



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102006996 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 200980107617. 0

(22) 申请日 2009. 02. 26

(30) 优先权数据

61/033, 549 2008. 03. 04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 09. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/035312 2009. 02. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/111268 EN 2009. 09. 11

(73) 专利权人 瓦斯特薄膜有限公司

地址 美国宾夕法尼亚

(72) 发明人 W·戴克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

B32B 5/16(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1328606 A, 2001. 12. 26,

US 2941894 A, 1960. 06. 21,

CN 1513039 A, 2004. 07. 14,

CN 1328606 A, 2001. 12. 26,

审查员 常喆

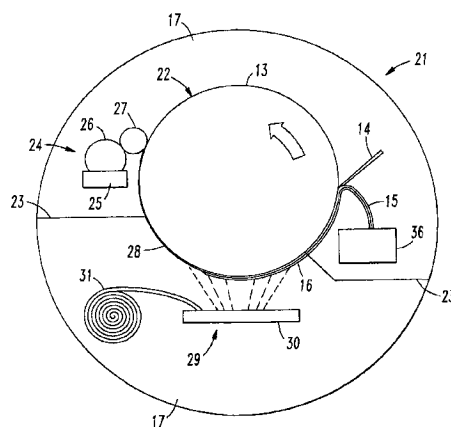
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

用于生产片体颗粒的方法

(57) 摘要

用于形成薄片体颗粒的方法,包括在基底基材上涂覆液体分离剂,通过在液体分离剂上方沉积膜形成多层结构,收集多层结构,并使用合适的溶剂从多层结构分离得到的片体。液体分离剂包含可固化化合物,该可固化化合物能形成小于0.001mm厚的凝固层,而膜能沉积在所述凝固层上。由于该凝固层的厚度,分离需要很少的溶剂。



1. 用于生产薄片体颗粒的方法,其特征在于:
 - a. 将液体分离剂施加在基底基材的表面上,液体分离剂包含可固化化合物和暴露的表面,其中在沉积步骤期间,可固化化合物在分离涂层的暴露表面上形成薄凝固层,并且液体分离涂层的主要部分保持至少基本上是液体;
 - b. 通过在暴露的表面上沉积至少一层膜形成多层结构;
 - c. 从基底基材除去多层结构;
 - d. 收集多层结构;和
 - e. 用合适的溶剂从膜提取液体分离剂从而得到薄片体,其中凝固层具有的厚度小于约 0.001mm (1 μ m)。
2. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述方法的至少部分发生在小于约 0.1 毫米的压力下。
3. 权利要求 1 的方法,其特征在于基底基材选自可旋转鼓、网及其组合。
4. 权利要求 3 的方法,其特征在于对基底基材连续进行步骤 (a) 至 (e)。
5. 权利要求 1 的方法,其特征在于步骤 (a) 和 (b) 在进行至步骤 (c) 之前重复至少一次。
6. 权利要求 1 的方法,其特征在于可固化化合物包括单体、二聚物、三聚物、低聚物,及其组合。
7. 权利要求 1 的方法,其特征在于可固化化合物选自合成有机化合物、天然有机化合物,及其组合。
8. 权利要求 7 的方法,其特征在于可固化化合物选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯,及其组合。
9. 权利要求 7 的方法,其特征在于可固化化合物选自桐油、亚麻籽油,及其组合。
10. 权利要求 1 的方法,其特征在于用涂覆器将液体分离剂施加至基底基材的表面,所述涂覆器选自凹版涂覆器、槽涂覆器、模涂覆器、闪蒸蒸发器,及其组合。
11. 权利要求 1 的方法,其特征在于液体分离剂在暴露的表面上形成凝固层。
12. 权利要求 1 的方法,其特征在于使用选自热蒸发、电子束蒸发、凝聚、溅射,及其组合的方法将膜沉积在液体分离剂上。
13. 权利要求 1 的方法,其特征在于膜包含选自金属、无机材料,及其组合的材料。
14. 权利要求 13 的方法,其特征在于所述金属选自铝、铜、镍、银、金、铬,及其组合。
15. 权利要求 13 的方法,其特征在于所述无机材料选自氧化物、硫化物、氟化物,及其组合。
16. 权利要求 15 的方法,其特征在于所述无机材料选自硫化锌、氧化铝、二氧化钛,及其组合。
17. 权利要求 1 的方法,其特征在于使用刮片从基底基材除去多层结构。
18. 权利要求 1 的方法,其特征在于所述合适的溶剂选自有机溶剂、表面活性剂溶液、酸性溶液、碱性溶液,及其组合。
19. 权利要求 18 的方法,其特征在于所述有机溶剂选自酮、醚、醛、醇、乙酸酯、烃,及其组合。
20. 权利要求 1 的方法,其特征在于基底基材包含网,且网被缠绕在两个卷轴之间,并

