

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4152751号
(P4152751)

(45) 発行日 平成20年9月17日 (2008. 9. 17)

(24) 登録日 平成20年7月11日 (2008. 7. 11)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/20 (2006. 01)

B 3 2 B 27/20 Z

B 3 2 B 27/00 (2006. 01)

B 3 2 B 27/00 L

C 0 9 D 7/12 (2006. 01)

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 11/00 (2006. 01)

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 201/00 (2006. 01)

C 0 9 D 201/00

請求項の数 19 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-571582 (P2002-571582)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月13日 (2002. 3. 13)
 (65) 公表番号 特表2004-527396 (P2004-527396A)
 (43) 公表日 平成16年9月9日 (2004. 9. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2002/000997
 (87) 国際公開番号 W02002/072683
 (87) 国際公開日 平成14年9月19日 (2002. 9. 19)
 審査請求日 平成17年3月14日 (2005. 3. 14)
 (31) 優先権主張番号 0106059. 9
 (32) 優先日 平成13年3月13日 (2001. 3. 13)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 501297550
 キネティック リミテッド
 イギリス ロンドン エスタブリッシュ 1 イ
 ー 6 ピーディー バッキンガム ゲート
 8 5
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100065189
 弁理士 穴戸 嘉一
 (74) 代理人 100074228
 弁理士 今城 俊夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 剥離フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

堆積された材料層を含む剥離フィルムであって、該剥離フィルムは、少なくとも一方の表面を、剥離層で被覆した基板を含み、該剥離層は層状ケイ酸塩を含み、かつその上に堆積法により、0.005～50 μmの厚みとなるように堆積された該材料層を含み、該堆積された材料層が剥離して該材料を与えることを特徴とする、上記剥離フィルム。

【請求項 2】

層状ケイ酸塩が、スメクタイトを含む請求項 1 記載の剥離フィルム。

【請求項 3】

層状ケイ酸塩が、ヒル石、ヘクトライトまたはモンモリロナイトである請求項 1 または 2 記載の剥離フィルム。

【請求項 4】

該堆積された材料が、金属、金属化合物、ガラス、誘電体または半導体である、請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の剥離フィルム。

【請求項 5】

該堆積された材料が、金属、または金属化合物を含む請求項 4 記載の剥離フィルム。

【請求項 6】

該金属または金属化合物が、アルミニウム、クロム、マグネシウム、銅、バナジウム、ニッケル、亜鉛、錫、銀、金、チタン、珪素、ビスマス、またはこれらの酸化物、窒化物、フッ素化物および炭化物から選択される、請求項 5 記載の剥離フィルム。

10

20

【請求項 7】

該金属化合物が、 VO_2 である、請求項 5 または 6 記載の剥離フィルム。

【請求項 8】

該堆積された材料層が一連の層を含む請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の剥離フィルム。

【請求項 9】

該剥離層の厚みが、 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}$ である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項記載の剥離フィルム。

【請求項 10】

該剥離層が層状のケイ酸塩及びバインダを含む請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項記載の剥離フィルム。

10

【請求項 11】

該バインダがメラミンホルムアルデヒドおよび/またはその誘導体を含む、請求項 10 記載の剥離フィルム。

【請求項 12】

該基板がポリイミド基板または金属基板である、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項記載の剥離フィルム。

【請求項 13】

該堆積された材料層上に、接着剤層が堆積されており、かつ除去可能なライナーが、該接着剤層と接触している、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項記載の剥離フィルム。

20

【請求項 14】

請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項記載の、堆積された材料層を含む剥離フィルムの製法であって、

基板の少なくとも一方の表面を、層状ケイ酸塩の水性溶液で被覆する工程、

該層状ケイ酸塩を乾燥してフィルムとするのに十分な温度にて、該被覆した基板を加熱する工程、及び

該被覆フィルム上に、材料層を堆積法により、 $0.005 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みとなるように堆積する工程を含み、該堆積された材料層が剥離して該材料を与えるものである、上記方法。

【請求項 15】

該材料層を蒸気または真空蒸着法により堆積させる請求項 14 記載の方法。

30

【請求項 16】

該材料層の堆積前および/またはその間および/またはその後、加熱を行う、請求項 14 または 15 記載の方法。

【請求項 17】

該加熱を、 150°C またはそれ以上の温度で行う、請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項記載の堆積された材料層を含む剥離フィルムの使用であって、該堆積された材料層を該剥離層から剥離して該材料を得ることを特徴とする使用。

【請求項 19】

該材料層を、水性条件下で剥離する、請求項 18 記載の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、剥離フィルムおよび剥離層、並びに該剥離フィルムおよび層から生成されおよび剥離される材料に関する。本発明は、更にこれらの製法にも関連する。本発明は、また剥離剤にも関連する。

