다. 제품(10)이 사실상 수직 입사[즉, 도1의 미소 구체의 층(12)에 사실상 수직]하는 광으로 관찰될 때, 특정 색상, 예컨대 녹색이 보인다. 본 명세서에 설명된 바와 같이, 제품(10)의 미소 구체의 층(12)에 사실상 수직으로 입사하는 광의 일부는 제1 반사 층(22)을 통해 지나가고 제품(10)의 제2 영역(29)에 근접하여 스페이서 층(24)을 통과할 수 있다. 제2 영역에서 스페이서 층은 평균 두께 t_2 를 갖는다. 따라서, 광은 일부가 제1 반사 층(22)과 미소 구체(14)를 통해 다시 지나가기 전에 대략 두께 t_2 의 2배를 이동할 수 있다. 제품(10)으로부터의 입사 및 반사 각이 수직이기보다는 비스듬할 때, 스페이서 층(24)이 두께 t_2 보다 작은 평균 두께 t_1 를 갖는 제1 영역(28)에 근접한 구역 등의 스페이서 층(24)의 감소된 두께 구역을 비스듬한 각도로 진입하는 광의 적어도 일부가 횡단하기 때문에, 반사 코팅(20)을 통한 전체 광학 경로 길이는 도2에 도시된 실시예보다 짧다. 따라서, 제품(10)이 비스듬한 각도로 관찰될 때, 단파장 색상, 예컨대 청색이 관찰될 수 있다.

[0035] 즉, 제1 방향으로부터 제품(10) 상에 입사하는 광은 제1 색상으로 반사되고, 제2 방향으로부터 제품(10) 상에 입사하는 광은 제1 색상과는 시각적으로 상이할 수 있는 제2 색상으로 역반사된다. 따라서, 색 변이 역반사 제품(10)은 광을 불균일하게 반사시킨다. 제1 방향은 미소 구체의 층(12)에 사실상 수직인 것이 바람직할 수 있다. 또한, 제1 및 제2 방향이 적어도 10도만큼 상이한 것이 바람직할 수 있다. 제1 및 제2 방향이 적어도 30도만큼 상이한 것이 더욱 바람직할 수 있다.

[0036] 일반적으로, 색상은 CIE 1931 표준 색상 측정 시스템을 사용하여 측정될 수 있다. 이러한 시스템은 CIE 색상 정합 시스템 내의 색상 자극의 색도를 나타내는 색도 좌표(x , y)에 의해 구체화된 점을 포함하는 이차원 다이어그램을 사용한다. 제품의 색상 또는 제품의 구역은 CIE 색도 다이어그램(예컨대, 도4 참조) 상의 점(x , y) 또는 구역[하나 이상의 색도 좌표 (x , y)로 표현됨]에 의해 구체화될 수 있다. 색 변이 역반사 제품(10)에 의해 반사된 제1 및 제2 색상은 각각 CIE 색도 좌표 (x_1y_1), (x_2y_2)에 의해 특징 지워진다. $|x_2 - x_1|$ 과 $|y_2 - y_1|$ 중 큰 값은 적어도 0.05인 것이 바람직할 수 있다. $|x_2 - x_1|$ 과 $|y_2 - y_1|$ 중 큰 값은 적어도 0.1인 것이 더욱 바람직할 수 있다. 예컨대, 제이. 에이. 도브로볼스키(J.A. Dobrowolski)의 "캐나다 국립 연구 위원회에서의 박막 위조 방지 코팅 연구(Research on thin film anticounterfeiting coatings at the National Reserach Council of Canada)"[응용 광학, 28(14):2702-2717(1989)]와 쇼 등의 '895호를 참조하라.

[0037] 스페이서 층(24)을 형성하도록 반사 코팅(20) 내에 사용된 층은 요구되는 두께를 갖는 재료의 층을 배치하는데 적절한 현재 공지되어 있거나 후에 개발될 기술을 사용하여 미소 구체의 층(12)과 광학적으로 관련되어 배치될 수 있다. 이러한 기술은 유기 용제 코팅 기술, 액체 반응 코팅 기술, 압출 코팅 기술, 그라비아 코팅 기술, 물리 및 화학 기상 증착 기술, 플라즈마 증착 기술, 필름 적층 기술 등을 포함할 수 있다.