且对网连续进行所述方法。

21. 薄片体颗粒,其是通过权利要求 1-20 中任一项的方法生产的。

用于生产片体颗粒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产包括颗粒的薄膜的方法，特别地涉及用于生产薄的、明亮的金属叶片 (leaf) 颜料的连续方法。

背景技术

[0002] 金属涂层用于装璜和装饰已有数千年。近来，金属颜料作为表面涂层在商业上已变得很重要。金属涂覆的表面能产生美观的，明亮的，金属光洁面，比起很多其它表面或表面涂层，其还能更好地抵抗环境状况和风化。金属例如金和银的高成本，促进了用于表面涂层的薄叶片产品的使用。薄叶片包括小于约 2mm 厚，典型地小于约 0.1mm 厚的片材。例如，金叶片可以小于约 0.001mm 厚。生产这样的薄叶片可为困难的并且可包括将金属锤锻至合适厚度。此方法所要求的劳动和金属的延展性限制了这样的薄叶片产品的可行性。历史上，薄叶片金属涂层的消耗限于将其用于珠宝，瓷器，陶瓷和其它艺术品的用途。

[0003] 金属叶片的替代包括含有薄金属片体和干性油的混合物。将该混合物施加至表面并干燥后，混合物可以类似于连续的金属涂层。可以通过任何方便的方法生产金属片体，包括碾磨，冲压，滚轧和研磨。可以在厌氧环境中例如在有机油中生产反应性金属例如铝。用于生产金属涂层的一种方法包括在合适的液体中形成金属颗粒的悬浮液，并使用常规技术例如涂漆或印刷施加该悬浮液。该方法很方便，但是得到的涂层可缺乏反射能力和用真金属叶片涂覆的表面的美感。金属颗粒的形状和它们在干燥的悬浮液中的分布被认为影响反射能力。

[0004] 使用气相沉积例如真空气相沉积可以形成薄的、反射的金属片体。通过这种方法所生产的片体可以更好地模仿传统金属叶片。气相沉积可以包括在真空中加热金属以形成金属蒸气，并使表面暴露至蒸气。蒸气在表面上凝聚从而形成金属膜。可以使表面变冷以促进凝聚。各种因素例如蒸气压力、蒸气和表面间的温度梯度，以及表面在蒸气中的停留时间控制着金属膜的厚度和得到的金属片体。金属膜的厚度通常小于 10 微米，更通常地小于 1 微米。气相沉积方法包括的方式例如热蒸发、电子束蒸发、凝聚、溅射或其结合。

[0005] 沉积之后，可以将金属膜从表面上移除。通常，表面包括分离 (release) 涂层并且金属膜凝聚在分离涂层上。使表面通过溶解分离涂层的溶剂系统并将金属膜分离到溶剂中。形成了在溶剂中的金属片体的悬浮体，可以由此分离金属片体。金属片体可以用于涂料中，例如涂料和墨，或者对作为产品上或包含在产品内的涂层的产品赋予光学、机械或电特性。

[0006] 生产金属片体的常见方法是在由移动网组成的表面上沉积金属膜。可以将网缠绕在两个卷轴之间，并且可以在网上方连续地实施该方法。在金属化之前，可以用可溶涂层涂覆网，以更有利于从网分离真空沉积的金属层。然后将网浸渍在溶剂溶液中，在溶剂溶液中使用金属膜与网分离从而生产金属片体。然而，这种生产金属片体的方法并不完全令人满意。首先，这种方法不连续并且可为慢的，因为网的移动必须周期性地停止或移动得足够慢从而使网可以在溶剂溶液中浸渍一些可观的时间。这种方法的性质使产量降低。第二，由于