【背景技術】

【0002】

剥離フィルムおよび層は公知であり、例えば米国特許第5,795,649号は、特にポリエステルフィルム上でのポリアクリル酸系の剥離層の使用を記載している。

50

典型的には、ある材料の層が剥離フィルム上に堆積され、該剥離フィルムは基板と剥離層とを有し、該剥離層は剥離剤を含む。次いで、該材料層は、引き続きアセトン等の有機溶剤の使用により、該剥離層/剥離剤から剥ぎ取られる。該剥離剤/層から剥ぎ取られた該材料層は、所定の性能を持つものであり得る。例えば、特定の性能を持つ金属フレークを、とりわけ塗料等の塗膜中の顔料として使用するのに特に有用なものとするような技術によって、該金属フレークを得ることができるとは公知である。このような方法によって得ることのできる該板状構造は、例えば幾つかの状況下において望ましいものであり得る、より高い反射特性をもつ塗料を得ることが可能であることを意味する。米国特許第5,135,812号は、光学的に変動性の薄いフィルムのフレーク、および光学的に変動性のインキ、塗料等を得るための、インキおよび塗料ビヒクルにおけるその使用を記載している。

10

【0003】

これに代わる剥離フィルムおよび剥離剤並びに該剥離剤を含む剥離層に対する需要がある。公知の剥離フィルムに係る幾つかの欠点は、高価かつ環境的に不利な溶剤を使用して、該堆積された材料、例えば金属含有化合物を放出する必要があることにあり、例えば米国特許第5,795,649号は、アセトン等の有機溶剤の使用に制限されている。同様に、代用の剥離フィルム/剥離剤/剥離層は、広範囲に及ぶ材料をもたらす可能性があり、該材料は、首尾良く堆積することができ、引き続き剥離した場合に、該剥離された材料が特に有用な特性をもつものである可能性を持ち、例えば特別な光学特性をもつことができる。EP 0 087889は、ヒル石製品およびそこで使用するための懸濁液を記載している。

米国特許第5,571,614号は、ヒル石等の無機層と架橋樹脂とを含む組成物で被覆された、ポリマー製包装フィルムを記載している。該樹脂の機能は、本質的に該剥離層を該基板に結合することである。ここに記載の包装材が、特に酸素に対するガス遮断特性を示すことが報告されている。

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

予想外のことに、本発明者等は、米国特許第5,571,614号に記載されているフィルムを主成分とするフィルムが、剥離フィルムとして使用するのに適しており、また該剥離フィルムが、多くの用途に適した材料の薄い層を製造するのに利用できることを見出した。

本発明の第一の局面によれば、ヒル石の剥離剤としての利用を提供する。

30

本発明の更なる局面1bによれば、少なくとも一方の表面が剥離層で被覆された基板の、剥離フィルムとしての利用を提供し、ここで該剥離層は、ヒル石とバインダとを含む。

本発明の第二の局面によれば、剥離フィルムは、少なくとも一方の表面が剥離層で被覆された基板を含み、該剥離層はヒル石とバインダとを含む。

本発明による第二の局面に従う別の態様によれば、該ヒル石は、バインダの機能を提供することができ、追加のバインダは不要である。

【0005】

本発明の他の局面2aによれば、本発明の該第二の局面による、剥離フィルムは、更に該剥離層上に堆積されたある物質の層を含む。

本発明の更なる局面2bによれば、本発明の該局面2aによる剥離フィルムは、更に該堆積された物質の露出した層上に、接着剤層を含む。

40

本発明の更なる局面2cによれば、本発明の該局面2bによる剥離フィルムは、更に該接着剤層の露出した層上に、ライナー層を含む。

上記本発明の局面2bおよび2cに関連して、このような剥離フィルムは、一枚の壁紙を壁に適用した場合と同様に、表面に堆積層を適用する可能性を与えると言う意味で、効果的な所謂アップリケである。

【0006】

そこで、本発明の更に別の局面2dによれば、表面にある材料の層を適用する方法が提供され、該方法は、基板の少なくとも一方の表面を、バインダおよびヒル石を含む水性溶液で被覆し、該バインダおよびヒル石を乾燥して、基板とするのに十分な温度にて、該被覆

50

された基板を加熱し、ある材料の層を、該基板の該被覆層上に堆積させ、場合により該材料の堆積前および/または該堆積中および/または該堆積の後に、熱を適用し、接着剤の層を該堆積された材料上に堆積し、該接着剤層上にライナーを堆積させ、該ヒル石/バインダと、堆積された材料との間の界面において、堆積された材料の露出された層が存在するように、上記層を分離し、該ライナーを取り除き、該露出した接着剤層と表面とを接触させる諸工程を含む。

【0007】

上記方法において、該層を表面に張り付け、次いで該基板とヒル石/バインダ層とを取り外すことができる。あるいはまた、該接着剤層の代わりに、ポリマー、例えば一種のポリイソプレンであるクラトン(Kraton) (チェスター、チェスタービジネスパーク、ヘロンブリッジのShell Chemicals社から市販品として入手できる)等のゴムの溶液を、該堆積材料層上に塗布し、乾燥することも可能であり、該ポリマー(例えば、クラトン)および該堆積材料層を、次に該基板から剥ぎ取り、該堆積材料の表面を露出させ、次いで該堆積材料の表面を接着剤および場合により除去可能な剥離ライナーで被覆することができる。

本発明の局面2eによれば、アップリケは、少なくとも一方の表面が剥離層で被覆された基板と、該剥離層上に堆積されたある材料の層と、該堆積層上の接着剤層と、該接着剤層と接触状態にあるライナーとを含み、ここで該剥離層はヒル石とバインダとを含む。

