

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	PCT/CN2019/122760
International filing date:	03 December 2019 (03.12.2019)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: CN
	Number: 201811496303.1
	Filing date: 07 December 2018 (07.12.2018)
Date of receipt at the International Bureau:	11 March 2020 (11.03.2020)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请文件副本。

申 请 号： 201811496303.1

申 请 类 型： 发明专利

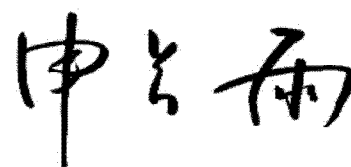
发 明 创 造 名 称： 一种颜料的制造方法

申 请 日： 2018.12.07

申 请 人： 深圳市融光纳米科技有限公司

发明人或设计人： 马道远、郭凌杰

局长
申长雨



2020年03月09日

权 利 要 求 书

1、一种颜料的制造方法，其特征在于，所述方法包括：
提供衬底；

5 在所述衬底上依次形成叠加的多套薄膜，每套所述薄膜包括依次叠加的牺牲层和光学薄膜层，其中，所述牺牲层是具有压应力或低应力的脱膜剂；

对形成后的多套所述薄膜分别进行脱膜处理和粉碎处理，得到所述颜料。

10 2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述脱膜剂是通过蒸发镀膜之后在膜层中能产生压应力或低应力的可溶性物质。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述脱膜剂是无机盐、有机酸盐、碱基盐中的至少一种。

15 4、根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述无机盐为盐酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐中的至少一种；

所述有机酸盐为丙烯酸盐、醋酸盐、硬脂酸盐中的至少一种；

所述碱基盐为 NaOH、KOH、Ca(OH)₂ 中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述在所述衬底上依次形成叠加的多套薄膜，包括：

20 在所述衬底上蒸镀脱膜剂以形成一层牺牲层；

在蒸镀有所述牺牲层的衬底上镀制光学薄膜层，获得第一套所述薄膜；

重复上述步骤，在第一套所述薄膜上叠加牺牲层和光学薄膜层，进而在所述第一套薄膜上叠加第二套薄膜。

25 重复上述步骤，反复叠加牺牲层和光学薄膜层，进而在所述衬底上依次形成叠加的多套薄膜。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述在蒸镀有所述牺牲层的衬底上镀制光学薄膜层时，镀制所述光学薄膜层的方法包含物理气相沉积、化学气相沉积、原子层沉积中的至少一种。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述物理气相沉积为电阻热蒸镀、电子束蒸镀、溅射及离子辅助蒸发中的至少一种。

8、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述叠加的多套薄膜的套数是 10-55 套。

5 9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述光学薄膜层包括介质层、半导体层和金属层中的至少一种。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括：

预先通过多次试验调整所述牺牲层的厚度，以在脱膜处理时所述牺牲层可以分离所述薄膜。

说明书

一种颜料的制造方法

5 技术领域

本申请涉及薄膜技术领域，特别是涉及一种颜料的制造方法。

背景技术

10 结构色（structural color），又称物理色（physical color），是一种由光的波长引发的光泽，是由于昆虫体壁上有极薄的蜡层、刻点、沟缝或鳞片等细微结构，使光波发生折射、漫反射、衍射或干涉而产生的各种颜色。随着结构色技术的产品化，基于光学薄膜的颜料的制造越来越重要。

15 现有技术中，基于光学薄膜的颜料的制造方法，包括卷对卷的卷绕镀膜，或者在箱式镀膜机上多层叠加、中间间隔脱膜剂的牺牲层办法。但是，本申请的发明人在长期的研发过程中发现：卷绕镀膜的设备昂贵、生产效率低；而箱式镀膜机上多层叠加，中间间隔氯化钠脱膜剂作牺牲层的办法，生产过程中膜层不规则脱落、造成生产中断。

20 发明内容

本申请主要解决的技术问题是提供一种颜料的制造方法，能够在不增加生产成本的基础上，避免生产过程中膜层不规则脱落，从而避免生产中断。

25 为解决上述技术问题，本申请采用的一个技术方案是：提供一种颜料的制造方法，所述方法包括：提供衬底；在所述衬底上依次形成叠加的多套薄膜，每套所述薄膜包括依次叠加的牺牲层和光学薄膜层，其中，所述牺牲层是具有低应力或压应力的脱膜剂；对形成后的多套所述薄膜分别进行脱膜处理和粉碎处理，得到所述颜料。