必须频繁地更换网,因而使用网的必要性意味着可观的资本和维持花费。

[0007] 在这种方法的实施方案中,基底基材(base substrate)基本上由网组成。使网涂有可溶的分离涂层,在蒸气金属化方法中进行金属化,并用分离涂层反复涂覆并金属化以在单独的网上产生金属层和分离涂层的堆垛。除去金属片体后,典型地对网进行舍弃,所以单独的网上的多个层能够减少所需要的网,因此,也减少了花费。虽然这种实施方案减少了用于基底基材的花费,但是因为该结构必须在用于施加可溶涂层的涂覆系统和真空金属化系统之间反复移动,因而花费也很可观。这增加了生产金属化层的处理和时间。

[0008] 现有技术已经尝试去掉基底基材的使用以生产独立的薄膜颗粒。这种方法包括用固体分离剂例如蜡涂覆沉积鼓的表面,并在蜡上沉积金属膜。刀或刮片可以在连续过程中从表面刮去分离剂和金属膜。在典型实施方案中,移动的表面是布置在真空腔中的可旋转金属鼓。位于鼓周围附近的是至少一个真空沉积站。该站将金属膜散布在旋转鼓的表面上。在将金属膜和分离剂从表面刮去之后,典型地在溶剂洗涤过程中将残余分离剂从金属膜上除去。破碎为薄金属片体的金属膜可以通过例如蒸发或离心与溶剂分离。固体分离剂可以回收至真空腔以用于再沉积在可旋转鼓上。

[0009] 作为替代,现有技术在涂覆鼓上气相沉积分离剂,并且随后沉积金属层。该方法可以是连续过程,并且可以产生大量的分离剂和金属的层。多层堆垛可以从沉积鼓上除去,并随后被破碎以更好地使分离层暴露至溶剂过程。

[0010] 虽然这样的实施方案可以克服气相沉积方法的某些局限,特别是省去使用一次性且昂贵的移动网,但是问题继续存在。例如,这些方法可需要分离层的气相沉积因而需要特殊蒸发和沉积设备。现有技术中所描述的分离剂要么是以固态沉积在涂覆鼓上,要么是在使用电子束或等离子体暴露进行金属化之前被凝固。固体分离剂需要强溶剂从而与薄金属膜分离。液体分离剂更易于与金属膜分离,但是在液体表面上沉积金属膜的尝试已是无效的。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及用于形成薄片体的方法。该方法包括将液体分离剂施加至基底基材。液体分离剂包括可固化化合物。将膜的至少一层沉积在液体分离剂暴露的表面上从而形成多层结构。可固化化合物在处理期间凝固并形成支承膜的凝固层。该方法还包括从基底基材上除去多层结构以及使液体分离剂与膜分离。

[0013] 在一个实施方案中,使基底基材上涂有液体分离剂,可以在其上沉积薄膜。液体分离剂包含可固化化合物,可固化化合物包括,例如可固化单体,二聚物,三聚物,或低聚物。可固化化合物的凝固层可以由例如来自薄膜沉积的热形成。方便地,可固化化合物将硬化,从而在液体分离剂的暴露表面上形成凝固层。凝固层优选地小于 0.001mm (1 μ m) 厚。刮片从基底基材上除去薄膜、凝固层和下方的液体分离剂。用很少的溶剂或不用溶剂就可以将液体分离剂和凝固层从薄膜上除去。

[0014] 在另一个实施方案中,基底基材是放置在真空腔中的可旋转鼓。位于鼓周围附近布置的是至少一个真空沉积站。用含有可固化化合物的液体分离剂涂覆该鼓。凝固层在沉积过程期间形成。凝固层可以小于约 **100Å**。该站在凝固层上沉积薄膜,刮片从基底基材上除去薄膜,凝固层和液体分离剂。与使用蜡作为分离剂的传统方法相比,凝固层的厚度大大减少或消除了所需要的溶剂洗涤从而生产片体。