【0008】

本発明の他の局面2fによれば、本発明の局面2eによるアップリケは、該剥離層が除去されたものとして与えられる。

好ましくは、該堆積材料の露出した層に、保護層が付与される。

適当な接着剤は、ホットメルト接着剤およびEVA等の、例えばトルエン分散物または溶液から塗布される接着剤を包含する。

本発明の第三の局面によれば、剥離フィルムの製造法は、基板の少なくとも一方の表面を、バインダおよびヒル石を含む水性溶液で被覆し、被覆した該基板を、該バインダおよびヒル石を乾燥してフィルムとするのに十分な温度にて加熱する工程を含む。

好ましくは、バインダおよびヒル石を含む、該乾燥された被膜の厚みは、 $0.002\sim 2\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 、より一層好ましくは約 $0.1\mu\text{m}$ である。

【0009】

本発明の第四の局面によれば、本発明の上記第三の局面による方法が提供され、該方法は、更に該被覆されたフィルム上に、ある材料の層を堆積する工程を含む。

本発明の第五の局面によれば、本発明の上記第四の局面による方法が提供され、該方法は、更に熱を適用する工程を含む。

この熱は、該材料層の堆積前および/または該層の堆積中および/または該層の堆積後に適用することができる。

本発明の第六の局面によれば、本発明の上記第四または五の局面に従う方法が提供され、該方法は、該被覆されたフィルムから、該材料の層を剥ぎ取る工程を含む。

本発明の第七の局面によれば、本発明の上記第六の局面によって得られた/得ることのできる材料が提供される。

【0010】

本発明の更なる局面は、本発明の上記第七の局面によって得られた/得ることのできる材料を含む、被膜を提供する。

本発明の上記局面は、更に該バインダとヒル石とを含む溶液中に界面活性剤を含み、即ち該剥離層は一種以上の界面活性剤をも含む。界面活性剤の例は、該基板表面全体または実質的に全てを、湿潤させるものを包含する。これらは、市販品として入手できるシンペロニック(Synperonic) NP10を含み、これは、ノニルフェノールエトキシレートであり、そこでは典型的にシンペロニック NP10の1モル当たり、10モルのエチレンオキシドが組み込まれている。このものは、クリーブランド、ミドルスボロー、ウルトンセンターの、Uniqemaから入手できる。

この剥離皮膜は、好ましくは水中に0.5質量%~20質量%なる範囲の固形分、およびよ

10

20

30

40

50

り好ましくは水中に1～10質量%の固形分を含む。

一般に、該堆積材料層は、一連の層または単一層を含むことができる。

【0011】

好ましくは、該堆積された材料の層は、金属含有化合物またはガラスである。典型的な金属は、アルミニウム、クロム、マグネシウム、銅、バナジウム、ニッケル、亜鉛、錫、銀、金、チタン、珪素、ビスマスまたは上記金属またはその組合せを含むあらゆる化合物を包含する。これら化合物は、酸化物、窒化物、フッ素化物および炭化物を含む。特に、該材料層は、好ましくはアルミニウムまたは二酸化バナジウム(VO_2)である。堆積材料は、誘電体および半導体を包含する。

該金属含有層は、好ましくはその厚みが約0.005～約50 μm 、好ましくは約0.1～約5 μm およびより好ましくは約0.25～約2 μm なる範囲にあるものである。

【0012】

好ましくは、金属含有材料の場合には、所謂スパッタリング技術等の、蒸着法および真空蒸着法を包含する公知の方法によって、該材料層を堆積する。堆積は、またこれら材料に対して、一般にゾル-ゲル法を利用して行うこともできる。これら技術は何れも当分野において周知であり、Schmidt等, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 121, pp. 743-53; Huling等, J. Am. Ceram. Soc., 1998, 71(4): C-222-C-224; 薄膜技術ハンドブック (Handbook of Thin Film Technology), McGraw Hill, ISBN 007-019025-9を含む様々な論文に記載されている。

【0013】

好ましくは、該バインダは有機バインダ、より具体的にはポリマーバインダである。より好ましくは、該バインダは、水溶性のポリマーバインダであり、これは更に一層好ましくは熱硬化性のポリマーバインダである。その具体的な好ましい例は、ホルムアルデヒド-含有材料、例えば尿素-ホルムアルデヒドおよびメラミン-ホルムアルデヒドまたはこれらの誘導体を含む。このバインダの機能は、主として該剥離層を該基板に結合することである。このバインダは、好ましくは架橋剤である。適当なバインダは、米国特許第5,571,614号に列挙されている架橋剤を包含する。この特許の内容を、本発明の参考とする。好ましいメラミン-ホルムアルデヒドは、またメラミン-ホルムアルデヒド樹脂誘導体とも呼ばれる。市販品として入手できる樹脂の多くは、不純物として他の樹脂を含んでいる。好ましい誘導体は、メトキシメチルメチロールメラミンホルムアルデヒドである。

【0014】

該剥離層は、好ましくは少なくとも5質量%、およびより好ましくは10～50質量%、より一層好ましくは25～45質量%なる範囲のバインダを含む。

好ましくは、該基板はポリマーである。特に、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンナフタネート、ポリエーテルスルホン、ポリブテン、オレフィンコポリマー、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリアクリロニトリル等のポリマーを包含し、より一層好ましくはこれらポリマー基板は、約450～500℃に加熱することができるものである。特に有用なポリマーの例は、市販品として(デュポンから)入手できる、カプトン(KaptonTM)フィルムであり、これはポリイミドから作られている。DuPont Teijin Films, UK Ltd.から入手できるカラデックス(Kaladex)も適したものである。この基板は金属製であっても良い。

