



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월07일
(11) 등록번호 10-1902669
(24) 등록일자 2018년09월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 7/04 (2006.01) *C09D 5/29* (2006.01)
C09D 5/33 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 7/04 (2013.01)
C09D 5/004 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7027080
- (22) 출원일자(국제) 2015년02월20일
심사청구일자 2016년12월08일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월29일
- (65) 공개번호 10-2017-0003529
- (43) 공개일자 2017년01월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/AU2015/000093
- (87) 국제공개번호 WO 2015/131223
국제공개일자 2015년09월11일
- (30) 우선권주장
2014900781 2014년03월07일 오스트레일리아(AU)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2008504994 A*
KR1020070100930 A*
US20020146595 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 21 항

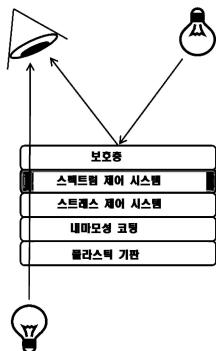
심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 **플라스틱 기판용 장식 코팅**

(57) 요 약

본 발명은 플라스틱 기판용 장식 코팅에 관한 것이며, 상기 장식 코팅은 이상적으로 다양한 외관의 선택이 가능하도록 스펙트럼적으로 조정가능한 안정하고 내구성있는 코팅이며, 이상적으로 장식적 금속 피니쉬를 제공한다. 보다 상세하게는 본 발명은 스펙트럼 제어 시스템 및 스트레스 제어 시스템을 포함하는 장식 코팅을 갖는 플라스틱 기판을 제공한다. 상기 스펙트럼 제어 시스템은 흡수층과 투명층이 교대하고, 상기 스트레스 제어 시스템은 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스를 원하는 범위 내로 조절한다. 상기 플라스틱 기판에 스펙트럼 제어 시스템과 스트레스 제어 시스템을 갖는 장식 코팅을 부여하는 방법이 더 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 5/29 (2013.01)

(72) 발명자

필드, 사이먼, 테이빗

오스트레일리아, 사우스 오스트레일리아 5159, 플
래그스태프 힐, 글렌데일 애비뉴 93

칼루소, 딘

오스트레일리아, 사우스 오스트레일리아 5158, 할
렛 코브, 리보니아 스트리트 1

명세서

청구범위

청구항 1

장식 코팅으로 코팅된 플라스틱 기판에 있어서,

상기 장식 코팅이 스펙트럼 제어 시스템 및 스트레스 제어 시스템을 포함하며, 상기 스펙트럼 제어 시스템은 다중 층을 포함하고 선택적으로 보호층을 포함하며, 상기 스트레스 제어 시스템은 상기 스펙트럼 제어 시스템 및 기판 사이의 적어도 하나의 단일이고,

여기서 상기 스펙트럼 제어 시스템의 다중층은 투명층과 교대하는 흡수층이고, 상기 스펙트럼 제어 시스템의 광학적 두께는 상기 장식 코팅이 원하는 광학 효과를 얻도록 선택되며,

여기서 상기 스트레스 제어 시스템의 적어도 하나의 층은, 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가, 상기 광학적 보호층이 없을 때 측정될 때 압축력이 있도록 하는 함량의 압축 스트레스를 갖고,

상기 스트레스 제어 시스템의 적어도 하나의 층이, 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 상기 선택적 보호층이 없을 때 측정될 때 -6MPa보다 작아지도록 하는 양의 압축 스트레스를 갖는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흡수층이 400 nm 내지 1000nm의 스펙트럼 범위에서 1보다 큰 측정된 광학적 흡광계수(optical extinction coefficient)를 갖는 물질, 또는 물질들의 혼합물을 포함하는 층인, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 흡수층 물질이, 굴절율과 흡광계수의 총합이 2보다 크고 상기 흡광계수 자체가 1보다 크도록하는 굴절율을 갖는 금속, 준금속, 금속 합금 또는 이들의 혼합물인, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 흡수층을 위한 상기 금속, 준금속, 또는 금속의 합금이 다음을 포함하는 군으로부터 선택되는, 코팅된 플라스틱 기판:

크로뮴, 알루미늄, 티타늄, 니켈, 몰리브덴, 지르코늄, 텉스텐, 실리콘, 니오븀, 탄타늄, 바나듐, 코발트, 망간, 은, 아연, 인듐, 게르마늄, 주석 및 이들의 혼합물; 및 이들의 산화물, 니트라이드, 보라이드, 플루오라이드, 또는 카바이드, 및 이들의 혼합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

