

(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2005-510629

(P2005-510629A)

(43) 公表日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl.⁷

C23C 14/00

C09C 1/00

C09C 3/06

F I

C23C 14/00

C09C 1/00

C09C 3/06

テーマコード (参考)

4J037

4K029

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 67 頁)

(21) 出願番号 特願2003-547673 (P2003-547673)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月27日 (2002.11.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年5月28日 (2004.5.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/038292
 (87) 国際公開番号 W02003/046245
 (87) 国際公開日 平成15年6月5日 (2003.6.5)
 (31) 優先権主張番号 60/334, 260
 (32) 優先日 平成13年11月29日 (2001.11.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

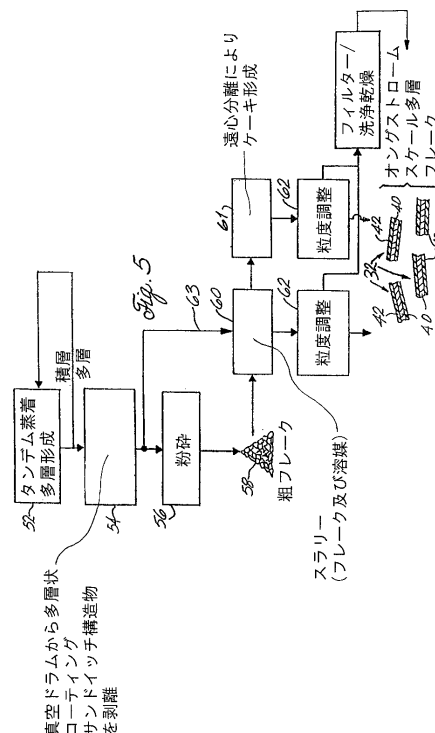
(71) 出願人 595100646
 アベリー・デニソン・コーポレーション
 Avery Dennison Corporation
 アメリカ合衆国91103カリフォルニア
 州パサデナ、ノース・オレンジ・グローブ
 ・ブルバード150番
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オングストロームスケール及び高アスペクト機能性小板の製造方法

(57) 【要約】

機能性または装飾用のフレークまたは小板を経済的にかつ高生産速度で製造するための方法は、蒸着金属層と剥離コート層とを交互に挟み込んだ多層を、蒸着チャンパー内に含まれる回転チルドラムまたは適当なキャリア媒体に適用する工程を含む。交互する金属化層を蒸着法で適用し、また、介在する剥離層は、蒸着チャンパー内に含まれる蒸着源により適用された溶媒可溶性の熱可塑性または軽架橋高分子材料であることが好ましい。真空チャンパー内で構築された多層サンドイッチ体を、ドラムまたはキャリアから除去し、そして剥離処理工程において剥離コーティングを溶解するため適当な有機溶媒で処理し、実質的に剥離コートを含まない金属フレークを残す。溶媒および溶解した剥離材料を遠心分離法で除去して濃縮フレークのケーキを得、これを好適なビヒクルにおいてエアミリングにかけて小さくし、さらにサイズ調整および均一化処理して最終用途のインク、塗料またはコーティングとする。一態様として、完成したフレークは単層の薄い金属もしくは合金のフレークまたは無機材料のフレークを含み、また別の態様として、フレ



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

多層蒸着フレーク材料の製造方法であって、

(a) 真空蒸着チャンバーと、隣接する剥離チャンバーとを備え、各チャンバー内の真空圧が別個に制御できる、真空蒸着装置を準備する工程と；

(b) エンドレスベルト状の蒸着表面を前記蒸着チャンバーと前記剥離チャンバーを通過させる工程と；

(c) 前記蒸着チャンバー内で、真空圧下で前記蒸着表面上に、蒸発させた高分子剥離コート材料と蒸着させたフレーク材料層とを交互の層として付着させて、前記蒸着表面上に、複数のフレーク材料層を、対応の介在剥離コート層により分離し且つ対応の介在剥離コート層上に蒸着させてなる多層蒸着物を順次積層する工程であって、前記蒸着物の層を順次蒸着表面に蒸着しながら、前記蒸着表面上の多層蒸着物を剥離チャンバーを通過させる、工程と；

(d) 剥離チャンバー内で、蒸着チャンバーにおける前記フレーク材料と剥離コート材料の蒸着が遊休状態下にある間、前記多層蒸着物を除去する工程であって、前記多層蒸着物は、前記剥離チャンバーが大気圧より低い真空圧下に維持される間に前記蒸着表面から除去される、工程と、

を含む方法。

【請求項 2】

前記蒸着物層が前記蒸着チャンバーにおいて積層されているときには、前記蒸着表面は相対的にはやい速度で移動し、前記蒸着物層が前記剥離チャンバーにおいて前記蒸着表面から除去されるときには、前記蒸着表面の移動速度を相対的に遅い速度にする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記蒸着物層を、剥離チャンバーにおいて維持される真空圧よりも低い真空圧で蒸着表面に蒸着させる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記剥離チャンバー内の真空圧から前記真空蒸着チャンバー内の真空圧を分離することを含み、

フレークコレクション装置を、前記剥離チャンバーに隣接し且つ連通している真空ハウジングに配置する工程と；

前記フレークコレクション装置を前記真空ハウジングに対してシールして、前記コレクション装置を、前記剥離チャンバー内の前記真空圧と類似の真空圧環境に維持する工程と；

前記コレクション装置を前記真空ハウジングに対してシールした状態で、前記フレークコレクション装置において前記蒸着表面から除去された蒸着材料を集める工程と、により、前記多層蒸着物を前記蒸着表面から除去する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記フレークコレクション装置は、前記真空蒸着装置の外部に移動して、前記真空ハウジングに対して密封状態としたり、前記真空ハウジングに対して非密封状態とすることができる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記フレークコレクション装置は、前記剥離チャンバーにおいて前記蒸着表面から前記多層蒸着物を物理的に除去するのに使用されるフレーク除去装置を搬送する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

フレーク材料の多層蒸着物の製造方法であって、

(a) 蒸着表面を、蒸着チャンバー及び隣接する剥離チャンバーを通過させる工程と；

(b) 前記蒸着チャンバー内で、前記蒸着表面上に、大気圧より低い圧力で、剥離コート層とフレーク材料層とを交互に設けた多層蒸着物を蒸着して設ける工程と；

10

20

30

40

50

(c) 蒸着表面上に多層蒸着物を積層した後に蒸着表面の速度を減少させ、前記剥離チャンバー内で、大気圧より低い圧力に前記剥離チャンバーを維持しながら、前記蒸着表面から前記多層蒸着物を除去する工程と、を含む方法。

【請求項 8】

蒸着表面の速度を遅くし、前記蒸着物を前記蒸着表面から除去するとき、前記フレーク層及び前記剥離層材料の蒸着を、遊休状態下で操作する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記蒸着物層が前記蒸着チャンバーにおいて積層されているときには、前記蒸着表面を相対的にはやい速度で操作し、前記蒸着物層が前記剥離チャンバーにおいて前記蒸着表面から除去されるときには、前記蒸着表面の移動速度を相対的に遅い速度にする、請求項 7 に記載の方法。 10

【請求項 10】

前記蒸着物層を、剥離チャンバーにおいて維持される真空圧よりも低い真空圧で蒸着表面に蒸着させる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

前記剥離チャンバー内の真空圧から前記真空蒸着チャンバー内の真空圧を分離することを含み、

フレークコレクション装置を、前記剥離チャンバーに隣接し且つ連通している真空ハウジングに配置する工程と； 20

前記フレークコレクション装置を前記真空ハウジングに対してシールして、前記コレクション装置を、前記剥離チャンバー内の前記真空圧と類似の真空圧環境に維持する工程と；

前記コレクション装置を前記真空ハウジングに対してシールした状態で、前記フレークコレクション装置において前記蒸着表面から除去された蒸着材料を集める工程と、により、前記多層蒸着物を前記蒸着表面から除去する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

前記フレークコレクション装置は、前記真空蒸着装置の外部に移動して、前記真空ハウジングに対して密封状態としたり、前記真空ハウジングに対して非密封状態とすることができる、請求項 11 に記載の方法。 30

【請求項 13】

前記フレークコレクション装置は、前記剥離チャンバーにおいて前記蒸着表面から前記多層蒸着物を物理的に除去するのに使用されるフレーク除去装置を搬送する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記真空蒸着チャンバーに剥離コート源及び金属蒸着源を備え、各源が前記蒸着表面の方向に向いており；

真空下で前記蒸着表面上に、前記剥離コート源から蒸発させた高分子剥離コート層と前記フレーク蒸着源から蒸着させたフレーク材料層とを交互の層として付着させて、複数のフレーク材料層を、対応の介在剥離コート層により分離し且つ対応の介在剥離コート層上に蒸着させてなる多層蒸着物を順次積層すること、 40

前記剥離コート層が熱可塑性高分子材料を含み、真空下で蒸発させて平滑な連続した溶媒可溶性及び溶解性バリアー層、及びフレーク材料の層の各々が形成される支持表面を形成したものである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 15】

前記剥離チャンバーにおける除去後の前記多層蒸着物を、前記剥離コート層を溶解する溶媒で処理することにより、前記剥離コート材料を実質的に含有しない平滑平坦表面を有するフレークを得ることにより、フレークに分離する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記フレーク層が、元素状金属、無機材料及び非金属からなる群から選択された蒸着材料を含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

前記非金属が、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素又は高分子材料を含み、前記無機材料が、フッ化マグネシウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化インジウム錫、二酸化チタン及び硫化亜鉛からなる群から選択されたものである、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記剥離コート材料が、スチレンポリマー若しくはアクリルポリマー又はそれらのブレンドから選択されたものである、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

前記フレーク層を、約 400 オングストローム未満の膜厚まで蒸着する、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 20】

金属フレークの製造方法であって、

蒸着表面を含む真空蒸着チャンバーを準備すること；

前記真空蒸着チャンバーに、剥離コート源、金属蒸着源及び高エネルギー放射線源を、各源が前記蒸着表面の方向に向くように準備すること；

真空下で前記蒸着表面上に、前記剥離コート源から蒸発させた高分子剥離コート層と前記金属蒸着源から蒸着させた金属層とを交互の層として付着させて、複数の金属層を、対応の介在剥離コート層により分離し且つ対応の介在剥離コート層上に蒸着させてなる多層蒸着物を順次積層すること；

前記剥離コート層が低架橋密度の高分子材料を含み、真空下で蒸発させ、前記蒸着表面上に蒸着させ、放射線源にあてて剥離コート材料を硬化及び架橋して平滑な連続したバリアー層、及び金属層の各々が形成される支持表面を形成したものであり、前記蒸着高分子剥離コート層が有機溶媒に溶解できるものであること；

前記金属層が元素状の蒸着金属を含み、約 400 オングストローム未満の膜厚に蒸着したものであること；

前記多層蒸着物を前記真空チャンバーから除去し、それを、前記剥離コート層を溶解する有機溶媒で処理することにより、前記剥離コート材料を実質的に含有しない単層金属フレークを得ることにより、金属フレークに分離すること、を含む方法。

【請求項 21】

前記剥離層及び金属層が、冷却された回転ドラムと熱接触している、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

前記剥離コート材料は、前記蒸着金属層の凝縮熱が前に蒸着した剥離層を熔融しないような、ガラス転移温度と前記剥離コートへの熱伝導性とを組み合わせる、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記剥離コート材料が、スチレンポリマー若しくはアクリルポリマー又はそれらのブレンドから選択されたものである、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 24】

前記金属層が、アルミニウム、銅、銀、クロム、錫、亜鉛、インジウム及びニクロムからなる群から選択されたものである、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 25】

蒸着金属層の光学濃度が、約 2.8 (マクベス濃度計) 未満である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 26】

前記剥離コート層の厚さが、約 200 ~ 約 400 オングストロームの範囲である、請求

10

20

30

40

50

項 20 に記載の方法。

【請求項 27】

前記金属フレークのアスペクト比が、300 以上である、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 28】

前記剥離コート / 金属層の組み合わせを、少なくとも 10 回蒸着を反復して、蒸着物を積層する、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 29】

反射金属フレークの製造方法であって、

蒸着表面を含む真空蒸着チャンバーを準備すること；

前記真空蒸着チャンバーに、剥離コート源、金属蒸着源及び高エネルギー放射線源を、各源が前記蒸着表面の方向に向くように準備すること；

真空下で前記蒸着表面上に、前記剥離コート源から蒸発させた高分子剥離コート層と前記金属蒸着源から蒸着させた反射金属層とを交互の層として付着させて、複数の金属層を、対応の介在剥離コート層により分離し且つ対応の介在剥離コート層上に蒸着させてなる多層蒸着物を順次積層すること；

前記剥離コート層がポリスチレン若しくはアクリル樹脂又はそれらのブレンドを含む低架橋密度の高分子材料を含み、真空下で蒸発させ、前記蒸着表面上に蒸着させ、放射線源にあてて剥離コート材料を硬化及び架橋して平滑な連続したバリアー層、及び金属層の各々が形成される支持表面を形成したものであり、前記蒸着高分子剥離コート層が有機溶媒に溶解できるものであること；

前記反射金属層が元素状の蒸着アルミニウムを含み、約 400 オングストローム未満の膜厚に適用したものであること；

前記多層蒸着物を前記真空チャンバーから取り出し、それを、前記剥離コート層を溶解する有機溶媒で処理することにより、前記剥離コート材料を実質的に含有しない高反射鏡面を有する単層アルミニウムフレークを得ることにより、金属フレークに分離すること、を含む方法。

【請求項 30】

前記剥離コート / 金属層の組み合わせを、少なくとも 10 回蒸着を反復して、蒸着物を積層する、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

フレークの製造方法であって、

蒸着表面を含む真空蒸着チャンバーを準備すること；

前記真空蒸着チャンバーに、剥離コート源、無機フレーク材料蒸着源及び高エネルギー放射線源を、各源が前記蒸着表面の方向に向くように準備すること；

真空下で前記蒸着表面上に、前記剥離コート源から蒸発させた高分子剥離コート層と前記フレーク材料蒸着源から蒸着した無機材料とを交互の層として付着させて、無機フレーク材料を、対応の介在剥離コート層により分離し且つ対応の介在剥離コート層上に蒸着させてなる多層蒸着物を順次積層すること；

前記剥離コート層が低架橋密度の高分子材料を含み、真空下で蒸発させ、前記蒸着表面上に蒸着させ、放射線源にあてて剥離コート材料を硬化及び架橋して平滑な連続したバリアー層、及び無機フレーク材料層の各々が形成される支持表面を形成したものであり、前記蒸着剥離コート層が有機溶媒に溶解できるものであること；

前記無機フレーク材料層がフッ化マグネシウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化インジウム錫、二酸化チタン及び硫化亜鉛からなる群から選択された蒸着無機材料を含むこと；

前記多層蒸着物を前記真空チャンバーから取り出し、それを、前記剥離コート層を溶解する有機溶媒で処理することにより、前記剥離コート材料を実質的に含有しない無機材料の単層フレークを得ることにより、無機材料のフレークに分離すること、を含む方法。

【請求項 32】

10

20

30

40

50

非金属フレークの製造方法であって、

蒸着表面を含む真空蒸着チャンバーを準備すること；

前記真空蒸着チャンバーに、剥離コート源、非金属蒸着源及び高エネルギー放射線源を、各源が前記蒸着表面の方向に向くように準備すること；

真空下で前記蒸着表面上に、前記剥離コート源から蒸発させた高分子剥離コート層と前記非金属蒸着源から蒸着させた非金属層とを交互の層として付着させて、複数の非金属層を、対応の介在剥離コート層により分離し且つ対応の介在剥離コート層上に蒸着させてなる多層蒸着物を順次積層すること；

前記剥離コート層が低架橋密度の高分子材料を含み、真空下で蒸発させ、前記蒸着表面上に蒸着させ、放射線源にあてて剥離コート材料を硬化及び架橋して平滑な連続したバリアー層、及び非金属層の各々が形成される支持表面を形成したものであり、前記蒸着高分子剥離コート層が有機溶媒に溶解できるものであること；

前記非金属層が約400オングストローム未満の膜厚に蒸着したものであること；

前記多層蒸着物を前記真空チャンバーから取り出し、それを、前記剥離コート層を溶解する有機溶媒で処理することにより、前記剥離コート材料を実質的に含有しない単層非金属フレークを得ることにより、非金属フレークに分離すること、を含む方法。

10

【請求項33】

前記非金属材料が、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素又は高分子材料を含む、請求項32に記載の方法。

20

【請求項34】

フレークの製造方法であって、

蒸着表面を含む真空蒸着チャンバーを準備すること；

前記真空蒸着チャンバーに、剥離コート源、フレーク蒸着源及び高エネルギー放射線源を、各源が前記蒸着表面の方向に向くように準備すること；

真空下で前記蒸着表面上に、前記剥離コート源から蒸発させた高分子剥離コート層と前記フレーク蒸着源から蒸着させたフレーク材料層とを交互の層として付着させて、複数のフレーク材料層を、対応の介在剥離コート層により分離し且つ対応の介在剥離コート層上に蒸着させてなる多層蒸着物を順次積層すること；

前記剥離コート層が低架橋密度の高分子材料を含み、真空下で蒸発させ、前記蒸着表面上に蒸着させ、放射線源にあてて剥離コート材料を硬化及び架橋して平滑な連続した溶媒可溶性及び溶解性バリアー層、及びフレーク材料の層の各々が形成される支持表面を形成したものであること；

30

前記多層蒸着物を前記真空チャンバーから除去し、それを、前記剥離コート層を溶解する溶媒で処理することにより、前記剥離コート材料を実質的に含有しない平滑平坦表面を有するフレークを得ることにより、フレークに分離すること、を含む方法。

【請求項35】

前記剥離コート/フレーク層の組み合わせを、少なくとも10回蒸着を反復して、蒸着物を積層する、請求項34に記載の方法。

40

【請求項36】

前記フレーク層が、元素状金属、無機材料及び非金属からなる群から選択された蒸着材料を含む、請求項34に記載の方法。

【請求項37】

前記非金属が、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素又は高分子材料を含み、前記無機材料が、フッ化マグネシウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化インジウム錫、二酸化チタン及び硫化亜鉛からなる群から選択されたものである、請求項36に記載の方法。

【請求項38】

前記剥離コート材料が、スチレンポリマー若しくはアクリルポリマー又はそれらのブレ

50

ンドから選択されたものである、請求項 37 に記載の方法。

【請求項 39】

前記フレーク層を、約 400 オングストローム未満の膜厚まで蒸着する、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

オングストロームスケールフレークの製造方法であって、

蒸着表面を含む真空蒸着チャンバーを準備すること；

前記真空蒸着チャンバーに、剥離コート源、フレーク材料蒸着源及び高エネルギー放射線源を、各源が前記蒸着表面の方向に向くように準備すること；

真空下で前記蒸着表面上に、前記剥離コート源及び前記フレーク材料蒸着源からそれぞれ形成した蒸発高分子剥離コート層及び蒸着フレーク層を交互の層として付着させて、複数のフレーク材料層を、対応の介在剥離コート層により分離し且つ対応の介在剥離コート層上に蒸着させてなる多層スタックを順次積層すること；

前記剥離コート層が低架橋密度の高分子材料を含み、前記蒸着表面上に蒸着し、放射線源にあてることにより硬化及び架橋して、有機溶媒に溶解でき且つ真空下で蒸発させ且つ硬化させたときに、平滑な連続したバリアー層、及びフレーク材料層の各々が形成される支持表面を形成する剥離コート層を形成したものであること；

前記フレーク材料層が約 5 ~ 約 500 オングストロームの膜厚に蒸着した材料を含むこと；

前記多層スタックを前記真空チャンバーから取り出し、それを、前記剥離コート層を溶解する有機溶媒で処理することにより、前記剥離コート材料を実質的に含有しない単層フレークを得ることにより、フレークに分離すること、を含む方法。

【請求項 41】

前記剥離コート材料は、わずかに架橋した結合強度の弱い高分子材料、又は鎖延長により重合した高分子材料を含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

前記剥離コート材料は、前記蒸着金属層の凝縮熱が前に蒸着した剥離層を熔融しないような、十分に高いガラス転移温度を有する、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 43】

前記剥離コート材料が、スチレンポリマー若しくはアクリルポリマー又はそれらのブレンドから選択されたものである、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 44】

前記フレーク材料層が、アルミニウム、銅、銀、クロム、錫、亜鉛、インジウム及びニクロムからなる群から選択された金属層を含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 45】

前記真空チャンバーは、蒸着無機フレーク層を形成するために無機フレーク材料蒸着源を含んでおり、前記無機フレーク材料層が、フッ化マグネシウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化インジウム錫、二酸化チタン及び硫化亜鉛からなる群から選択された蒸着無機材料を含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 46】

ナノスケールフレークの製造装置であって、

蒸着表面を含む真空蒸着チャンバーと；

前記真空蒸着チャンバーに設けた剥離コート源及びフレーク蒸着源であって、各源が前記蒸着表面の方向に向くようにしたものと；を含み、

前記剥離コート源及び前記フレーク蒸着源が、真空下で前記蒸着表面上に、前記剥離コート源から蒸発させた高分子剥離コート層と前記フレーク蒸着源から蒸着した離散したフレーク材料島とを交互の層として付着させて、フレーク材料の離散島を含む複数のフレーク材料層を対応の介在剥離コート層により分離し且つ対応の介在剥離コート層上に蒸着させてなる多層蒸着物を順次積層するように制御されること；

10

20

30

40

50

前記剥離コート層が高分子材料を含み、真空下で蒸発させて平滑な連続した溶媒可溶性及び溶解性バリアー層、及びフレーク材料の層の各々が形成される支持表面を形成したものであること；

前記多層蒸着物を前記真空蒸着チャンバーから取り出して、それを、前記剥離コート層を溶解する溶媒で処理することにより、前記剥離コート材料を実質的に含有しない平滑平坦表面を有するフレークを得ることにより、ナノスケールフレーク粒に分離すること、を含む装置。

【請求項 47】

前記フレーク層が、元素状金属、無機材料及び非金属からなる群から選択された蒸着材料を含む、請求項 46 に記載の装置。

10

【請求項 48】

前記非金属が、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素又は高分子材料を含み、前記無機材料が、フッ化マグネシウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化インジウム錫、二酸化チタン及び硫化亜鉛からなる群から選択されたものであり、前記金属層が、アルミニウム、銅、銀、クロム、インジウム、ニクロム、錫及び亜鉛からなる群から選択されたものである、請求項 47 に記載の装置。

【請求項 49】

前記剥離コート材料が、スチレンポリマー若しくはアクリルポリマー又はそれらのブレンドから選択されたものである、請求項 46 に記載の装置。

【請求項 50】

前記フレーク層を、約 100 ナノメートル未満のフレーク（離散島）厚さまで蒸着する、請求項 46 に記載の装置。

20

【請求項 51】

前記剥離コート層が、熱可塑性高分子材料を含む、請求項 46 に記載の装置。

【請求項 52】

前記剥離コート層は、有機溶媒に溶解できるわずかに架橋した樹脂材料を含み、この材料の溶解により、前記剥離材料を実質的に含まないフレークが得られる、請求項 46 に記載の装置。