[0015] 附图简述

[0016] 图 1 是现有技术的气相沉积装置。

[0017] 图 2 是本发明的真空沉积装置。

[0018] 图 3 展示了通过本发明的方法制备的金属片体的显微图。

[0019] 发明详述

[0020] 用于金属片体生产的现有技术方法包括在已经涂有可溶分离剂的表面上进行金属膜的真空沉积。图 1 展示了一种用于生产金属片体的此类装置 1 的实施方案。可旋转鼓 12 包括基底表面 2。涂覆器 3 将分离剂 4 施加至基底表面 2。将金属条 11 放入蒸发器 5 中,该蒸发器充分加热金属条 11 以产生金属蒸气。金属蒸气沉积在涂覆表面上从而形成金属膜 6。刮片 7 从基底表面 2 上除去固体物质 8。将固体物质 8 浸入溶剂浴 9 中从而分离金属膜 6 和分离剂 4。

[0021] 通过从金属膜溶解分离剂得到金属片体。可以通过搅拌或加热加速溶解。金属膜在溶剂中形成悬浮体,并且必须从溶剂中分离从而生产金属片体。常见的方法包括离心和蒸发。

[0022] 溶解分离剂花费时间,从溶剂中分离金属片体也是如此。此外,该方法使用大量必须回收的溶剂。进一步地,从表面刮去固体分离剂和金属膜可为困难的。

[0023] 为了使金属膜 / 分离剂易于从表面除去,可以将塑料膜,例如聚酯膜或固化聚合物,固定在基底基材 2 上方。可以将分离剂 4 施加至塑料膜,并且可以将金属层沉积在分离涂层上。可以将塑料膜从基底表面剥去,但是这种技术以消耗基底基材的形式产生大量废物。这种技术也不能对付缓慢溶解,该缓慢溶解可限制生产速度至仅仅约 50 英尺每分钟(约 15 米 / 分钟)。为了减少废物流和增加产量,可以将分离剂 / 金属膜的多层施加于单个基底基材上方。这种技术需要常常在不同机器上进行多次涂覆和沉积步骤。

[0024] 本发明包括液体分离涂层从而提高生产效率和金属片体品质。液体分离涂层包括可固化化合物。至少部分可固化化合物在沉积期间凝固。液体分离涂层的主要部分保持至少基本上是液体。在实施方案中,液体分离涂层的粘度可以增加。

[0025] 本发明包括用于生产金属片体以及不使用大量溶剂且不需要塑料膜的方法。该方法包括在基底表面上沉积含有可固化化合物的液体分离剂。使薄膜沉积在分离剂上方从而形成多层结构。在实施方案中,沉积薄膜包括使涂覆的基底基材通过至少一个真空蒸发器上方,该真空蒸发器产生可以按薄膜涂层形式真空沉积的任何材料的蒸气。薄膜可以包括金属,例如,铝、铜、镍、银、金、铬及其组合,或无机材料例如氧化物、硫化物、氟化物及其组合。沉积可以包括,但不限于,热蒸发、电子束蒸发、离子束沉积或溅射。

[0026] 在液体上真空沉积典型地很困难或不可能,因为凝聚物理学不允许在液体表面上形成伸展的晶体结构。通常,在液体上真空沉积的已知例子产生与金属片体性质不同的微晶粉末。然而,本发明包括含有可固化化合物的分离涂层。在沉积步骤期间,可固化化合物在分离涂层的暴露表面上形成薄凝固层。凝固层意指在整个沉积时间范围内是基本为非流体的层。凝固层可以包括结晶或半结晶结构、玻璃、或已变得足够粘稠以至于在该方法的整个时间范围内基本上是固体的液体。可固化化合物可以根据沉积条件而凝固,例如蒸发热,凝聚热,辐射,或其组合。不希望受到该解释的限制,凝固层减少了分离涂层表面上的分子迁移性,并允许伸展的晶体结构形成。