[0038] 폴리머 층을 코팅하는 예시적인 기술은 미국 특허 제6,503,564호(플레밍 등의 '564호)에 개시된 프리-폴리머(pre-polymer) 기상 증착 방법을 포함한다. 간단히, 이들 방법은 구조화된 기판 상에 프리-폴리머 증기를 응축시키고, 기판 상에 재료를 경화시키는 것을 포함한다. 이들 방법은 제어된 화학 성분을 갖고 구조화된 기판의 기본 프로파일을 보존하는 폴리머 코팅을 형성하는데 사용될 수 있다. 동일하거나 또는 상이한 재료의 다중 코팅은 반사 코팅 내에 스페이서 층을 형성하도록 이러한 방식으로 적용될 수 있다.

[0039] 본 발명의 색 변이 역반사 제품의 미소 구체의 층과 광학적으로 관련된 반사 코팅을 제조하는 바람직한 방법은 도3에 도시된 코팅 공정의 태양을 포함할 수 있다. 공정은 (예컨대, 청정한 환경을 제공하기 위해, 비활성 분위기를 제공하기 위해, 또는 다른 이유로) 챔버(118) 내의 코팅 구역을 선택적으로 둘러싸는 대기압에서 또는 챔버(118)가 진공 챔버인 감소된 압력에서 수행될 수 있다.

[0040] 도3에 도시된 바와 같이, 색 변이 역반사 제품(112)이 챔버(118) 내에 제공된다. 색 변이 역반사 제품(112)은 본 명세서에 설명되는 바와 같은 임의의 적절한 색 변이 역반사 제품을 포함할 수 있다. 색 변이 역반사 제품(112)은 예컨대 미국 특허 제6,355,302호[반덴베르크(Vandenberg) 등]에 설명된 바와 같이 캐리어 필름에 부착된 미소 구체의 층을 포함할 수 있다. 미소 구체의 층은 미소 구체(111)를 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 제품(112)은 챔버(118) 내에 색 변이 역반사 제품(112)을 위치시키기 전에 형성된 제1 반사 층[예컨대, 도2의 제1 반사 층(22)]을 포함할 수 있다. 이와 달리, 선택적인 증착 스테이션(130)(예컨대, 금속화 스테이션)은 임의의 적절한 기술, 예컨대 진공 금속화, 스퍼터링, 증발, 화학 기상 증착(CVD) 및 플라즈마 강화 CVD를 사용하

여 미소 구체의 층에 인접하여 제1 반사 층을 증착하도록 챔버(118) 내에 포함될 수 있다.

[0041] 제1 반사 층의 증착 전에, 미소 구체의 층은 제1 반사 층을 미소 구체의 층에 부착하는 것을 촉진하도록 처리될 수 있다. 임의의 적절한 기술, 예컨대, 플라즈마 처리, 코로나 처리, 화염 처리 또는 UV/오존 처리가 미소 구체의 층을 처리하도록 사용될 수 있다. 또한, 하나 이상의 중간 층은 본 명세서에서 더욱 설명되는 바와 같이 제1 반사 층을 증착하기 전에 미소 구체의 층 상에 형성될 수 있다.

[0042] 그 다음, 스페이서 층[예컨대, 도2의 스페이서 층(24)]은 코팅 재료(100)를 사용하여 제1 반사 층 상에 증착된다. 액체 모노머 또는 프리-폴리머의 형태로 공급된 코팅 재료(100)는 펌프(104)를 거쳐 증발기(102) 내로 계량될 수 있다. 본 명세서에 상세히 설명되는 바와 같이, 코팅 재료(100)는 급속 증발과 캐리어 가스 충돌 기화를 포함하는 몇몇 기술 중 하나에 의해 증발될 수 있다. 코팅 재료(100)가 선택적인 노즐(122)을 통해 미세 액적으로 분무화되어 액적이 증발기(102) 내측에서 후속적으로 기화되는 것이 바람직할 수 있다. 선택적으로, 캐리어 가스(106)는 코팅 재료(100)를 분무하고 노즐(122)을 통해 증발기(102)로 액적을 유도하는데 사용될 수 있다. 액체 코팅 재료(100) 또는 액체 코팅 재료(100)의 액적의 기화는 증발기(102)의 가열된 벽과의 접촉, [선택적으로 히터(108)에 의해 가열되는] 선택적인 캐리어 가스(106)에 의한 접촉, 또는 어떤 다른 가열된 표면과의 접촉을 통해 수행될 수 있다. 액체 코팅 재료(100)를 증발시키기 위한 임의의 적절한 조작이 본 발명에서 사용하기 위해 고려된다.