【請求項 53】

前記剥離コート層が、有機溶媒に溶解できる、請求項 46 に記載の装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、機能用途と装飾用途の両方に使用できるオングストロームスケールフレーク又は小板の製造方法に関する。この製造方法により製造されたある種のフレークは、ナノスケール範囲に到達する。フレークは、金属、金属化合物、非金属又は透明フレークでよい。フレークの機能用途には、フレークによりあるレベルの剛性を付加して仕上げコーティングの一定の所望の性質を得る保護コーティングにおける使用、又はフレーク層を使用して一定波長の光を遮断して下に位置する着色層を保護する保護コーティングにおける使用などがある。反射金属フレークは、インク、塗料又はコーティングを含む多様な光学的又は装飾用途に有用である。フレークの他の用途には、マイクロ波及び静電用途、さらには化学プロセス及び生物学的用途などがある。

40

【背景技術】

【0002】

従来のアルミニウムフレークは、鋼製ボール、アルミニウム金属、ミネラルスピリット及び脂肪酸、通常ステアリン酸又はオレイン酸を入れたボールミルで製造される。鋼製ボールにより、アルミニウムが扁平化され、破壊されてフレークとなる。ボールミル粉碎が完了すると、そのスラリーを、メッシュスクリーンを通過させて粒度調整する。大き過ぎてスクリーンを通過できないフレークは、ボールミルに戻されて、さらに処理に付される。適切なサイズのフレークは、スクリーンを通過し、フィルタープレスに導入され、そこ

50

で過剰の溶媒をフレークから分離する。次に、フィルターケーキに追加の溶媒で希釈する。このような従来のアルミニウムフレークは、典型的には粒度が約 2 ~ 約 200 ミクロンであり、粒子厚さが約 0.1 ~ 約 2.0 ミクロンである。これらのフレークは、高拡散反射率、低正反射率、粗いでこぼこのフレークミクロ表面及び比較的低いアスペクト比により特徴付けられる。

【0003】

金属フレークの別の製造方法として、Metalure の商品名で販売されているフレークを製造するための Avery Dennison 社のプロセスがあげられる。このプロセスでは、ポリエステルキャリアの両面を、溶媒系樹脂溶液でグラビアコーティングする。乾燥したコーテッドウェブを、次に金属化設備に移送し、そこで、コーテッドシートの両面を、蒸着アルミニウムの薄膜により金属化する。次に、この薄金属膜を有するシートを、コーティング設備に戻し、そこで、アルミニウムの両面に、溶媒系樹脂溶液の第二フィルムをコーティングする。次に、乾燥コーティング/金属シートを、再び金属化設備に移送して、このシートの両面に第二蒸着アルミニウム膜を適用する。得られた多層シートを、次にさらに処理に付するために設備に移し、そこで、コーティングを、アセトン等の溶媒によりキャリアから剥離する。この剥離操作により、連続層を破壊して、スラリーに粒子が含まれたものとする。溶媒は、スラリー中で金属層間のポリマーを溶解する。次に、スラリーを、音波処理し、遠心分離して溶媒及び溶解したコーティングを除去することにより、固形分約 65% の濃縮アルミニウムフレークケーキを得る。次に、このケーキを、好適なビヒクルに希釈し、さらに均一化によりサイズ調整して制御された大きさのインク、塗料、コーティング用のフレークとする。インク等の印刷可能な用途に使用するための、この方法で製造された金属フレークは、粒度約 4 ~ 12 ミクロン、厚さ約 150 ~ 約 250 オングストロームにより特徴付けられる。これらのフレークから製造したコーティングは、高鏡面反射率及び低拡散反射率を有する。フレークは、平滑な鏡面及び高アスペクト比を有する。また、コーティングは、他の方法により製造した金属フレークと比較して、適用フレーク 1 ボンド当たりのコート量レベルが高い。

【0004】

また、フレークは、ポリマー/金属真空蒸着法でも製造される。この方法では、蒸着アルミニウムの薄層を、これらの蒸着アルミニウム層の間に架橋ポリマーの層を介在させた状態で、ポリエステル又はポリプロピレン等の薄プラスチックキャリアシート上に形成する。架橋ポリマー層は、典型的には蒸発させたアクリレートモノマーの形態で蒸着させた重合アクリレートである。多層シート材料を粉碎して、これらの光学的性質に有用な多層フレークとする。このような多層フレークから製造したコーティングは、高拡散反射率及び低鏡面反射率を有する傾向がある。これらのフレークは、アスペクト比が小さく、インクとしたときの不透明度が低い欠点がある。

【0005】

本発明の一つの目的は、製造工程数を減少させるとともに、高反射金属フレークの製造コストを減少させる（以下に記載される他のフレーク状材料の製造コストも減少する）ことである。

【0006】

ガラス (SiO_2) フレークには、金属フレークの他に、数多くの工業的用途がある。従来のガラスフレークは、一般的に厚さが約 1 ~ 6 ミクロンであり、直径が約 30 ~ 約 100 ミクロンである。これらのガラスフレークは、ポリマー及びコーティングに添加して種々の機能的性質を向上させるのに使用できる。これらには、例えば、添加物としてガラスフレークを添加してより薄い、より平滑なコーティングを得ることがあげられる。本発明の一つの目的は、ポリマー、コーティング及びフィルムにおいて種々の機能的性質を使用するための、極めて薄く、平坦な、平滑なフレーク、例えば、金属又はガラスフレークを製造することにある。

【0007】

米国特許第 6,270,840 号 (Weinert) は、金属フレークの製造方法を開

10

20

30

40

50

示している。この方法では、蒸着表面から真空蒸着フレーク材料を除去するプロセスが改善される。この特許では、フレーク材料を蒸着チャンバーを通過するエンドレスベルトに適用し、別個の隣接する剥離チャンバーに入れるプロセスが開示されている。蒸着チャンバーにおける真空圧は、隣接する剥離チャンバーにおける真空圧よりも高いレベルに維持されるが、使用中、両方のチャンバーは、大気圧よりも低く維持される。このプロセスの目的は、一方のチャンバーにおける操作の中断に伴うエネルギーコストを減少させることである。操作の中断では、真空圧を解き、続いてチャンバーを排気してその操作真空圧レベルとすることを必要とする。一例として、蒸着チャンバーを定期的に大気圧に開放して蒸着材料を除去してさらに処理すること、例えば、蒸着表面から材料を除去してそれをフレークとすることがある。Weiner t プロセスは、エンドレスベルトを蒸着装置を通過させる各パスごとに、フレーク材料からなる層をエンドレスベルトに付着させた後、隣接する剥離チャンバーにおいてベルトからフレーク材料を除去する連続プロセスである。この連続プロセスを維持するために、剥離チャンバーは、チャンバー内に剥離ステーションを備えている。この剥離ステーションでは、溶媒にフレーク材料を浸漬し、高圧フレーク除去法で剥離材料を溶解させ、フレーク材料をすすぎ、そして集める。

10

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、数千のフレーク材料層を蒸着チャンバーで積層した後、定期的に多層蒸着物を別個の隣接する排気された剥離チャンバーに通してフレーク材料を除去することによりフレーク材料層と一緒に除去する、半連続法を提供することによりWeiner t プロセスについての改善がなされる。本発明によれば、数千のフレーク材料層を高速で蒸着してから、これも大気圧より低い圧力で連続的に操作される隣接するチャンバーで除去されるので、エネルギーコスト及び製造時間を減少できる。

20

【0009】

本発明は、多層フィルムを、ポリエステル等の薄くて可撓性のある高分子キャリアシートに適用するか、又は回転金属ドラム等の研磨した金属鋳物表面に適用する、フレーク形成プロセスを含む。どちらの場合でも、このプロセスは、真空蒸着チャンバーにおいて実施する。一実施態様では、多層フィルムをポリエステル(PET)キャリアシートに適用する。真空チャンバーは、複数の蒸着源を備えている。蒸着源は、抵抗又はEBで加熱することにより生じる高温で蒸発できる。チャンバーから空気を排気し、PETフィルムを、巻出し、冷却ドラムと接触させた状態で、コーティング及び蒸着源を通過させる。複数の材料の層を、交互に、移動しているPETウェブに適用できる。一例をあげれば、有機溶媒可溶性蒸着熱可塑性高分子剥離材料を蒸着させ(蒸着厚さ約100~約400オングストローム)、次にアルミニウム等の金属の層を蒸着させ(蒸着厚さ約5~約500オングストローム)、次に溶媒可溶性剥離材料の別の層を蒸着させる。アルミニウムの代わりに、例えば、他の金属、金属合金、又はガラスフレーク製造用無機化合物を使用してもよい。ウェブ経路を逆にし、第二コーティング源を非活動状態とした後、最初の工程を反復することにより、真空を解くことなく数多くの層をPETに適用でき、生産性を高めることができる。コーティング源と金属蒸着源との間に、2つの追加の蒸着源を付加することにより、追加の保護層を、金属層の各面に蒸着できる。多層コートッドPETを、有機溶媒剥離プロセスに導入してPETからサンドイッチ構造物を除去する。高分子剥離コート材料を有機溶媒により溶解することにより、剥離材料を実質的に含有しない蒸着フレーク材料を残留させて得る。次に、溶媒を遠心分離して濃縮フレークのケーキを得る。

30

40

【0010】

別の実施態様によれば、同様のコーティング及び蒸着法を使用して、上記真空蒸着チャンバーに入れた剥離コートッド冷却ドラムに、直接、交互の層を適用する。ドラムを、コーティング源及び蒸着源を通過するように回転して、蒸着熱可塑性剥離材料層とフレーク材料層を交互に設けた多層サンドイッチ構造物を積層する。次に、多層シートを、有機溶媒(好適な攪拌しながらか、攪拌せずに)に直接導入してフレークを得る。又は多層シート

50

を、粉碎して粗フレークとし、これをエアーミリングに付してさらに粒度を減少させた後、溶媒スラリーに導入して残りの層を分離する。溶媒を遠心分離により除去して、剥離材料を実質的に含有しない濃縮金属フレークのケーキを得る。濃縮フレークのケーキ又は溶媒とフレークのスラリーを、次に好ましいビヒクルに希釈し、さらにサイズ調整及び均一化して、最終用途のインク、塗料、プラスチック又はコーティングとする。

【0011】

本発明の別の実施態様は、真空蒸着チャンバーで剥離コート耐熱高分子キャリアシートの製造プロセスを含む。キャリアシートは、上記したポリエステル(PET)のウェブを含む。剥離コートは、ポリエステルキャリア上に有機溶媒可溶性熱可塑性高分子材料を蒸着させる。剥離コートキャリアにより、可撓性平滑表面化キャリアベースが提供される。この上に金属又はガラス等のフレーク材料を蒸着した場合に、オングストロームスケールフレークを製造するための有効な剥離表面の役割を果たす。フレークは、好適な有機溶媒により熱可塑性剥離コートから剥離すると、非常に薄く且つ平坦である。

10

【0012】

本発明の別の実施態様は、蒸着した熱可塑性高分子剥離コート材料の真空チャンバーへの供給を制御するための方法を含む。これらの方法の実施態様には、回転ドラム、ヒーターブロック及び電子線が含まれる。いくつかの実施態様では、ワイヤーフィード機構が含まれる。ワイヤーフィード機構を使用して、ワイヤー上にポリマーをコーティングし、これを真空チャンバーに供給し、加熱してポリマーを蒸発させて、それを回転ドラム又は他のキャリア表面上に付着させる。

20

【0013】

さらなる実施態様は、本発明により製造されたオングストロームスケール粒子の用途を含む。オングストロームスケール粒子の用途には、バリアー材料における水蒸気透過率を制御するのに使用されるフレーク、及びオングストロームスケールフレークを使用して非常に高い電気容量を有する構成物を得ることができる電氣的用途などがある。

【0014】

本発明の別の実施態様は、多層フレーク材料を蒸着し、それを蒸着表面から除去するための装置及び方法を含む。この場合、蒸着チャンバーと、それに隣接して剥離チャンバーを設ける。これらの2つのチャンバーは、真空ロックで分離され、各チャンバーにおいて、別個の独立制御できる真空圧を維持できるようになっている。好ましくはエンドレスベルトの形態の蒸着表面は、真空蒸着チャンバーを通過し、真空ロックを通過し、そして剥離チャンバーに入る。一実施態様によれば、真空蒸着チャンバーと剥離チャンバーの両方は、大気圧より低い真空圧条件に維持される。蒸着チャンバーは、複数の蒸着源を備えている。エンドレスベルトが蒸着チャンバーを通過するとき、これらの蒸着源から、フレーク材料層と対応の剥離コート層の多層蒸着物がエンドレスベルト上に積層される。エンドレスベルトを、フレーク材料層と対応の剥離コート層の多層蒸着物がエンドレスベルト上に積層されたときに、蒸着物がベルトから除去されることなく剥離チャンバーを通過させる。

30

【0015】

定期的に、剥離チャンバーにおいて、フレーク層剥離装置により、多層蒸着物を、ベルトから剥離する。フレーク層剥離装置は、蒸着物を除去し、それを集めて、さらに処理してフレークとする。一実施態様によれば、剥離チャンバーにおける真空圧は、蒸着チャンバーにおける真空圧よりも高く維持されるが、この真空圧は、大気圧よりも低い。

40

【0016】

一実施態様によれば、エンドレスベルトは、ベルト上にフレーク層及び剥離コート層を蒸着させるときには高速で走行させる。多層蒸着物をベルトから定期的に剥離するときには、エンドレスベルトの速度を遅くして、剥離チャンバーにおいてベルトから蒸着材料を除去する。

【0017】

ベルトから多層蒸着物を剥離するにはいくつかの方法を使用することができるが、一実

50

施態様によれば、移動自在なクレードルを、真空ハウジングにおいて、剥離チャンバーにおける真空圧と実質的に同様な真空圧に維持する。クレードルを剥離チャンバー内にシールし、剥離機構により、ベルトから蒸着材料を除去し、それをクレードルに集める。次に、クレードルを、剥離チャンバーから除去し、真空ロックにより、剥離チャンバーを外側からシールして内部圧を大気圧より低く維持する。

【0018】

本発明のこれら及び他の態様は、以下の詳細な説明及び添付図面からさらに十分に理解されるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の一定の態様をよりよく理解するために、図1を参照する。図1は、現在Avery Dennison社において、Metalureの商品名で販売されているフレークの製造に利用されているプロセスに準じた従来の金属フレーク製造方法である。この従来法によれば、ポリエステルキャリアシート10の両面に、溶媒系樹脂溶液14を、12でグラビアコーティングする。乾燥コーテッドウェブを、次に金属化設備16に移送し、そこで、コーティングし且つ乾燥したキャリアシートの両面を、蒸着アルミニウムの薄膜で金属化する。次に、得られた多層シートを、さらなる処理に付するために、18で示された設備に移送する。そこで、コーティングを、アセトン等の溶媒でキャリアから剥離して溶媒系スラリー20を形成し、コーティングをフレークから溶解させる。次に、スラリーを、音波処理に付し、遠心分離してアセトンと溶解したコーティングを除去して、濃縮アルミニウムフレークのケーキ22を得る。次に、フレークを、溶媒に希釈し、例えば、均一化により粒度調整(24)する。

【0020】

このプロセスは、高アスペクト比及び高鏡面反射率を有する極薄金属フレークを製造するのに非常に有効であることがわかった。(アスペクト比は、平均粒度を平均粒子厚さで割った比である。)Metalureプロセスの成功にもかかわらず、グラビアコーティング設備と金属化設備との間でコーテッドウェブを反復して移送する必要があることから、製造コストが増加するため、製造コストを減少させることが望ましい。また、剥離操作後にPETキャリアが再利用できないことに関連する製造コストもある。

【0021】

図2～図5は、図6及び図7に示す金属フレークの製造方法の一実施態様を示す。この方法は、以下で説明するガラスフレークの製造にも使用することができ、また、以下で説明するナノ球の製造にも使用できる。図2は、真空蒸着チャンバー30を示す。真空蒸着チャンバーは、図7の多層コーテッドフレーク32を製造するのに好適なコーティング装置及び金属化装置を備えている。別法として、以下に説明するように、図6の単層フレーク34を製造するために、図2の真空チャンバーにおける一定のコーティング装置を作動しないようにすることもできる。

【0022】

再び図2において、真空蒸着チャンバー30は、このような蒸着チャンバーを排気するために通常使用される真空源(図示せず)を備えている。好ましくは、真空チャンバーは、真空を解くことなくチャンバー内の真空を必要なレベルに保持するための補助ターボポンプ(図示せず)も備えている。また、このチャンバーは、冷却された研磨金属ドラム36も備えている。この金属ドラムの上に、多層サンドイッチ38構造物が形成される。本発明のこの実施態様を、まず図7のフレーク32の製造に焦点をあてて説明する。図7のフレーク32は、一実施態様によれば、内部金属化フィルム層40と、金属フィルムの両面に接着した保護コーティングの外層42とを含む。保護コーティングは、無機材料又は高分子材料を、真空下で蒸着させて形成したものでよい。

【0023】

真空蒸着チャンバーは、好適なコーティング源及び蒸着源を、ドラムの周囲に円周方向に間隔をおいて備えている。これらの源から、ドラムに、溶媒可溶性又は溶解性剥離コー

10

20

30

40

50

ティング、保護外コーティング、金属層、金属層用のさらなる保護外コーティング及びさらなる剥離層を、この順序で適用する。より具体的には、真空蒸着チャンバー内のコーティング装置及び蒸着装置のこれらの源（図2参照）は、剥離系源44、第一保護コーティング源46、金属化源48及び第二保護コーティング源50を含む。これらのコーティング源及び/又は蒸着源は、回転ドラム周囲に円周方向に間隔をおいて配置され、ドラムが回転すると、薄層が積層されて多層状コーティングサンドイッチ構造物36、例えば、順番に、剥離 - コーティング - 金属 - コーティング - 剥離 - コーティング - 金属 - コーティング - 剥離等の構造物を形成できる。多層サンドイッチ構造38において積層されるこの層の順番を、図4に概略示す。これには、この場合のキャリアとして用いたドラム36も示されている。

10

【0024】

一実施態様によれば、剥離コーティングは、溶媒可溶性でも溶解性でもよいが、金属フレック層又はガラスフレック層を互いに分離するための平滑均一バリアー層としてレイダウンでき、介在金属フレック層又はガラスフレック層を蒸着するための平滑な表面が得られ、且つ後で金属フレック層又はガラスフレック層を互いに分離するときに、例えば、それを溶解することにより分離できるものである。剥離コーティングは、蒸着した金属層（又は他のフレック層）の凝縮熱がその前に蒸着された剥離層を溶解しないような十分に高いガラス転移温度（ T_g ）又は耐溶解性を有する溶解性熱可塑性高分子材料である。剥離コーティングは、蒸着された金属層又はガラスフレック層の凝縮熱の他に、真空チャンバー内の周囲の熱に耐えることができなければならない。剥離コーティングを、層状に適用して種々の材料及び材料のスタックに介在し、後で剥離層を可溶化することによりこれらが分離できるようにする。剥離層は、できるかぎり薄いのが望ましい。これは、溶解するのが容易であることと、最終製品における残留物を少なくすることによる。また、種々の印刷系及び塗料系と適合することも、望ましい。剥離コーティングは、有機溶媒に溶解できる、溶媒可溶性の、好ましくは熱可塑性ポリマーである。剥離コーティング源44は、高分子材料をホットメルト層として適用するか、又はドラム上に剥離コートポリマーを直接押し出すのに好適なコーティング装置を備えることができるけれども、好ましい実施態様によれば、剥離コート装置は、好適なモノマー又はポリマーを蒸発させて、それをドラム上又はサンドイッチ層上に蒸着する蒸着源を備えている。高分子剥離コートを蒸着表面に適用するための蒸着装置の種々の例を、以下に記載する。剥離材料は、冷却されたドラムか、又は冷却されたドラム上に前に積層された多層サンドイッチ構造と接触すると、フリーズして固化する。ドラム上に積層した多層フィルムの厚さは、冷却されたドラムが、そのフィルムを介して十分に熱を吸収して金属フレック層又はガラスフレック層の外表面上に蒸着されている剥離コートを効果的に固化するのに十分なものである。別の高分子剥離コーティング材料として、可溶性ではないが、好適な溶媒で膨潤し、金属フレック材料又はガラスフレック材料から分離する、わずかに架橋した高分子コーティングをあげることができる。さらに、溶解性剥離材料は、架橋ではなく鎖延長により重合された高分子物質を含むことができる。

20

30

【0025】

現在のところ好ましい高分子剥離コーティングは、スチレンポリマー、アクリル樹脂又はそれらのブレンドである。セルロース樹脂は、剥離性に悪影響することなくコーティング又は蒸着できれば、剥離材料として好適に使用できる。

40

【0026】

高分子剥離層を溶解するのに現在のところ好ましい有機溶媒には、アセトン、酢酸エチル及びトルエンなどがある。

【0027】

ここで再び図2に示すフレックの製造方法において、剥離コーティングの適用後、ドラムは、第一保護コーティング源46を通過して移動し、保護層が剥離コートに適用される。この保護層は、アクリレート材料又はメタクリレート材料等の官能性モノマーを蒸着した後、EB等で硬化してコーティング材料を架橋又は重合したものでよいし、又は保護

50

材料は、放射線硬化ポリマーの薄層であり、あとで破壊してフレークとされることのできるものでもよい。別法として、保護層は、不活性不溶性無機又はガラスフレーク材料を蒸着し、金属層の両面に結合した硬質透明コートを形成したものでもよい。望ましい保護コーティングは、硬質不浸透性材料であって、アルミニウム等の金属の層と交互に蒸着して、あるレベルの耐摩耗性、耐候性、耐水性及び耐酸性を付与することができるものである。このような保護材料の例を、以下で記載する。

【0028】

次に、回転ドラムは、金属化源48を通過してコーティングを移送して、コーティング層の上にアルミニウム等の金属の層を蒸着する。多数の金属又は無機化合物を、他の材料及び剥離層を交互に配置しながら薄膜として蒸着し、後で分離して薄金属フレークとすることができる。アルミニウムの他に、このような材料として、銅、銀、クロム、ニクロム、錫、亜鉛、インジウム及び硫化亜鉛などがあげられる。また、金属コーティングは、多方向反射増強スタック(高反射材料層)、又は制御された厚さ及び屈折率の好適な層を蒸着して作製した光学フィルターを含むこともできる。

10

【0029】

回転ドラムは、次にこのスタックを第二コーティング源50を通過して、再び同様の保護コーティング層を金属化フィルムに適用する。この保護コーティングは、例えば、硬質保護高分子材料の蒸着及び硬化をおこなって形成するか、無機材料を蒸着して形成する。

【0030】

次に、ドラムを回転して、サンドイッチ材料を一周して、再び剥離コート源等を順番に通過して移送し、コーテッド金属層を積層する。

20

【0031】

また、酸化物及びフッ化物等の無機材料を、蒸着源48により蒸着して、分離し、フレークとすることができる薄層を形成することができる。このようなコーティングには、フッ化マグネシウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化インジウム錫及び二酸化チタンなどがある。