[0027] 凝固层将具有至少一个分子层的厚度。实际上,该厚度将少于约 0.001mm(1 μ m) 厚,优选地小于约 0.0001mm(0.1 μ m) 厚,并且最优选地是小于约 0.00001mm (**100Å**)。

[0028] 可固化化合物可以包括合成的或天然的化学物质,包括单体,二聚物,三聚物和低聚物。合成化学物质可以包括可聚合化合物,例如丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯和其它液体树脂。天然化学物质可以包括反应性的油,例如桐油或亚麻籽油。至少可固化化合物的暴露表面必须凝固。通过沉积方法引起的表面层的凝固速度可以确定适合的可固化化合物。

[0029] 凝固参数可以包括反应动力学,表面能,和对金属片体的黏附力。反应动力学决定了凝固速度。快速动力学可以在该方法的较后步骤中产生不易从片体除去的交联聚合物。另一方面,不充分的反应性不能有效地生产金属片体。具有低表面能的凝固层可以抑制优质金属片体的产量。凝固层与金属片体的某些黏附力可以是有用的。虽然现有技术中典型地从片体除去所有分离材料,但是已发现非常薄的凝固层的存在增加了金属片体的功能。首先,薄的凝固层可以对金属片体提供腐蚀防护。第二,薄的凝固层还可以在分离涂覆层的暴露侧提供表面功能,该分离涂覆层改善了与溶剂、有机物或填料(例如被用于漆和涂料)的相容性,因此改善了这种金属片体在其最终应用中的加工性。

[0030] 图 2 显示了本发明的实施方案。该实施方案包括真空腔 21,可旋转鼓 22,用于分离剂的涂覆器 24,和至少一个涂抹器 29。真空腔 21 可以维持适于薄膜涂层沉积的低压环境。在该实施方案中,真空腔中的压力将不大于 0.1 毫毛,并且优选地在 0.001 和 0.01 毫毛之间。真空腔 21 可以包括多个子腔 17,在真空腔 21 内通过隔板 23 形成。可以根据压力,气体流率和气体组成分别控制每个子腔 17。

[0031] 可旋转鼓 22 可以是温控的,例如,其可以冷却从而抵抗沉积涂抹器所产生的热。可旋转鼓 22 的优选温度将足够高以至于分离剂 4 不会凝结,但是又足够低从而防止分离剂过度聚合。温度的容许范围将依赖于分离剂和反应动力学。

[0032] 涂覆器 3 可以包括用于将液体施加至可旋转鼓 22 的表面 13 的任何装置。优选地,涂覆器 3 可以控制施加至可旋转鼓 22 的表面 13 的液体分离涂层 28 的厚度。实施方案可以包括凹版涂覆器,该凹版涂覆器包括含有液体分离剂的贮存器 25。蘸料(pickup)辊 26 至少部分地浸入贮存器 25 中旋转。蘸料辊 26 典型地包括计量反应剂的量的凹版表面。计量刀片(没有显示)还可以用于从蘸料辊 26 除去过量的反应剂。蘸料辊 26 将反应剂转移至施加辊 27,该施加辊 27 将反应剂转移至可旋转鼓 22 的表面 13,从而在可旋转鼓 22 上产生一层液体分离涂层 28。当然,涂覆器 3 可以包括本领域技术人员已知的任何合适的施加方法,包括但不限于槽式模,幕涂,蒸发和凝聚。

[0033] 将液体分离剂 28 施加至可旋转鼓 22 的表面 13 之后,将液体分离剂 28 暴露至涂抹器 29。涂抹器 29 可以包括用于将薄膜沉积在分离剂上从而形成多层结构 15 的任何方法。涂抹器可以包括,例如电子束蒸发,溅射,离子束蒸发和热蒸发。在实施方案中,涂抹器 29 包括蒸发器 30,将薄膜所需材料的线 31 连续地送入其中。蒸发器 30 可以包括,例如陶瓷加热器。通过举例说明,当所需材料基本上由铝组成时,蒸发器 30 可以包括含有氮化硼和二硼化钛的烧结块的陶瓷加热器。从块中通过的电流产生足够的热以熔化铝线。结合在真空腔中的低压,使铝蒸发。