투명층이 400 nm 내지 1000nm 범위에서 1보다 작은 측정된 광학적 흡광 계수를 갖는 물질, 또는 물질들의 혼합물을 포함하는 층인, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 투명층 물질이, 굴절율 및 흡광계수의 총합이 3보다 작고 흡광계수 자체가 1보다 작도록하는 굴절율을 갖는 금속, 준금속, 금속 합금 또는 이들의 혼합물인, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 투명층을 위한 상기 금속, 준금속 또는 금속 합금이 다음을 포함하는 금속, 준금속 및 금속 합금의 군으로부터 선택되는 코팅된 플라스틱 기판: 봉소, 실리콘, 게르마늄, 안티몬, 텔레븀, 폴로늄, 니오븀, 지르코늄, 망간, 주석, 탄탈륨, 알루미늄, 크로뮴, 티타늄 및 이들의 혼합물; 및 이들의 산화물, 니트라이드, 보라이드, 폴루오라이드 또는 카바이드; 및 이들의 혼합물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 스펙트럼 제어 시스템이 다른 굴절율의 물질들의 층들이 교대하여 제조된 간접 시스템인, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 스펙트럼 제어 시스템이 상기 스펙트럼 제어 시스템의 최상층인 보호층을 포함하는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 보호층이, HMDSO(plasma polymerised hexamethyldisiloxane), 증발 또는 액체 이송 기술을 통해 증착된 플루오로 폴리머계 코팅, 또는 액체 하드 코팅인, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 스트레스 제어 시스템 중 적어도 어느 한 층이, 상기 선택적 보호층이 없을 때 측정될 때 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 -63 MPa 보다 작도록 하는 함량의 압축 스트레스를 갖는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 스트레스 제어 시스템 중 적어도 어느 한 층이, 상기 선택적 보호층이 없을 때 측정될 때 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 -76 MPa 보다 작도록 하는 함량의 압축 스트레스를 갖는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 스트레스 제어 시스템 중 적어도 어느 한 층이, 상기 선택적 보호층이 없을 때 측정될 때 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 -112 MPa 보다 작도록 하는 함량의 압축 스트레스를 갖는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 스트레스 제어 시스템 중 적어도 어느 한 층이, 상기 선택적 보호층이 없을 때 측정될 때 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 -360 MPa 보다 크도록 하는 양의 압축 스트레스를 갖는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 스트레스 제어 시스템 중 적어도 어느 한 층이, 상기 선택적 보호층이 없을 때 측정될 때 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 -300MPa 보다 크도록 하는 함량의 압축 스트레스를 갖는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 스트레스 제어 시스템 중 적어도 어느 한 층이, 상기 선택적 보호층이 없을 때 측정될 때 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 -250MPa 보다 크도록 하는 함량의 압축 스트레스를 갖는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 스트레스 제어 시스템이 증착될 때 높은 준위의 압축 스트레스를 생성하는 물질의 단일층인, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 스트레스 제어 시스템이 상기 기판에 증착된 압축적이거나 약간 인장가능한 층과 그위에 증착된 매우 압축적인 층을 포함하는 다중층이고, 상기 압축적 층은 증착될 때 높은 준위의 압축 스트레스를 생성하는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 스트레스 제어 시스템의 물질은 SiO_x , SiO_xN_y , CrN_x , NbO_x , TaO_x , ZrO_x (x 및 y 는 둘 다 0.1 내지 2.0의 사이이다)을 포함하는 물질들의 군으로부터 선택되는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 21

제1항 내지 제10항, 제12항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 장식 코팅과 상기 기판 사이에 하드코팅이 포함되는, 코팅된 플라스틱 기판.

청구항 22

플라스틱 기판에 장식 코팅을 부여하는 방법에 있어서,

상기 장식 코팅은 원하는 광학적 효과를 상기 코팅된 기판에 제공하고,

상기 장식 코팅은 스펙트럼 제어 시스템 및 스트레스 제어 시스템을 포함하고, 상기 스펙트럼 제어 시스템은 다중층이며 선택적으로 보호층을 포함하고, 상기 스트레스 제어 시스템은 적어도 하나의 단일층이고, 여기서 상기 스펙트럼 제어 시스템의 다중층들은 투명층들과 교대로 구성되는 흡수층이고, 상기 방법은 다음 단계를 포함하는 플라스틱 기판에 장식 코팅을 부여하는 방법으로서,

- a. 원하는 광학적 효과를 결정하는 단계;
- b. 상기 스펙트럼 제어 시스템에 필요한 광학적 두께를 참조하여, 원하는 광학적 효과를 제공할 적당한 스펙트럼 제어 시스템을 결정하는 단계;
- c. 상기 선택적 보호층이 없을 때 측정할 때 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 압축력이 있도록 하는 함량의 압축 스트레스를 갖는 적당한 스트레스 제어 시스템을 결정하는 단계;
- d. 상기 플라스틱 기판 위에 상기 적당한 스트레스 제어 시스템을 코팅하는 단계;
- e. 상기 스트레스 제어 시스템 위에 상기 적당한 스펙트럼 제어 시스템을 코팅하는 단계; 및