本申请的有益效果是：区别于现有技术的情况，本申请提供衬底；
在所述衬底上依次形成叠加的多套薄膜，每套所述薄膜包括依次叠加的
牺牲层和光学薄膜层，其中，所述牺牲层是具有低应力或压应力的脱膜
剂；对形成后的多套所述薄膜分别进行脱膜处理和粉碎处理，得到所述
5 颜料。由于牺牲层是具有低应力或压应力的脱膜剂，而多层光学薄膜的
总应力是张应力，脱膜剂间隔其间，脱膜剂隔离、降低了光学薄膜张应
力的传递和积累，导致多套薄膜的总应力减小，避免生产过程中膜层不
规则脱落，通过这种方式，能够在不增加生产成本的基础上，避免生产
过程中膜层不规则脱落，从而避免生产中断。

10

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例描
述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图
仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出
15 创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。其中：

图1是本申请一种颜料的制造方法一实施方式的流程示意图；

图2是本申请一种颜料的制造方法又一实施方式的流程示意图；

图3是本申请一种颜料的制造方法步骤 S102 在一实际应用中形成的
叠加的多套薄膜的示意图。

20

具体实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案
进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实
施例，而不是全部实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人
25 员在没有做出创造性的劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本
申请保护的范畴。

在详细说明本申请的方法之前，先介绍一下与本申请相关的基础知
识以及现有技术情况。

结构色（structural color），又称物理色（physical color），是一种
30 由光的波长引发的光泽，是由于昆虫体壁上有极薄的蜡层、刻点、沟缝

或鳞片等细微结构，使光波发生折射、漫反射、衍射或干涉而产生的各种颜色。基于光学薄膜的颜料，即根据结构色产生颜色的原理，采用人工制造的方式工业化大规模生产得到可以产生颜色的光学薄膜，并进而得到的对应颜料。

- 5 基于光学薄膜的颜料，目前没有一个统一的专业称呼，有称为光变颜料，也有称为光干涉变色颜料还有珠光颜料。对于这一类颜料，市场上根据颜料性能，分为两大类俗称：变色龙颜料和全向色颜料。简单来说，变色龙颜料在不同的角度观察时颜色各不相同，例如人民币 100 元纸币、美元 100 元纸币的“100”字样；而全向色颜料又称为不变色颜
- 10 料，即在不同的角度观察时颜色接近，变化小。

- 基于光学薄膜颜料的原理与珍珠光泽的原理相似。牛顿的光学理论指出阳光是由许多颜色不同的光组成的。在日光下，非透明物质吸收或透过了某一波长的入射光，反射出来的另一波长的光便是该物体呈现的颜色。对于多层光学薄膜最终出来的反射光的颜色因膜层数、膜层的厚
- 15 度、膜层的折射率等不同而异。其中，由于这些反射光和透射光都来自同一光波，入射光分解出的两束光的光程差不同，当它们满足相干光条件时，即可产生光的干涉现象，出现明暗和颜色相间的干涉条纹，此即为光学薄膜颜料的原理。

- 现有技术中，基于光学薄膜的颜料的制造方法，包括卷对卷的卷绕
- 20 镀膜，或者在箱式镀膜机上多层叠加、中间间隔脱膜剂的牺牲层的办法。但是，卷绕镀膜的设备昂贵、生产效率低；而箱式镀膜机上多层叠加，中间间隔氯化钠脱膜剂作牺牲层的办法，生产过程中膜层不规则脱落、造成生产中断。

- 本申请一种颜料的制造方法即为基于光学薄膜的颜料的制造方法，
- 25 由于牺牲层是具有低应力或压应力的脱膜剂，而多层光学薄膜的总应力是张应力，脱膜剂间隔其间，脱膜剂隔离、降低了光学薄膜张应力的传递和积累，导致多套薄膜的总应力减小，避免生产过程中膜层不规则脱落，通过这种方式，能够在不增加生产成本的基础上，避免生产过程中膜层不规则脱落，从而避免生产中断。

下面具体介绍本申请的内容：

参阅图 1，图 1 是本申请一种颜料的制造方法一实施方式的流程图，该方法包括：

步骤 S101：提供衬底。

- 5 衬底常常采用聚酯、涤纶、聚酰亚胺、玻璃或金属等材料。具体地，聚酯多采用聚对苯二甲酸乙二酯（PET），涤纶多采用聚氯乙烯（（Polyvinyl chloride, PVC）。衬底的选择可依实际生产来确定。