【0032】

好適な蒸着源には、金属、無機物質、ガラスフレーク材料及びポリマーの薄コーティングを蒸着するための、EB法、抵抗法、スパッタリング法及びプラズマ蒸着法などがある。

30

【0033】

多層サンドイッチ構造が真空蒸着チャンバーで形成できたら、次に、この構造物のドラムからの除去、及び図5に示すさらなる処理をおこなうことができる。

【0034】

多層サンドイッチ構造を積層する連続プロセスを、図5において52で示す。次に、多層サンドイッチ構造物を、剥離材料により分離されている層を破壊し、分離して個々の層とするプロセスにより、54でドラムから剥離する。サンドイッチ層は、これらを直接有機溶媒に導入するか、又は破碎及び粉碎若しくは削りとりにより剥離できる。図示した実施態様においては、多層サンドイッチ構造物を、56で粉碎して粗フレーク58を得る。次に、粗フレークを、好適な溶媒と混合してスラリー60として、多層フレーク32の表面から剥離コート材料を溶解する。別法として、多層サンドイッチ構造物を、ドラムから剥離し、工程63により破壊して個々の層としてもよい。この場合、層状物質を、60で溶媒に直接導入する。真空蒸着チャンバーにおいて適用される剥離コート材料は、剥離材料が、スラリープロセスにおいて溶媒によりフレークから溶解されることができるようを選択する。一実施態様によれば、スラリーを遠心分離工程61に付して、溶媒又は水を除去して濃縮フレークのケーキを得る。次に、濃縮フレークのケーキを、粒度調整工程62において、好ましいビヒクルに希釈してさらにサイズ調整し、均一化して、フレークの最終用途、例えば、インク、塗料又はコーティングに用いる。別法として、フレークを溶媒に希釈し(遠心分離をしないで)、62で粒度調整することができる。

40

【0035】

50

別の処理法として、多層サンドイッチ構造物を、ドラムから除去し、「エアー」ミリング（火災又は爆発を防止するために不活性ガスを使用しなければならない）に付するか、又は小粒度とした後この材料を2工程溶媒プロセスで処理することができる。まず、少量の溶媒を使用して、剥離コート層を溶解する際に膨潤プロセスを開始する。次に、異なる第二溶媒を仕上げ溶媒として添加して、剥離コート溶解プロセスを完了し、且つ最終インク又はコーティングとの適合性を高める。このプロセスでは、続いての遠心分離工程及び均一化工程をおこなわない。

【0036】

図2の真空チャンバー30装置を利用するための別の実施態様によれば、保護コーティング源46及び50を省略し、このプロセスを使用して図6に示す単層フレーク34を製造できる。この場合、多層サンドイッチ38構造物を形成するためのドラム36上の層の積層は、図3において64で示したように、一連の剥離-金属-剥離-金属-剥離等の層とする。代わりに、単層フレークは、上記したような無機フレーク材料又はガラスフレーク材料の層からなるようにすることもできる。

【0037】

数多くの異なる材料、及び材料のスタックを、可溶性剥離層と交互に配置して構成することができる（この場合、剥離材料を可溶化することにより、材料を互いに分離できる）。このような構成の例として、（1）剥離/金属/剥離；（2）剥離/保護層/金属/保護層/剥離；（3）剥離/非金属層/剥離；（4）剥離/多方向反射増強スタック/剥離があげられる。

【0038】

図8及び図9は、図6又は図7に示すフレークの別の製造方法を示す。図8に示す実施態様によれば、プロセス用装置は、蒸着チャンバー66を含む。蒸着チャンバー66には、冷却された回転ドラム68及び可撓性不溶性ポリエステルキャリアフィルム70が入っている。可撓性不溶性ポリエステルキャリアフィルム70は、第一リバーシブル巻取ステーション72から、ドラム表面周囲のある長さ部分、そして第二リバーシブル巻取ステーション73に延びている。ドラム上の包囲長さは、2つのアイドルローラー74により制御される。また、この真空チャンバーは、標準真空ポンプ及び補助ターボポンプも備え、コーティング操作中、真空レベルを維持するようにしている。ドラムが回転すると、ポリエステルフィルムが第一剥離コート源76、第一保護コーティング源78、金属化源80、第二保護コーティング源82及び第二剥離コート源84をこの順番で通過する。したがって、図8において、ドラムが反時計回り方向に回転すると、ポリエステルキャリアの全長が、ステーション72から巻出され、源76、78、80、82及び84から順番にコーティングプロセスを通過した後、ステーション73に巻き取られる。次に、ポリエステルキャリアは、ウェブの経路を逆にして巻出され、第二剥離コーティング源84を不活動とした後、第一の工程を反復し（但し、逆（時計回り）方向で）して源82、80、78及び76からこの順番でコーティングを適用する。次に、PETコーテッドフィルム全体を、ステーション72に巻取り、次に一連の工程を反復して、図4の多層サンドイッチ38構造物（及び図7の得られたコーテッド金属フレーク32）を製造するのに使用されるのと同じ順番でフィルム上に層を積層する。

【0039】

別法として、図6の単層金属フレーク又はガラスフレークを製造しようとする場合、保護コーティング源78及び82を不活動とすることにより、図3に示す多層サンドイッチ64構造物をポリエステルキャリア70の上に積層する。

【0040】

図9は、ポリエステルフィルム上に積層された多層コーティングサンドイッチ86構造物の処理を示す。この処理では、多層コーティングサンドイッチ86構造物を、真空チャンバー66から除去し、88で有機溶媒剥離プロセスに付してサンドイッチ材料をPETから除去する。次に、溶媒を、遠心分離して濃縮フレークのケーキ90を得て、後で92で粒度調整（均一化）に付する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

上に多層サンドイッチ材料を蒸着できる好適なキャリアは、薄層の蒸着物が確実に平滑且つ平坦に形成できるようなものでなければならない。ポリエステルフィルム、又は高引っ張り強度及び高温耐性を有する他の高分子フィルムを、金属ドラム、ベルト又はプレート（ステンレス鋼又はクロムメッキしたものでよい）とともに使用できる。

【 0 0 4 2 】

本発明の一実施態様によれば、多層サンドイッチ材料において積層されるフレーク層の後での分離を容易にする目的で、高分子剥離コートを適用する。従来技術のように、ポリマー／金属蒸着プロセスにおいて、架橋高分子層を、蒸着金属層間に接着して使用すると、後で金属化層を分離してフレークとしにくくなる。例えば、EB硬化により高分子層を重合すると、続いての高分子層の再溶解が防止され、したがって、アルミニウムフレーク層が容易に壊れない。本発明の方法によれば、真空蒸着チャンバーにおいて、真空下、介在高分子層を、蒸発させ、付着させる。高分子剥離材料は、好ましくは流動性低粘度の比較低い分子量の非常に清浄な熱可塑性ポリマー又はモノマーであり、コーティングプロセス中に発生する揮発物を実質的に含有しないものである。このような材料は、添加物、溶媒等を含む異なる高分子物質のブレンドではないことが好ましい。この高分子材料を、その熔融温度又はコーティング若しくは蒸着温度に加熱したとき、真空チャンバーにおける真空ポンプを連続的に操作しても、揮発物によって悪影響をうけることはない。この好ましい剥離コート材料により、交互に設けられた真空蒸着金属若しくはガラスフレーク又は多層フレーク層の間のコーティング間分離が向上する。剥離層は、好適な有機溶媒に溶解できるようにすることによりこの目的を達成できる。また、剥離材料は、金属化でき且つ回転ドラム上へのスタックの積層を可能にする十分な接着性があり、さらにはEB蒸着可能であることを必要とする。望ましい剥離コート材料は、ドラム又は他のキャリア上の熱の発生に耐えて流動しないような、十分に高い分子量又は耐溶解性を有する必要がある。熱の発生は、剥離層上に蒸着した金属からだけでなく、チャンバー内の蒸着源の操作にも由来する。剥離コートが流動しないことにより、金属を蒸着した剥離コート表面が平滑なままであるので、高輝度のフレークを確実に製造することができる。また、剥離材料は、EB蒸着の熱にも耐えるものでなければならない。また、剥離材料は、チャンバーにおいて維持されている真空圧に悪影響、すなわち、チャンバーが真空でなくなってしまう、ある種の低分子量材料等であってはならない。チャンバーにおいて最小操作真空レベルを維持することは、真空を解くことなく製造速度を維持するのに必要である。続いての剥離及び有機溶媒による処理の間に、剥離コート材料の実質的に全てが、フレークから除去される。しかしながら、一部の少量の剥離コート材料が、フレーク層を破壊して粒子状にした後にフレーク上に残存していることがあるとしても、この系では、剥離コートに由来する多少の残留物があっても問題はなく、特にフレークを続いて適合するアクリルインク若しくは塗料又はコーティング系に使用する場合には問題がない。

【 0 0 4 3 】

図2の実施態様において、回転ドラムに直接コーティングを適用することにより多層サンドイッチ構造を形成されるが、これは、PETキャリアにコーティングするプロセスよりは製造コストが低いので望ましいプロセスである。各このようなサイクルでは、真空の開放、真空チャンバーの外でのさらなる処理のためにサンドイッチ層を取り出すこと、及び再び真空とすることがおこなわれる。層を積層する際のプロセスを実施する速度は、約500～2000フィート／分の範囲で異なることができる。真空中で金属化のみをおこなう場合には、もっと高速で操作できる。

【 0 0 4 4 】

単層フレークを製造する実施態様では、フレークは、高アスペクト比を有することができる。これは、部分的には、金属化フレークから、介在する剥離コート層をきれいに除去することによる。金属層間に熱硬化又は架橋高分子層が接着した状態では、層を容易に分離することができず且つ得られたフレークは低アスペクト比を有する。一実施態様によれば、本発明の方法により、厚さ約5～500オングストローム、粒度約4～12ミクロ

ンである、単層反射性アルミニウムフレークを製造できる。

【0045】

剥離コート材料は、非常に薄い層(好ましくは、コーテッド層については約0.1~約0.2ミクロン、EB蒸着層については約100~400オングストローム)で適用される。

【0046】

金属フレークを、保護高分子フィルム層とは反対の面にコーティングする実施態様では、厚さ約150オングストローム以下の保護コーティング層を適用する。好ましい保護コーティング材料は、二酸化ケイ素又は一酸化ケイ素及び場合により酸化アルミニウムである。他の保護コーティングとして、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム、酸化インジウム錫、酸化インジウム、フッ化カルシウム、酸化チタン及びフッ化ナトリウムアルミニウムをあげることができる。好ましい保護コーティングは、フレークが最後に使用されるインク又はコーティング系と適合するものである。金属フレーク上に保護コーティングを使用すると、最終フレーク製品のアスペクト比が減少するけれども、この多層フレークのアスペクト比は、まだ従来のフレークよりも大きい。しかしながら、このようなフレークは、単層フレークよりも剛性があり、透明ガラス状コーテッド金属フレークにより付与されるこの剛性により、場合によっては、コーテッドフレークが、流動床化学蒸着(CVD)プロセスにおいてある種の光学的又は機能性コーティングをフレークに直接適用するのに有用となることがある。OVDコーティングは、一例である。CVDコーティングをフレークに付加して、フレークが他の化学薬品や水により攻撃されることを防止できる。また、金又は酸化鉄をコーティングしたフレーク等の着色フレークを製造することもできる。コーテッドフレークの他の用途に、金属フレークを外保護コートでカプセル化した耐湿性フレーク、及びカプセル化外コートが、金属フレークからのアーキングを阻止するマイクロ波活性用途がある。また、フレークは、静電コーティングに使用することもできる。

10

20

30

【0047】

別の実施態様によれば、剥離コート層が、例えば、UV又はEB硬化により固体に架橋したアクリルモノマー等のある種の架橋樹脂状材料を含むことができる。この場合、多層サンドイッチ構造物は、ドラムから除去されるか、又はキャリア上に積層されたままで、例えば、架橋物質から形成された化学結合を破壊することにより、剥離コート層を解重合するある種の材料で処理する。この方法により、蒸着及びEB又はプラズマ法による硬化を利用した通常の装置を使用できる。

【0048】

本発明の方法によれば、反射性フレークを高生産速度及び低コストで製造できる。本発明により製造された未コーテッドフレークは、高アスペクト比を有することができる。アスペクト比を粒度の厚さに対する比として定義した場合、平均フレークサイズは、約6ミクロン×200オングストローム(1ミクロン=10,000オングストローム)であり、アスペクト比は、60,000/200、すなわち、約300:1である。この高アスペクト比は、上記したMetalureフレークに匹敵する。フレークが両面に保護層をコーティングする実施態様の場合、これらのフレークのアスペクト比は、約60,000/600、すなわち、約100:1である。

40

【0049】

本発明の方法により、エンボスフレークを製造することもできる。この場合、キャリア又は蒸着表面(ドラム又はポリエステルキャリア)を、ハログラフィック又は回折格子パターン等にエンボスできる。第一剥離層は、このパターンを複製し、続いての金属又は他の層及び介在する剥離層が、同様のパターンを複製する。スタックを剥離し、破壊してエンボスフレークとすることができる。

【0050】

本発明により製造されたフレーク製品の生産速度をあげる一つの方法では、エアーロックにより分離した3つの並列真空チャンバーを利用する。中央のチャンバーは、ドラム、

50

及びフレーク材料の層及び剥離コートをドラムに適用するために必要な蒸着装置を含む。蒸着サイクルが完了したら、ドラム及びコーティングを、エアーロックを通して、蒸着チャンバーから下流の真空チャンバーに移して、両方のチャンバーにおける真空を維持する。次に、中央のチャンバーを密封する。次に、上流のチャンバーに入っているドラムを中央のチャンバーに移動してさらなる蒸着をおこなう。ドラムを、エアーロックを通して移動させて、両方のチャンバーの真空を維持する。次に、中央のチャンバーを密封する。下流のチャンバーにおけるコーテッドドラムを取り出し、その蒸着した層を剥離し、清浄にし、上流のチャンバーに再配置する。この方法により、中央の真空チャンバーにおいて、その真空を解くことなく、連続してコーティングをおこなうことができる。

【実施例】

10

【0051】

例 1

以下の多層構成をおこなった：剥離層 / 金属 / 剥離層。剥離層は、Dow 685D 押出グレードスチレン樹脂であり、金属層は、Materials Research 社 90101E - AL000 - 3002 からのアルミニウムであった。

【0052】

この構成を、50回反復した。すなわち、アルミニウム層とスチレン剥離コート層の形成を交互に反復した。

【0053】

剥離層に使用されるスチレンは、以下のようにしてコンディショニングした：スチレンペレットを、真空オープン中、210 で16時間溶融し、コンディショニングした後、取り出してデシケーターで冷却した。アルミニウム箔をライニングした黒鉛るつぼを使用してこの材料を保持した。このるつぼを、銅をライニングした Arco Temiscal 単一ポケット電子ビーム銃ハースに入れた。アルミニウムペレットを、銅をライニングした Arco Temiscal 4 ポケット電子ビーム銃ハースに溶融して入れた。

20

【0054】

電子ビーム銃は、15KV Arco Temiscal 3200 ロードロックシステムの一部であった。SKC 社製 2 ミル PET フィルムを、3 個の直径 17 インチの円形に切断し、真空チャンバーに位置させた直径 17 インチのステンレス鋼プラネタリーディスクに取り付けた。チャンバーを閉め、10 ミクロンまで粗引きした後、真空 5×10^{-7} Torr までクライオポンピングした。

30

【0055】

剥離材料及び金属材料を、蒸着して交互の層を形成した。剥離層を、まず Inficon IC / 5 蒸着コントローラーにより測定した厚さ 200 オングストロームに蒸着した。剥離層の後に、これも上記 IC / 5 蒸着コントローラーにより測定した厚さ 160 オングストロームに金属層を蒸着した。アルミニウム層用のコントローラーを、緑色フィルターを備えた MacBeth TR927 透過型濃度計により校正した。上記したように、この構成を、50回反復した。蒸着したアルミニウム層は、マクベス濃度計で測定したとき光学濃度 1.8 ~ 2.8 の良好な厚さを有していた。この値は、光透過読み取りで求めた金属フィルムの不透明度の指標である。

40

【0056】

蒸着が完了したとき、チャンバーを窒素で周囲圧力にベントし、PET ディスクを取り出した。このディスクを酢酸エチルで洗浄後、IKA Ultra Turrax T45 を用いて均一化して粒度を 3×2 ミクロンとし、20 倍対物レンズを用いた Image プロブラスイメーリアナライザーにより測定し、400 個の粒子を一組として平均した。

【0057】

次に、分散体をインク状とし、Lenetta カード上にドロウダウンして、ACS 分光光度計試験に附した。この試験で、フレーク輝度を測定する。約 68 を超える ACS 値は、その特定の生成物について望ましいと考えられる。ACS 読み取り値は、Metalure 対照については 69.98 であり、バッチについては 70.56 であった。インク

50

を、透明ポリエステル上にドロウダウンした。濃度読み取り値は、バッチについては 0.94 であり、Metalure 対照については 0.65 であった。読み取りは、緑色フィルターを用いたマクベス濃度計でおこなった。

【0058】

例 2

以下の多層構成をおこなった：剥離層 / 保護コート / 金属 / 保護コート / 剥離層。

【0059】

3 種の別個の構成を以下のようにおこなった：

【0060】

構成 1

REL	Dow 685D	
PROT	Cerac 酸化ケイ素 S - 1065	
MET	Materials Research 社 90101E - AL00	
0 - 3002		
PROT	Cerac 酸化ケイ素 S - 1065	
REL	Dow 685D	

10

【0061】

構成 2

REL	Dow 685D	
PROT	Cerac 酸化アルミニウム A - 1230	
MET	Materials Research 社 90101E - AL00	
0 - 3002		
PROT	Cerac 酸化アルミニウム A - 1230	
REL	Dow 685D	

20

【0062】

構成 3

REL	Dow 685D	
PROT	Cerac フッ化マグネシウム M - 2010	
MET	Materials Research 社 90101E - AL00	
0 - 3002		
PROT	Cerac フッ化マグネシウム M - 2010	
REL	Dow 685D	

30

【0063】

例 1 と同様の方法により、構成を 10 回反復し、保護コーティングをほどこしたフレークとして評価した。すなわち、この試験では、真空チャンバー内で操作される蒸着源から剥離層及びフレーク層を蒸着しながら、フレーク層を連続的（真空を中断することなく）に積層して、溶解性剥離材料の介在層の間に真空チャンバー内のキャリア上にフレーク材料の層を積層した後、剥離し、粒度調整することにより、光学的有用性を有する多層フレークを製造できたことがわかった。

【0064】

40

例 3

以下の多層構成を、おこなった：

【0065】

構成 1

REL	Dow 685D	
NONMET	酸化ケイ素 S - 1065	
REL	Dow 685D	

【0066】

構成 2

REL	Dow 685D	
-----	----------	--

50

スタック	二酸化チタン Cerac T - 2051
スタック	酸化ケイ素 Cerac S - 1065 + 酸素
MET	Materials Research社 90101E - AL00
0 - 3002	
スタック	酸化ケイ素 Cerac S - 1065 + 酸素
スタック	二酸化チタン Cerac T - 2051
REL	Dow 685D

【0067】

この構成を、例1と同様の方法により、10回反復した。この試験では、蒸着法により、真空チャンバーにおいて、剥離コート層を介在させ、それらの間に光学スタックのビルドアップ層を形成後、剥離及び粒度調整してインク及びコーティング等の用途を有するフレクが得られることがわかった。 10

【0068】

例4

以下の構成が、装飾フレク用に可能な構成である：

【0069】

構成1

REL	Dow 685D
スタック	酸化鉄 Cerac I - 1074
スタック	酸化ケイ素 Cerac S - 1065 + 酸素
スタック	酸化鉄 Cerac I - 1074
REL	Dow 685D

20

【0070】

構成2

REL	Dow 685D
スタック	酸化鉄 Cerac I - 1074
スタック	酸化ケイ素 Cerac S - 1065 + 酸素
MET	アルミニウム Materials Research社 90101
E - AL000 - 3002	
スタック	酸化ケイ素 Cerac S - 1065 + 酸素
スタック	酸化鉄 Cerac I - 1074
REL	Dow 685D

30

【0071】

また、これらの構成は、ゴニオ色シフトに使用することもできる。

【0072】

例5

高分子剥離コート層を、EB源を用いて真空チャンバー内で蒸着し、そして蒸着アルミニウム層でコーティングした。

【0073】

以下の構成を、おこなった：

40

【0074】

構成1

Dow 685Dスチレン樹脂を、オープン中、210 で16時間コンディショニングした。この材料を、ポリエステル上に200～400オングストロームの厚さにEB蒸着し、濃度2.1～2.8の一層のアルミニウム層により金属化した。

【0075】

構成2

Goodyear社製Piolite ACスチレン/アクリレートを、190 で16時間コンディショニングした。この材料を、ポリエステル上に305オングストロームのコート重量にEB蒸着し、濃度2.6の一層のアルミニウム層により金属化した。 50

【 0 0 7 6 】

構成 3

D i a n o l A m e r i c a 社製 B R - 8 0 アクリルコポリマーを、1 3 0 で 1 6 時間コンディショニングした。この材料を、ポリエステル上に 3 0 5 オングストロームの厚さに E B 蒸着し、濃度 2 . 6 の一層のアルミニウム層により金属化した。

【 0 0 7 7 】

構成 4

D o w 6 8 5 D スチレン樹脂を、2 1 0 で 1 6 時間コンディショニングした。この材料を、ポリエステル上に 2 0 0 オングストロームの厚さに E B 蒸着し、濃度 2 . 3 の一層のアルミニウム層により金属化した。これを、反復して、アルミニウム層の 1 0 層のスタックをこれらの層の間に剥離コート層を介在させて形成した。 10

【 0 0 7 8 】

これらの層状材料を、酢酸エチル溶媒を用いて P E T キャリアから剥離し、T 8 ラブホモジナイザーで粒度調整した。得られたフレークは、光学的性質が M e t a l u r e フレークに類似しており、類似の輝度、粒度、不透明度及びアスペクト比を有していた。

【 0 0 7 9 】

構成 1 と類似の構成を有するさらなる試験において、光学濃度 2 . 3 までアルミニウム金属化したものを、アセトンにより P E T キャリアから剥離し、破碎してフレークとした。この試験では、剥離コート厚さの変化の影響を観察した。これらの結果から、E B 蒸着剥離コートの厚さが約 2 0 0 ~ 約 4 0 0 オングストロームの範囲の場合、最良の剥離性が得られた。 20

【 0 0 8 0 】

例 6

いくつかの試験を実施して、本発明に有用である種々の高分子剥離コート材料を決定した。Laboratory Bell Jar 試験を実施して、E B 蒸着できるポリマーを決定した。メチルメタクリレート (I C I 製 E l v a c i t e 2 0 1 0) 及び U V 硬化モノマー (A l l i e d S i g n a l 製 3 9 0 5 3 - 2 3 - 4) が、良好な結果を示した。ブチルメタクリレート (E l v a c i t e 2 0 4 4) (E B における真空中で損失)、セルロース (2 8 0 ° F で黒化) 及びポリスチレンゴム (炭化) の結果は、よくなかった。 30

【 0 0 8 1 】

例 7

例 1 に記載の試験から、D o w 6 8 5 D スチレンポリマーから形成した剥離コートにより、使用可能なフレーク製品が得られることがわかった。D o w 6 8 5 D スチレン樹脂剥離コートを用いていくつかの他の試験を、以下のようにしておこなった：

【 0 0 8 2 】

(1) 1 9 0 でコンディショニングし、1 , 0 0 0 オングストロームの厚さにコーティングし、アルミニウムで金属化した。樹脂フィルムの厚さがおおきすぎると、金属化層が曇ったものとなった。

【 0 0 8 3 】

(2) オープンでのコンディショニングをおこなわなかった。スチレンビーズの E B 溶融しようとしたとき、電子線によりビーズがうつぼにおいて移動した。 40

【 0 0 8 4 】

(3) 2 1 0 でコンディショニングし、7 5 ~ 1 5 0 オングストロームの厚さにコーティングした後、金属化した。アルミニウムの剥離がよくないか、全く剥離しなかった。

【 0 0 8 5 】

(4) 2 1 0 でコンディショニングし、6 0 0 オングストロームの厚さにコーティングし、濃度 1 . 9 の一層のアルミニウム層で金属化した。アルミニウムがゆっくりと剥離し、カールしたフレークが得られた。