원하는 색채를 갖는 코팅된 플라스틱 기판을 형성하는 단계,

여기서 상기 스트레스 제어 시스템의 적어도 하나의 층이, 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 상기 선택적 보호층이 없을 때 측정될 때 -6MPa보다 작아지도록 하는 양의 압축 스트레스를 갖는, 플라스틱 기판에 장식 코팅을 부여하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2014년 3월 7일에 출원된 호주 임시 출원 제2014900781호의 우선권을 주장하며, 이의 전체 내용은 참조로서 여기 포함되어 있다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 플라스틱 기판용 장식 코팅에 관한 것으로, 상기 장식 코팅은 이상적으로 안정하며 내구성있는 코팅으로, 건 메탈 그레이(gun-metal grey)로부터 피아노 블랙(piano black)까지의 크롬 틴트(chrome tint), 또는 블러쉬드 메탈 룩(brushed metal look)포함하는 다양한 외관들을 선택할 수 있게 하여, 장식적 메탈 피니쉬(metal finish)을 이상적으로 제공할 수 있도록 스펙트럼적으로 조율가능한 코팅에 관한 것이다. 본 발명의 코팅에 대한 1차적 용도는 일반적으로 자동차 트림(automotive trim)(내장 및 외장), 소비재(예를 들어 백색 가전) 및 다양한 전기 제품(예를 들어, 스위치 하우징)의 분야에서 장식적 메탈 피니쉬로서 사용될 것이다, 본 발명은 단지 이러한 용도에 한정되는 것은 아니다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 장식 코팅, 특히 장식 메탈 피니쉬는, 프리미엄 자동차 내장 및 외장 트림 구성부품, 소비재 및 가사용품뿐만 아니라 유행하는 가정용 전자제품을 포함하는 다양한 소비재의 디자이너 표면(designer surface)으로서, 그리고 이들 제품의 부분 또는 전체 표면으로서 매우 선망되어왔다. 게다가, 주문 색채(custom colours) 및 틴트(때때로 "블러쉬드 메탈" 룩을 가짐)을 갖는 크롬 피니쉬는 선호도가 증가해왔다. 그러한 코팅은 새틴 피니쉬(satin finish)와 마찬가지로 틴트되고 깊고 어두운 크롬(deep dark chrome)을 포함한다.

[0004] 별크 메탈(bulk metal)은 그러한 분야에서 사용될 수 있으나, 작업하는데 무겁고 복잡할뿐만 아니라 이런 타입의 구성부품들에 공통되는 복잡한 형상들로 기계가공 및 연마하는데 어렵고 비싸다. 게다가, 별크 메탈은 일반적으로 '놀랍고도 번쩍이는' 히든 라이트닝(hidden lighting) 또는 백 라이트닝(back lighting)을 지원하지 못 할뿐만 아니라, 표면의 일부가 그 표면의 다른 부분과는 다른 외관을 갖는 표면을 형성하게도 하지 못한다. 그러므로, 그러한 경우에 플라스틱 기판을 이용하는 것이 보다 바람직해지는 경향이 있다.

[0005] 메탈-룩 페인트, 필름 라미네이트 및 메탈 잉크는 플라스틱 기판 위에 크롬-룩 표면을 제조할 선택권을 제공하지만, 이러한 것들은 이런 종류의 피니쉬를 갖는데 필요한 진짜 금속 외형이 부족하고 때때로 내구성이 떨어지는 것을 보여준다.

[0006] 플라스틱의 전기 도금은 구리, 니켈 및 크롬과 같은 금속들을 플라스틱 표면에 증착시켜 우수한 품질의 피니쉬를 만들어내는 일반적인 공정이다. 이들 코팅은 높은 내구성을 주나, 부식(Na, Mg 또는 Ca 염)이라는 문제에 민감한 경향이 있으며, 전기도금 자체는 환경적으로 지속가능하지 않은 해로운 물질(예를 들어, Cr⁶⁺)을 이용한다. 게다가, 이들은 폭넓은 주문 제작에 따른 크롬 블랙의 깊이 및 색채 조정성(colour tunability)을 제공하는데 있어 모든 영역의 색채 스펙트럼을 포함하기에는 유연성이 부족하다. 예를 들어, 전기 도금기는 내구성 및 견뢰성(colour fastness)에 제한을 줄뿐만 아니라 특정 영역의 색채 스펙트럼으로, 전형적으로 외관에 노란색으로 나타나는 양성 a* 및 b* 색채 공간(CIELAB 시스템에서)으로 제한되는, 틴트된 크롬을 제공한다.