[0043] 증발 후에, 코팅 재료(100)는 코팅 다이(110)를 통해 그리고 색 변이 역반사 제품(112)의 제1 반사 층 상으로 유도될 수 있다. (도시되지 않은) 마스크는 제1 층의 선택된 부분을 코팅하도록 코팅 다이(110)와 색 변이 역반사 제품(112) 사이에 선택적으로 위치될 수 있다. 선택적으로, 제1 반사 층의 표면은 글로 방전 소스(source), 무성 방전 소스, 코로나 방전 소스 등의 전기 방전 소스(120)를 사용하여 예비 처리될 수 있다. 예비 처리 단계는 예컨대 코팅 재료(100)를 제1 반사 층에 부착하는 것을 개선하기 위해 또는 다른 목적을 위해 계면 화학을 변형하도록 선택적으로 수행된다. 또한, 미소 구체의 층, 제1 반사 층의 표면 또는 이들 모두는 본 명세서에서 논의되는 바와 같이 접착 촉진제로 선택적으로 예비 처리될 수 있다.

[0044] 모노머 또는 프리-폴리머 증기가 코팅 다이(110)를 빠져나가는 응축 온도 이하의 온도에서 색 변이 역반사 제품(112)이 유지되는 것이 바람직할 수 있다. 색 변이 역반사 제품(112)은 드럼(114)의 표면 상에 위치되거나 또는 이에 일시적인 관계로 배치될 수 있다. 드럼(114)은 역반사 제품(112)이 층 두께를 제어하도록 선택된 속도로 코팅 다이(110)를 지나 이동될 수 있게 한다. 또한, 드럼(114)은 프리-폴리머 증기의 응축 온도 이하로 역반사 제품(112)을 유지하도록 적절한 바이어스 온도로 유지될 수 있다. 제품(112) 상에 경화 재료(100)를 응축한 후에, 액체 모노머 또는 프리-폴리머 층은 스페이서 층을 형성하도록 경화될 수 있다. 재료를 경화시키는 것은 일반적으로 가시광, 적외선 방사, 전자 비임 방사, 이온 방사 또는 (플라즈마로부터의) 자유 라디칼, 또는 열 또는 임의의 다른 적절한 기술을 사용하여 기관 상에 재료를 조사하는 것을 포함한다. 제품(112)이 회전 가능한 드럼(114) 상에 장착될 때, 방사선 소스(116)는 바람직하게는 모노머 또는 프리-폴리머 증기 소스로부터 하류에 위치되어 코팅 재료(100)가 제1 반사 층의 표면 상에 연속적으로 도포 및 경화될 수 있다. 기관의 다중 회전 또는 통과는 이전의 회전 동안 증착 및 경화된 층 상에 모노머 증기를 연속적으로 증착 및 경화시키도록 이용될 수 있다. 일부 실시예에서, 본 명세서에서 더욱 설명되는 바와 같이 제2 반사 층이 스페이서 층 상에 증착된 후 스페이서 층이 경화될 수 있다.

[0045] 코팅 재료(100)가 스페이서 층을 형성하도록 방사선 소스(116)에 의해 경화된 후, 제2 반사 층[예컨대, 도2의 제2 반사 층(26)]이 임의의 적절한 기술, 예컨대 진공 금속화, 스퍼터링, 증발, 화학 기상 증착(CVD) 및 플라즈마 강화 CVD를 사용하여 스페이서 층 상에 증착될 수 있는 선택적인 증착 스테이션(140)(예컨대, 금속화 스테이션)을 색 변이 역반사 제품(112)이 지나간다. 이와 달리, 제2 반사 층은 드럼(114)을 역전시키고 증착 스테이션(130)을 이용하여 증착될 수 있다. 또한, 색 변이 역반사 제품(112)이 챔버(118)로부터 제거된 후 제2 반사 층이 증착될 수 있다. 제2 반사 층을 증착한 후, 본 명세서에 더욱 설명되는 바와 같이 미소 구체의 층에 대향된 반사 코팅 상에 바인더 층 또는 기관이 형성될 수 있다.