[0034] 将液体分离剂 28 暴露于涂抹器 29,在分离剂的暴露表面上引起反应,并产生接受所需材料的蒸气凝聚的凝固层。蒸气凝聚在凝固表面上形成薄膜 16 的连续层。在实施方

案中,薄膜可以黏附于分离剂的凝固层。影响用该方法生产的片体品质和外观的参数包括薄膜 16 的厚度,涂抹器 29 的热量,线 31 送入蒸发器 30 时的送入速率,以及真空系统 21 中的压力和气体组成。

[0035] 将包括薄膜 16 和液体分离剂 28 的多层结构 15 从基底基材移除。可以用刮片 14 实现移除。以与可旋转鼓 22 的一定接触角放置刮片 14 从而允许从可旋转鼓 22 除去液体分离剂 28 和薄膜 16 的多层结构 15。优选地,液体分离剂 28 仍基本上是液体,使得与使用固体分离剂的现有技术相比,从可旋转鼓 22 除去结合体所需的力减少。

[0036] 有益地,如此低的力减少了在刮片 14 处的热量,从而也减少了液体分离剂 28 的进一步凝固。

[0037] 在收集系统 36 中收集液体分离剂 28 和薄膜 16 的多层结构 15。在实施方案中,收集系统 36 能从真空腔 21 中移除而不破坏真空。在其它实施方案中,收集系统 36 在分离剂或所需材料耗尽后将进行空化,并且必须进行补充。在多层结构的移除后,可以用典型处理薄片体的方法处理多层结构。因为仅小部分分离剂凝固,所以可以将过量的分离剂快速地溶于合适的溶剂中,例如有机溶剂、表面活性剂溶液、酸性溶液和碱性溶液。有机溶剂可以包括酮、醚、醛、醇、乙酸酯、烃及其组合。常见的溶剂包括丙酮、乙酸乙酯、柠檬酸和肥皂水。混合和搅拌典型地足以稀释过量的液体分离剂至允许通过常见方法(例如离心)进一步处理和分离薄片体的浓度。在实施方案中,凝固的分离剂层可以仍保持附着在金属片体上。这可以在不影响视觉特性或美感的同时改善薄片体的性能。

实施例

[0038] 凹版涂覆器将含有桐油的分离剂施加至包含在具有两个子腔的真空腔内的可旋转鼓上。计量辊保证旋转鼓上的分离剂厚度为约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。将涂覆鼓的表面冷至约 5°C 。在第一子腔中在约 0.03 毫巴的压力下涂覆分离剂。第二子腔含有涂抹器,并保持约 5×10^{-5} 毫巴的压力。所需材料是纯度为 99.8% 的铝金属。可旋转鼓表面的速度为约 4 米每秒,使铝蒸发同步,从而产生光学密度为 2.2 的金属膜,即,厚度为约 30nm。沉积铝约 30 分钟。铝在液体桐油涂层上形成光亮层。使用刮片将金属层和桐油的结合体从旋转鼓上除去,并将结合体收集在容器中。结合体形成了外观类似于金属颜料的糊剂。通过使用乙酸乙酯来稀释液体使片体与桐油分离,并通过纸滤器过滤。该实施例产生了侧向尺寸在 20 至 $100\text{ }\mu\text{m}$ 之间并且厚度为约 30nm 的扁平片体。在图 2 中的扫描电子显微照片中展示了片体样品。

[0039] 上述描述被认为是本发明的最佳方法。然而,在不背离本发明精神的同时对本发明作出典型描述的众多变化对本领域技术人员而言将是显而易见的。通过权利要求中所表述术语的宽泛普遍意义限定本发明的范围。