步骤 S102：在衬底上依次形成叠加的多套薄膜，每套薄膜包括依次叠加的牺牲层和光学薄膜层，其中，牺牲层是具有低应力或压应力的脱膜剂。
10 膜剂。

在本实施方式中，牺牲层是具有低应力或压应力的脱膜剂。压应力就是指抵抗物体有压缩趋势的应力。在具体的实际应用中，具有低应力或压应力的脱膜剂可以根据试验进行查找，或者根据经验初步确定后再通过试验验证。具体地，在本实施方式中，牺牲层可以是仅仅包括具有低应力的脱膜剂或压应力的脱膜剂，也可以是这些脱膜剂与其他脱膜材
15 料的混合物，等等。进一步，脱膜剂的含量及厚度也是依具体的实际需要来确定，生产过程中试验两次即可确定。在一实施方式中，脱膜剂是通过蒸发镀膜之后在膜层中能产生压应力或低应力的可溶性物质。

其中，脱膜剂可以是无机盐、有机酸盐、碱基盐等中的至少一种。
20 其中，所述无机盐具体可以是盐酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、碳酸盐中的至少一种，有机酸盐具体可以是丙烯酸盐、醋酸盐、硬脂酸盐中的至少一种，所述碱基盐具体可以是 NaOH、KOH 及 Ca(OH)₂ 等中的至少一种。

当然，脱膜剂还可以是其它通过蒸发镀膜之后在膜层中能产生压应力或低应力的可溶性物质，此处不做具体限定。
25

现有技术中，牺牲层的材料中不包含具有压应力的脱膜剂，例如，采用氯化钠作为脱膜剂的材料，由于镀膜过程中产生张应力积累，导致镀膜过程中膜层不规则脱落，造成生产中断，降低生产效率。本实施方式中，牺牲层是具有低应力或压应力的脱膜剂，而多层光学薄膜的总应

力是张应力，脱膜剂间隔其间，脱膜剂隔离、部分抵消了光学薄膜张应力的传递和积累，导致多套薄膜的总应力减小，避免生产过程中膜层不规则脱落，通过这种方式，能够在不增加生产成本的基础上，避免生产过程中膜层不规则脱落，生产过程不中断，从而可以提高生产效率。

- 5 在一个应用场景中，光学薄膜层可以包括介质层、半导体层和金属层等中的至少一种。具体地，介质层可由氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆等形成，具体可采用电子束加热蒸发、磁控溅射蒸发、电阻加热蒸发等真空沉积方式形成；半导体层可以由硅、锗等采用电子束加热蒸发、电阻加热蒸发等的真空沉积方式形成；金属层则可以采用银、铬、铜、
- 10 镍、铝等通过电子束加热蒸发、电阻加热蒸发等真空沉积的方式形成。当然，光学薄膜层还可以包括其它层，此处不做具体限定。

具体地，参见图 2，步骤 S102 可以包括：子步骤 S1021、子步骤 S1022、子步骤 S1023 以及子步骤 S1024。

子步骤 S1021：在衬底上蒸镀脱膜剂以形成一层牺牲层。

- 15 子步骤 S1022：在蒸镀有牺牲层的衬底上镀制光学薄膜层，获得第一套薄膜。

具体地，在镀制光学薄膜层时，可以采用物理气相沉积（PVD）、化学气相沉积（CVD）、原子层沉积（ALD）等中的至少一种方法进行镀制。其中，采用物理气相沉积进行镀制时，具体可以采用电阻热蒸镀、

20 电子束蒸镀、溅射及离子辅助蒸发等的至少一种方法进行。在实际操作过程中可根据实际需求进行选择，此处不做具体限定。

子步骤 S1023：重复上述步骤，在第一套薄膜上叠加牺牲层和光学薄膜层，进而在第一套薄膜上叠加第二套薄膜。

- 25 子步骤 S1024：重复上述步骤，反复叠加牺牲层和光学薄膜层，进而在衬底上依次形成叠加的多套薄膜。

例如，参见图 3，图 3 是步骤 S102 在一实际应用中形成的叠加的多套薄膜的示意图，在该实际应用中，牺牲层 2 采用上述实施方式中的脱膜剂，薄膜的套数以 50 套为例。在衬底 1 上蒸镀一层牺牲层 2，并进一步在蒸镀有牺牲层 2 的衬底 1 上镀制光学薄膜层 3，获得第一套薄膜 n1，