[0046] 도3에 도시된 장치가 각각 하나 이상의 무기 또는 유기 재료를 포함하고 2개 이상의 이러한 층이 광을 충분히 반사하도록 상이한 굴절률을 갖는 층의 스택으로서 제1 또는 제2 반사 층을 도포하도록 변형될 수 있다는 것은 본 분야의 당업자에게 명백할 것이다. 또한, 도3에 도시된 장치는 요구되는 바와 같이 추가 코팅 재료를 도포하도록 변형될 수 있다는 것은 본 분야의 당업자에게 명백할 것이다. 예컨대, 무기, 유기 금속 또는 비폴리머 층은 스퍼터링, 화학 기상 증착, 전기 도금, 용제로부터의 응축 및 다른 이러한 방법을 포함하는 현재 공지되어 있거나 또는 후에 개발될 적절한 방법을 사용하여 증착될 수 있다. 제1 반사 층이 증착되기 전, 제1 반사 층이

증착된 후, 또는 스페이서 층이 증착된 후, 이들 추가 층은 미소 구체의 층 상에 직접 증착될 수 있다.

- [0047] 일부 실시예에서, 접착 촉진제는 미소 구체의 층과 반사 코팅 사이 또는 제1 반사 층과 스페이서 층 사이에 코팅될 수 있다. 접착 촉진제는 예컨대 반사 코팅과 미소 구체의 층 사이 또는 제1 반사 층과 스페이서 층 사이의 층간 접착을 향상시키도록 선택될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 다중층 반사 코팅의 폴리머 층과, 예컨대 유리 또는 세라믹 미소 구체일 수 있는 광학 소자 사이의 접착을 촉진하는 실란 결합제가 사용될 수 있다. 예시적인 실란 결합제는 아미노프로필트리에톡시실란, 글리시독시프로필트리에톡시실란, 메트아크릴옥시프로필트리에톡시실란 및 비닐트리에톡시실란을 포함한다. 또한, 티타네이트 결합제가 접착 촉진제로서 사용될 수 있으며, 그 예는 이소프로필 트리(디옥틸)포스페이트 티타네이트, 디메트아크릴옥소에틸렌 티타네이트, 및 티타늄(테트라이소프로폭사이드)를 포함한다. 또한, 헥사메틸디실라잔 등의 실라잔이 접착 촉진제로서 사용될 수 있다. 실란 결합제의 예는 미국 특허 제5,200,262호[리(Li)]에 개시되어 있다.
- [0048] 도3에 도시된 방법의 다양한 태양을 수행하기에 적절한 장치는 예컨대 플레밍 등의 '564호, 미국 특허 제6,012,647호[라이온스(Lyons) 등의 '647호], 제6,045,864호(라이온스 등의 '864호), 제4,722,515호[햄(Ham)], 제4,842,893호[이알리지스 등의 '893호], 제4,954,371호(이알리지스의 제'371호), 제5,097,800호[쇼 등의 '800호], 및 제5,395,644호[아피니토(Affinito)]에 설명되어 있다. 도3에 도시된 방법의 이들 및 다른 태양을 수행하기에 적절한 수 있는 장치 및 장치의 일부는 인용된 문헌에 상세히 설명되어 있다.
- [0049] 도3에 도시된 공정에 사용하기에 적절할 수 있는 예시적인 모노머 및 올리고머는 아크릴레이트, 메트아크릴레이트, 아크릴아미드, 메트아크릴아미드, 비닐 에테르, 말레이트, 시나메이트, 스티렌, 올레핀, 비닐, 에폭사이드, 실란, 펄라민, 히드록시 작용 모노머, 및 아미노 작용 모노머를 포함한다. 적절한 모노머 및 올리고머는 하나 이상의 반응 그룹을 가질 수 있고, 이들 반응 그룹은 동일한 분자에 상이한 화학적 성질을 가질 수 있다. 프리-폴리머는 요구되는 굴절률 등의 광범위한 광학 성질을 달성하도록 반사 코팅의 하나 이상의 층 내에서 혼합될 수 있다. 또한, 증기 상으로부터의 반응 재료를 그 표면 상에 이미 화학적으로 반응성이 있는 층을 갖는 기판 상으로 코팅하는데 유용할 수 있으며, 이러한 반응성 층의 예는 모노머, 올리고머, 개시제, 촉매, 물, 또는 히드록시, 카르복시산, 이소시아네이트, 아크릴레이트, 메트아크릴레이트, 비닐 에폭시, 실릴, 스티릴, 아미노, 펄라민 및 알데하이드 등의 반응 그룹을 포함한다. 이들 반응은 화학 물질에 적절한 개시제 및 촉매와 함께 또는 몇몇 경우 개시제 또는 촉매 없이 열적으로 또는 방사선 경화에 의해 개시될 수 있다. 하나 이상의 프리-폴리머 시작 재료가 사용될 때, 성분은 함께 증발 및 증착될 수 있거나 또는 별도의 증발 소스로부터 증발될 수 있다.
- [0050] 증착된 프리-폴리머 재료는 사실상 균일하고 사실상 연속적인 방식으로 도포될 수 있거나, 또는 예컨대 광학 소자의 선택된 부분 또는 부분들만을 덮는 아일랜드로서 불연속적인 방식으로 도포될 수 있다. 불연속적인 도포는 예컨대 불필요한 부분의 순차적인 제거를 포함하는 마스크 또는 다른 적절한 기술을 사용하여 문자, 숫자 또는 다른 표시의 형태로 제공될 수 있다.
- [0051] 프리-폴리머 기상 증착은 약 0.01 μm 내지 약 50 μm 의 두께를 갖는 얇은 필름을 형성하는데 특히 유용하다. 두꺼운 층은 증기에 대한 기판의 노출 시간을 증가시키거나, 분무기에 대한 유체 성분의 유량을 증가시키거나, 또는 다중 경로 위의 코팅 재료에 기판을 노출함으로써 형성될 수 있다. 증기에 대한 역반사 제품의 노출 시간을 증가시키는 것은 다중 증기 소스를 시스템에 추가하거나 또는 제품이 시스템을 통해 이동하는 속도를 감소시킴으로써 달성될 수 있다. 상이한 재료의 층상 코팅은 각각이 증착된 상이한 코팅 재료를 사용한 순차적인 코팅 증착에 의해, 또는 기판 이동 경로를 따라 서로 변위된 상이한 소스로부터의 재료를 동시에 증착함으로써 형성될 수 있다.
- [0052] 본 명세서에 설명된 색 변이 제품의 몇몇 미소 구체 각각에 대해 불균일한 두께를 포함하는 스페이서 층을 생성하도록 다양한 기술이 사용될 수 있다. 이러한 예시적인 기술 중 하나는 상이한 양의 모노머를 상이한 두께로 직접 응축하는 것이다. 이러한 기술은 예컨대 쇼 등의 '895호에 설명되어 있다. 이와 달리, 모노머의 균일한 두께는 모든 영역에 증착된 후, 각각의 미소 구체에 대한 상이한 영역에서 스페이서 층 두께가 상이한 정도로 수축될 수 있다. 스페이서 층의 폴리머화 정도를 제어함으로써, 스페이서 층의 두께가 제어될 수 있다. 또한, 이러한 기술은 쇼 등의 '895호에 더욱 설명되어 있다.
- [0053] 표1은 다양한 방법을 사용하여 스페이서 층을 형성하도록 배치될 수 있는 폴리머 및 프리-폴리머 재료의 몇몇 예를 나열한다. 모노머 또는 모노머로 제조된 폴리머의 공지된 굴절률이 각각의 재료에 대해 주어진다. 상이한 굴절률은 요구되는 굴절률을 갖거나 또는 요구되는 굴절률을 얻도록 하나 이상의 다른 재료와 혼합될 수 있는 이들 또는 다른 시작 재료를 선택함으로써 달성될 수 있다. 적절할 수 있는 다른 폴리머는 플레밍 등의