本発明の第三の局面の該被覆された基板の加熱に関連して、典型的な加熱温度は、特に該バインダがメラミンホルムアルデヒドである場合には、110～120℃である。同様に、該加熱は、特にこの加熱が、該表面の低いブリストア性のために、平滑表面を与える場合には、空気存在しない状態または実質的に空気存在しない状態で行われる。

【0015】

ライナーとは、該接着剤層が露出されるのを防止するのに適した、あらゆる材料の層を意味し、これは容易に除去できる。該ライナーは、また剥離フィルムまたは剥離紙とも呼ばれ、その例は当業者には周知である。

好ましくは、上記本発明の第四/第五局面の、該被覆層および該材料層は、約150℃なる

最低温度にて加熱される。これは、一部には該堆積すべき材料の特性に依存し、例えば該堆積材料が二酸化バナジウムである場合には、該基板を450℃近傍の温度にて加熱して、幾つかの状況下で、特定の結晶構造を得ることができるようにする。このような高い温度が要求される場合、該基板は、好ましくは少なくとも部分的にカプトン(登録商標)から作られ、より一層好ましくは、該基板は完全にカプトンから作られる。

加熱は、該材料層の堆積前および/または該材料の堆積中および/または該材料の堆積後に行うことができる。

【0016】

好ましくは、該堆積材料は、該剥離フィルムを溶剤中に入れることにより、該ヒル石/バインダ剥離被覆フィルムから剥ぎ取られ、更に場合により該溶剤は一種以上の界面活性剤を含むことができる。好ましい溶剤は水である。本発明の上記種々の局面により得た/得られる該材料層は、剥ぎ取った後に更に加工することができる。該材料が金属を含む場合、該金属をフレークとして剥ぎ取ることができる。このようなフレークは、容易に捕集し、インキまたは塗料皮膜用途における、顔料に加工することができる。これらフレークを、米国特許第5,135,812号に記載されているように集め、所定のサイズに加工することができる。この米国特許を本発明の参考とする。同様に、少量のバインダおよび/またはヒル石を、該剥ぎ取られる材料に保持することもできる。これらの保持された材料は、該剥離層の電気的および/または光学のおよび/または化学的および/または機械的特性を、有利に改善することができ、幾つかの基準が満たされる場合には、これはドーピングと考えることができる。該被覆された剥離フィルムは、また溶剤と接触させる前に、該堆積された材料の剥離を助けるために、加熱することも可能である。

【0017】

有利なことに、本発明の方法は、また幾つかの状況の下では、単一のまたは実質的に単一の層における層、特に金属化層を分離することを可能とする。

ヒル石(vermiculite)とは、水中でスラリー化したフィロケイ酸塩鉱物層、より具体的には化学的に剥離させた後に水中でスラリー化した、ヒル石板状結晶/ヒル石板晶を含むものとする。最も好ましくは、これは二価のカチオンをリチウムカチオンでイオン交換した後に、水中でスラリー化したヒル石板晶を意味し、このような形状のヒル石を得るための方法は、米国特許第5,571,614号に記載されており、この米国特許の内容を本発明の参考とする。該イオン交換法は、通常不完全であることに注意すべきである。というのは、他のカチオン、例えば Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^{+} 等が、依然として存在する可能性があるからである。

本発明に関する限りにおいて、ヒル石の望ましい形状の構造は、図2に示されている。

【0018】

予備知識として、ヒル石は、一群の水和された層状の無機物質、即ち外観上はマイカに類似する、アルミニウム-鉄-マグネシウムケイ酸塩に対して与えられた地質学上の名称である。急激に加熱された場合に、ヒル石は離層(剥離)を起こし、即ち急激な層間蒸気の発生のために膨張する。

ヒル石は、また化学的な経路によっても離層を生じ、水中でヒル石板晶のスラリーを生成する。これは、洗浄し、粉碎し、分級した幾分かのヒル石鉱物を採取し、リチウムまたはナトリウム等の一価の塩またはn-ブチルアンモニウムクロリド等の有機カチオン塩の濃厚な水性溶液中に分散させることにより達成される。該一価のイオンが、該ヒル石中に存在する二価のマグネシウムまたはカルシウムイオンと交換する。更に洗浄した後、この製品を蒸留水中で放置する。ここで、一価のカチオンが水を吸収して、完全に水和された状態となり、該化学的に処理されたヒル石は、その元のサイズの2~10倍に膨潤する。この膨潤したヒル石を、最終的に機械的な剪断に掛けて、ヒル石板晶の水分散液を得る。

【0019】

得られる板晶は、極めて高いアスペクト比を有し、即ち厚さで割った長さまたは幅の値が極めて大きい。典型的な測定では、これら板晶は、 10Å ~ $0.42\mu\text{m}$ なる範囲の厚み、および約 $20\mu\text{m}$ の長さまたは幅を持つことが示された。従って、そのアスペクト比は、20,00