其中，牺牲层 2 和光学薄膜层 3 均可采用真空镀膜机蒸镀而成；然后，重复上述步骤，在第一套薄膜 n1 上叠加牺牲层 2 和光学薄膜层 3，进而在 1 第一套薄膜 n1 上叠加第二套薄膜 n2，重复上述步骤，反复叠加牺牲层 2 和光学薄膜层 3，进而在衬底上依次形成叠加的第 50 套薄膜 n50。

- 5 将衬底放入镀膜机真空室内，蒸发沉积脱膜剂以形成牺牲层，在牺牲层上镀制光学薄膜层，牺牲层和光学薄膜层构成一套薄膜，然后反复叠加镀制多套上述薄膜；由于薄膜的总应力是张应力，而脱膜剂间隔其间，该脱膜剂的压应力部分阻断、抵消张应力的传递、积累，导致多套薄膜的总应力减小，避免生产过程中膜层不规则脱落，可以沉积多达 50
- 10 套薄膜；而现有技术中，采用具有张应力的氯化钠牺牲层，由于总应力大，膜层不规则脱落，只能沉积 10 套左右薄膜。

由于脱膜剂具有压应力或低应力，可以使多套叠加的薄膜在镀膜过程中不脱落，生产过程不中断，因此可以不采用昂贵的设备，仅采用普通的真空镀膜机镀制多套叠加的薄膜，从而保证不增加生产成本。

- 15 进一步，步骤 S102 具体可以是采用箱式真空镀膜机在衬底上依次形成叠加的多套薄膜。

步骤 S103：对形成后的多套薄膜分别进行脱膜处理和粉碎处理，得到颜料。

- 20 将镀制好的多套薄膜进行脱膜粉碎处理，例如放入装有有机溶剂丙酮或甲乙酮溶液或水的超声槽中，，一般超声 30 分钟左右即可使薄膜碎化。

- 25 本申请实施方式提供衬底；在所述衬底上依次形成叠加的多套薄膜，每套所述薄膜包括依次叠加的牺牲层和光学薄膜层，其中，所述牺牲层是具有低应力或压应力的脱膜剂；对形成后的多套所述薄膜分别进行脱膜处理和粉碎处理，得到所述颜料。由于牺牲层是具有低应力或压应力的脱膜剂，薄膜的总应力是张应力，脱膜剂间隔其间，脱膜剂的压应力或低部分阻断薄膜张应力的传递，导致多套薄膜的总应力减小，避免生产过程中膜层不规则脱落，通过这种方式，能够在不增加生产成本的基础上，避免生产过程中膜层不规则脱落，从而避免生产中断。

光学薄膜是按膜系结构的要求，在高真空条件下把不同折射率的材料依次交替淀积在同一载体上形成。材料是以分子或原子的形式被蒸发到载体上，为保证膜层的均匀性和致密性，必须严格控制蒸发速率的一致性；而为了控制膜系的颜色指标，必须将膜层厚度的误差控制在埃的范围内。由此可见光学薄膜生产的精密性和特殊性。目前较理想的光学薄膜为对称式结构，膜系厚度在 1 微米左右。由于膜系在高真空下制成，使用的全是无色或透明的无机材料，生成的光学薄膜颜料性能稳定、结构致密、不会褪色、耐候性极强、抗剪切性好、可按油墨对粒径的要求任意粉碎。

10 进一步，上述叠加形成的多套薄膜的套数可以是 10-55 套。

现有技术采用氯化钠作为牺牲层的材料，膜层不规则脱落：有时是叠加 15 套脱落，有时是叠加 5 套脱落，这样给光学薄膜的生产过程带来困扰，容易频繁且不规则的中断生产过程。本实施方式薄膜叠加的套数可以达到 10-55 套，甚至 55 套以上。

15 在一实施方式中，颜料呈片状。

进一步，在一应用中，颜料呈 0.015~1 微米厚、5~200 微米长宽的薄片状。

需要说明的是，颜料的形状、粒径等依实际的应用场景或者印刷、喷涂方式等来确定。

20 其中，该方法还包括：预先确定牺牲层的厚度。

牺牲层的厚度可以根据经验来确定，需要确保可以分离薄膜，即使衬底与薄膜分离。

牺牲层的厚度也可以根据试验来确定。即，预先确定牺牲层的厚度，可以是：预先通过多次试验调整牺牲层的厚度，以在脱膜处理时牺牲层可以分离薄膜。一般来说，试验 3 次即可获得牺牲层的厚度。