【 0 0 8 6 】

本発明により、厚さが単層の場合約 5 ～ 約 5 0 0 オングストローム、多層の場合約 1 0 ～ 2 0 0 0 オングストローム、平均外形寸法約 0 . 0 1 ～ 1 5 0 マイクロメートルの単層又は多層材料の薄装飾及び機能性小板を製造できる。本発明の方法により製造されるフレーク又は粒子は、上記した低オングストローム範囲の厚さで製造できる有用なフレーク材料であることから、オングストロームスケール粒子と称される。本発明により製造された一部の粒子は、ナノスケール粒子として特徴付けられることができる。よく知られているように、1 0 オングストロームは 1 ナノメートル (n m) に等しく、ナノスケール範囲は、一般的に 1 ～ 1 0 0 n m である。したがって、本発明のオングストロームスケール粒子 (厚さ及び / 又は粒度) の一部は、ナノスケール範囲内にある。

【 0 0 8 7 】

これらの粒子は、それら自身によるか、他の活性材料をコーティングすることにより、機能性プラットフォームとして使用できる。これらは、他の材料に含有させたり、他の材料上にコーティングすることができる。上記したように、単層又は多層小板が高分子剥離層と交互となるように材料又は材料層を蒸着することにより、これらが製造される。これらの層サンドイッチのための支持システムは、プレート、フィルム、ベルト又はドラムであることができる。機能材料は P V D (物理的蒸着法) により適用でき、剥離層は、P V D により適用できる。

【 0 0 8 8 】

剥離層を介在させたサンドイッチ層が形成されたら、材料は支持システムから除去でき、機能層は、剥離層から分離できる。これは、適当な溶媒又は超臨界的流体を用いて、極低温でおこなうことができる。得られた材料を、粉碎、均一化、ソノレーティング又は高圧衝突により、小板状にし且つサイズ調整する。

【 0 0 8 9 】

遠心分離又は濾過により、ケーキ、スラリー又は乾燥材料が得られる。他の活性材料を、C V D により粒子に付加させたり、シラン等の物質と反応させて密着性を高めることができる。次に、材料を、所望の材料、例えば、塗料、コーティング、インク、ポリマー、固形物、溶液、フィルム、布又はゲルに含有させるか、又は塗布して機能性用途に用いることができる。

【 0 0 9 0 】

本発明の種々のオングストロームスケールフレーク構成には、(1) アルミニウム、金属合金及び他の金属 (以下で説明する) 単層フレーク ; (2) 単層誘電体、無機又は架橋ポリマーフレーク ; (3) 多層無機物 ; (4) 光学スタック ; (5) 無機又は有機 / 金属 / 無機又は有機多層フレーク ; (6) 金属 / 無機 / 金属フレーク ; 及び (7) C V D 又は化学反応表面コーテッドフレークなどがある。

【 0 0 9 1 】

これらのナノスケール及び高アスペクト比粒子の用途を、以下に示す。

【 0 0 9 2 】

光学的美観用途

高アスペクト比材料により、明金属効果だけでなく彩色効果も得ることができる。これらの材料を製造するのに、金属、例えば、アルミニウム、銀、金、インジウム、銅、クロム又は合金及び金属の組み合わせ、例えば、アルミニウム銅、銅亜鉛銀、クロムニッケル銀、窒化チタン、窒化チタンジルコニウム及び窒化ジルコニウムを使用することができる。金属と誘電材料のサンドイッチにより、種々の色及び効果を得ることができる。不活性材料を外側層として使用して、内層を酸化及び腐食から保護することができる。ある種のサンドイッチの例として、S i O / A l / S i O、M g F / A l / M g F、A l / S i O / A l、A l / M g F / A l があげられるが、数多くの他の組み合わせも可能である。金属又は金属酸化物のフレークを、顔料様色をが得られる有機材料と無機材料の両方を結合させるためのベースとして使用できる。

【 0 0 9 3 】

光学的功能性用途

10

20

30

40

50

ナノスケール及び高アスペクト比粒子は、光学的性質を利用する数多くの用途に使用できる。酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウム錫、酸化インジウムの粒子をコーティング及びポリマーに含有させてUV光及びIR光を反射、散乱又は吸収することができる。また、リン光性材料及び蛍光性材料を使用して他の重要な効果を生じさせることができる。

【0094】

機械的用途

これらの粒子を、材料の表面に含有させるか、材料の表面に適用してそれらの性質を高めることができる。一酸化ケイ素、二酸化アルミニウム、二酸化チタン及び他の誘電体の粒子を、材料に含有させて性質、例えば、難燃性、寸法安定性、耐磨耗性及び耐摩擦性、水蒸気透過性、化学耐性及び剛さを向上できる。

10

【0095】

化学的用途

活性材料を、これらの粒子の表面に適用して小さな高表面積とし、化学プロセスに導入できる。これらの高表面積粒子は、触媒に理想的である。これらは、活性コーティングを支持するようにした活性材料又はフレークの小板であることができる。活性材料としては、例えば、白金、パラジウム、酸化亜鉛、二酸化チタン及び一酸化珪素がある。金属(リチウム)ドーパ材料から製造したフレークは、バッテリーに使用できる。

【0096】

電氣的用途

種々の材料の粒子を単層及び多層の両方として含有させることにより導電性、静電容量、EMI及びRFIを生じさせることにより、電氣的性質を種々の材料及びコーティングに付与できる。マイクロ波及びレーダーエネルギーの吸収、透過及び反射は、金属粒子のコーティング若しくは含有又は金属誘電体サンドイッチにより変更できる。ホウ化マグネシウム等の超伝導材料も、オングストロームスケール粒子とすることができる。

20

【0097】

生物学的用途

これらの薄小板上に抗カビ又は抗菌コーティングを設けた後、これらをインク及びコーティングに含有させることにより、活性剤を、効果的に表面に移動させることができる。

【0098】

ナノ粒子用途

ナノ粒子は、フレーク材料を離散粒子として蒸着することにより製造できる。産業界においては、核形成及び膜成長は、高品質PVDコーティングの形成に重要な役割を果たすことは、周知である。初期蒸着中、核が形成し、蒸着が持続するにつれてサイズ及び数が増加する。このプロセスが継続するにつれて、これらの島がチャンネルにおいて互いに接合しはじめ、後に充填して最終的な連続フィルムを形成する。ナノ粒子を製造するために、コーティングプロセスは、次の剥離材料層が適用される前に島ステージに到達するだけである。これにより、以下で説明する多層構成において剥離層の間に小粒子がトラップされる。これらは、後で適切な溶媒で剥離材料を溶解することにより遊離できる。

30

【0099】

ナノスケール粒子を製造する別の方法では、50オングストローム未満のフレーク材料を製造した後、二次操作で粒子直径を減少させる。

40

【0100】

コーティングにおけるフレーク材料の使用

フレーク材料を、以下の手順で上記用途に使用するためのコーティングに入れた。

【0101】

種々の材料組成物を、フレーク状とした。次に、フレークを、表面積基準で、ビヒクルに含有させた。

【0102】

ビヒクル組成物：

50

トルエン 28部
 イソプロパノール 28部
 メチルエチルケトン 28部
 Elvacite 2042 16部

【0103】

この例に用いたフレークの実重量は、化学化合物の厚さ及び密度により誘導した。この誘導を使用して化学化合物の効果を検討した。フレークは、アセトンに添加して調製したスラリーの形態で供給した。この方法における第一工程は、固形分重量%を測定することであった。固形分を測定後、スラリー材料の使用量を、以下の表により決定できる。

【0104】

10

【表1】

材料	密度	フレーク 厚さ	ビヒクル溶液100g 当たりの乾燥フレーク	スラリーの 固形分重量%	ビヒクル溶液 100g当た りの使用重量
二酸化チタン	4.26	200A	0.09g		
一酸化チタン	4.93	200A	0.08g		
二酸化ケイ素	2.2	200A	0.20g		
一酸化ケイ素	2.13	200A	0.20g		
酸化アルミニウム	3.97	200A	0.10g		
酸化インジウム	7.13	200A	0.06g		
酸化インジウム 錫	4.48	200A	0.09g		
酸化亜鉛	5.6	75A	0.03g		
インジウム	7.3	200A	0.06g		
フッ化マグネシウム	3.18	200A	0.13g		
シリコーン	2.33	200A	0.16g		

20

30

【0105】

フレークを、適切な重量でビヒクルに混合した。次に、スラリーを、厚さ0.002インチの光沢ポリエステルフィルム上にコーティングして最終コーティング厚さ2.6~3.0g/m²とした。このコーティングを乾燥した後、2つの方法で試験した。

【0106】

熱線反射性の評価方法：

40

作製したコーティングを、熱及び圧力を用いて、EF18936Lを装飾した硬質ポリ塩化ビニル(PVC)シートの表面に転写した。ポリエステルフィルムを、転写後に除去した。ブランク(フレークなしのビヒクル)及び試験フレークを用いて、3インチ×3インチパネルを作製した。次に、これらのパネルを、PVC建築製品における発熱性を予測するために、ASTM D4809-89法を用いて評価した。結果を、ブランクと試験フレークパネルの両方について報告した。

【0107】

UV遮断性の評価方法：

以下の材料からなるフィルムを硬質PVCシートに適用することにより、ベース試験シートを作製した。

50

カラーコート	I 8 0 1 2 6	ビヒクル	5 9 . 5 部
	I 8 0 1 6 1	白色分散液	2 7 . 0 部
	I 8 9 8 0	イソインドリノン黄色分散液	5 . 4 部
	M E K	メチルエチルケトン	8 . 1 部

2 ~ 1 3 7 H K 印刷版を用いて、0 . 0 0 2 ミル光沢ポリエステルに適用

サイズ L 5 6 5 3 7

1 ~ 1 3 7 H K 印刷版を用いて、カラーコート後に適用

【0108】

ブランクとスラリーを、上記した方法と同様にポリエステル上に調製し、上記したパネルに転写する。ブランクと試験フレックパネルの両方を、Dew CycleプロトコルによりセットアップしたSunshine Carbon Arc (Atlas) ウエザオメータに配置する。初期光沢及び色の読み取りをおこない、動作時間500時間ごとに記録する。 10

【0109】

多層粒子剥離層は、PVDプロセスで蒸着した通常の有機溶媒系ポリマーから作製できる。多数の異なる材料、例えば、ポリマー、オリゴマー及びモノマーを用いることができる。これらの材料は、電子線、スパッタリング、誘導及び抵抗加熱により蒸発できる。

【0110】

このプロセスにおいてバルクポリマーを用いる場合の困難の一つは、有害作用を有する高温に長時間暴露することなく蒸発システムにポリマーを効果的に供給することである。別の困難は、ポリマーを蒸発させ、ポリマー蒸気を支持システムに、真空システムを汚染せず又は真空を劣化させずに、導くことである。 20

【0111】

いくつかの手法が、ポリマーの供給についてのこれらの問題を克服することができる。一つの手法は、ポリマーをキャリア材料、例えば、金属製又は蒸発温度に耐えることができる材料からなるワイヤー又はリボン上にコーティングすることである。次に、このコーティングした材料を、ポリマー蒸気ダイに供給し、そこで、加熱されて、ポリマーを蒸発させ、蒸気を、支持システムに導く。別の手法は、ポリマーを溶融し、その粘度を減少させた後、この材料を、ポリマー蒸気ダイに押出しするか、ポンプにより供給する。ギヤポンプ、押出機又はキャピラリー押出システム (Capillary Rheometer) 、例えば、ポリマー蒸気ダイにより、適切な温度に加熱された蒸発面が得られる。次に、ダイにより、蒸気を支持システムに導く。冷却面を設けて散在するポリマー蒸気を凝縮し、ポリマーダイ支持システム領域を出て、区別してこの領域もポンピングする必要がある。 30

【0112】

ベルジャープロセス

図10において、真空化できるベルジャー100は、ヒーターブロック102をベルジャーの床上に設置して変更してなる。ブロックは、所望の試料を保持するように造形したキャピティー106を有する加熱したポリマー蒸気チャンバー104を備えている。アルミニウム箔製のつぼ108を、ブロックに嵌合させ、所望材料約0.3gを、つぼに入れる。このつぼを、次にヒーターブロックに入れる。 40

【0113】

ヒーターブロックの上に、蒸着ゲージ109を、ブロックの頂部から1インチのところに位置する。ブロックを加熱すると、このゲージにより、材料の蒸着量を測定する (単位: オングストローム / 秒 (/ 秒)) 。

【0114】

蒸着ゲージの上に、ポリエステルシート110を、2つのポスト (図示せず) の間に固定する。ブロックから蒸発した材料を、このフィルムの上に蒸着させる。別の工程で、このフィルムを金属化する。

【0115】

試料、蒸着ゲージ及びポリエステルフィルムを所定の位置としたら、ベルジャーを閉じ、真空サイクルを開始する。システムを、 2×10^{-5} トール $\sim 6 \times 10^{-5}$ トールの圧力まで排気し、試験を、開始できる状態とする。

【0116】

ヒーターブロックは、ほぼ室温で開始する。所望の真空に達成したら、ブロックのパワーをオンとする。ブロックは、20分間隔で650 に上昇するように設定してある。測定を、毎分おこなう。時間、現在のブロック温度()、蒸着ゲージ読み取り値(/秒)及び現在の真空圧(トール)を、毎分記録する。蒸着ゲージクリスタルが機能しなくなったとき、又は材料の全てが蒸発し、蒸着ゲージ読み取り値がゼロになったときに、試験を終了する。

10

【0117】

試験の終わりに、ベルジャーを、大気開放する。ポリエステルを、取り出し、金属化のためにとっておき、使用済るつぼを廃棄する。次に、データを、図に記して、全ての他の材料実験と比較する。

【0118】

ベルジャーポリマー試験

ベルジャー金属化器において、異なるポリマーについていくつかの実験をおこなった。全ての実験について、「ベルジャー法」に記載の手順に準じた。各実験について、試験時間、温度、蒸着ゲージ読み取り値及び真空圧を、記録した。これらのデータから、どの材料が、真空に対してより大きな影響を及ぼすか、及びどの材料が蒸着速度が最も大きいかについてを求めることができる。蒸着速度が大きいほど、最終的な製造サイズの装置はより高速で運転できることを意味する。しかしながら、真空圧に対する影響が大きい材料ほど、クリーンアップを生じ、長時間の運転後に、ポンプダウンの問題を生じる可能性がある。

20

【0119】

試験1、2、6及び7を、Dow 685Dポリスチレンを用いておこなった。このポリマーの報告分子量は、約300,000であった。4回の試験では、全て結果が類似していた。蒸着速度は、温度が約550 に到達するまで、10オングストローム/秒付近に保持した。この温度まで、真空に対しての影響が微小であった。圧力は、一般的に 2×10^{-5} トール未満上昇した。550 超では、蒸着速度が極めて大きく上昇し、圧力が、 1.2×10^{-4} トール $\sim 1.8 \times 10^{-4}$ トールの範囲に上昇した。これは、まだ、真空圧に対しては最小の影響である。

30

【0120】

試験3は、分子量193,000のイソブチルメタクリレートであるElvacite 2045を用いておこなった。蒸着速度は、温度500 で26.5オングストローム/秒と高速となった。この温度で、真空圧は、開始圧 5.2×10^{-5} トールから 3.6×10^{-4} トールに上昇した。

【0121】

第4試験では、分子量142,000のn-ブチルメタクリレート材料であるElvacite 2044を使用した。この2004についての蒸着速度は、500 でピーク値30オングストローム/秒に到達した。この温度で、蒸気圧は、 2.0×10^{-4} トールに到達した。

40

【0122】

試験5及び試験19は、コポリマー材料であるEndex 160を用いておこなった。Endex 160は、413 でその最大蒸着速度である11オングストローム/秒に到達した。蒸着は、真空にはほとんど影響がなく、最後に、 1.0×10^{-6} トールだけ上昇して最終読み取り値 4.4×10^{-5} トールとなっただけであった。

【0123】

試験8は、分子量37,000のメチルメタクリレート材料であるElvacite 2008を用いておこなった。最高蒸着速度は、630 で67オングストローム/秒であ

50

った。最終真空圧は、 1.0×10^{-4} トールに上昇した。

【0124】

試験9及び試験10は、Piccolastic D125を用いておこなった。この材料は、分子量50,400のスチレンポリマーである。蒸着速度は、500 で108 オングストローム/秒に到達し、試験全体を通じて、真空への影響は最小限であった。

【0125】

試験11及び試験12は、Piccolastic A75を用いておこなった。これは、別のスチレンモノマーであるが、分子量が1,350の低分子量であった。蒸着速度は、極めてはやい段階で上昇をはじめ、温度が420 に到達したときに、最大760 オングストローム/秒まで上昇した。両方の試験について、ここでも真空圧力に対する影響は極わずかであった。

10

【0126】

試験13及び試験14は、Polyscience社製の分子量(MW)50,000のポリスチレン標準品を用いておこなった。これらの試料は、極めて狭い分子量分布を有している。これらの試験については、蒸着速度は、560 の温度で205 オングストローム/秒に到達した。この蒸着速度で、真空圧は、開始圧力に対して 1.4×10^{-5} トール上昇して、 6.2×10^{-5} トールとなった。

【0127】

試験15及び試験16は、Polyscience社製の別のポリスチレン標準品を用いておこなったが、このものの分子量は、75,000であった。蒸着速度は、温度590 で約30 オングストローム/秒に到達した。この温度で、真空圧は、かなり顕著に上昇し、 3.0×10^{-4} トールとなった。

20

【0128】

試験17は、分子量8600の芳香族モノマーのコポリマーであるEndex 155を用いておこなった。最大蒸着速度は、530 で78 オングストローム/秒に到達した。この試験の終了時点で、真空圧は、 1.0×10^{-4} トールに上昇した。

【0129】

試験18は、Polyscience社製の別のポリスチレン標準品を用いておこなった。この試料の分子量範囲は、800~5,000であった。蒸着速度は、490 で480 オングストローム/秒と高かった。試験全体を通じて、真空圧への影響はほとんどなかった。

30

【0130】

試験20は、Polyscience社製のポリメチルメタクリレート標準品を用いておこなった。この試料の分子量は、25,000であった。最終蒸着速度は、645 で50 オングストローム/秒に到達した。この条件で、真空圧は、 1.0×10^{-4} トールに上昇した。

【0131】

試験21は、硫黄が含有しないように処理したメチルメタクリレートポリマーであるElvacite 2009を用いておこなった。この材料の分子量は、83,000であった。温度580 で、最終蒸着速度26 オングストローム/秒に到達した。真空圧は、初期読み取り値 4.2×10^{-5} トールから、 1.8×10^{-4} トールに上昇した。

40

【0132】

試験22及び試験26は、メチル/n-ブチルメタクリレートコポリマーの処理品であるElvacite 2697を用いておこなった。この材料の分子量は、60,000であった。Elvacite 2697の最終蒸着速度は、580 で20 オングストローム/秒であった。真空圧は、試験の終了時点で 1.0×10^{-4} トールに上昇した。

【0133】

試験23は、メチルメタクリレートの処理品であるElvacite 2021Cを用いておこなった。この材料の分子量は、119,000であった。最終蒸着速度は、590 で30 オングストローム/秒に到達した。この試験では、真空に対して顕著な影響があ

50

り、最終圧力が、 4.4×10^{-4} トールであり、初期真空圧に対して一桁の増加であった。

【0134】

試験24は、ポリケトンであるLawter K1717を用いておこなった。最大蒸着速度は、300 で300 オングストローム / 秒であった。この温度で、真空圧は、 7.0×10^{-5} トールに上昇した。試験の終了時点で、るつぼにかなりのすずが残っていた。このことは、材料の一部が、蒸発せずに実際に燃焼したことを示している。

【0135】

試験25は、分散剤であるSolspers 24000を用いておこなった。この試料も、るつぼにすず状残留物が残り、試験中に燃焼があったことを示している。しかしながら、記録された蒸着速度は、360 で100 オングストローム / 秒であった。真空圧は、実験中、 1.0×10^{-5} トールだけ上昇した。

10

【0136】

試験27は、非処理メチル / n - ブチルメタクリレートコポリマーであるElvacite 2016を用いておこなった。この材料の分子量は、61,000であった。630 で、蒸着速度は、135 オングストローム / 秒に到達した。この条件で、真空圧は、顕著に上昇し、 3.0×10^{-4} トールに上昇した。

【0137】

試験28は、分子量50,000のエチルメタクリレートポリマーであるElvacite 2043を用いておこなった。600 で、蒸着速度は、98 オングストローム / 秒であった。この条件で、真空圧は、 1.0×10^{-4} トールであった。

20

【0138】

試験29は、Kraton G1780を用いておこなった。この材料は、スチレン7%とエチレン / プロピレンの多腕コポリマーである。蒸着速度は、600 の温度で高蒸着速度70 オングストローム / 秒に到達した。最終真空圧は、 8.2×10^{-5} トールまで上昇した。試験中、蒸着速度は、極めて一様に保持され、他の試験の全て、とりわけより高温での試験で一般的にみられる激しい変動はみられなかった。

【0139】

試験30は、Kraton G1701を用いておこなった。この材料は、スチレン37%とエチレン / プロピレンの線状ジブロックポリマーである。最大蒸着速度は、595 の温度で102 オングストローム / 秒であった。真空圧は、この最終条件で 8.6×10^{-5} トールであった。

30

【0140】

試験31は、Kraton G1702を用いておこなった。この材料は、スチレン28%とエチレン / プロピレンの線状ジブロックポリマーである。最終蒸着速度は、580 で91 オングストローム / 秒であった。真空圧は、この条件で 8.0×10^{-5} トールに上昇した。

【0141】

試験32は、Kraton G1730Mを用いておこなった。この材料は、スチレン22%とエチレン / プロピレンの線状ジブロックポリマーである。最終蒸着速度は、613 で80 オングストローム / 秒に到達した。真空圧は、この温度で 8.0×10^{-5} トールであった。

40

【0142】

試験33は、ウレタン変性ケトンアルデヒド系合成樹脂である1201Creanovaを用いておこなった。この材料の蒸着速度は、535 の温度で382 オングストローム / 秒に到達した。この温度で、真空への影響は最小限であった。

【0143】

試験34は、Kraton G1750Mを用いておこなった。この材料は、スチレン8%とエチレン / プロピレンの多腕コポリマーである。蒸着速度は、625 で170 オングストローム / 秒に到達した。この条件で、真空圧は、 9×10^{-5} トールに上昇した。

50

【0144】

これらの試験から、本発明者等は、以下の結論に到達した。これらの実験の最大値は、種々の樹脂が真空圧におよぼす影響を定量化することにより得られた。これらの試験から、分子量と真空への影響との間に相関があると思われる。材料の分子量が低いほど、蒸発した材料がシステムの真空圧におよぼす影響が小さい。温度と蒸着との間には相関があるとは思われない。

【0145】

ブロックを備えたドラムの手順

図11及び図12において、真空可能チャンバー112には、回転ドラム114、蒸着ゲージ116及びヒーターブロック118が入っている。ヒーターブロックは、ポリマー源124を有するつぼ122を取り付けた加熱ポリマー蒸気チャンバー120を備えている。ドラム114は、表面で直径が約1フットであり、幅が6インチである。ドラムの最大回転速度は、2回転/分である。ヒーターブロックは、円筒形状であり、スロット126が一つの領域に刻み込まれている。スロットは、ブロックの中央を走るキャビティ128内に開放されている。ブロックは、3つの独立したヒーターを備えており、ブロックの温度を制御するのに使用できる。蒸着ゲージ116を、スロットの約1インチだけ前の位置に配置する。蒸着ゲージは、スロットを通過する材料の量（オンGSTローム/秒（/秒））を測定することができる。この実施態様では、真空チャンバーには電子ビーム銃130が示されているが、この手順では、EB銃は使用されない。この手順を使用して、ポリマーをスクリーニングしてそれらの蒸着能及び、したがって、高分子剥離コートとしての使用能を測定することができる。