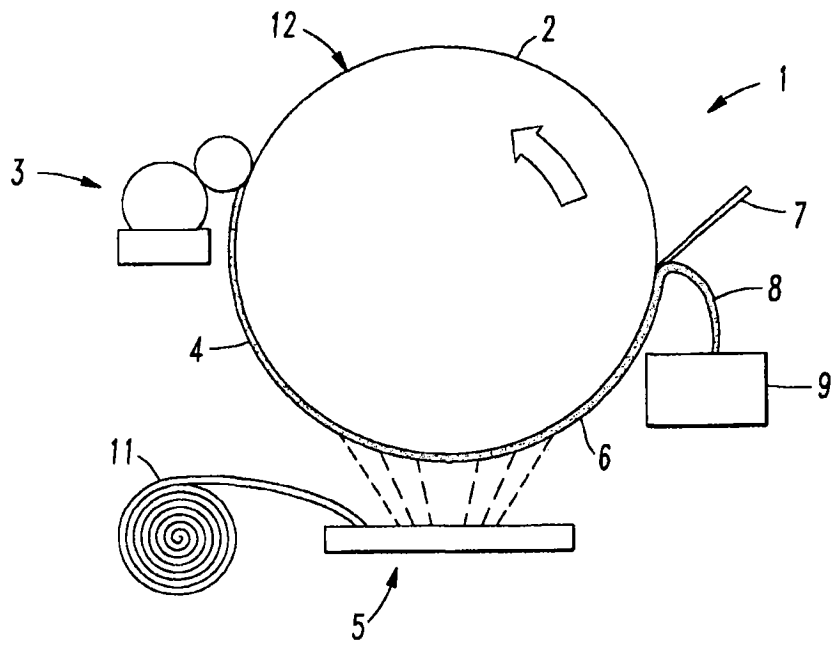


图 1

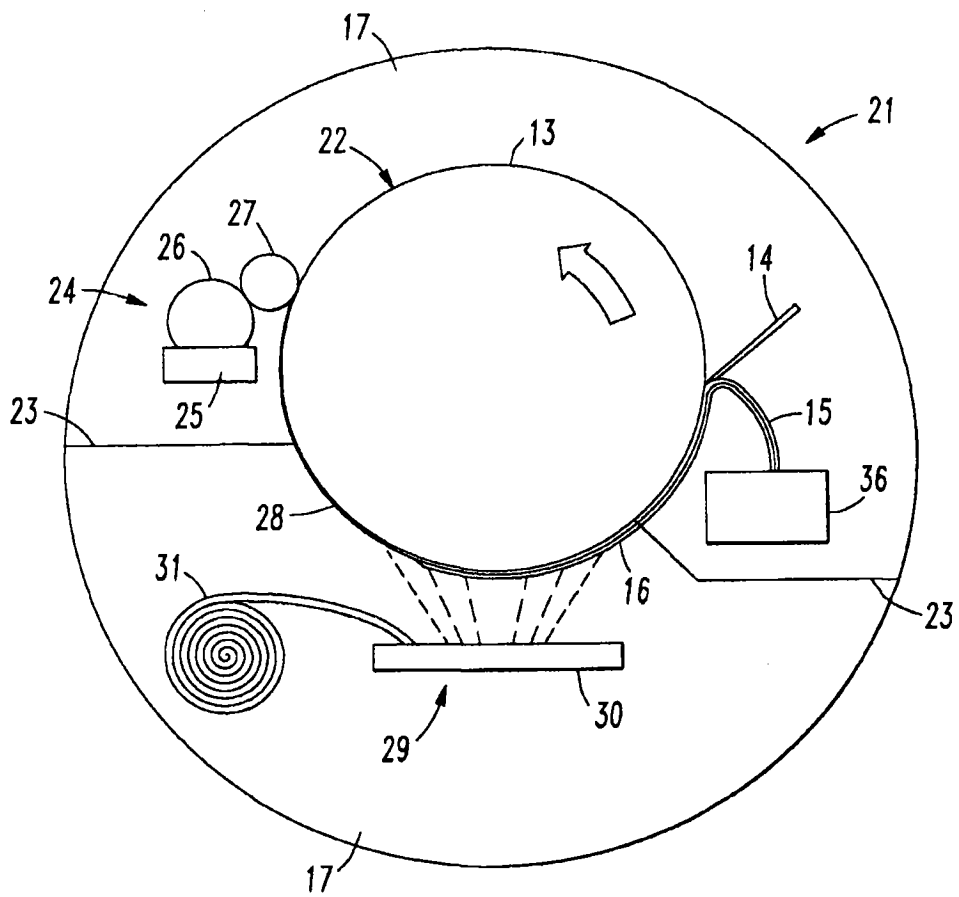