25 其中，经过粉碎处理后，如果颜料不容易在油墨连接料中得到很好的分散，可以对制得的颜料进一步进行表面处理，即该方法还包括：对粉碎处理完毕后的颜料进行表面处理。

例如：一般的表面处理是将粉碎处理后的颜料投入到松香或硬脂酸

(如: 脱氢松香酸、四氢化松香酸等)的饱和溶液中, 搅拌半小时以上, 然后沉淀、过滤、烘干即可。将上述处理后的颜料均匀掺入透明的油墨连接料中, 再加入适量的助溶剂和流变控制剂即可。常用的油墨连接料包括松香改性酚醛树脂、马来酸树脂和聚酰胺树脂等。助溶剂有助于组

5 合物的稳定或使用, 助溶剂包括二醇醚、二醇醚乙酸酯等。在颜料中加入少量流变控制剂对改善油墨性能是必要的, 流变控制剂包括水辉石黏土、烘制二氧化硅、膨润土黏土、纤维素类等等。需要说明的是, 上述添加物质的加入比例以不影响油墨的光谱特征为限。

以上所述仅为本申请的实施方式, 并非因此限制本申请的专利范

10 围, 凡是利用本申请说明书及附图内容所作的等效结构或等效流程变换, 或直接或间接运用在其他相关的技术领域, 均同理包括在本申请的专利保护范围内。

说明书附图

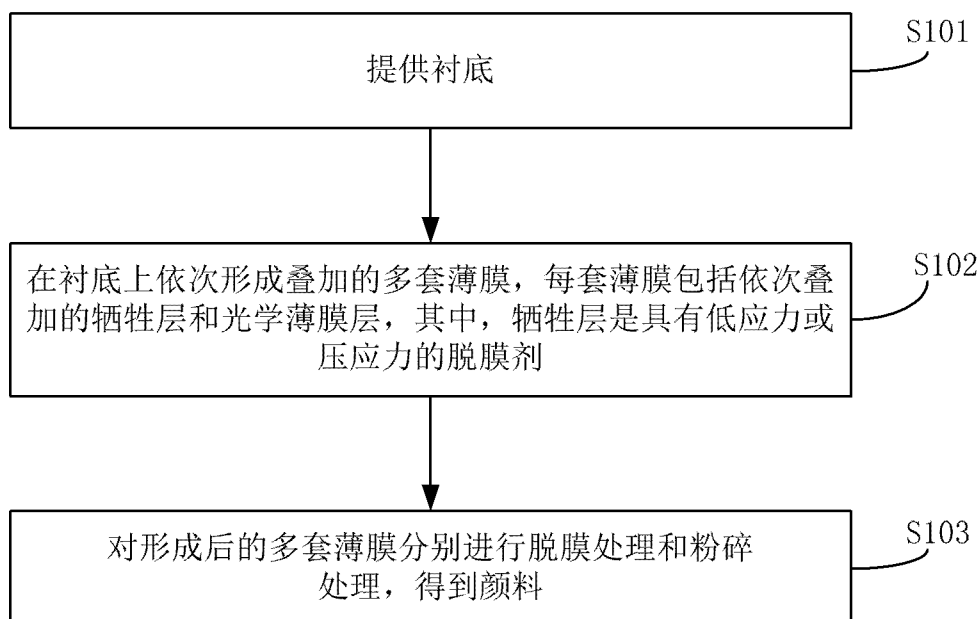


图 1

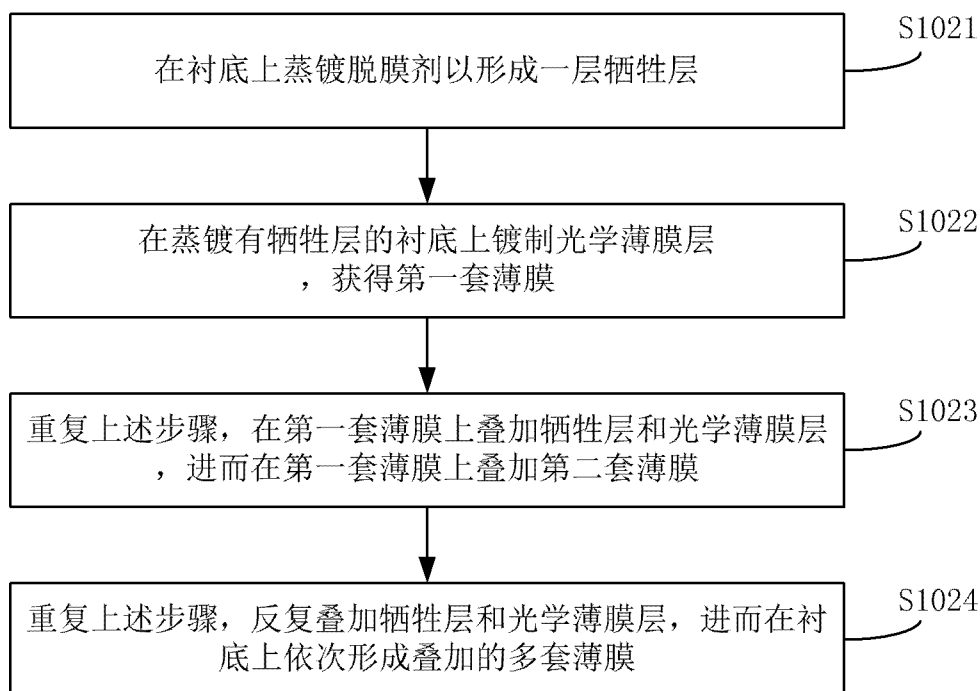


图 2

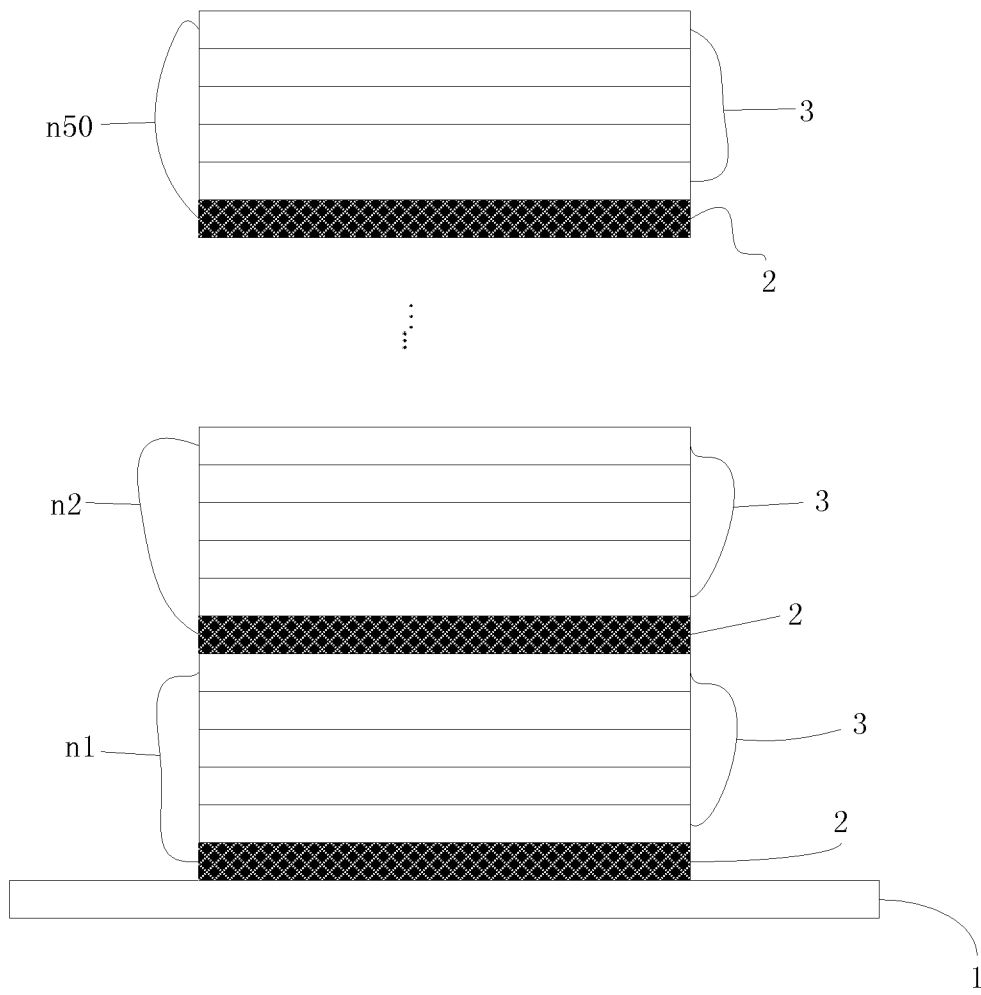


图 3