0程度であり得る。

本発明において使用するヒル石なる用語は、また鉱物学的におよび市場においてヒル石として知られている全ての物質を意味するものと理解される。

本発明において、水の使用に関連して溶剤なる用語を使用しているが、疑問の余地をなくすために、記載される諸工程において溶解される、有意な量のヒル石は存在しない。該ヒル石が水を吸収して、該ヒル石の層を膨潤させるものと考えられる。

【0020】

本発明の剥離フィルム/剥離層/剥離剤に関連する多数の利点がある。該剥離層は良好な熱安定性および溶剤との相互作用性、特に水中における相互作用性を持つ。本発明の剥離フィルムは、とりわけ金属を堆積するのに適した基板を与え、また該金属または非 - 金属層は水性条件下で剥離できる。得られる金属フレークは、殊に様々なインキおよび塗料用途において有用な、有利な光学的/電氣的/機械的および分散特性をもつ。更に、該基板は、再利用できる。

10

また、これら剥離フィルムが、特に該材料の堆積後に高温にて加熱できることは、有利であると考えられる。このような高い温度は、公知の剥離剤の多くを分解してしまうと考えられる。幾つかの状況下において、材料(例えば、金属含有化合物)を、高温にて堆積できる(あるいは後にアニール処理できる)ことは有利であるが、実質的に室温よりも高い温度において、材料を堆積できることも、本発明の特徴の一つである。

【0021】

堆積する場合に、幾つかの材料は高い温度まで加熱することが有利であり、例えばVO₂は、約450℃なる温度にて堆積された。このような高い温度は、ある範囲に及ぶ用途に対して適したものとする、高い結晶化度を持つVO₂を与える。本発明の剥離フィルムの使用は、また化学量論的な制御をも可能とする。

20

本発明の発明者等は、本発明に従って製造した高い結晶性を持つVO₂は、例えば他の堆積法により基板または支持体と接触した際にのみ、これまでに製造されたものと考えている。

本発明の方法を利用することによって、自立性の、殊に高い結晶性を持つ薄膜VO₂が、初めて製造できたと考えられる。これは、該VO₂を、これまでは不可能であった方法で更に加工することを可能とし、例えば該VO₂をフレーク状にし、例えば塗料またはインキに配合することができる。

30

【0022】

更なる本発明の局面として、バナジウム化合物を含む自立型の薄膜を提供する。

上記自立性(型)なる用語は、支持ベースなしに、独立に存在し得ることを意味する。更に、該フィルムは、大きな表面積、例えばA4サイズまたはこれを越える表面積を持つことができ、この大きな表面積とは、A4サイズを大幅に越える表面積を含むことができる。

好ましくは、該バナジウム化合物はVO₂である。

より好ましくは、該VO₂は、高い結晶化度を持つ。

このバナジウム化合物は、また非 - 化学量論的なものであり得る。

薄膜なる用語は、好ましくは厚みが0.005~50 μm、特に約0.1~約5 μm、およびより特定のには約0.25~約2 μmなる範囲にあるものを意味する。

40

本発明の更なる局面においては、VO₂フレークが提供され、好ましくは高い結晶性を持つ。このフレークは、塗料/被覆における顔料として使用するのに適しており、更にパイндаと共に配合するのに適している。

堆積およびフレーク形成に適した他の材料は、WO₃、特にエレクトロクロミック結晶性WO₃である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明を、例示のみの目的で与えられる、添付図を参照して説明する。

典型的には、図1によれば、剥離フィルム(4)は、基板(1)、例えばカプトン(登録商標)等のポリマーを含み、該基板上には剥離層(2)が被覆されており、該剥離層はヒル石およ

50

びバインダ並びに随意の界面活性剤を含む混合物である。この混合物は、典型的には水性溶液として該基板に添加され、また任意の公知の塗布技術、例えば浸漬被覆、ビーズ被覆、リバーロール塗布またはスロット塗布技術により適用される。この被覆されたフィルムを、次いで該塗膜、例えば該剥離層が、該基板に接着するように十分に加熱する。典型的には、これは90～130℃なる範囲の温度にて行われる。

この加熱に引き続き、該被覆フィルムを冷却する。こうして、該剥離フィルムは、該剥離層(2)上にある材料の層(3)を堆積するのに適したものとなる。該材料が金属含有化合物である場合には、金属化フィルムの製造において利用されている公知法の何れかによって、所謂金属化を行うことができる。これら公知法は、蒸着法および真空蒸着法を包含する。典型的な金属はアルミニウム、クロム、マグネシウム、銅、バナジウム、ニッケル、亜鉛、錫、銀、金、チタン、珪素、ビスマスまたはこれら金属またはその組合せを含有する任意の化合物を包含する。これら化合物は酸化物、窒化物、フッ素化物および炭化物を含む。

【0024】

反応性RFスパッタリングによるVO₂の堆積は、十分に確立された方法である。一般に、良好な性能の結晶性VO₂の堆積は、加熱された基板を必要とするが、これは大幅な改良なしに、ボックスコータ設備内での結晶の成長を阻止する。