图 2

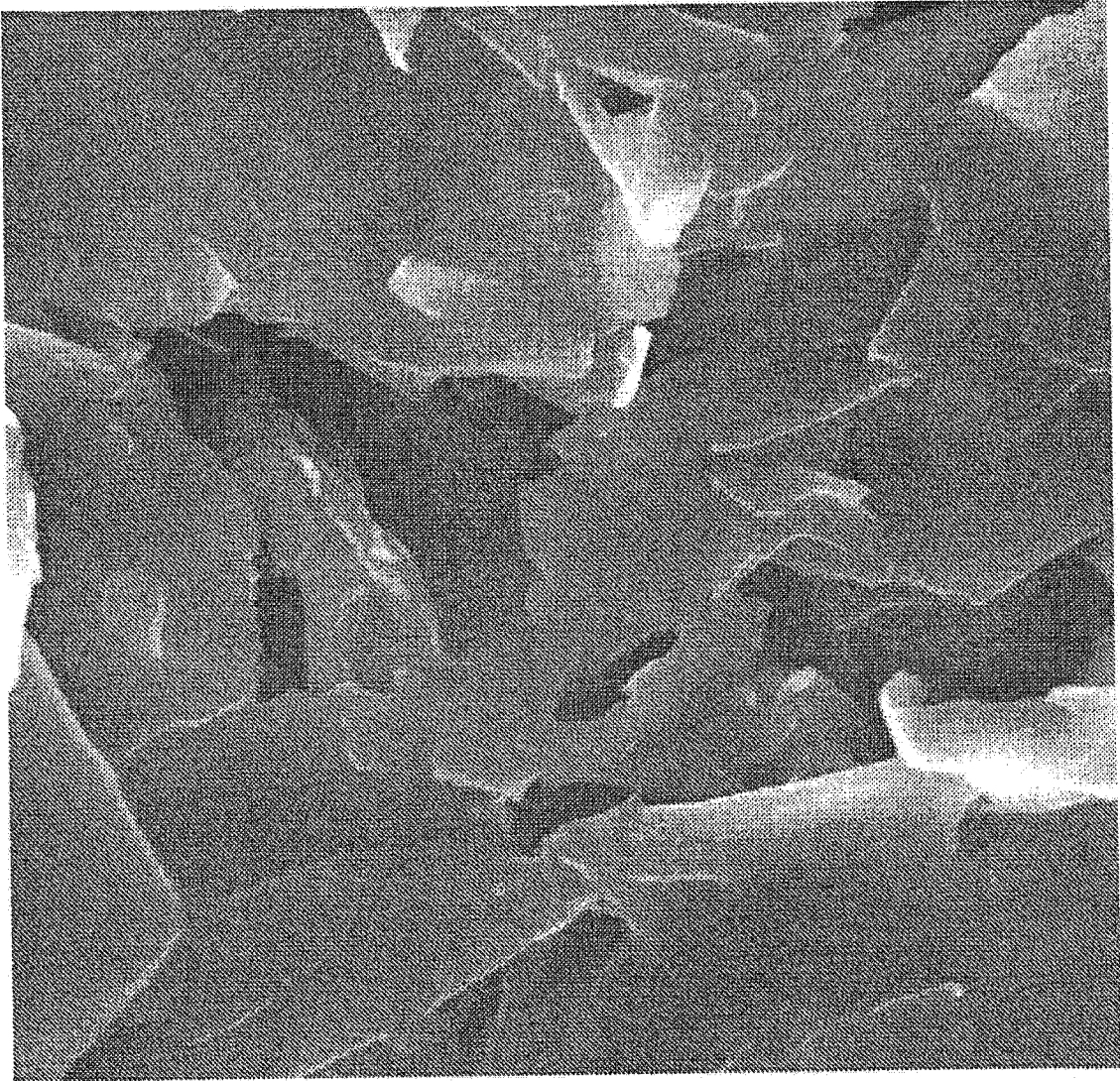


图 3