[0007] 또한, 전기도금은 완전히 이해하기 힘들고, 일반적으로 '놀랍고도 번쩍이는' 히든 라이트닝, 또는 백 라이트닝을 지원하지 않는다. 메탈 피니쉬에 덧붙여, 백 라이트닝은 그들 제품의 가치를 증가시키고 그들의 경쟁자들로부터 그들을 차별화시키면서, 디자이너가 표면에 새로운 기능성을 부여하는 독특한 브랜딩 방법이 되어왔다. 브랜드된 백 라이트닝의 예는 틴트된 플라스틱 또는 필름 뒤의 히든 아이콘이나 디스플레이, 그리고 패브릭과 그

래픽의 백라이트닝을 포함하여 소비자에게 "놀랍고도 번쩍거림"을 준다.

[0008] 플라스틱 표면 위의 금속의 물리적 증착(PVD)은 또한 플라스틱 표면에 금속 코팅을 도포하여 메탈릭 룩(metallic look) 피니쉬를 만드는 일반적인 방법이며, 광투과가 가능할 정도로 충분히 얇게 제조될 수 있다. 그러나, 그러한 코팅은 가장 기본적인 소비자 요구 시험(consumer testing requirement)에서 조차 남아있지 못할 정도로 물리적으로 그리고 환경적으로 내구성이 없다.

[0009] 실제로, 상기 금속 코팅의 어느 것도 광투과를 가능하게 하는 내구성 있고 장식적인 피니쉬를 제공하는 조정 가능한 성질을 갖지 못한다. 그러한 코팅 어느 것도, 메탈릭 피니쉬를 가지고 스펙트럼적이고 광학적인 조정가능성에 대한 요구에 맞추어, 원한다면 백라이트닝 기능성을 가지면서 밝은 컬러로부터 깊은 블랙 컬러까지 기능적이고, 매우 내구성이 높은, 맞춤가능한 크롬 표면들을 제조할 능력을 제공하지 않는다.

[0010] 그러므로 예를 들어 높은 인тен시티 블랙(intensity black)과 같은 폭 넓은 범위의 외관들을 선택할 수 있게 하면서, 원한다면 히든 라이트닝 기능성이 가능하도록 실질적으로 투명할 수 있는, 플라스틱 기판에 대해 내구성 있고, 스펙트럼적으로 조정가능한 표면이 필요하다.

[0011] 상기 배경 기술에 대한 설명은 본 발명의 내용을 설명하기 위하여 포함된 것이다. 이것은 참조된 임의의 물질들이 청구항들 중 어느 하나의 우선일에서 공개되고, 알려지거나, 또는 공통의 일반적인 지식인 것이라고 인정하는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

발명의 요약

본 발명은 장식 코팅으로 코팅된 플라스틱 기판을 제공하며, 상기 장식 코팅은 스펙트럼 제어 시스템(spectrally controlling system) 및 스트레스 제어 시스템을 포함하며, 상기 스펙트럼 제어 시스템은 다중 층들이고 선택적으로 보호층을 포함하고, 상기 스트레스 제어 시스템은 상기 스펙트럼 제어 시스템과 상기 기판 사이에 있는 적어도 하나의 단일층이며,

[0014] 여기서 상기 스펙트럼 제어 시스템의 다중층은 투명층과 교대로 적층하는 흡수층이고, 상기 스펙트럼 제어 시스템의 광학적 두께는 상기 장식 코팅이 원하는 광학 효과를 갖도록 선택되며,

[0015] 여기서 상기 스트레스 제어 시스템의 적어도 하나의 층은 상기 장식 코팅의 전체 잔여 스트레스가 상기 선택적 보호층이 존재하지 않을 때 측정될 때 압축력이 있도록 하는 함량의 압축적 스트레스를 갖는다.

[0016] 본 발명을 이해하기 위하여, 문구 "원하는 광학적 효과"에 의해 여기서 의미하는 것이 무엇인지를, 그리고 원하는 광학적 효과를 결정하는 것은, 어떻게 장식 코팅이 스펙트럼적으로 조정되어 원하는 광학적 효과를 갖는 코팅된 기판을 제공하되는 지에 대한 영향을 이해하는 것이 중요하다.

[0017] 원하는 광학적 효과는 본 발명에 따른 코팅된 기판을 포함하는 표면, 또는 표면의 일부, 제품 표면의 일부(전면으로부터 볼때)에 대한 원하는 외관일 것이다. 원하는 광학적 효과는, 장식 코팅, 플라스틱 기판 및 백라이트닝의 존재 또는 부존재의 조합된 영향을 고려하면서, 원하는 전송된 컬러, 원하는 완전 반사된 컬러, 및 원하는 확산 반사된 컬러의 조합으로 만들어 질 것이다. 이와 관련해서, 기판으로 고려될 필요가 있는 플라스틱 기판은, 그 자체가 턴트되거나 깨끗하거나, 또는 내장된 입자들을 포함하여 헤이지 외관을 갖는 코팅되지 않은 기판을 제공하거나, 또는 예를 들어, "블러쉬드-메탈" 외관을 제공하도록 채택될 수 있는 텍스처를 갖는 하나 또는 양면의 (코팅되지 않는) 표면을 가질 수도 있다. 이들 특성을 모두 최종 제품의 전체 외관에 공현할 것이지만, 이것은 장식 코팅이고, 특히 스펙트럼 제어 시스템으로서, 본 발명에서 원하는 광학적 효과를 얻게 하도록 조정가능하다는 것이 이해되어야만 한다.