'564호에 개시되어 있다.

표1

폴리머 또는 프리-폴리머 재료	모노머 공급자	굴절률 (모노머)	굴절률 (폴리머)
폴리(비닐 나프탈렌)	Aldrich (Milwaukee, WI)	--	1.6818
폴리(스티렌)	Aldrich	1.547	1.592
폴리(라우릴 메트아크릴레이트)	Aldrich	1.445	1.474
폴리(트리메틸 시클로헥실 메트아크릴레이트)	Aldrich	1.456	1.485
폴리(펜타플루오로-스티렌)	Aldrich	1.406	--
폴리(트리플루오로에틸 메트아크릴레이트)	Aldrich	1.361	1.437
폴리(디브로모프로펜)	Aldrich	1.5573	--
폴리(벤질 메트아크릴이트)	Aldrich	1.512	1.568
폴리(에틸렌 글리콜 페닐 에테르 아크릴레이트)	Aldrich	1.518	--
폴리(펜타데카플루오로-옥틸 아크릴레이트)	3M (St. Paul, MN)	1.328	1.339
폴리(오소-세크-부틸 디브로모페닐 아크릴레이트)	3M	1.562	1.594
에톡실레이티드 트리메틸올- 프로판 트리아크릴레이트	Sartomer (Exton, PA)	1.4695	--
트리스(2-히드록시 에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트	Sartomer	1.4489	--
에톡실레이티드 비스페놀 A 디아크릴레이트	Sartomer	1.4933	--
1,6 헥산디올 디아크릴레이트	Sartomer	1.456	--
이소옥틸 아크릴레이트	Sartomer	1.4346	--
이소보닐 아크릴레이트	Sartomer	1.4738	--
트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트	Sartomer	1.44	