【0146】

試料を作製するために、ヒーターブロックを開放でき、材料をキャビティに装填する。これをしたら、チャンバーを閉め、真空サイクルを開始する。チャンバーを、圧力が少なくとも 6×10^{-5} トールとなるまで排気する。

【0147】

ブロックは、ほぼ室温で開始する。所望の真空に達したら、3つのヒーターのパワーをオンにする。これらのヒーターは、20分間隔で所望の温度に上昇するように設定してある。測定値を、ほぼ6秒毎にコンピュータファイルに送る。時間、3つのゾーンにおけるブロック温度（ ）、蒸着ゲージ読み取り値（ /秒）及び現在の真空圧（トール）を、記録する。蒸着ゲージクリスタルが機能しなくなったとき、又は材料の全てが蒸発し、蒸着ゲージ読み取り値がゼロになったときに、試験を終了する。

【0148】

試験の終了時に、チャンバーを大気開放する。蒸着クリスタルを変更し、ブロックに次の試験のために新しい材料を装填する。

【0149】

ポリマーブロックにおけるポリスチレン試験

各試験にDow 685Dポリスチレンを用いて、6つの試験を別個におこなった。このポリスチレンの報告分子量は、約300,000である。これらの試験において、最大ブロック温度を変更するとともに、最終温度に到達するランプ時間を変更した。

【0150】

試験1において、ブロックは、ランプ時間10分で300 に到達するようにプログラムされた。試験が進行するにつれて、ポリマーの蒸着速度は、極めて低く、5オンGSTローム/秒以下であった。この蒸着速度は、試験全体を通じて保持した。

【0151】

第二試験において、ブロックを、ランプ時間の設定なしで最終温度325 に到達するようにプログラムした。コントローラーにより、温度を最大可能速度で増加するようにした。温度が到達したとき、蒸着速度は、約30オンGSTローム/秒で水平となった。多少の変動はあったが、蒸着速度は、試験時間15分で蒸着速度が顕著に低下しはじめるまで、一定のままであった。20分間の試験の終了時点で、蒸着速度が、15オンGSTロ

ーム / 秒に低下した。この速度の減少は、ポリマーを供給しつくしたことによるとおもわれる。

【 0 1 5 2 】

第三の試験において、ブロックを、ランプ時間 10 分間で最大温度 350 に到達するように設定した。温度が到達したとき、蒸着速度は、約 6 オングストローム / 秒であった。試験の進行につれて、蒸着速度が最終的に実験約 13 分でピーク値 14 オングストローム / 秒に到達した。20 分間の試験の終了時に、蒸着速度は、約 6 オングストローム / 秒まで低下した。ポリスチレンは、理論的には約 350 で解重合を開始する。実験での蒸着速度は、この温度で解重合だけでなく、蒸着ゲージで検知される蒸発を生じたので、もっと低かったかもしれない。

10

【 0 1 5 3 】

試験 4 では、設定点温度を 375 とし、温度に対する傾斜は設定しなかった。蒸着速度は、約 10 分間で 30 ~ 35 オングストローム / 秒に上昇したが、その値では安定していなかった。温度が 350 を通過したとき、蒸着速度が顕著に上昇し、不安定となった。蒸着速度は、規則的なパターンなしで、40 ~ 120 オングストローム / 秒変動した。試験時間 15 分後、蒸着ゲージクリスタルが機能しなくなり、実験を停止した。350 超で、ポリマーは、解重合するのに十分なエネルギーを吸収し、その時点から、極めて低分子量の物質を高速度で遊離する。この物質は、最初のポリスチレンのモノマー及びダイマーを含む。この低分子量最終物質は、ポリマーフィルムを形成するのに有用ではない。

【 0 1 5 4 】

第五試験でも、最終温度を 375 としたが、今回はランプ時間を 10 分間とした。蒸着速度は、最初は極めて一定であったが、ここでも 350 超で、蒸着速度が不安定となった。蒸着速度は、20 オングストローム / 秒 ~ ピーク値 110 オングストローム / 秒で変動した。試験は、約 18 分で、ゲージクリスタルが機能しなくなり、終了した。

20

【 0 1 5 5 】

最終試験は、375 としたが、この際のランプ時間を 20 分間とした。上記 2 つの試験と同じ挙動がみられた。350 の温度まで、蒸着速度は、約 20 オングストローム / 秒でかなり安定していた。しかしながら、温度が 350 を超えて上昇すると、ここでも蒸着速度が不安定となった。蒸着速度は、30 ~ 140 オングストローム / 秒で変動し、ここでもクリスタルが機能しなくなり、実験を終了した。このときの実験時間は、23 分であった。

30

【 0 1 5 6 】

これらの試験から、本発明者等は、以下の結論に達した。約 350 の温度で解重合又は他の物理的破壊を示すポリスチレンは、これらの実験で同様な結果となることがわかる。この温度を超える試験では、3つの試験の全てにおいてほぼ同じ温度で不安定な挙動が生じた。350 での試験では、より低い 325 の設定点でより高い蒸着速度がみられ、蒸着速度から、別のプロセスが生じていることがわかった。解重合等のプロセスが生じないかぎり、350 での蒸着速度は、325 での蒸着速度よりも高いはずであった。また、375 での試験では、試験の終了時に、油状フィルムが観察された。FTIR 分析によりこの物質は、ポリスチレンであることが判明した。油状物は、ポリスチレンの低分子量種であると思われる。これは、さらに、最初のポリマー (MW 300, 000) が解重合したことをも示している。350 での試験では、わずかに粘着性のある残留物が残ったが、375 試験での残留物の油状ほどではなかった。300 及び 325 でおこなった実験では、粘着性や油状性がない固形フィルムが残った。この一連の実験から、約 300 超 ~ 約 350 未満、より好ましくは 325 が、ポリマーの蒸着をおこなうことのできる温度であると思われる。好ましい温度は、ポリマーの破壊が生じない十分に低い温度である。また、好ましい温度は、運転全体を通じて、かなり高い蒸着速度が安定のままである温度である。

40

【 0 1 5 7 】

ブロック及び電子線を備えたドラム

50

(ブロックるつぼにおいて)

図 1 1 及び図 1 2 に示した真空チャンバー 1 1 2、ヒーターブロック 1 1 8 及び回転ドラム 1 1 4 を、この実施態様では、電子ビーム銃 1 3 0 とともに使用する。

【 0 1 5 8 】

材料を添加するために、ヒーターブロックを開くことができ、材料をキャビティ 1 2 8 に装填する。ドラムは、PET フィルムで被覆されている。電子ビーム銃は、この業界で使用されている典型的なものである。電子ビーム銃には、回転プレート上に 4 つの銅製の炉が備わっている。一度に一つの炉を、電子ビーム銃と一致させて配置する。蒸発させる材料は、炉に直接入れるか、適当なるつぼライナーに入れて、炉の適切なタレット位置に配置する。第二蒸着ゲージ (図示せず) を、るつぼより上の、ドラム表面付近に位置させる。この第二蒸着ゲージは、るつぼから蒸発した材料の量 (オングストローム / 秒) を測定することができる。これをおこなったら、チャンバーを閉め、真空サイクルを開始する。チャンバーは、圧力が少なくとも 6×10^{-5} トールになるまで排気する。

10

【 0 1 5 9 】

所望の真空に達したら、3 つのヒーターのパワーをオンにする。これらのヒーターは、20 分間隔で所望の温度に上昇するように設定してある。測定値を、ほぼ 6 秒毎にコンピュータファイルに送る。時間、3 つのゾーンにおけるブロック温度 ()、蒸着ゲージ読み取り値 (/ 秒) 及び現在の真空圧 (トール) を、記録する。電子線装置にパワーを供給する。銃へのパワーを、0.1 % インクリメントで増加できる。パワーを、蒸発するすぐ下まで上昇し、ソーキング又はコンディショニングする。ソーキング後、パワーを、所望の蒸着速度となるまで上昇させた後、シャッターを開いて、ポリマーの蒸着を開始する。ドラムの回転を開始する。蒸着ゲージクリスタルが機能しなくなったとき、又は材料の全てが蒸発し、蒸着ゲージ読み取り値がゼロになったときに、試験を終了する。試験の終了時に、電子線シャッターを閉め、ドラムの回転を停止し、パワーと電子線との接続を切り、ブロックヒーターをオフにする。冷却期間の後、チャンバーを大気開放する。コーティングされた材料を取り出す。

20

【 0 1 6 0 】

電子線で実施するフレーク材料

以下の材料を、電子線金属化器で蒸着させ、フレーク材料とした。これらを、以下で説明するようにして顕微鏡写真をとった。得られた写真を、添付の補遺に示す。

30

【 0 1 6 1 】

【表 2】

金属	蒸着速度 (オングストローム/秒)	パワー	ターゲットの厚さ (オングストローム)	備考
インジウム金属	80	10.6%	475	銀色外観
フッ化マグネシウム	80	7.9%	475	極めて透明なフィルム
一酸化ケイ素	80	8.6%	475	褐色透明フィルム
二酸化チタン	25	10.4%	ほぼ400	透明虹色フィルム
酸化亜鉛	30	10.9%	ほぼ200	至るところに黒色残留物が見られる
酸化アルミニウム	60	10.8%	350	透明微虹色
酸化インジウム	60	10.1%	350	銀色フィルム
酸化インジウム錫	60	10.3%	350	銀色フィルム
クロム金属	60	14.0%	350	クロム色
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /SiO ₂ のサンドイッチ構造				
シリコン金属	60	12.2%	350	銀色フィルム
Phelley Materials 社製銅合金	60	9.8%	350	銅色フィルム
銅	(一瓶の量のフレークを得るだけおこなった)			銅色フレーク

【0162】

上記表からの例：

補遺例 1

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、インジウムを用いて、Temiscan電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてインジウムをポリエステルから分離した。次に、インジウムとアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロウダウンし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについての粒度分布を求めた。以下で報告する粒度は、以下の換算にしたがったものである：D10：測定した粒子の10%が、報告した直径未満であるか、それに等しい；D50：測定した粒子の50%が、報告した直径未満であるか、それに等しい；D90：測定した粒子の90%が、報告した直径未満であるか、それに等しい。フレークの最終粒度は、D10=3.3、D50=13.2、D90=31.2であった。

【0163】

補遺の第1頁の写真は、以下のものである：

写真のインジウムを30"均一化

粒度を30"均一化(ミクロン)：D10=8.21、D50=26.68、D90=65.18

6分30秒間均一化。

最終粒度（ミクロン）：D10 = 3.33、D50 = 13.21、D90 = 31.32

【0164】

補遺例2

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、TiO₂を用いて、Temiscal電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてTiO₂をポリエステルから分離した。次に、TiO₂とアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。

10

【0165】

補遺の第2頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真のTiO₂

粒度（ミクロン）：D10 = 16.20、D50 = 44.17、D90 = 104.64

均一化15分間。

最終粒度（ミクロン）：D10 = 7.83、D50 = 16.37、D90 = 28.41

20

【0166】

補遺例3及び4

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、MgF₂を用いて、Temiscal電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてMgF₂をポリエステルから分離した。次に、MgF₂とアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。

30

【0167】

補遺の第3頁及び第4頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真のMgF₂

粒度（ミクロン）：D10 = 16.58、D50 = 150.34、D90 = 398.1

7

均一化11分間。

最終粒度（ミクロン）：D10 = 0.43、D50 = 16.95、D90 = 45.92

【0168】

40

補遺例5及び6

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、SiO₂を用いて、Temiscal電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてSiO₂をポリエステルから分離した。次に、SiO₂とアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて

50

、均一化前後の粒度分布を求めた。

【0169】

補遺の第5頁及び第6頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真のSiO

粒度（ミクロン）：D10 = 17.081、D50 = 67.80、D90 = 188.3

1

均一化17分間。

最終粒度（ミクロン）：D10 = 5.75、D50 = 20.36、D90 = 55.82

【0170】

補遺例7、8及び9

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、ZnOを用いて、Temiscall電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてZnOをポリエステルから分離した。次に、ZnOとアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。

10

20

【0171】

補遺の第7頁、第8頁及び第9頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真のZnO

粒度（ミクロン）：D10 = 23.58、D50 = 63.32、D90 = 141.59

最終粒度（ミクロン）：D10 = 7.69、D50 = 18.96、D90 = 38.97

【0172】

補遺例10、11及び12

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、Al₂O₃を用いて、Temiscall電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてAl₂O₃をポリエステルから分離した。次に、Al₂O₃とアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。

30

【0173】

補遺の第13頁及び第14頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真のAl₂O₃

粒度（ミクロン）：D10 = 6.37、D50 = 38.75、D90 = 99.94

均一化9分間。

最終粒度（ミクロン）：D10 = 1.98、D50 = 16.31、D90 = 39.77

【0174】

補遺例13及び14

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、In₂O₃を用いて、Temiscall電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてIn₂O₃をポリエステルから分離した。次に、In₂O₃とアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンし

40

50

Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。

【0175】

補遺の第13頁及び第14頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真の In_2O_3

粒度（ミクロン）：D10 = 18.88、D50 = 50.00、D90 = 98.39

均一化3分間。

最終粒度（ミクロン）：D10 = 8.89、D50 = 20.22、D90 = 38.92

使用相対屈折率：2.64 ~ 2.88

10

【0176】

補遺例15、16及び17

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、酸化インジウム錫（ITO）を用いて、Temiscal電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてITOをポリエステルから分離した。次に、ITOとアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。

20

【0177】

補遺の第15頁、第16頁及び第17頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真のITO

粒度（ミクロン）：D10 = 21.70、D50 = 57.00、D90 = 106.20

均一化6分間。

最終粒度（ミクロン）：D10 = 10.40、D50 = 20.69、D90 = 36.3

30

【0178】

補遺例18、19、20及び21

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、Siを用いて、Temiscal電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてSiをポリエステルから分離した。次に、Siとアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。

40

【0179】

補遺の第18頁、第19頁、第20頁及び第21頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真のSi

粒度（ミクロン）：D10 = 20.20、D50 = 57.37、D90 = 140.61

均一化20分間。

最終粒度（ミクロン）：D10 = 11.9、D50 = 27.0、D90 = 55.5

【0180】

50

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、SiO₂、Al₂O₃、SiO₂のサンドイッチ構造物を用いて、Temiscan電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてサンドイッチ構造物をポリエステルから分離した。次に、SiO₂、Al₂O₃、SiO₂とアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンスし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。 10

【0181】

補遺の第22頁及び第23頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真のSiO₂ Al₂O₃ SiO₂サンドイッチ構造物

粒度（ミクロン）：D10 = 29.7、D50 = 77.6、D90 = 270.2

【0182】

補遺例24及び25

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、クロムを用いて、Temiscan電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させてクロムをポリエステルから分離した。次に、クロムとアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンスし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。 20

【0183】

補遺の第24頁及び第25頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真のクロム 30

粒度（ミクロン）：D10 = 13.1、D50 = 8.9、D90 = 59.8

均一化3分間。

最終粒度（ミクロン）：D10 = 9.82、D50 = 19.81、D90 = 37.55

【0184】

補遺例26

以下の構成をおこなった：熱可塑性剥離コートを印刷した48ゲージポリエステルのロールを、ニュージャージー州エマーソンに所在のPhelley Materials社製M-401銅、亜鉛、銀合金を用いて、Temiscan電子線金属化器で金属化した。ロールを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリーストリッパーを通して走行させて合金をポリエステルから分離した。次に、合金とアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンスし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて、均一化前後の粒度分布を求めた。 40

【0185】

補遺の第26頁の写真は、以下のものである：

粒度測定前の「そのまま」の写真の合金

粒度（ミクロン）：D10 = 69.6、D50 = 161.2、D90 = 313.4 50

均一化 20 分間。

最終粒度 (ミクロン) : D 10 = 13 . 32、D 50 = 27 . 77、D 90 = 51 . 2

8

【0186】

図 13 及び図 14 は、ポリマーが、以下でより詳細に説明するワイヤーフィード機構 136 によりチャンバーに供給されることを除いて、図 11 及び図 12 と同様の真空チャンバー、回転ドラム及びポリマー蒸気チャンバーを示す。この実施態様では、ヒーターブロックは、両端に、コーテッドワイヤー 143 が加熱スロット領域に通じることができるよう小孔を有している。コーテッドワイヤーを、スプール 164 から巻戻し、所定の速度でブロックを通して進行させる。ここで、ポリマーを蒸発させてスロット領域に入れた後、使用済ワイヤーを、第二スプール 166 に巻き取る。スロットを、ブロックの中央を通過して走っているキャビティに開口する。この実施態様では、ヒーターブロックとドラムの周囲の領域を、ポンピングしてこの領域を選択的に冷却してワイヤー上にコーティングされたポリマーを凝縮させる。これにより、チャンバーの電子線領域の方向に蒸気が逃げるのを防止する。

10

【0187】

補遺例 27

例：ポリマーブロックと電子線 (ワイヤーフィード) を用いたドラム：

【表 3】

20

剥離材料	Styron	支持体材料	アルミニウム				
製造会社	Dow	製造会社	Materials Research 社				
No.	685D	No.	90101E-AL000-30002				
PVD条件:							
電子線	剥離層厚さ	支持体厚さ	ドラム	回転	ワイヤー	コート重量	ワイヤー
パワー			速度	数	サイズ		速度
15%	(オングストローム)	150オングス	1RPM	100	0.005イ	0.0005	6
	200	トローム			ンチ/直径	g/インチ	

30

【0188】

上記した条件で、以下の構成をおこなった：容易に取り外しできるようにドラムの周囲に巻いた 48 ゲージポリエステルに、スチレンでポリマー剥離コーティングし、アルミニウムを用いて Temiscal 電子線金属化器で金属化した。ポリエステルフィルムを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリー剥離装置を通して走行させてアルミニウムを剥離層及びポリエステルフィルムから分離した。次に、アルミニウムとアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンし、Media Cybernetics 社製 Image Pro Plus Image Analyzer により顕微鏡写真をとった。溶液中のフレークを、次に IKA Ultra Turex T50 Homogenizer を用いて粒度を減少させた。Horiba LA910 レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレークについて粒度分布を求めた。

40

【0189】

補遺の第 27 頁の写真は、以下のものである：

出発粒度

D 10 = 13 . 86、D 50 = 34 . 65、D 90 = 75 . 45

均一化。

50

最終粒度（ミクロン）：D 1 0 = 5 . 1 0、D 5 0 = 1 3 . 1 9、D 9 0 = 2 5 . 8 0

【 0 1 9 0 】

補遺例 2 8

例：ポリマーブロックと電子線（ワイヤーフィード）を用いたドラム：

【表 4】

剥離材料	Styron	支持体材料	二酸化ケイ素
製造会社	Dow	製造会社	Cerac
No.	685D	No.	S-1060

PVDの条件：

電子線 パワー	剥離層厚さ	支持体厚さ	ドラム 速度	回転 数	ワイヤー サイズ	コート重量	ワイヤー 速度
8%	(オングストローム) 200	200オング ストローム	1RPM	100	0.005イ ンチ／直径	0.0005 g／インチ	6

10

【 0 1 9 1 】

上記した条件で、以下の構成をおこなった：容易に取り外しできるようにドラムの周囲に巻いた48ゲージポリエステルに、スチレンでポリマー剥離コーティングし、シリコンモノオキシドを用いてTemiscall電子線金属化器で金属化した。ポリエステルフィルムを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリー剥離装置を通して走行させてシリコンモノオキシドを剥離層及びポリエステルフィルムから分離した。次に、シリコンモノオキシドとアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロウダウンし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。

20

【 0 1 9 2 】

フレークの写真を、補遺第28頁に示す。

30

【 0 1 9 3 】

補遺例 2 9

例：ポリマーブロックと電子線（ワイヤーフィード）を用いたドラム：

【表 5】

剥離材料	Styron	支持体材料	フッ化マグネシウム
製造会社	Dow	製造会社	Cerac
No.	685D	No.	M-2010

PVDの条件：

電子線 パワー	剥離層厚さ	支持体厚さ	ドラム 速度	回転 数	ワイヤー サイズ	塗膜重量	ワイヤー 速度
7.5%	(オングストローム) 200	200オング ストローム	1RPM	100	0.005イ ンチ／直径	0.0005 g／インチ	6

40

【 0 1 9 4 】

50

上記した条件で、以下の構成をおこなった：容易に取り外しできるようにドラムの周囲に巻いた48ゲージポリエステルに、スチレンでポリマー剥離コーティングし、フッ化マグネシウムを用いてTemiscall電子線金属化器で金属化した。ポリエステルフィルムを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリー剥離装置を通して走行させてフッ化マグネシウムを剥離層及びポリエステルフィルムから分離した。

【0195】

次に、フッ化マグネシウムとアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレークを濃縮した。得られたフレークを、次にスライド上にドロダウンス、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。

10

【0196】

フレークの写真を、補遺第29頁に示す。

【0197】

蒸気管及び電子線を用いたドラム
(ワイヤーフィード)

図15、図16、図15A及び図16Aは、回転ドラムと、蒸着ゲージと、コーテッドポリマーコーテッドワイヤーフィードシステムを備えたポリマー蒸気管と、電子線(Eビーム)銃とを含む真空チャンバーにコーテッドポリマーを供給するためのワイヤーフィード機構の2つの別個の実施態様を示す。ドラムは、上記したのと同じである。蒸気管は、真空ギャップにより分離される水冷管により包囲された加熱されたポリマー蒸気経路を備えている。管のスロットにより、蒸発されたポリマーが通過してドラム表面に到達できる。蒸気管により、ヒーターブロックとドラムに隣接して差圧領域が生じて蒸気がチャンバーの電子線領域に逃げるのを防止する。図15及び図16に示す実施態様では、ワイヤーフィードハウジングが、ワイヤー供給スプール及び巻き取りスプールを含む。ワイヤーを、巻戻し、ポリマーをコーティングし、ヒーターブロックの周囲を走行させる。ポリマーを、コーテッドワイヤーから蒸発させ、ドラム表面上に導く。図16の端面図は、スロットがドラムと対向している外管を示す。外管は冷却され、内部の蒸気管が加熱される。この図も、ワイヤーラップを備えたヒーターブロックを示している。ワイヤーは、蒸気管に入り、加熱された管付近を通過し、そして巻き取りスプールに戻る。