[0018] 원하는 전송 컬러, 원하는 완전 반사된 컬러, 및 원하는 확산 반사된 컬러의 결정에 대하여, 본 명세서 전반에서 "컬러"는 큐브 형태로 구성된 대략 균일한 컬러 스케일인 1976 CIE $L^* a^* b^*$ Space (또는 CIELAB) 컬러 모델에 따라서 측정된 L^* , a^* 및 b^* 값들에 의해 정해진 컬러를 의미한다. 직교하는 a^* 및 b^* 컬러 축에서, 양성 a^* 값은 레드, 음성 a^* 값은 그린, 양성 b^* 값은 엘로우이고 음성 b^* 값은 블루인 반면에, 밝기에 대한 수직 스케일(또는 그레이스케일) L^* 은 0 (블랙)으로부터 100 (화이트)로 변하여, 3개 포인트로 총 컬러 E의 위치를 정할 수 있게 한다, 컬러의 채도(C *)는 $V(a^{*2} + b^{*2})$ 로 정의되고, 이의 밝기에 종속된 컬러의 등급을 정량화하는데 사용된다.

- [0019] 또한, "전송된" 컬러 및 "반사된" 컬러는 물체를 통해 전송된 후 빛의 컬러("전송된 컬러") 또는 물체의 표면에 의해 반사된 후의 빛의 컬러("반사된 컬러")를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 반사된 컬러에 관하여, "완전 반사"는 물체의 표면으로부터 빛의 거울 유사 반사를 의미하며, 여기서 단일의 입사 방향으로부터의 빛이 단일의 반사 방향으로 반사되는 반면에, "확산 반사(diffuse reflection)"는 물론 넓은 범위 방향으로 입사하는 빛이 반사되는 것을 의미한다.
- [0020] 스펙트럼 제어 시스템은 그러므로, 스펙트럼적 반사 및 전송을 수정하는데 이상적으로 사용되어, 원하는 광학적 효과가 코팅된 기판에 대해 얻어진다. 특히, 스펙트럼 제어 시스템의 광학적 두께는 장식 코팅이 원하는 광학적 효과를 얻도록 선택된다. 하나의 형태에서, 스펙트럼적 전송의 등급은 상기 스펙트럼 제어 시스템 내에서 흡수 층의 총 광학적 두께에 의해 1차적으로 제어된다. 그러나 반사되고 전송된 컬러 모두는 상기 스펙트럼 제어 시스템 내의 흡수층 및 투명층 사이의 간섭 효과에 의해 제어된다. 상기 스펙트럼 제어 시스템의 모든 층들의 광학적 두께를 제어하는 것에 의해, 필요에 따라서 상기 흡수층 및 투명층 모두를 포함하여, 상기 이 간섭 효과는 상기 원하는 반사된 컬러 및 전송된 컬러가 얻어질 수 있도록 "조정"될 수 있다.
- [0021] 바람직한 형태에서, 상기 광학적 두께는 일차적으로 상기 원하는 전송을 얻도록 선택되며, 이는 상기 흡수층들의 조합된 광학적 두께에 의해 제어된다. 이 목적을 이루는 것, 상기 투명층의 광학적 두께, 및 각 흡수층들의 두께 비는 박막 모델링 소프트웨어(예를들어, Tfcalc™)를 사용하여 더 개선되어 간섭 효과를 통해 원하는 반사적 컬러를 얻는다.
- [0022] 예를 들어, 요구된 제품은 발광된 디스플레이(illuminated display)의 전면에 위치된 글로스 블랙 외관(gloss black appearance)이 필요할 수도 있다. 이것은 무시할만한 확산 반사된 컬러를 갖는 낮고, 중성 반사적 컬러를 갖는 장식 코팅을 통해 얻어질 수 있었다. 이것은 $L^* = 44$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ 의 원하는 전송된 컬러 및 $L^* = 25$, $a^* = 0$, $b^* = 0$ 의 완전 반사된 컬러로서 제시될 것이다.
- [0023] 이 실시예를 더하여, 흡수층으로서 CrZr 합금을 사용하면, ~14%의 %T를 얻기 위한 흡수층들의 조합된 두께는 ~16.4nm일 것이다. 원하는 간섭을 얻기 위하여, 4개 층 스택이 상기 흡수층들의 조합된 두께가 2개 층, 9.7nm 및 6.7nm로 나누어지도록 사용될 것이며, 보다 두꺼운 층은 첫번째로 증착된 것이다. SiO₂ 투명층은 이후 상기 흡수층들을 나누기 위해 사용되고, 이 위에 최종 SiO₂ 층이 증착될 수 있다. 이 실시예에서, CrZr/SiO₂/CrZr/SiO₂를 포함하는 스펙트럼 제어 시스템이 사용되고, 여기서 CrZr 층과 조합하는 SiO₂ 층의 두께는 박막 모델링 프로그램을 통해 최적화되어 원하는 반사된 컬러를 얻는다.