본 발명의 색 변이 역반사 제품은 다양한 적용예에 사용될 수 있다. 예컨대, 제품은 차량 확인 배지, 광고 또는 표지에 사용하기 위한 장식 효과를 제공할 수 있다. 제품은 변경 또는 보안 인증의 증거를 제공하도록 여권, 운전 면허증, 신분증 카드 등의 기관에 고정될 수 있다. 제품은 역반사광의 색상에 기초하여 위치 정보를 제공할 수 있다. 제품은 정보 또는 다른 목적으로 시각적으로 인지할 수 있는 역반사광 색상의 변화가 요구될 때 본 분야의 당업자에게 명백할 수 있는 다른 용도를 가질 수 있다.

이제 본 발명은 모든 부분 및 비율이 달리 지시되지 않으면 중량 기준인 이하의 비제한적인 예를 참조하여 설명된다.

예

1.93의 굴절률과 60 μm 의 공칭 직경을 갖는 고굴절률 유리 비드는 미소 구체의 층을 갖는 비드코트 캐리어를 형성하는 폴리에스테르 필름 캐리어 상의 폴리에틸렌 층 내에 부분적으로 매립된다. 반사 코팅은 3개의 별도의

코팅 경로 내의 미소 구체의 층 상에 형성된다. 각각의 코팅 경로들 사이에서 챔버가 대기 중으로 개방된다. 비드코트 캐리어는 진공 챔버 내에 적재되고 압력은 2.7×10^{-5} torr로 감소된다. 비드코트는 100 와트 전력에서 질소 플라즈마로 제1 플라즈마 처리되고, 그 다음 4 nm(목표 두께) 크롬 층은 반투명 제1 반사 금속 층을 형성하도록 아르곤 가스와 함께 12,250 와트 전력을 사용하여 스퍼터 코팅된다. 목표 선 속도는 15 m/min(50 ft/min)이고, 실제 속도는 분명한 미끄러짐으로 인해 약 12 m/min(40 ft/min)이다. 진공 챔버는 크롬 제1 반사 금속 층과 함께 비드코트 캐리어의 검사를 허용하도록 개방된다. 그 다음, 캐리어는 진공 챔버 내에 재적재되고 압력은 3.5×10^{-6} torr로 감소된다. 600 nm 아크릴레이트 스페이서 층은 50 ft/min의 웹 속도로 증착된다. 아크릴레이트 스페이서 층은 유씨비 케미컬스(UCB Chemicals)의 IRR-214 사이클릭 다아크릴레이트 48.5%, 라우릴 아크릴레이트 48.5%, 및 유씨비 케미컬스의 EBECRYL™ 170 아크릴레이티드 산 합성물 3%를 포함하는 혼합물로 형성된다. 제3 경로에서, 30 nm의 알루미늄은 제2 반사 금속 층을 형성하도록 저항식으로 가열된 기화 보트로부터 증기 증착된다.

[0060] 폴리우레탄 접착 바인더 층은 비드코트 캐리어 상에 위치한 색 변이 역반사 제품에 도포된다. 접착 바인더 층은 솔베이 케미컬스(Solvay Chemicals)의 엡실론 카프로락톤 및 폴리(1,4-부틸렌글리콜)의 CAPA™ 720(이제 CAPA 7201A) 블록 코폴리머 10.6 g, 밀리켄 코포레이션(Milliken Corporation)의 SYN FAC™ 8009 알콕실레이트 18.0 g, 퍼스토프 인크.(Perstorp Inc.)의 PERSTORP™ TP30 아크릴 폴리올 3.4 g, 디부틸틴 디라우레이트 3 방울, 바이엘 코포레이션(Bayer Corp.)의 MONDUR™ ML 디페닐메탄 디이소시아네이트와 CAPA 720 블록 코폴리머를 4:1의 물 비율로 반응시켜 제조된 폴리우레탄 프리폴리머 60.4 g, 및 실란 접착 촉진제 4.6 g을 혼합하여 제조된다. 실란 접착 촉진제는 위트코 코포레이션(Witco Corp.)의 A074 아미노프로필메틸 디에톡시 실란 3.05 부와 프로필렌 카보네이트 1.625 부를 반응시켜 합성된 디에톡시 실란 2.44 g과, 위트코 코포레이션의 A1100 아미노프로필 트리에톡시 실란 3.63 부와 프로필렌 카보네이트 1.675 부를 반응시켜 합성된 트리에톡시 실란 2.46 g의 혼합물로 제조된다. 생성된 반응성 폴리우레탄 혼합물은 0.15 mm(6 mil) 간격으로 설정된 노치 바이 코팅기로 코팅되고 66 °C에서 3분 동안 경화된 후, 100% 폴리에스테르 직물 기판이 반경화 접착제 상에 적용되고 104 °C에서 10분 동안 경화된다. 4주 후에, 폴리에스테르 필름 기판은 노출 렌즈 색 변이 역반사 제품을 생성하도록 벗겨진다. 재료는 주변 광 조건에서 회색이 도는 청색-녹색 외양을 갖는다. 역반사시, 재료는 청색 또는 녹색을 나타내고 샘플의 배향이 변이됨에 따라 녹색 또는 청색으로 변이된다. 역반사 계수(Ra)는 0.2° 관찰 각과 -4° 진입 각도에서 214이다. 25회의 가정의 세탁 사이클 후에, 이러한 샘플은 초기 Ra의 50% 이상으로 유지된다.