20

【0198】

図15及び図16の実施態様では、真空チャンバー132及びヒーターブロック134は、剥離層用ポリマーを、コーテッドワイヤーフィード装置136を介して真空チャンバーに供給すること以外は、上記したものと同様である。真空チャンバーは、回転ドラム128、蒸着ゲージ140及び電子ビーム(Eビーム)銃142を含む。上記したように、ドラムは、直径が約1フット、表面上の幅が6インチである。ドラムは、最大2回転/分の速度で回転できる。ヒーターブロック134は、スロット145が一つの領域に刻み込まれた形状を有する円筒形である、加熱されたポリマー蒸気チャンバー144を含む。加熱された内管は、146で示されている。ワイヤーフィード装置136は、ワイヤー148を含む細長ハウジング147を含む。このワイヤー148は、ポリマーのコーティング後、ヒーターブロックに供給される。ワイヤーは、加熱されたシュー149の周囲に巻きついていく。また、ワイヤーフィード装置は、ターボポンプ150、イオンゲージ及び熱電対ゲージ154も備えている。コーテッドワイヤーは、スプール156から巻出され、所定の速度でヒーターブロックを通過して前進させる。ヒーターブロックで、ポリマーを蒸発させてスロット領域158に入れ、その後、使用済ワイヤーを、第二スプール160に巻き取る。スロットは、ヒーターブロックの中央を通過してはしっているキャビティに開口している。ポンプは、蒸発されたポリマーをドラム表面に供給するのに関与する。ヒーターブロックは、3つの独立したヒーターを備えている。これらのヒーターは、ブロックの温度を制御するのに使用できる。蒸着ゲージ140を、スロットの約1インチ前に配置する。蒸着ゲージ140は、スロットを通過している材料の量(オンゲストローム/秒)を測定することができる。

30

40

50

【0199】

使用に際して、ドラムを、PETフィルムで覆う。ワイヤーフィード機構及びヒーターブロックを使用して、キャリア上の高分子剥離材料の層をコーティングした後、電子ビーム銃を作動させて剥離コート上に金属又は他の材料の層をコーティングする操作等をおこなう。電子ビーム銃142は、この業界で使用されている典型的なものである。電子ビーム銃には、回転プレート上に4つの銅製の炉が備わっている。一度に一つの炉を、電子ビーム銃と一致させて配置する。蒸発させる材料は、炉に直接入れるか、適当なるつぼライナーに入れて、炉の適切なタレット位置に配置する。第二蒸着ゲージ（図示せず）を、るつぼより上の、ドラム表面付近に位置させる。この第二蒸着ゲージは、るつぼから蒸発した材料の量（オングストローム/秒）を測定することができる。これをおこなったら、チャンバーを閉め、真空サイクルを開始する。チャンバーは、圧力が少なくとも 6×10^{-5} トールになるまで排気する。 10

【0200】

所望の真空に達したら、3つのヒーターのパワーをオンにする。これらのヒーターは、20分間隔で所望の温度に上昇するように設定してある。測定値を、ほぼ6秒毎にコンピュータファイルに送る。時間、3つのゾーンにおけるブロック温度（ ）、蒸着ゲージ読み取り値（ /秒）及び現在の真空圧（トール）を、記録する。電子線装置にパワーを供給する。銃へのパワーを、0.1%インクリメントで増加できる。パワーを、蒸発するすぐ下まで上昇し、ソーキング又はコンディショニングする。ソーキング後、パワーを、所望の蒸着速度となるまで上昇させた後、シャッターを開き、ポリマーコーテッドワイヤー機構を所望の速度に設定し、ポリマーを蒸着しはじめる。ドラムの回転を開始する。試験の終了時に、電子線シャッターを閉め、ドラムの回転を停止し、パワーと電子線との接続を切り、ブロックヒーター及びワイヤーフィードをオフにする。冷却期間の後、チャンバーを大気へ開放する。コーティングされた材料を取り出す。 20

【0201】

図15A及び図16Aに示す実施態様において、蒸気管は、両端に、コーテッドワイヤー162が蒸気管における加熱ブロックに入ることができるように小孔を有している。コーテッドワイヤーを、第一スプール164から巻出し、所定の速度で管を通して進行させる。ここで、ポリマーを蒸発させてスロット領域158に入れた後、使用済ワイヤーを、第二スプール166に巻き取る。蒸気管壁は、ストリップヒーターにより加熱され、ブロックは、独立したヒーターを備えている。ヒーターは、システムの温度を制御するのに使用できる。蒸着ゲージ168を、スロットの約1インチ前に配置する。蒸着ゲージ168は、スロットを通過している材料の量（オングストローム/秒）を測定することができる。 30

【0202】

ドラムを、PETフィルムで覆う。電子ビーム銃は、回転プレート上に4つの銅製炉を備えている。一度に一つの炉を、電子ビーム銃と一致させて配置する。蒸発させる材料は、炉に直接入れるか、適当なるつぼライナーに入れて、炉の適切なタレット位置に配置する。第二蒸着ゲージ（図示せず）を、るつぼより上の、ドラム表面付近に位置させる。この第二蒸着ゲージは、るつぼから蒸発した材料の量（オングストローム/秒）を測定することができる。これをおこなったら、チャンバーを閉め、真空サイクルを開始する。チャンバーは、圧力が少なくとも 6×10^{-5} トールになるまで排気する。所望の真空に達したら、管及びブロックヒーターのパワーをオンにする。これらのヒーターは、20分間隔で所望の温度に上昇するように設定してある。測定値を、ほぼ6秒毎にコンピュータファイルに送る。時間、3つのゾーンにおけるブロック温度（ ）、蒸着ゲージ読み取り値（ /秒）及び現在の真空圧（トール）を、記録する。電子線装置にパワーを供給する。銃へのパワーを、0.1%インクリメントで増加できる。パワーを、蒸発するすぐ下まで上昇し、ソーキング又はコンディショニングする。ソーキング後、パワーを、所望の蒸着速度となるまで上昇させた後、シャッターを開き、ポリマーコーテッドワイヤー機構を所望の速度に設定し、ポリマーを蒸着しはじめる。ドラムの回転を開始する。試験の終了時に、 40 50

電子線シャッターを閉め、ドラムの回転を停止し、パワーと電子線との接続を切り、管、ブロックヒーター及びワイヤーフィードをオフにする。冷却期間の後、チャンバーを大気に開放する。コーティングされた材料を取り出す。

【 0 2 0 3 】

補遺例 3 0

例：蒸気管及び電子線（ワイヤーフィード）を用いたドラム：

【表 6】

剥離材料	S t y r o n		支持体材料	アルミニウム			
製造会社	D o w		製造会社	Materials Research 社			
No.	6 8 5 D		No.	9 0 1 0 1 E - A L 0 0 0 - 3 0 0 0 2			
PVDの条件：							
電子線 パワー	剥離層厚さ	支持体厚さ	ドラム 速度	回転 数	ワイヤー サイズ	塗膜重量	ワイヤー 速度
2 0 %	(オングストローム) 2 0 0	1 5 0 オング ストローム	1 R P M	1 0 0	0 . 0 0 5 イ ンチ／直径	0 . 0 0 0 5 g／インチ	6

10

20

【 0 2 0 4 】

上記した条件で、以下の構成をおこなった：容易に取り外しできるようにドラムの周囲に巻いた48ゲージポリエステルに、スチレンでポリマー剥離コーティングし、アルミニウムを用いてTemiscal電子線金属化器で金属化した。ポリエステルフィルムを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリー剥離装置を通して走行させてアルミニウムを剥離層及びポリエステルフィルムから分離した。次に、アルミニウムとアセトン溶液をデカントし、遠心分離してフレイクを濃縮した。得られたフレイクを、スライド上にドロダウンスし、Media Cybernetics社製Image Pro Plus Image Analyzerにより顕微鏡写真をとった。溶液中のフレイクを、次にIKA Ultra Turex T50 Homogenizerを用いて粒度を減少させた。Horiba LA910レーザー散乱粒度分布アナライザーを用いて、得られたフレイクについて粒度分布を求めた。フレイクの最終粒度は、 $D_{10} = 3.3$ 、 $D_{50} = 13.2$ 、 $D_{90} = 31.2$ であった。

30

【 0 2 0 5 】

補遺の第30頁の写真は、以下のものである：

30" 均一化したアルミニウムの写真

30" 均一化したときの粒度（ミクロン）： $D_{10} = 8.21$ 、 $D_{50} = 26.68$ 、 $D_{90} = 65.18$

6分30秒間均一化。

40

最終粒度（ミクロン）： $D_{10} = 3.33$ 、 $D_{50} = 13.21$ 、 $D_{90} = 31.32$

【 0 2 0 6 】

例：蒸気管及び電子線（ワイヤーフィード）を用いたドラム、ナノ粒子：

【表 7】

剥離材料	Styron	支持体材料	アルミニウム				
製造会社	Dow	製造会社	Materials Research 社				
No.	685D	No.	90101E-AL000-30002				
PVDの条件：							
電子線 パワー	剥離層厚さ	支持体厚さ	ドラム 速度	回転数	ワイヤー サイズ	塗膜重量	ワイヤー 速度
17%	(オングストローム) 200	3オング ストローム	2.2 RPM	100	0.005イ ンチ／直径	0.0005 g／インチ	6

10

【0207】

上記した条件で、以下の構成をおこなった：容易に取り外しできるようにドラムの周囲に巻いた48ゲージポリエステルに、スチレンでポリマー剥離コーティングし、アルミニウムを用いてTemiscall電子線金属化器で金属化した。ポリエステルフィルムを、金属化器から取り出し、アセトンを用いたラボラトリー剥離装置を通して走行させてアルミニウムを剥離層及びポリエステルフィルムから分離した。得られたアルミニウム粒子スラリーを、さらなる研究に使用するためにバイアルに保存した。

20

【0208】

この試験の目的は、アルミニウムを剥離層上に蒸着したときに、島成長状態で残るように蒸着プロセスを管理してアルミニウムのナノ粒子を得ることであった。これらの未凝集アルミニウム島に、次に剥離材料をコーティングした後、アルミニウム島を再コーティングする。これを、100の剥離／アルミニウム島／剥離からなる多層サンドイッチ構造が形成されるまで反復する。

【0209】

ポリマーブロック及び電子線（溶融ポンプ押出機）を用いたドラム

30

図17及び図18では、上記したものと同様の真空チャンバー及びヒーターブロックを、溶融ポリマー（剥離コート材料として使用される熱可塑性ポリマー）を真空チャンバーに供給するように改造している。真空チャンバーは、回転ドラム168、蒸着ゲージ、ステンレスヒーターブロック170及び電子ビーム（Eビーム）銃172を備えている。ドラムは、直径が約1フット、表面上の幅が6インチである。ドラムは、回転でき、速度及び回転数はモニターできる。ヒーターブロックスロットは、ブロックの中央を通してはしっているキャビティに開口している。ブロックは、ブロックの温度を制御するのに使用される3つの独立したヒーターを備えている。ブロックには、2つの加熱されたキャピラリー管174により溶融ポリマーが供給される。これらのキャピラリー管174は、各端又はブロックに位置しているポリマーるつぼに接続されている。これらの管は、チャンバーの外側に位置している溶融ポンプに接続されている。溶融ポリマーは、コンディショニングしたポリマーを入れた窒素ブランケット溶融容器175、及び押出機176により供給される。蒸着ゲージは、スロットの約1インチ前に配置され、スロットを通過する材料の量（オングストローム／秒）を測定する。

40

【0210】

材料を加えるために、ポリマーを、ポンプによりヒーターブロックの各端におけるキャビティに供給する。ドラムを、PETフィルムで覆う。電子ビーム銃は、回転プレート上に4つの銅製炉を備えている。一度に一つの炉を、電子ビーム銃と一致させて配置する。蒸発させる材料は、炉に直接入れるか、炉の適切なタレット位置に配置した適当なるつぼライナーに入れる。第二蒸着ゲージを、るつぼより上の、ドラム表面付近に位置させる。

50

この第二蒸着ゲージは、るつぽから蒸発した材料の量（オングストローム／秒）を測定する。これをおこなったら、チャンバーを閉め、真空サイクルを開始する。チャンバーは、圧力が少なくとも 6×10^{-5} トールになるまで排気する。所望の真空に達したら、3つのヒーターのパワーをオンにする。これらのヒーターは、20分間隔で所望の温度に上昇するように設定してある。測定値を、ほぼ6秒毎にコンピュータファイルに送る。時間、3つのゾーンにおけるブロック温度（ ）、蒸着ゲージ読み取り値（ /秒）及び現在の真空圧（トール）を、記録する。電子線装置にパワーを供給する。銃へのパワーを、0.1%インクリメントで増加できる。パワーを、蒸発するすぐ下まで上昇し、ソーキング又はコンディショニングする。ソーキング後、パワーを、所望の蒸着速度となるまで上昇させた後、シャッターを開いて、ポリマーの蒸着を開始する。ドラムの回転を開始し、溶融ポンプを所望の速度に設定する。蒸着ゲージクリスタルが機能しなくなったとき、又は材料の全てが蒸発し、蒸着ゲージ読み取り値がゼロになったときに、試験を終了する。試験の終了時に、電子線シャッターを閉め、ドラムの回転を停止し、溶融ポンプを停止し、パワーと電子線との接続を切り、ブロックヒーターをオフにする。冷却期間の後、チャンバーを大気開放する。コーティングされた材料を取り出す。

10

【0211】

剥離コーティングキャリアフィルムプロセス

一実施態様によれば、本発明を、剥離コーティングポリエステル（PET）等の剥離コーティング高分子キャリアフィルムの製造に使用できる。図19において、ポリエステルキャリアフィルム180を、真空チャンバー184に入れられた回転冷却ドラム182の周囲に巻き付ける。フィルムは、フィルム巻き出しステーション186から回転冷却ドラムの表面領域の約300°以上の周囲を通過し、コーテッドフィルムは、次にフィルム巻き取りステーション188に巻き取られる。ポリマー供給源190は、ポリマー材料をキャリアフィルムの方向に導き、電子ビーム192銃がポリマーを蒸発させて、それをキャリアフィルム上にコーティングする。高分子コーティングは、硬化した後、巻き取りステーションで巻き取られる。この方法により、熱可塑性高分子剥離コーティング耐熱高分子キャリアフィルムが得られる。このフィルムは、真空チャンバーにおいて蒸着法によりフィルムに適用したフレーク材料について良好な剥離性を示す。また、このフィルムは、薄平坦オングストロームレベルフレークを形成する際に、有効な剥離性を示す。

20

【0212】

ポリスチレン試験

電子線金属化器における試験から、ヒーターブロック温度が、蒸発及び付着させた後のポリスチレンの状態に大きく影響することが判明した。全ての試験について、蒸着材料としてDow 685Dポリスチレンを使用した。この材料の分子量（MW）は、概略300,000であった。

30

【0213】

試験は、300 ~ 375 の範囲のヒーターブロック温度（25 インクリメント）でおこなった。ブロックの加熱速度を変化させたが、最終温度ほどには大きな影響があるとは思われなかった。全ての試験は、上記したブロック手順を用いたドラムによりおこなった。

40

【0214】

最初の試験では、ブロックに、Dow 685Dポリスチレンのペレット10個を装填した。ヒーターについての温度は、300 に設定した。その温度で、蒸着は、最小である。ゲージの読み取り値は、5 ~ 10 オングストローム／秒であった。試験の終了時に、明らかな残留物は極微量であった。

【0215】

次の試験では、ブロックを、325 の温度に到達するように設定した。蒸着速度は、20 ~ 30 オングストローム／秒の範囲に増加した。試験の終了時に、顕著なフィルムが蒸着したことが確認された。このフィルムは、透明であり、且つ粘着性のない固体であった。

50

【0216】

次に、ブロックを、350 に到達するようにプログラムした。蒸着速度は、325 の試験と類似していた。試験の終了時に、フィルムは、上記試験で形成されたフィルムとは異なっていた。この試験でのフィルムは、指触粘着性が大きく且つわずかに脱色しているように思われた。

【0217】

最後に、ブロックを、375 の温度に到達するように設定した。蒸着速度は、ほぼ40 オングストローム / 秒に増加した。試験の終了時に、黄色の油状物が、フィルム上に残っているのが観察された。この油状物は、容易に拭き取れたが、その下に透明なポリスチレンフィルムを確認できなかった。

10

【0218】

これらの試験から、350 を超えると、ポリスチレンが分解しはじめるとの結論に達した。これは、文献にみられる値と一致している。350 を超える温度では、ポリスチレンは、蒸発し、その後解重合し、ほぼ純粋なスチレンモノマーの残留物が残る。このことは、残留物のFTIR分析により確認された。

【0219】

さらなる検討において、Dowポリスチレンの試料を、実験室外に送って分析した。温度を所望の操作温度に上昇したときにポリマーから何が蒸発したかを測定するための方法を、考案した。「Direct Insertion Probe」法をGC-MS分析と組み合わせて用いて、温度を、30 / 分の昇温速度で325 まで上昇するように設定した。最大温度に到達したら、10分間保持した。

20

【0220】

装置のイオンカウンターにより、材料が固形ペレットからいつ蒸発していたかを示した。試験中に、2つのピークが現れた。そのうちの 하나가、約260 のところであり、もう一つが、325 のところであった。これらの2つのピークについて、GC-MS分析をおこなった。第一のピークは、ポリスチレンのモノマー及びダイマーを含むがこれらに限定されない低分子量種の濃度が大きかった。第二のピークは、そのGC-MS分析において、数多くの揮発物はほとんど示さない。この分析から、最初に加熱すると、多量の未重合化物質と数多くの他の低分子量揮発物がバルクポリスチレンから遊離されるという結論に達した。長時間加熱した後では、所望のポリマーが蒸発され、所望の表面に付着される。最適な性能を得るには、バルクポリマーは、予備加熱するか、さもなければコンディショニングして「低級」物質をできるだけ除去する必要があるという結論に達した。

30

【0221】

別の実験では、本発明者等は、同様のDirect Insertion Probe法を使用して、最初の実験においてみられた第一のピークにおいて何が起きているのかについてさらなる洞察を得ることを試みた。この試験では、加える熱を260 まで増加し、この温度を保持した。この点は、最初の実験でピークが現れたところである。この目的は、GC-MSによりこの時点で何が蒸発しているかを特徴付けることと、材料が、予備加熱工程によりバルク材料から除去できたかどうかを確認することであった。

【0222】

ピークが、ほぼ同じ場所に現れ、GC-MSにより、多種の低分子量種であることが分かった。これらには、微量のスチレンモノマーが含まれているが、非常に多くの他の有機フラグメントが存在していた。約10~12分後、このピークが消失した。このことは、バルク材料から揮発物質が除去され、予備加熱することが清浄なポリマーフィルムを形成するのに有効であろうことを示している。

40

【0223】

この一連の試験から、Dow 685Dポリマーを用いたポリスチレンフィルムの蒸着の有効性を増加する新しい手順を開発した。最初に、バルク材料を、260~300 の温度に加熱する。この予備加熱中、フィルムを覆って、低級生成物がウェブに到達しないようにしなければならない。また、この工程は、真空外又は少なくとも蒸着チャンバーの

50

外でおこなって、汚染を最小限とすることができるようにもよい。十分な時間の後、温度を、325 に上昇させなければならない。この温度では、ポリスチレンの分解を生じることなく、最高の蒸着速度が得られる。

【0224】

他のポリスチレン試料を用いて同様な実験をおこなって、さらなる観察をおこなった。この場合、Pressure Chemical社製MW4000ポリスチレン及びMW290,000ポリスチレンを使用した。これらの試料は、ポリスチレン標準品であり、極めて狭い分子量分布を有する。また、これらは、ほとんどの市販のポリマーにみられるほとんどの汚染物質を含有しない。これらの実験から、本発明者等は、以下の結論に達した。MW4000ポリスチレン材料を使用すると、MW290,000ポリスチレン材料を使用する場合よりも真空圧に対する影響が少ない。使用する材料の分子量が大きいほど、圧力の上昇が大きい。これは、本発明者等がベルジャーでの試験中に見出したデータと一致している。また、本発明者等は、MW290,000ポリスチレンは、MW4000ポリスチレン材料よりも低い温度で蒸着をはじめることを見出した。本発明者等は、このことを、両方の材料についてTGAをおこなうことにより確認した。TGAから、MW4000ポリスチレン材料が、確かに、MW290,000ポリスチレン材料で観察されるよりも高い温度で重量損失を示しはじめることが分かった。

10

【0225】

ポリマーのコンディショニング

ポリマーが蒸着プロセスで使用する前に、コンディショニングしてバルクポリマーから水分及び低分子量物質を除去しなければならない。Dow 685Dポリスチレンを用いて、本発明者等は、これを二段階コンディショニングプロセスでおこなうことができた。第一段階では、かなりの量のポリスチレンを、真空オーブンに入れ、225 で16時間保持する。この温度は、ポリマーに含有されるほとんどの水分を除去するのに十分な高さである。また、ポリマーの分解がみられる点よりも低いことから、この温度が選択される。275 での試験では、ポリスチレン試料は、16時間のコンディショニングの後に顕著な分解を示した。コンディショニング期間の後、ポリマーを取り出し、デシケータに入れて冷却中に水分を吸収しないようにする。

20

【0226】

コンディショニングの第二段階は、ポリマーが金属化器ですぐに使用できる状態にあるときにおこなう。ポリマーをデシケーターから取り出し、直ちに金属化器に入れて水分の吸収を最小限とする。蒸着がはじまる前に、第一段階コンディショニングをほどこしたポリマーを含むポリマーブロックを、275 に加熱し、この温度で20分間保持する。この温度で、残存する水分が除去され、ポリマー中の低分子量物質も、除去される。この低分子量物質には、未反応モノマー及びバルクポリスチレンにみられる数多くの他の不純物などがある。275 で必要なコンディショニング時間の間保持した後に、ポリマーは蒸着に使用できる状態となる。

30

【0227】

この二段階コンディショニングプロセスを利用することにより、最終フィルムは、ばらつきのない分子量を有し、また、ほとんどの低分子量不純物を含有しない。これにより、はるかによりばらつきのない信頼性のあるフィルムが得られる。

40

【0228】

溶媒及びポリマーの再使用

現在の剥離コートを剥離し、フレークを集めるときに、使用済溶媒を溶解した剥離コートとともに、蒸留プロセスに送って溶媒を再生する。溶媒が再生されたら、かま残を、有害廃棄物として処理するために送り出される。この実験では、本発明者等は、かま残を、剥離コートとして再使用することを試みた。集めたかま残は、NVM24%であった。IPAC3部とNPAC1部を用いてこの物質を、NVM8.3%まで減少させた。このラッカーを、次に#2 Meyer ロッドを用いて、2ミルのポリエステル上にドロダウした。得られたコーティングは、コート重量0.3 g/m²で透明であった。ドロダウ

50

ンを、次に、ベルジャー金属化器においてアルミニウムにより金属化した。得られたアルミニウム層の光学濃度は、Macbeth濃度計で測定したところ、2～2.5であった。

【0229】

得られた構成物を次に30秒間かけてアセトンに溶解してポリエステルから剥離した。得られたフレークを、次にスライドにドロダウンスし、分析した。この方法で製造したフレークは、400～600ミクロンの範囲であり、平滑な表面を有し、現行の製品とは見分けのつかないものであった。