- [0024] 이와 관련하여, "광학적 두께"는 복합체 복소 굴절율(complex refractive index)과 광빔에 의해 물질을 통해 이동한 거리의 곱으로부터 유도된, 주어진 물질이 이를 통과한 빛 경로를 얼마나 많이 저지시키는 것인가를 무차원 측정(dimensionless measure)한 것으로 이해될 것이다. 이것은 또한 광학적 경로 길이로서 알려진다. 복소 굴절율은 실수 부분(굴절률로서 정의됨)과 허수 부분(흡광 계수)으로 만들어진 숫자이다. 물질의 임의의 주어진 층에 대하여, 광학적 두께(t)는, 이 파장의 굴절율에 대하여, 조절된 파장에서 표준화된, 상기 층의 물리적 두께(d)에 의해 곱해진 물질의 굴절율(n)으로 정의된다. 실시예에 의해, 광학적 두께는, 550nm 파장에서 굴절율을 사용하여 계산될 수 있다. 예를 들어, 크롬: $n_{550} = 3.17$, 50nm의 물리적 두께를 가지며, 이는 0.288의 광학적 두께에 대응하는 반면에, SiO₂: $n_{550} = 1.455$, 100nm의 물리적 두께를 가지며, 0.265의 광학적 두께에 대응한다.
- [0025] 본 명세서 전체에 걸쳐 "흡수층"은 400 내지 1000nm의 스펙트럼 범위에서 1보다 큰 측정된 광학적 흡광계수를 갖는 물질, 또는 물질의 혼합물을 포함하는 층을 의미한다는 것으로 이해되어야만 한다. 게다가, 본 명세서 전체에서 "투명층"은 400 내지 1000nm의 스펙트럼 범위에서 1 미만의 측정된 광학적 흡광계수를 갖는 물질, 또는 물질들의 혼합물을 포함하는 층을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0026] 본 발명의 장식 코팅에 사용된다면, 보호층은 스펙트럼 제어 시스템의 상부(따라서 최상위 층)에 적용되어 내마모성, 내지문성(fingerprint resistance) 및 '이지 클린' 기능성을 증가시킬 것이다. 그러한 보호층을 위해 적당한 물질은 플라즈마 중합된 헥사메틸디실록산(HMDSO), 증발 또는 액체 이송 기술을 통해 증착된 플루오로계 코팅, 또는 스픽, 딥, 스프레이 또는 플로우 코팅 기술을 통해 도포된 액상 하드코팅이며, 헤이즈 제어를 위한 입자성 첨가제((매트 첨가제(matt additive)))를 포함하거나 포함하지 않을 수도 있다.
- [0027] 만약 보호층이 사용된다면, 이것은 스펙트럼 제어 시스템의 일부(따라서 장식 코팅의 일부)를 형성하고, 상술한 것과 동일한 방법 그대로 상기 원하는 광학적 효과에 대한 이것의 영향이 또한 수용될 필요가 있다. 실제로, 보

호층이 사용되는 본 발명의 형태에서, 보호층에 더하여 흡수층 및 투명층의 합쳐진 광학적 두께는 장식 코팅이 원하는 광학적 효과를 얻도록 선택될 것이다.

[0028] 스펙트럼 제어 시스템의 흡수층에 대하여, 상기 언급된 것처럼, 400 내지 1000nm 범위에서 1보다 큰 측정된 광학적 흡광계수를 갖는 물질, 또는 물질들의 혼합물을 갖는 층이 존재한다. 바람직하게는, 이들 물질들은 굴절율과 흡광계수의 총합이 2보다 크면서, 흡광계수는 1보다 크게 유지하도록 하는 굴절율을 갖는 금속, 준금속, 금속 합금 또는 이들의 혼합물이다. 스펙트럼 제어 시스템의 투명층에 대하여, 다시 상기 언급한 것처럼, 이들은 400 내지 1000nm 금속 스펙트럼 범위에서 1보다 작은 측정된 흡광 계수를 갖는 물질, 또는 물질들의 혼합물을 포함하는 층들이다. 바람직하게는, 이들 물질들은 흡광계수는 1보다 작게 유지하면서, 굴절율과 흡광계수의 총합은 3보다 작게 하도록 하는 굴절율을 갖는 금속, 준금속, 금속 합금(또는 이들의 혼합물)이다.