[0061] 도4는 예의 색 변이 역반사 제품에 대해 CIE x-y 색도 좌표를 사용하는 색도 다이어그램이다. 약 21 cm × 24 cm 면적의 색 변이 역반사 제품은 CIE 2° 관찰자 및 발광체 A를 사용하여 검사된다. 밤 시간 색상 측정을 위한 보통의 값인 0.33° 로 관찰 각이 고정되고, 진입 각은 0° 에서 60° 로 2° 단계로 변화된다. 밤 시간 색상에 대한 생성된 CIE 색상 좌표는 황색-녹색부터 녹색, 청색, 보라색, 자주색, 분홍색, 주황색 및 최종적으로 백색으로의 부드럽고 연속적인 나선형 커브로 변화된다. 한번에 검사되는 샘플의 면적에 걸쳐 변화하기 때문에 이들 값은 몇몇 색 변이의 실제 평균이다.

[0062] 도5는 주사 전자 현미경을 사용하여 취한 예의 색 변이 역반사 제품의 일부의 사진이다. 코팅된 유리 미소 구체의 단면은 주사 전자 현미경으로 검사된다. 도5는 미소 구체의 층 상에 형성된 반사 코팅을 도시한다. 코팅은 매우 얇으며, 비드 표면의 구조의 윤곽을 형성하고, 목표 두께에 근접한다. 도5에서 알 수 있는 바와 같이, 반사 코팅은 각각의 미소 구체와 관련된 불균일한 두께를 포함한다.

[0063] 본 명세서에 인용된 모든 참고문헌은 본 발명 전체에서 참조로서 본 명세서에 명백히 포함된다. 본 발명의 예시적인 실시예가 논의되고 본 발명의 범위 내에서 가능한 변형으로 참조된다. 본 발명의 이들 및 다른 변경 및 변형은 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 본 분야의 당업자에게 명백할 것이고, 본 발명은 본 명세서에 제시된 예시적인 실시예로 제한되지 않는다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 이하에 제공된 청구의 범위에 의해서만 제한되는 것이 아니다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도1은 색 변이 역반사 제품의 일부의 일 실시예의 개략 단면 다이어그램이다.

[0013] 도2는 도1의 구역 2에서 취한 미소 구체의 일부의 개략 확대도이다.

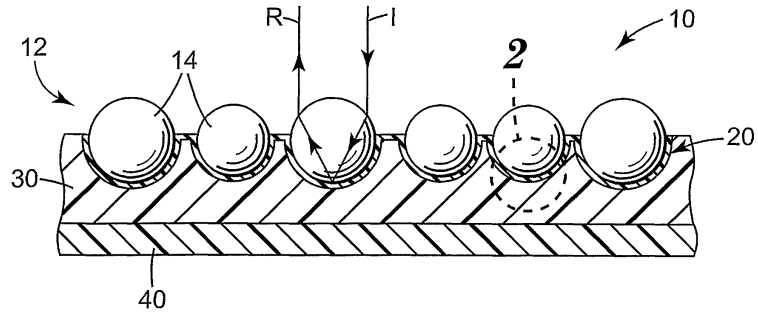
[0014] 도3은 코팅 장치의 일 실시예의 개략 다이어그램이다.