図3aは、改良されたBalzers 760ボックスコータを基本とする、小型で迅速の典型的な設備を示し、これは図示した構成において、市販のスプッター被覆プラントの多くの特徴を備えている。図3bは、UHV「クラスターツール(cluster tool)」の一部を示し、これは熱蒸発のための一群のヌッセンセル、表面分析用のオーガおよびXPS、基板加熱用のハロゲンランプアレイおよびRFマグネトロンスプッターガンにより特徴付けられる。図3aおよび図3b両者に示された装置部分は、反応性スプッターを可能にする、石英結晶モニターおよびマススペクトロメータを備えている。

【0025】

層の堆積のために、所謂ゾル-ゲル法を利用することも可能である。ゾル-ゲル法によって得られる、交換可能な酸化バナジウムフィルムが、Partlow等, J. Appl. Phys., 70(1), 1991, 7月に記載されている。このゾル-ゲル法は、他の(高温)堆積法、例えばRFスパッタリング法と比較した場合に、より高い汚染度を示す、より多孔質の層を形成するものと考えられている。該Partlow等の文献は、特に基板と接触状態にあるVO₂フィルムを製造しているものと考えられる。

次いで、金属化した剥離フィルム(5)を、水等の溶剤に浸漬または暴露する。該金属層(3)は、実質的にフレク形状で、あるいは実質的に単一シートとして剥離する。次に、これらフレクまたは単一シートを、必要により米国特許第5,135,812号に記載されているように所定のサイズまで、更に加工することが可能である。この米国特許を本発明の参考文献とする。アプリケーションが必要な場合には、該金属化された剥離フィルムを、溶剤には暴露せずに、該金属上に接着剤層を堆積し、場合によっては次にライナーまたは剥離紙/フィルムを堆積する。表面に該金属被膜を適用するためには、金属と剥離層との界面を、例えばローラーを使用することにより破壊し、存在する場合には、該ライナーを除去して、該金属層を表面に適用することができる。

【0026】

本発明によって得ることのできる該バナジウム化合物、特にVO₂は、例えばBabulanam等により、ソーラーエネルギー材料(Solar Energy Materials), 1987, 16: 347-63に記載されているように、窓等のエネルギー効率化システムで使用するのに適しており、特にサーモクロミック(thermochromic)被膜において使用するのに適している。サーモクロミックフィルムは、電気的特性および/または光学的(透過性、反射性、吸収性)特性/熱的な刺激に対する応答定数に関して改良できる、スマートな材料(smart materials)の例である。

本発明は、塗料等の被膜を形成し得る、高度に結晶性のVO₂の提供を可能とする。一旦被膜状態にすれば、このVO₂は容易に適用でき、あるいはまた該VO₂は、該アプリケーション技術を利用して適用することができる。高度に結晶性のVO₂は、スマートな用途に対してより

10

20

30

40

50

適しているものと思われ、また本発明の技術が、高温下での堆積を可能とすることから、本発明は、より高い結晶性をもたらすので、特に有利である。

【0027】

従って、本発明の更なる局面は、本発明の方法によって得られる、VO₂を含む被膜で被覆された表面または製品を包含する。

エネルギー効率化窓等に関する限りにおいて、このような被膜を形成する目的は、Babulanam等により定義されているような、高いT_{lum}の値および好ましくはτ_c値の達成を含む。

最終的な用途に応じて、該剥離材料の幾分か、少量のバインダおよび/またはヒル石を残していることが有利である場合がある。本発明においては、幾つかの状況において、該層(2) (図1参照)が、層(2)と層(1)および層(3)との間の界面において、高濃度のバインダを含む可能性があると考えられる。このことは、剥離中に該層(2)の機械的な破壊または剪断を結果する可能性があり、即ち該層(2)は、層(2)本体内でかなり破壊される。剥離される層(3)と依然として接触状態にある実質的な量の層(2)は、酸素に対するバリヤーを与える可能性があり、また酸化等により更に劣化され易い、例えばVO₂の層を与える上で、特に有用であると思われる。従って、該残留物質(バインダおよびヒル石)は、該剥離層の化学的特性を改善する可能性がある。

【0028】

多量の層(3)が、該剥離材料と接触状態に保たれている必要があるはずであり、例えば層3に接着テープ等を固定し、次いでこれを引張ることにより、積極的に該層を剥がすことが有利であり得、従って機械的な破壊および/または剪断が、図1におけるように、層(2)の本体内で起こる可能性がある。この例において、この技術は、機械的に脆弱な破壊面を利用している。

【実施例】

【0029】

以下の実施例は、本発明を更に説明するものである。

被覆処方物 1

被覆処方物 1 を、蒸留水10mlに1gのメトキシメチルメチロールメラミンホルムアルデヒド(80%)を溶解し、次いで40mlのミクロライト963分散液(Microlite 963 Dispersion) (7.5%)を添加することにより調製した。ミクロライトは、USA、MA、ケンブリッジ、ホワイトモアアベニュー62のWRグレース(Grace)から市販品として入手でき、水溶性のリチウム塩によって離層させたヒル石である。使用した該メラミンホルムアルデヒドは、オランダ国の、Cytec Industries, Inc. から市販品として入手できるシメル(CYMELTM) 385樹脂であった。

被覆処方物 2

被覆処方物 2 を、被覆処方物 1 を用い、0.1gのシンペロニック(Synperonic) NP10、即ちノニルフェノールエトキシレート界面活性剤を添加することにより調製した。