[0029] 이 형태에서, 스펙트럼 제어 시스템은, 인접하는 층들 사이에서 이상적으로 상대적으로 높은 비굴절율차 (refractive index contrast)를 갖는 다른 굴절율의 물질 층들이 교대하도록 제조된 간접 시스템이다. 이와 관련하여, 그러한 비굴절율차는 적당하게 낮은 굴절율을 갖는 물질의 투명층들과 적당하게 높은 굴절율을 갖는 물질의 흡수층의 선택으로 얻어질 수 있다. 이와 관련해서, 굴절율에서 차이는 원하는 반사된 컬러를 제조하는데 필요한 전체 필름 두께를 줄이기 위하여 가능한 높아야만 한다. 실제 물질 중 가능한 가장 낮은 굴절율을 갖는 물질이 바람직하다.

[0030] 흡수층을 위해 적당한 물질은 다음을 포함하는 금속, 준금속 및 금속 합금의 군으로부터 선택될 수 있다는 것을 기억하라: 크로뮴(크롬), 알루미늄, 티타늄, 니켈, 몰리브데늄, 지르코늄, 텅스텐, 실리콘, 니오븀, 탄탈륨, 바나듐, 코발트, 망간, 은, 아연, 인듐, 게르마늄, 주석 및 이들의 혼합물; 및 이들의 산화물, 니트라이드, 보라이드, 플루오라이드, 또는 카바이드, 및 이들의 혼합물. 가장 바람직하게는, 적어도 하나의 층이 크로뮴, 또는 크로뮴 혼합물이며, 예를 들어 Cr-Zr, Cr-Ni 또는 Cr-Mo, 또는 이들의 카바이드 또는 니트라이드, 예를 들어 Cr-N이다.

[0031] 투명층에 적당한 물질은 다음을 포함하는 금속, 준금속 및 금속 합금의 군으로부터 선택될 수 있다: 봉소, 실리콘, 게르마늄, 안티몬, 텔루륨, 폴로늄, 니오븀, 지르코늄, 마그네슘, 주석, 탄탈륨, 알루미늄, 크로뮴, 티타늄 및 이들의 혼합물; 및 이들의 산화물, 니트라이드, 보라이드, 플루오라이드 또는 카바이드, 및 이들의 혼합물. 가장 바람직하게는 적어도 하나의 층이 SiO_2 와 같은 산화물로부터 형성된다.

[0032] 스트레스 제어 시스템에 상기 스펙트럼 제어 시스템의 다중층들을 적용하기 위해 채택될 수 있는 바람직한 증착 방법은 임의의 적당한 진공 증착 시스템, 예를 들어 열 증착, 전자빔 증착(이온빔 보조를 할 수도 안할 수도 있음) 또는 스퍼터 증착으로부터 또한 선택될 수 있다. 스퍼터 증착이 바람직한 방법이다. 추가적으로 플라스틱 기판의 표면은 일차적으로 표면 처리하여 상기 스트레스 제어 시스템 및 스펙트럼 제어 시스템 사이의 접착력을 개선한다. 상기 표면 처리는 임의의 프라즈마 방전, 코로나 방전, 글로우 방전 및 UV 복사로부터 선택될 수 있다.

[0033] 스펙트럼 제어 시스템의 각 층의 바람직한 광학적 두께는 물론 원하는 광학적 효과에 달려있을 것이다. 그러므로 각각의 다른 제품에 대해, "바람직한 광학적 두께"가 다른 세트일 것이라고 예상된다. 이점을 주목하여, 4개 층 스택인 스펙트럼 제어 시스템에서, 예를 들어 상술한 실시예에서, 제1 CrZr 층은 2 내지 40nm의 바람직한 물리적 두께를 가질 수 있다. 제2 층은 20 내지 200nm 범위의 물리적 바람직한 두께를 가질 수 있다. 상기 제2층은 48 내지 101 nm 범위의 보다 바람직한 물리적 두께를 가질 수 있다. 제3 층은 2 내지 40nm 범위의 바람직한 물리적 두께를 가질 수 있다. 제4 층은 6.7 내지 25nm 범위의 보다 바람직한 물리적 두께를 가질 수 있다. 제4 층은 15 내지 200nm 범위의 바람직한 물리적 두께를 가질 수 있다. 제4 층은 15 내지 40nm의 보다 바람직한 물리적 두께를 가질 수 있다.