【0230】

ワイヤーコーティング

上記で記載したワイヤーフィードの実施態様に使用されるワイヤーにポリマーをコーティングするためのワイヤーコーティング装置を、図20に示す。

【0231】

材料：

Dow 685 ポリスチレンポリマーのキシレンへの完全溶解混合物。

Dow 685 45重量部

キシレン 55重量部

Consolidated Electronic Wire and Cable 社
製厚さ0.005インチ裸ニッケル/クロムワイヤー

【0232】

装置の説明：

図20に示すコーティング装置は、4つの部分からなる：巻出機200、コーティング本体202、乾燥チューブ204及び巻取機206。ワイヤースプールは、横方向の動きが制限され、ワイヤーが最小の抵抗で巻きだされるようにしてある。コーティング本体は、Becton Dickson社製5cc使い捨てシリンジであるシリンジ本体208及びBecton Dickson 20GI Precision Glideニードルであるシリンジニードル210を備えている。使い捨てシリンジには、塗工剤を満たされており、ニードルにより一定量の材料を計ってワイヤー上に配置する。乾燥チューブは、銅配管で構成されている。頂部から底部までで、チューブは、長さ6インチの1/2インチチューブ212と、1/2～3/4レジュース214と、長さ2インチの3/4インチチューブ216と、3/4インチティー218（ここから4インチの3/4インチチューブ220が垂直に延びている）とからなる。排気ファン222を、このパイプに取り付けて、装置から空気をひっばる。ティーの真っ直ぐな部分を、長さ5フィートの3/4インチ銅管224に取り付ける。この部分は、装置の乾燥部である。別の3/4インチティー226を、5フットの部分に取り付ける。垂直ティーを、上方向に曲がっている90度エルボー230に接続した3インチ3/4インチ管228に取り付ける。このエルボーに、1.5インチ管232と3/4インチネジコネクター234を取り付ける。このコネクターを、2インチ-3/4インチ黒鉄レデュースに取り付ける。長さ5インチの2インチパイプ236を、このレデュースにねじ込む。この2インチパイプは、ホットエアガンのバレルを保持する。ティーの垂直部を、2インチ3/4インチ管238に取り付けた後、240で1/2インチに減径する。最後に、1/2インチ配管242の6インチ部分を取り付ける。

【0233】

コーティングの適用の説明：

上記で説明した装置を用いて、ワイヤーにコーティングを適用する。ワイヤーを、スプールから巻出し、ポリスチレンポリマーと溶媒の混合物が入ったシリンジ本体を通して供給する。このワイヤーが、シリンジニードルを介してシリンジ本体をドロダウンスするので、ワイヤーは、混合物で被覆される。コーテッドワイヤーを、加熱空気が通過する銅管を通して供給する。空気を、管の頂部における出口ポートから、管の底部におけるポートから供給される加熱空気よりも大きな速度でひっばる。排気ポートにより必要とされる余

10

20

30

40

50

分の空気を、ワイヤーが出入りする管の端部に供給される。管に供給される熱風の量は、レオスタットを使用することにより調整した。全出力の85%が好ましい温度であることがわかった。温度が高過ぎると、コーティングが膨れてしまい、温度が低いと、乾燥が不十分となった。乾燥管を通過した後、ワイヤーをスプールに巻き取った。乾燥管を通るワイヤーの所望の供給速度は、22インチ/分であった。巻取スプール速度は、別のレオスタットを用いて手動で制御した。より多くのワイヤーをスプールに巻取るにつれて、レオスタットの設定を減少して、巻取り中のワイヤーのよりはよいひっぱりを補償した。ワイヤーへの最終コーティング量は、0.4~0.5mg/インチの範囲であった。

【0234】

DOW STYRON 685D

10

試料調製及び分析：

各プラスチック容器からのポリスチレン樹脂約75mgを、別々に、テトラヒドロフラン（THF）10mLに溶解し、約3時間転動した。各THF溶液を、0.45µmPTFEフィルターにより濾過し、オートサンプラーバイアルに入れた。

【0235】

GPC装置は、Waters 410屈折率検出器を備えたWaters 2690ポンピングシステムであった。カラムは、3本のPolymer Labs製Plgel Mixed-C300mm×7.5であった。移動相は、THF（1.0mL/分）であった。注入サイズは、50µLであった。校正を、Polymer Labs社製の一連の12種のポリスチレン標準品（580~1,290,000Daの範囲）を用いておこなった。Waters社製のミレニアム版3.2ソフトウェアを、GPCオプションとともに使用した。校正は、毎日おこない、National Institute for Standards and Technology製SRM706ポリスチレンの検定用試料も、毎日各バッチ試料とともに分析した。

20

【0236】

結果：

試料の可溶性ポリマー部の分子量分布についての計算値を、下表に示す。ピーク分子量（Mp）、数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）についての値を、千の位で表して、正しい有効数字数を得る。品質管理データから、Mnについては10%の相対差及びMwについては5%の相対差は、有意ではないことが分かる。

30

【0237】

【表8】

試料	Mp	Mn	Mw	分散度
STYRON 685D	266k	107k	313k	2.94
STYRON 685D（二重反復値）	272k	138k	320k	2.32
STYRON 685D（平均値）	269k	123k	317k	2.63

40

【表 9】

Pressure Chemical社から入手したポリスチレンポリマーの特性データ

公称分子量 290,000 のスチレン	
L a l l s 法:	$M_w = 287,000$
サイズ排除クロマトグラフィー法:	$M_w = 288,800$
1 × 60 cm P l g e l 5 ミクロン混合ゲル	$M_n = 274,600$
THF @ 1 ml / 分、20 ml、@ 0.02 %	$M_p = 293,000$
固有粘度法:	$M_v = 288,800$
トルエン @ 30 °C	
$(h) = 12 \times 10^{-5} M^0.71$ から算出した M_v	$(h) = 0.904$
公称分子量 4,000 のスチレン	
蒸気圧浸透圧計法:	$M_n = 3,957$
THF、38 °C、4 濃度 0.8 メンブレン	
サイズ排除クロマトグラフィー法:	$M_w = 4,136$
	$M_n = 3,967$
	$M_p = 4,000$
固有粘度法:	$M_v = 4,075$
THF @ 30 °C	
$(h) = 1.71 \times 10^{-3} M_v.712$ から算出した M_v	$(h) = 0.06$

10

20

【0238】

乾燥ナノスケール及びオングストロームスケール粒子の調製:

ドラム又はキャリアから除去した後のフレークから残留剥離コーティングを洗浄する方法は、以下の通りである。容量 4000 Ml の、真空濾過のための側方出口と Whatman ミクロファイバーフィルター等のフィルターを備えた Buchner Funnel (両方とも、Fisher Scientific 社から入手可能) を使用する。まず、フレークを、フィルターを所定の位置とした漏斗に添加し、真空をオンとする。適当な溶媒ですすぐことにより、フレークを洗浄する。使用溶媒は、剥離コート of 溶解性に応じて、アセトン、酢酸エチル又はアルコールを用いることができる。フレークは、残留剥離コートが所望の程度まで除去又は減少するまで洗浄しなければならない。濾過した物質を、次にベーキングして揮発性物質を除去する。また、このフィルターケーキを、もっと高い温度でベーキングしてアニールしてもよい。使用済溶媒は、蒸留して再生し、再利用してもよい。かま残は、上記したようにして、再生し、剥離コーティングに再使用してもよい。製造においては、もっと大きな真空濾過装置を利用できる。

30

【0239】

バリアー材料

フレークサイズ、顔料: バインダー比及びコート重量が、フレーク含有フィルムの水蒸気透過率 (M V T R) 及び酸素透過性に及ぼす影響を測定する実験をおこなった。大フレークの大きさは、20 ミクロンであり、小フレークの大きさは、12 ミクロンであった。

40

【0240】

M V T R 試験データは、以下の通りであった:

【表 10】

フレークの大きさ	P : B	コート重量 (g/m ²)	MVTR / (g/m ² -日)
大	3 : 1	3. 1 4	4. 8 6
大	1 : 1	3. 6 2	5. 8 5
小	3 : 1	3. 1 8	1. 8 2
小	3 : 1	0. 8	8. 8 6
大	3 : 1	0. 7 4	1 5. 0
大	3 : 1	3. 1 4	4. 8 6
大	3 : 1	3. 1 4	4. 8 6
小	3 : 1	3. 1 8	1. 8 2
大	1 : 1	3. 6 2	5. 8 5
大	1 : 1	1. 3 8	1 1. 9 0
透明ビヒクル		1. 0 8	7 4. 4
Dartek SF-502 ナイロンフィルム			5 8. 3

顔料 : アルミニウムフレーク

バインダー : セルロースインクビヒクル

【0241】

さらなる試験データから、小粒子、顔料 : バインダー比が 5 : 1 及びコート重量が 5 g / m² について、MVTR が 1. 2 であることが明らかとなった。

【0242】

データから、適切に選択されたフレークを添加すると、MVTR に対して劇的効果を得ることができることがわかる。例えば、表から、高 P : B、小粒子サイズ（本発明のオングストロームスケールフレーク等）及び高コート重量の最良条件で、ナイロンフィルムの MVTR が、75 g / m² - 日から 1. 8 g / m² - 日に減少することが明らかである。更なるデータでは、さらに良好な結果が得られている。

【0243】

これらのデータから、オングストロームスケール粒子（厚さ約 100 オングストローム未満及び粒度約 20 ミクロン未満）の用途として、例えば、水分透過バリアー材料があげられる。使用に際して、フレークは、実質的に共通の面において平行に並び、フレーク含有フィルムを通過する水分子に対するバリアーを形成する。ガラスフレーク等のフレークは、例えば、可塑剤の移動を抑制するために、PVC 等の高分子フィルムに使用することができる。

【0244】

電氣的用途

高速で剥離コーテッドキャリアを走行させることにより、アルミニウム等の蒸着金属が、離散島（上記したナノ粒子）を生じる。これらの粒子（剥離層から除去したとき）を、フレーク含有フィルムにブレンドしたり、そのまま高分子フィルムに使用することができる。ナノ粒子含有フィルムは、電気容量を増加させることができる。容量は、誘電率及び面積に比例し、コンデンサプレート間の分離距離に反比例する。より大きな粒度のフレークの間に分散されたナノ粒子は、誘電率を、したがって、容量を増加する。

【0245】

ナノ粒子の他の用途が、Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 「Nucleation, Film Growth, and Microstructural Evolution (核形成、膜成長及び微細構造の発達)」、Joseph Green, Noyes Publication (1994) に記載されている。

【0246】

多層剥離プロセス

図21示す多層蒸着装置250は、真空チャンバー252を備えている。この真空チャンバー252は、蒸着チャンバー254と剥離チャンバー256を含む別個の隣接する真空部分に分割されている。これらの2つのチャンバーは、一つ以上のダイナミックロック258により分割されて、一つのチャンバーに存在する真空圧を、隣接するチャンバーに存在する真空圧から分離させたり、独立したレベルに維持することができるようにする。好ましくはエンドレスベルト260の形態である蒸着表面又は基板は、蒸着チャンバーを通り、ダイナミックロックを通過し、剥離チャンバーにはいる。エンドレスベルトは、好適な材料、例えば、ステンレス鋼又は高温ポリマーから作製することができる。エンドレスベルトの一端は、蒸着チャンバーにおける上流ガイドロール262の周囲に巻きつき、エンドレスベルトの他端は、剥離チャンバーにおける下流ガイドロール264の周囲に巻きついている。

10

【0247】

20

蒸着チャンバーは、一連の軸方向に間隔をおいて配置した真空蒸着源、例えば、分離した蒸発器を備えている。これらの真空蒸着源は、エンドレスベルトが蒸着チャンバーを通過するので、エンドレスベルトのボトムラン266に沿って整列している。蒸着源は、上記した剥離コート及びフレーク材料蒸着源のいずれであってもよい。例えば、図21の実施態様においては、蒸着源は、剥離コート蒸着源268と金属蒸着源270を交互に配置したものであることができる。この場合、上記したように、エンドレスベルトに、蒸着金属層と対応の熱可塑性溶解性剥離コート層が交互にコーティングされてなる多層スタックが適用される。別法では、蒸着源は、一つの剥離コート源と、互いに隣接して間隔をおいて配置された複数のフレーク材料源とからなるようにすることもできる。この場合、隣接の剥離コート層の間に多層のフレーク材料コーティングが適用されることになる。また、上記した剥離コート/フレーク層材料を適用するための他の実施態様も、真空蒸着チャンバーに使用することができる。

30

【0248】

蒸着チャンバーを、排気して、上記したような剥離材料の蒸着層とフレーク材料の蒸着層を効果的に適用するのに必要なチャンバー内真空圧レベルとする。蒸着チャンバーにおける真空圧条件は、隣接する剥離チャンバーにおいて操作される真空圧条件から分離する。

【0249】

フレーク材料層と介在する剥離コート層との多層蒸着物は、剥離チャンバーにおいてエンドレスベルトから周期的に除去する。図示した実施態様では、スライドドアの形態の真空ロック272を、剥離チャンバーの底部における下向き開口部274に対してシールする。剥離チャンバーの下に位置する外部真空ハウジング276が、真空ロック及び剥離チャンバーの底部の開口部を包囲する。このハウジングは、エンドレスベルトの下ラン280の下に間隔をあけて位置する下向き下開口部278を有し、ここからエンドレスベルト上の材料の多層蒸着物が剥離される。

40

【0250】

真空蒸着装置とは独立して移動可能なローリングカート282を使用して、エンドレスベルトから剥離されたフレーク/剥離コート材料を集める。ローリングカートは、上向きクレードル284を備えている。この上向きクレードル284は、油圧ピストンアーム288又は他のリフト機構を往復させることにより上下に移動できるプラットフォーム286

50

の上に支持されている。クレードルは、油圧ピストンアーム 289 を上下に往復させることによりプラットホーム上に支持される。図示した実施態様では、クレードルは、剥離機構 290 を備えている。この剥離機構 290 は、エンドレスベルトから多層蒸着物を物理的に除去、すなわち、乾式剥離するための機械的手段、又は液体溶媒、例えば、有機溶媒を、加圧下で、フレーク層上に導いてフレーク層をベルトから除去するためのパワースプレー装置を含むことができる。

【0251】

真空蒸着装置の標準操作では、蒸着チャンバーと剥離チャンバーの両方を、排気して、大気圧より低い真空圧とする。剥離チャンバーにおける真空圧は、蒸着チャンバーにおける真空圧よりも高いレベルであることができ、上記したように、大気圧より低いことが好ましい。一実施態様では、蒸着チャンバーにおける真空圧条件は、約 10^{-3} mbar 未満である。剥離チャンバーにおける真空圧条件は、好ましくは約 0.5 mbar ~ 200 mbar である。これらの圧力条件は、剥離プロセスにおいて使用される溶媒の蒸気圧によって異なり、当業者によく知られている真空圧条件に調整できる。

10

【0252】

剥離プロセスは、図 22 及び図 23 に最もよく示されている。本発明のプロセスによれば、蒸着材料の何千もの層を、蒸着チャンバーにおいて実施される蒸着プロセスによりエンドレスベルト上に積層できる。多層蒸着物がベルト上に積層しているときに、エンドレスベルトは、剥離チャンバーを通過しつづける。蒸着操作中は相対的に高速で操作されるエンドレスベルトを、次に、多層蒸着物が剥離チャンバーにおいてエンドレスベルトから剥離されるとき、かなり低速に減速する。同時に、蒸着チャンバーにおける蒸着源を遊休状態とし、一方、剥離チャンバーにおいて真空圧を維持し、蒸着物を除去する。

20

【0253】

図 22 は、剥離プロセスの最初の工程を示す。ローリングカート 282 を、外部真空ハウジング 276 における底部開口部 278 の下に位置させ、油圧ピストン 288 を作動させてプラットホームをカートから離して上昇させて、底部開口部に対して加圧下で保持する。これにより、カートのクレードル部分がハウジングの内部にシールされる。真空ロック 272 は、剥離チャンバーの底部開口部に対してシールされたままであり、剥離チャンバーにおける真空圧がクレードルを包囲するシールされたハウジング内部から分離される。カートを所定位置とした状態で、ハウジング内部を真空排気して、剥離チャンバー内部で維持されている真空圧レベルと一致するレベルとする。圧力平衡とした状態で、真空ロック 272 を開く。図 23 に示すように、真空ロックは、そのシール位置から離れてハウジング内部にスライドして、剥離チャンバーとカートのクレードル部分との間の開口部 274 のロックを解く。次に、この油圧ピストンアーム 288 を作動させてクレードルを、剥離されるべき多層蒸着物に隣接するベルトの下ラン 280 のすぐ下の位置まで上昇させる。この位置で、剥離機構 290 を作動して、多層蒸着物をエンドレスベルトの底部から除去する。上記したように、多層蒸着物は、蒸着物を物理的に除去するための機械的手段でもよい、カート上に支持れた剥離機構 290 により除去してもよいし、又は好適な液体、例えば、有機溶媒を用いたパワースプレーにより除去してもよい。好ましい手法は、キャリアから蒸着物を乾式ストリップすることである。ベルトから除去された材料は、重力でクレードルに落下する。剥離チャンバー 256 と下ハウジング 276 の内部が大気圧より低い真空圧条件下にある間に、蒸着材料の除去が生じる。

30

40

【0254】

蒸着材料の除去の後、真空ロック 272 を閉じて真空をシールし、その後、カートを図 23 に示す位置から遠ざける。真空ハウジングをシールしたままで、クレードルを下方位置まで降下させる。次に、真空ロック 272 を閉じて、剥離チャンバーを密封して、剥離チャンバーをその通常の大気圧より低い圧力に維持する。次に、カートのプラットホーム部を降下させて、ハウジング 276 の底部開口部 278 から遠ざける。カートプラットホームを降下することにより、下ハウジングのシールが解かれ、大気圧とされる。次に、カートを取り除いて、除去されたフレーク材料の処理をさらにおこなう。次に、除去された

50

材料を、大気圧条件で処理して、フレーク材料を、溶解した剥離コート材料から完全に除去し、さらに処理して上記したような所望の粒度のフレーク材料を製造する。

【0255】

次に、蒸着チャンバーにおける蒸着源268、270を再活性化し、エンドレスベルトをその製造速度に戻して、多層蒸着材料の蒸着をさらにおこなう。

【0256】

このプロセスによれば、エンドレスベルト等の蒸着表面の速度を、蒸着中は高速とし、剥離条件下では減速することができる、多層フレーク材料を製造及び剥離するための半連続法が提供される。両チャンバーにおける真空圧を、大気圧より低く維持して種々のチャンバーを排気するためのエネルギー要件を減少させる。

10

【図面の簡単な説明】

【0257】

【図1】金属フレークを製造するための従来法を示す、概略機能ブロック図である。

【図2】本発明による方法の第一実施態様における多層コーティングを適用するための真空蒸着チャンバーを示す、概略立面図である。

【図3】本発明による多層シート材料の一実施態様における層の順序を示す、概略断面図である。

【図4】本発明の別の実施態様により作製した多層シート材料を示す、概略断面図である。

【図5】本発明の第一実施態様における処理工程を示す、概略機能ブロック図である。

20

【図6】本発明の方法により作製した単層フレークを示す、概略断面図である。

【図7】本発明の方法により作製した多層フレークを示す、概略断面図である。

【図8】本発明の金属フレークを製造するための第二実施態様を示す、概略立面図である。

【図9】本発明の第二実施態様により作製した多層材料からフレークを製造するための処理工程を示す、概略機能ブロック図である。

【図10】ベルジャー真空チャンバーを示す、半概略立面図である。

【図11】回転ドラムとヒーターブロックアセンブリとを含む真空チャンバーを示す、半概略側面図である。

【図12】図11に示す回転ドラム及び加熱したポリマー蒸着チャンバーの側面図である

30

【図13】図11及び図12と類似の真空チャンバー及びヒーターブロックアセンブリと、真空チャンバーにおいて回転ドラム表面に高分子剥離コート材料を供給するためのワイヤーフィード装置との組み合わせを示す半概略側面図である。

【図14】図13に示す回転ドラム及びヒーターブロックアセンブリの側面図である。

【図15】ポリマー剥離コート材料を真空チャンバーに供給するためのワイヤーフィード機構と蒸気管との組み合わせの一実施態様を示す図である。

【図15A】図15に示すワイヤーフィード機構の変形実施態様である。

【図16】図15に示す加熱されたポリマー蒸気管と回転ドラムの側面図である。

【図16A】図16にワイヤーフィード機構の変形実施態様である。

40

【図17】高分子ベースコート材料を真空チャンバーに供給するための加熱された溶融管装置を示す、半概略側面図である。

【図18】図17に示す加熱されたポリマー蒸気管と回転ドラムの側面図である。

【図19】本発明の原理により高分子剥離コートを用いてキャリアシート材料を製造するための方法を示す、半概略側面図である。

【図20】ポリマー剥離材料を真空チャンバーに供給するための溶融ポンププロセスを示す半概略立面図である。

【図21】大気圧より低い真空圧に維持した別個の真空チャンバーにおいてエンドレスベルトから多層蒸着物を蒸着し且つ除去するプロセスを示す、半概略側面図である。

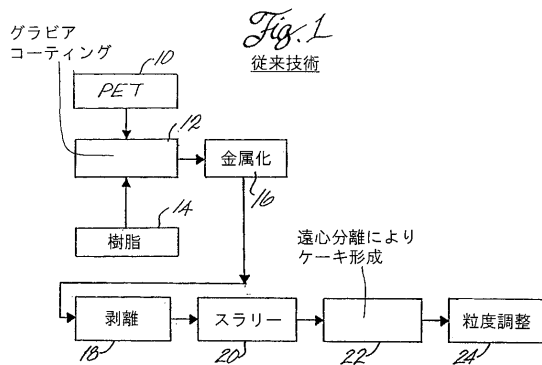
【図22】剥離チャンバーに対してシールした蒸着物コレクション装置を示す図21と同

50

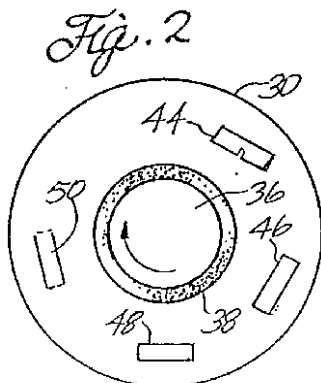
様の半概略側面図である。

【図 2 3】図 2 1 及び図 2 2 と同様であるが、さらにエンドレスベルトから多層蒸着物を剥離しそれをシールしたコレクション装置に集めるシーケンスにおける工程を示す、半概略側面図である。