上記処方物両者において、該メラミンホルムアルデヒドは、バインダとして存在する。

【0030】

実験 1

被覆処方物 2 を、No. 0メイヤーバー(Meyer Bar)を用いて、200HNカプトンフィルムのシート上に塗布した。次に、このフィルムを、115°Cのオーブンに入れ、3分間乾燥した。これにより気泡を含まない被膜を得た。同様な結果は、No. 5メイヤーバーを使用した場合に得られた。

カプトン(登録商標)フィルムは、デュポン社から市販品として入手できる。

金属化の例

採用することのできる一つの方法は、二段階堆積法である。その段階1は、ボックスコーター設備内で、ポリマーウェブ上に金属バナジウムをDCスパッター堆積するものである。その段階2は、真空炉内で、該バナジウム層の酸化を制御するものである。

【0031】

該金属化したポリマーを、3-ゾーン式真空管状炉に入れ、100℃にて一夜、約0.1 Pa (10^{-3} mbar)まで排気して、酸素および水を除去する。次いで、430℃なる加工温度まで昇温し、制御された量の酸素/アルゴン混合物を導入する前に、該炉を封止する。使用したガスの体積は、酸素対バナジウムの比が2:1となるように計算して、得られる酸化物の化学量論性を調節する。次いで、該炉を430℃にて10時間維持し、酸化反応を完了させる。得られる材料は、良好なスイッチング特性をもつ、結晶性VO₂である。

図3bは、前もってヒル石とバインダとの混合物で被覆した基板(例えば、ポリイミド)上に、約430℃までの温度にて、反応を通してVO₂をスパッタリングするのに利用される、ヒータステージを備えた、堆積設備を示す図である。堆積されたVO₂のその場における分析は、該VO₂が実質上化学量論的であり、また汚染物質を含まないものであることを示している。

10

【0032】

この方法は、以前可能であったよりもかなり大きな規模の、VO₂サンプルの製造を可能とする。加工すべきサンプルのサイズは、利用可能な炉のサイズによって制限される。上記技術を利用して得た特別な例は、300×250 mmであった。これは、VO₂フレークの大規模の製造を可能とする。

この金属化されたフィルムを、次いで水浴内での処理にかけると、該水浴には一種以上の界面活性剤が存在しても良い。

該剥離には、また場合により機械的な相互作用が関与する可能性もある。

本発明の全ての局面において、米国特許第5,571,614号に記載されているような層材料を、ヒル石の代わりに、あるいはヒル石に加えて配合することができる。該米国特許を本発明の参考文献とする。その例は、ラポナイト(laponite)+スメクタイト、ヘクトライトおよびモンモリロナイトを含む。

20

【0033】

本発明の全ての局面において、該剥離層、例えば図1の(2)は、該基板(1)の幾つかの選択された部分のみに存在し得る。従って、該剥離層は、特定のパターン、形状またはデザインで存在できる。ある材料の層、例えば図1における(3)の被覆後に、所定デザインの材料を剥離することができる。例えば、この場合に存在する層(2)および層(1)が、金属含有層(3)によって被覆され、次いで剥離される場合、該金属被膜の幾分かは、該層(1)との接触状態に保たれ、一方特定の金属化形状が剥離されるであろう。また、所定の形状またはデザインが、層(1)との接触状態に保たれていても良い。幾つかの状況の下では、該層(2)の被覆後に、水と該パターン化された層(2)との接触は困難となる。というのは、実際に該層(2)のあらゆる側が、層(3)によって覆われてしまうからである。そのため、該パターンにおいては、水(または他の溶剤)が層(2)と接触して、剥離を容易にするように、該層(2)に通路またはチャンネルを組み込む必要がある。あるいはまた、空間路(channels of space)を利用することも可能である。

30

【0034】

本発明の全局面において、該ヒル石層または無機層は、粉碎または磨砕して、微粉化物質とすることができる。典型的には、この粉碎または磨砕工程は、存在し得るあらゆるバインダと混合する前に、行われるであろう。この粉碎は、特定の形状等が要求される、前章に記載した用途にとって特に有用である。該粉碎されたヒル石または無機物質の径は、0.1 μm程度の低い値であり得る。粉碎ヒル石の使用は、任意の形状またはデザインの定義を、極めて正確に調節し、または保存できることを意味する。粉碎した材料を使用する他の利点は、該剥離フィルムを加工する際に、該被覆された基板の乾燥時間を短縮し、また大きな板状の構造から、より細かく粉碎された構造に移行したことによる、遮断作用の低下による、プリスターを減じることを可能とする。これは、またストリッピング加工中の、水の浸入性をも改善する。

40

【0035】

本発明の更なる局面によれば、改ざん防止デバイスで使用するための、本発明によって記載された、全ての剥離フィルム(好ましい特徴を含む)が提供される。このようなデバイ

50

ス/方法の1例を図4に示す。図4において、基板層(1)は、これと接触状態にある接着剤層(6)を持つことができ、また場合により更にライナー層(7)を有し、結果として該基板(1)は、表面、例えば容器に接着することができる。層3の上部には、更なる層(8)、典型的には接着剤層が堆積され、これが層3と接着する。該層(8)は、これと接触しているライナー層を持つことができ(図示せず)、あるいは積層することができる。