[0015] 도4는 예의 색 변이 역반사 제품에 대해 CIE x-y 색도 좌표를 사용한 색도 다이어그램이다.

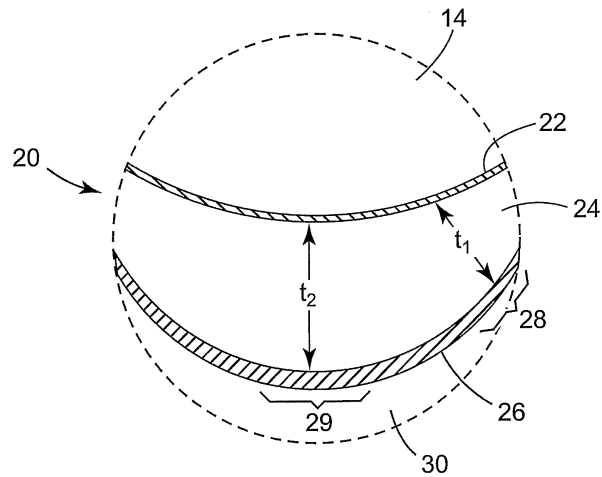
[0016] 도5는 주사 전자 현미경을 사용하여 취한 예의 색 변이 역반사 제품의 일부의 사진이다.

도면

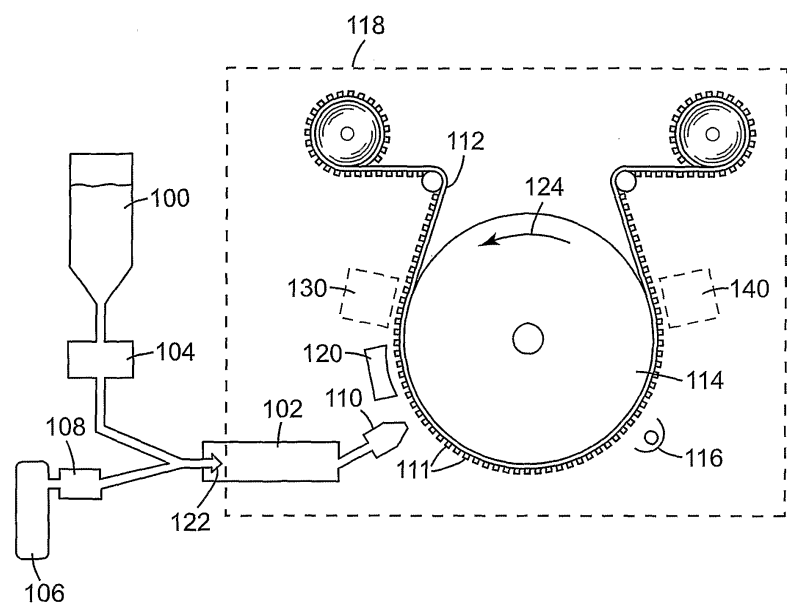
도면1



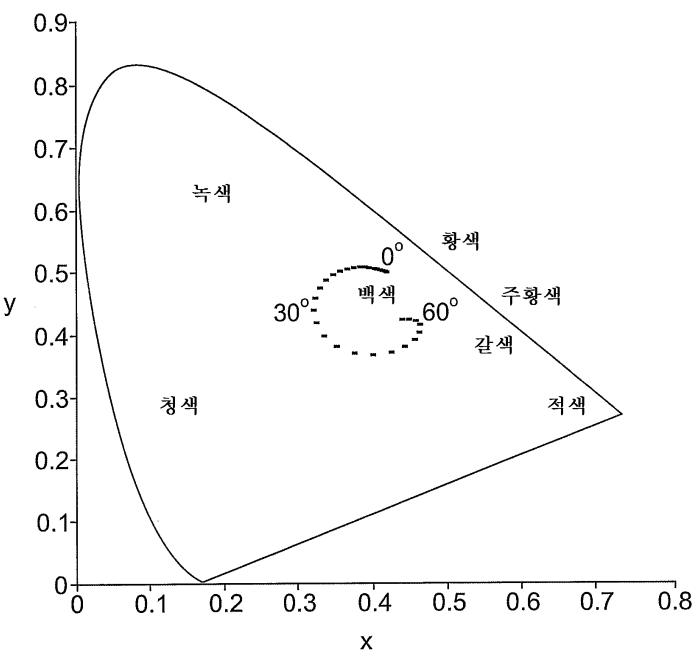
도면2



도면3



도면4



도면5