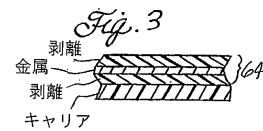
【図 1】



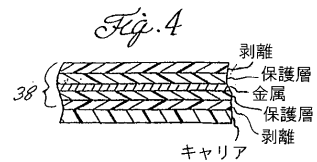
【図 2】



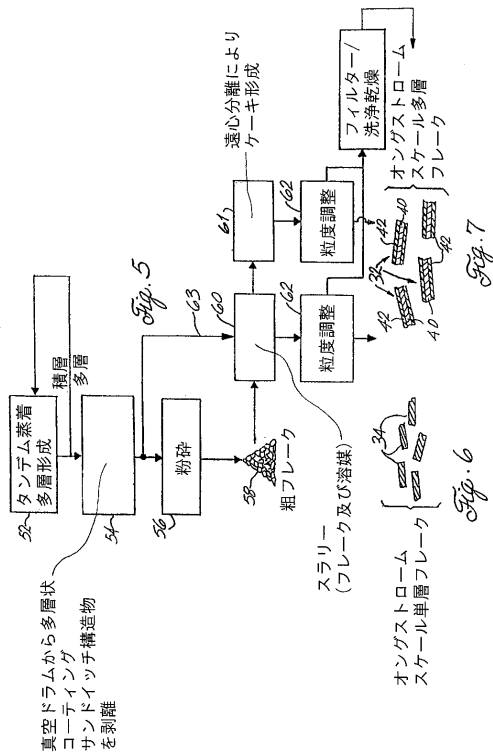
【図 3】



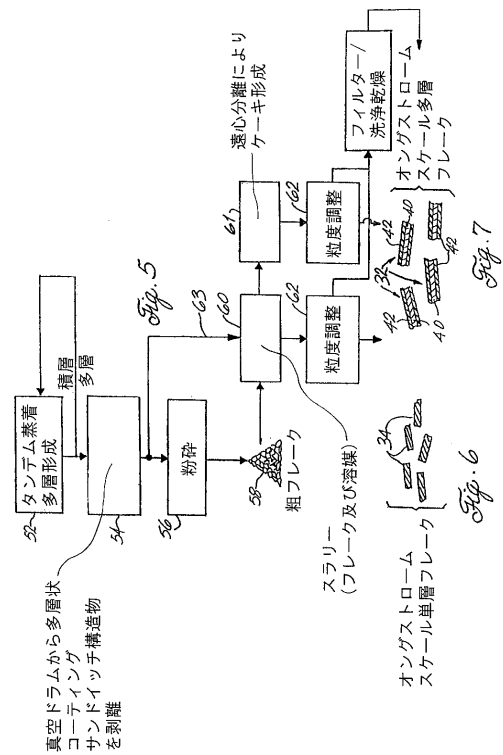
【図 4】



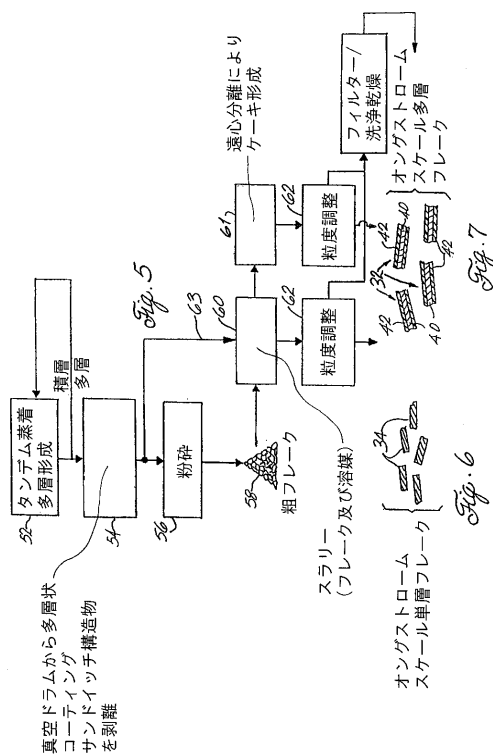
【図 5】



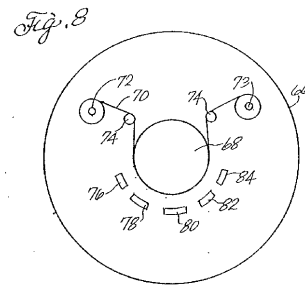
【図 6】



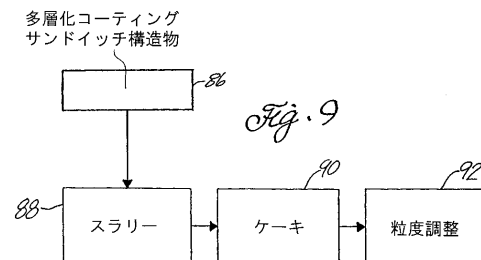
【図 7】



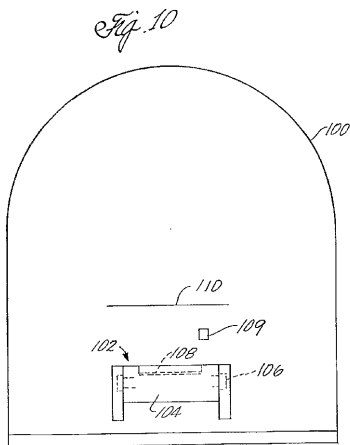
【図 8】



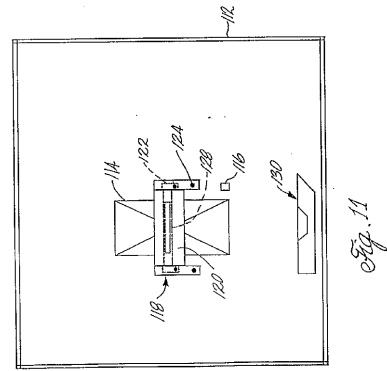
【図 9】



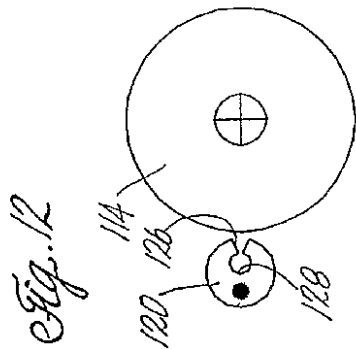
【図 10】



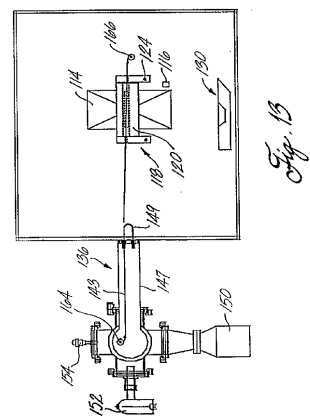
【図 11】



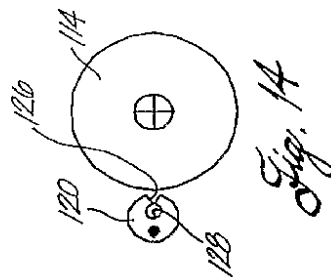
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【図 15】

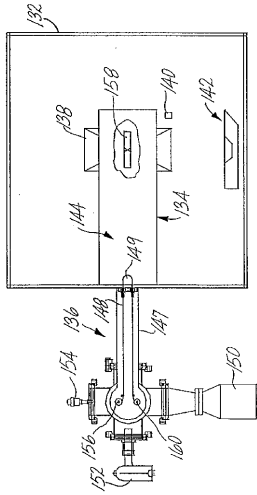


Fig. 15

【図 16】

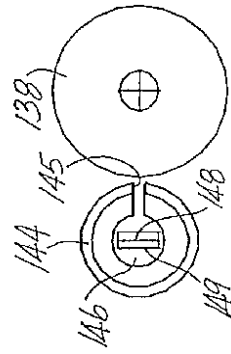


Fig. 16

【図 15 A】

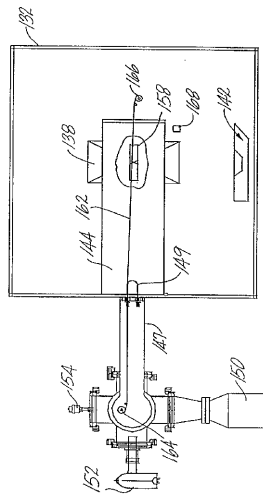


Fig. 15A

【図 16 A】

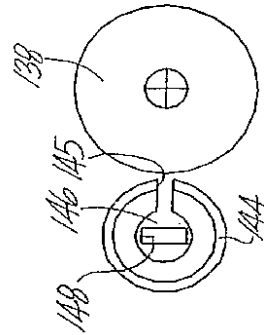


Fig. 16A

【図 17】

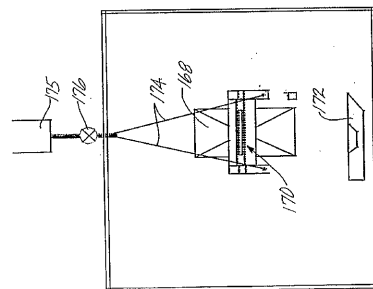
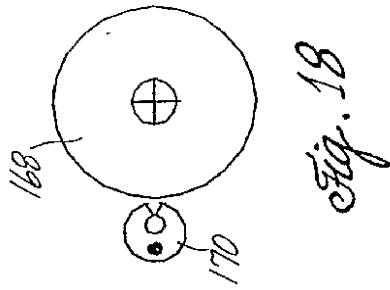
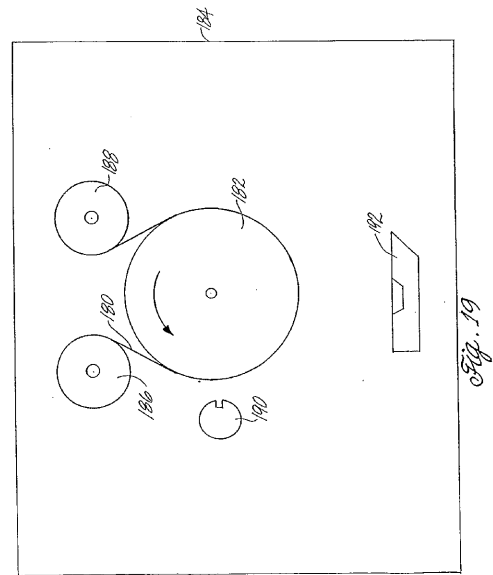


Fig. 17

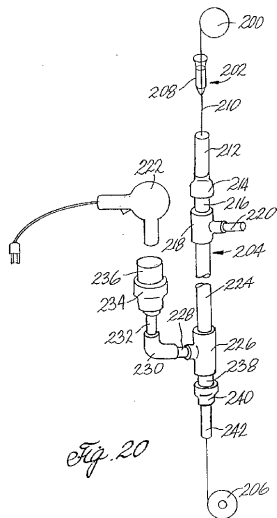
【 図 1 8 】



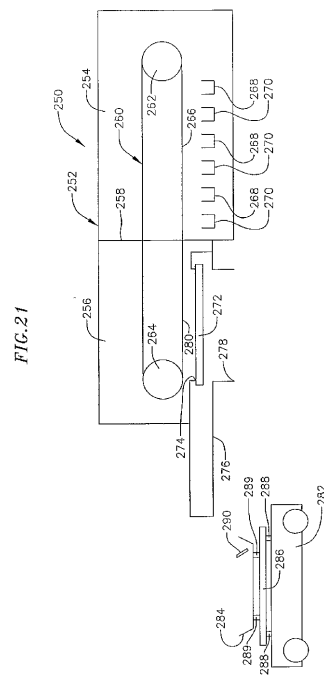
【 図 1 9 】



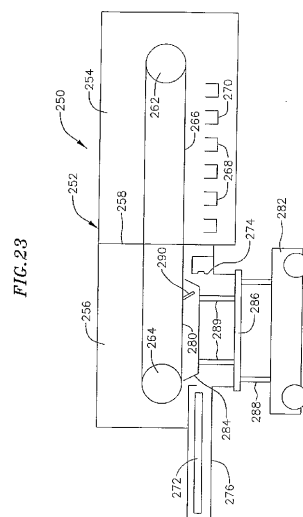
【 図 2 0 】



【 図 2 1 】



【 図 2 3 】



該多層蒸着体が、該真空蒸着チャンバーから除去されることができ、かつ、該剥離コート層を溶解して該剥離コート材料を実質的に含有しない平滑平坦表面を有するナノスケールフレイクを生成させる溶媒で処理することにより該蒸着体を分離させてナノスケールフレイクにするように適合された、溶解性高分子剥離コート層の上にフレイク材料の離散島

を含むこと
を特徴とする装置。

【請求項 2】

該フレーク層が、元素状金属、無機材料及び非金属からなる群から選択された蒸着材料を含み、該非金属が、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素又は高分子材料を含み、該無機材料が、フッ化マグネシウム、一酸化ケイ素、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、インジウム錫酸化物、二酸化チタン及び硫化亜鉛からなる群から選択され、かつ、該金属が、アルミニウム、銅、銀、クロム、インジウム、ニクロム、錫及び亜鉛からなる群から選択された、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 3】

該フレーク蒸着源が、該フレーク材料層を、100 ナノメートル未満のフレーク（離散島）厚にまで堆積させる、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 4】

該剥離コート層が、熱可塑性高分子材料を含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の装置。

【請求項 5】

(a) 真空蒸着装置が該真空蒸着チャンバーおよび隣接する剥離チャンバーを含み、各チャンバー内の真空圧は独立制御することができ、

(b) 該蒸着表面が、該蒸着チャンバーおよび該剥離チャンバーを通過するためのエンドレスベルト状であり、

(c) 気化した高分子剥離コート材料および蒸着フレーク材料層が該蒸着表面に堆積させて、対応する介在剥離コート層によって分離され、かつ、該介在剥離コート層上に蒸着されたフレーク材料層の多層蒸着体を該蒸着表面に順次積層し、該蒸着体の連続層が該蒸着表面に堆積されている間に該蒸着表面の多層蒸着体が剥離チャンバーを通過し、そして

(d) 該剥離チャンバー内で、該蒸着チャンバーにおける該フレーク材料および剥離コート材料の蒸着がアイドリング条件下にある間に該多層蒸着体を除去することができ、該多層蒸着体は、該剥離チャンバーが大気圧未満の真空圧下に維持されている間に該蒸着表面から除去することができる

請求項 1 に記載の装置。

【請求項 6】

(a) 該蒸着表面が該蒸着チャンバーおよび隣接する剥離チャンバーを通過し、

(b) 該蒸着チャンバー内で、大気圧より低い圧力において、剥離コート層とフレーク材料層とを交互させた多層蒸着体を該蒸着表面に堆積させ、そして

(c) 該蒸着表面に該多層蒸着体が積層した後に該蒸着表面の速度を低下させ、かつ、該剥離チャンバー内で、該剥離チャンバーを大気圧より低い圧力に維持しながら該蒸着表面から該多層蒸着体を除去する

請求項 1 に記載の装置。

【請求項 7】

該蒸着表面を低速にして該蒸着表面から蒸着体を除去するときのアイドリング条件下で該フレーク層および該剥離層材料の蒸着を運転するに際し、該蒸着表面を比較的高速で運転するときに該蒸着チャンバー内で該蒸着層を積層させ、該蒸着表面を比較的低い速度へ低速化するときに該剥離チャンバー内で該蒸着表面から該蒸着層を除去し、さらに、該剥離チャンバー内で維持される真空圧より低い真空圧において該蒸着層を該蒸着表面に堆積させる、請求項 6 に記載の装置。

【請求項 8】

該真空蒸着チャンバー内に高エネルギー輻射線源が配置されて該蒸着表面の方へ向けられ、

該剥離コート層が、該蒸着表面に蒸着されて該輻射線源に暴露されることにより硬化および架橋されるのに適した架橋密度の低い高分子材料を含み、溶媒に溶解されることができ、かつ、真空下で気化されて硬化されたときに、該バリアー層および支持表面を形成し

、その上に該フレーク材料層の各々が形成され、そして

該多層蒸着体が該蒸着チャンバーから除去されて、該剥離コート層を溶解して実質的に該剥離コート材料を含まない単層フレークを生ぜしめる溶媒で処理することにより分離されてフレークになる

請求項 1 に記載の装置。

【請求項 9】

該高分子剥離コート材料が該真空チャンバーの外部で熔融されて該チャンバーへ送り込まれ、該剥離コート源が該剥離コート材料を気化させる加熱装置を含み、該気化剥離コート材料が該蒸着表面へ運搬されてその上に堆積することにより該剥離コート層を形成し、そして該フレーク蒸着源が該フレーク材料を蒸発させるための熱源を該真空チャンバー内に含む、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 10】

該熱源の方へ蒸気が逃げないように該加熱装置および該蒸着表面に隣接する差別的圧力領域を作り出すための手段を含む、請求項 9 に記載の装置。

【請求項 11】

該フレーク蒸着源が、該フレーク層を、5 ~ 500 オングストロームの膜厚にまで堆積させる、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 12】

該剥離コート源がワイヤ供給機構を含み、そこで該高分子剥離コート材料がワイヤ上に被覆されて該真空チャンバーへ供給されてその内部の熱で蒸発されて該剥離コート層として堆積される、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 13】

該ワイヤ供給機構が該被覆剥離コート材料を、該剥離コート材料を蒸発させるために該蒸着表面に隣接して配置されたヒーターブロックへ送り込む、請求項 12 に記載の装置。

【請求項 14】

該剥離コート源が、該蒸着表面に隣接して配置されたヒーターブロックおよび該ヒーターブロックへ該剥離コート材料を送り込むためのキャリアを含み、そして該フレーク蒸着源が、該フレーク材料を蒸発させてそれを該蒸着表面の方へ向けるための熱源を含む、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 15】

蒸着表面を含む真空蒸着チャンバーを用意し、

該真空蒸着チャンバー内に剥離コート源およびフレーク蒸着源を、各源が該蒸着表面の方向へ向くように用意し、

該剥離コート源および該フレーク蒸着源は、真空下で該蒸着表面上に、該剥離コート源から気化した高分子剥離コート層と該フレーク蒸着源から蒸着したフレーク材料の離散島とを交互の層として付着させて、該フレーク材料の離散島を対応する介在剥離コート層によって分離し、かつ、該介在剥離コート層上に蒸着させてなるフレーク材料層の多層蒸着体を順次積層するように制御され、

該剥離コート層は、真空下で気化して平滑な連続した溶媒可溶性及び溶解性バリアー層と、フレーク材料層の各々が形成される支持表面とを形成する高分子材料を含み、

該多層蒸着体は、該剥離コート層を溶解して該剥離コート材料を実質的に含有しない平滑平坦表面を有するフレークを生成させる溶媒で処理することにより該蒸着体を分離させてナノスケールフレーク粒子にするために該真空蒸着チャンバーから除去されることができ、そして

該ナノスケールフレークを、バリアーフィルム、触媒材料および光反射性フレークをはじめとする機能用途に、光を反射、散乱または吸収するためのコーティングの用途に、機械特性を高めるための構造材の用途に、より大きな粒径のフレークを含有する高分子膜の用途に、そして材料およびコーティングに電気特性を付与するために使用することを特徴とする、ナノスケールフレークを製造して使用するための方法。

【請求項 16】

該フレーク材料層を、１００ナノメートル未満のフレーク（離散島）厚にまで堆積させる、請求項１５に記載の方法。

【請求項１７】

該剥離コート層が熱可塑性高分子材料を含む、請求項１５または１６に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/38292
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C23C14/00 C23C14/24 C23C16/00 B01J2/24		
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 C23C B01J		
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.
A	WO 00 24946 A (AVERY DENNISON CORP ;ENLOW HOWARD H (US); JOSEPHY KARL (US); RETTK) 4 May 2000 (2000-05-04)	1-19
X	page 2, line 21 -page 12, line 2; claims	20-33
A	US 6 270 840 B1 (WEINERT HILMAR H) 7 August 2001 (2001-08-07) cited in the application the whole document	1-19,46
A	WO 94 16022 A (SCHLENK CARL AG ;ELEKTROMETALLURGIE GMBH (DE); BOCK HANS JOACHIM () 21 July 1994 (1994-07-21) the whole document	1-53
A	EP 0 227 423 A (OPTICAL COATING LABORATORY INC) 1 July 1987 (1987-07-01) the whole document	1-53
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 26 June 2003		Date of mailing of the international search report 15.07.03
Name and mailing address of the ISA 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		Authorized officer Brisson, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/38292

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 081 599 A (REVLON) 22 June 1983 (1983-06-22) the whole document -----	1-53

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 02/38292

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 02 /88292

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-19

Methods for making a multi-layer vapor deposited flake material characterised in that:

- (i) the substrate used is an endless deposition surface, i.e. an endless belt, circulating within a vacuum deposition chamber and an adjacent stripping chamber.
- (ii) while stripping means are deactivated, a multi-layer is deposited in alternating layers consisting of flake material layers separated by and deposited on corresponding intervening release coat layers.
- (iii) subsequently, vapor deposition means are deactivated during the stripping step carried out in the adjacent stripping chamber.

2. Claims: 20-53

Methods and apparatus for making a multi-layer vapor deposited flake material characterised in that:

- (i) the deposition surface is in a vacuum deposition chamber.
- (ii) a multi-layer is vapor deposited on a deposition surface. It consists of flake material layers separated by and deposited on corresponding intervening release coat layers
- (iii) The obtained multi-layer is removed from the vacuum deposition chamber and treated to yield single layer flakes free of the release coat material.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 02/38292

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0024946	A	04-05-2000	AU 6522699 A BR 9914744 A CA 2347830 A1 CN 1328606 T EP 1131473 A1 JP 2002528639 T WO 0024946 A1 US 2003008068 A1 US 6398999 B1 US 2002041047 A1	15-05-2000 31-07-2001 04-05-2000 26-12-2001 12-09-2001 03-09-2002 04-05-2000 09-01-2003 04-06-2002 11-04-2002
US 6270840	B1	07-08-2001	DE 19844357 A1 CA 2332900 A1 EP 0990715 A1 WO 0018978 A1 JP 2002525436 T	30-03-2000 06-04-2000 05-04-2000 06-04-2000 13-08-2002
WO 9416022	A	21-07-1994	WO 9416022 A1	21-07-1994
EP 0227423	A	01-07-1987	AT 76888 T AU 606321 B2 AU 6645186 A AU 637900 B2 AU 7611391 A CA 1315448 C CA 1329733 C DE 3685566 D1 DE 3685566 T2 DK 36695 A DK 128393 A DK 628586 A EP 0227423 A2 ES 2031454 T3 GR 3005337 T3 JP 1658351 C JP 3022427 B JP 62260875 A NZ 218573 A US 5383995 A US 5648165 A US 5569535 A US 5059245 A US 5653792 A US 5570847 A US 5571624 A US 5766738 A US 5135812 A US 5171363 A US 5281480 A US 5279657 A	15-06-1992 07-02-1991 25-06-1987 10-06-1993 08-08-1991 30-03-1993 24-05-1994 09-07-1992 24-12-1992 03-04-1995 12-11-1993 24-06-1987 01-07-1987 16-12-1992 24-05-1993 21-04-1992 26-03-1991 13-11-1987 28-11-1989 24-01-1995 15-07-1997 29-10-1996 22-10-1991 05-08-1997 05-11-1996 05-11-1996 16-06-1998 04-08-1992 15-12-1992 25-01-1994 18-01-1994
EP 0081599	A	22-06-1983	EP 0081599 A1 AT 32570 T DE 3176658 D1	22-06-1983 15-03-1988 31-03-1988

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,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ジョセフィー , カール

アメリカ合衆国 , カリフォルニア 9 0 0 3 6 , ロサンゼルス , ノース ハイランド アベニュー
4 5 0

(72)発明者 レトカー , ジェイムズ ピー .

アメリカ合衆国 , インディアナ 4 6 3 0 7 , クラウン ポイント , キングスウェイ 3 5 9 2

(72)発明者 エンロウ , ハワード エイチ .

アメリカ合衆国 , インディアナ 4 6 3 2 1 , マンスター , カメリア 1 3 3 4

F ターム(参考) 4J037 AA04 AA08 CA05 CA09 CA12 CA24 DD09 EE03 EE23

4K029 AA02 AA11 BA03 BA04 BA07 BA08 BA10 BA18 BA44 BA45

BA46 BB02 CA01 DB03 DB05 EA01 GA05 JA10 KA03

【要約の続き】

ークは、蒸着チャンバー内に含まれる適当な真空蒸着源等から適用された保護コーティングが両面に被覆されている。剥離コート材料は、低架橋密度の輻射線硬化性、架橋性蒸着高分子材料であることができる。高エネルギー輻射線源に暴露することにより剥離材料を、実質的に粘着しない溶媒可溶性剥離コート層が得られるように十分に架橋する。一態様として、蒸着チャンバーから真空ロックを介して隣接する独立剥離チャンバーへ通じるエンドレスベルトの上に多層蒸着物を構築する。どちらのチャンバーも大気圧より低い真空圧に維持され、その間にエンドレスベルト上にフレーク材料を堆積させる。ベルト速度を下げ、蒸着チャンバー内の真空蒸着源をアイドリングさせ、そして蒸着物収集デバイスを剥離チャンバーに対して真空ロックを介して剥離チャンバー内のエンドレスベルトの下方にシールすることにより、蒸着物を定期的に除去する。真空ロックは、エンドレスベルトから多層蒸着材料を除去する工程中、剥離チャンバーを大気圧より低い真空圧に維持する。