使用に際して、該層1を表面に張り付けて、先ず(存在する場合には)層(7)を除去する。該剥離フィルムを該表面から除去しようとした場合、該層2および3間の界面が破壊され、また該層(3)の幾分かは該接着剤層(8)と接着され、かつその幾分かは該剥離層(2)上に残されるであろう。

【0036】

10

上記のように、該層(3)は、特定のパターンを持つはずであるから、層(3)を再度接着しようとの、あらゆる試みは、該パターンの特質のために不可能であろう。該テープが除去され、かつ置換されることは明らかであろう。更なる証明のために、層(3)に堆積されたあらゆる金属は、電気回路の一部であり、従ってこの回路の破壊は、警告の発生をもたらす。

図4のもう一つの態様において、該層3を、所定の対象に張り付けることができ、通常は層6および7の存在は不要であろう。これが正しい場合には、該層(8)が接着剤層であり、これは更にライナー層を持つことができ、あるいはこれと積層されていても良い(図示せず)。使用に際して、層(1)は掴まれ、かつ除去され、このような作用は、層(2)と層(3)との間の界面における破壊を生じ、層(3)、例えば金属層が、該対象の表面と接触状態に保たれる。該対象上の該堆積層が、特定のデザインを持つように配置することができ、例えば「VOID」等の言語を綴ることが可能である。

20

【0037】

このような改ざん防止容器およびシーラントは、食品、薬品/化学薬品等を含む多くの工業的な局面、並びにエレクトロニクス工業において有用である。

任意の堆積層を、幾つかの状況下で、水中で剥離するという事実は、封止が損傷を受けているかあるいは改ざんされているか否かを示すために有利であり得る。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明のデバイス/方法を示す図である。

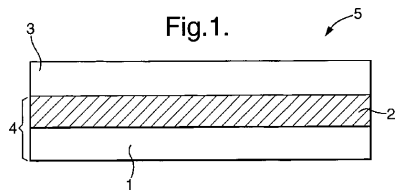
30

【図2】一価のリチウムイオンで離層させた、ヒル石クレーを示す図である。

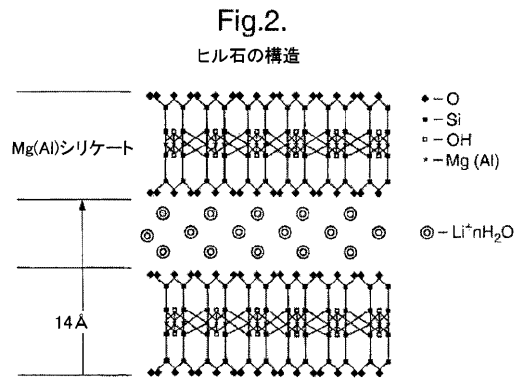
【図3】図3aおよび図3bは、本発明で使用する堆積装置を示す模式的な図である。

【図4】本発明のデバイス/方法を示す図である。

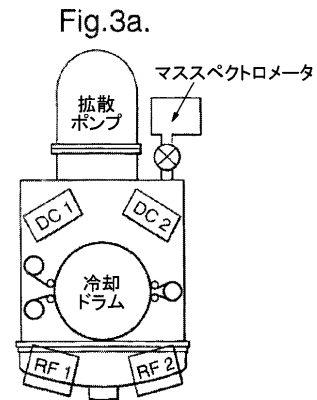
【図 1】



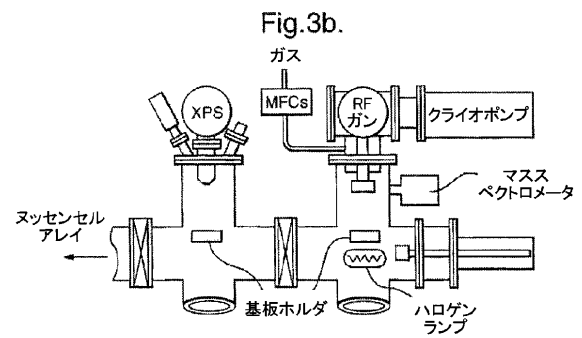
【図 2】



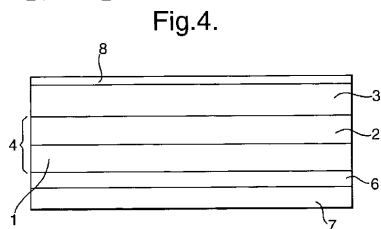
【図 3 a】



【図 3 b】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 9 J	7/02	(2006.01)	C 0 9 J	7/02 B
C 0 9 J	201/00	(2006.01)	C 0 9 J	201/00
C 0 9 K	3/00	(2006.01)	C 0 9 K	3/00 R

(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ピット アンドリュウ マーティン
イギリス ウスターシャー ダブリュアール14 3ピーエス モルヴァーン セント アンドリ
ュース ロード エム206 キネティック モルヴァーン

(72)発明者 ヒギンズ デイヴィッド エドワード
イギリス ノース ヨークシャー ワイオー21 2エイチジェイ コモンデイル ウィットビー
ホワイトリーサイド

審査官 柴田 昌弘

(56)参考文献 特開平11-268169 (JP, A)
特開昭63-230310 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 27/00- 27/42
C09D 11/00
C09J 7/00- 7/02
C09K 3/00