[0034] 상기 언급한 것처럼, 상기 스트레스 제어 시스템의 설명으로 돌아가서, 상기 스트레스 제어 시스템은, 이상적으로 상기 장식 코팅의 전체 잔여 스트레스가 압축력이 있고(광학적 보호층이 부존재시 측정될 때), 또한 플라스틱 기판과 호환가능할 것이라는 것을 보증할 수 있는 물질들의 하나 이상의 층들로 이루어진다. 이와 관련해서, "호환가능한"층은 플라스틱 기판에 대해 우수한 접착력을 나타내는 것일 것이다.

[0035] 이와 관련하여, 이 스트레스 범위에서, 코팅된 기판은 내구성 테스트, 예를 들어 염 스프레이, 열 쇼크, 드라이 히트(dry heat), 침지 및 습도 시험을 통해 우수한 성능을 나타낼 것이다. 본 명세서에서, 이 범위는 "원하는 스트레스 윈도우"라 할 것이다. 상기 내용을 가지고, 원하는 스트레스 윈도우에 대한 대안적인 범위는 -6MPa 미

만, 또는 -63 MPa 미만, 또는 -76 MPa 미만, 또는 -100 MPa 미만, 또는 -110 MPa 미만, 또는 -112 미만, 또는 160MPa 미만이다. 게다가, 상기 스트레스 원도우의 하한값은 -360MPa 이상, -359MPa 이상, -300 MPa 이상, -250 MPa 이상, 또는 -200 MPa 이상이다. 게다가, 이들 범위의 조합들이 또한 본 발명에 의해 고려된다. 예를 들어 상기 스트레스 원도우는 0MPa 내지 -300MPa; -63 MPa 내지 -300 MPa, -75 MPa 내지 -300 MPa, -110 MPa 내지 -300 MPa 또는 0MPa 내지 -250 MPa 등일 수 있다.

[0036] 상기 언급된 것처럼, 상기 스트레스 제어 시스템은 이상적으로 상기 전체 잔류 스트레스가 원하는 스트레스 원도우 내로 유지되도록 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스를 균형맞추기 위하여 사용된다. 이와 관련해서, 흡수층 및 투명층의 합쳐진 광학적 두께(만약 존재한다면 보호층의 두께도 포함)가 상기 스펙트럼 제어 시스템이 원하는 광학적 효과를 제공하도록 선택될 때, 상기 스트레스 제어 시스템은 적당한 양의 압축 스트레스 층을 포함하여 상기 원하는 스트레스 원도우 내로 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스를 유지할 필요가 있다.

[0037] 상기 플라스틱 기판에, 상기 스트레스 제어 시스템의 하나 이상의 층을 적용시키기 위해 채택될 수 있는 바람직한 증착 방법은, 임의의 전공 증착 시스템, 예를 들어 열증착, 전자 빔 증착(이온 빔 보조가 있거나 없을 수 있음) 또는 스퍼터 증착으로부터 선택될 수 있다. 스퍼터 증착은 바람직한 방법이다. 추가적으로 상기 기판의 표면은 일차적으로 표면 처리되어 상기 스트레스 제어 시스템과 상기 기판 사이의 접착력을 개선할 수 있다. 상기 표면 처리는 임의의 플라즈마 방전, 코로나 방전, 글로 방전(glow discharge) 및 UV 복사로부터 선택될 수 있다.

[0038] 하나의 형태에서, 상기 스트레스 제어 시스템은, 이들의 하나 이상의 층의 증착 파라미터를 최적화하여 원하는 스트레스 원도우를 얻기 위하여 조정될 수 있다. 이들 파라미터들은 스퍼터 전력, 기체 압력, 질소 기체 도핑 및 코팅 두께를 포함한다. 스트레스는 또한 기판 가열로 열적 스트레스 성분을 도입하거나, 상기 스트레스 제어 시스템의 증착 전에 직접적으로 사전 처리 공정을 수행하는 것으로 보다 압축적(또는 덜 인장가능함)이 되도록 조정될 수 있다. 상기 스펙트럼 제어 시스템과 상기 스트레스 제어 시스템의 상호 작용은 복잡하고 전체 잔류 스트레스의 조정은 이상적으로 완전한 코팅 "스택"인 전체 장식 코팅을 고려하여 수행된다.

[0039] 이와 관련하여, 전체 잔류 스트레스는, 유리 현미경용 커버 슬라이드 위에 증착된 완전한 하나의 스택으로서 상기 스트레스 제어 시스템 및 스펙트럼 제어 시스템의 측정된 스트레스 프로파일(보호층 없거나, 그러한 보호층이 사용되었을 때 조차)이다. 이 스트레스 측정은 상기 유리 슬라이드를 코팅 증착 전 및 후에 스트레스 측정 장치(예를 들어, Sigma Physik SIG-500SP) 내에 넣어 얻어진다.

[0040] 전형적으로, 상기 층들은, 원하는 광학적 효과를 얻기 위하여 거의 완전한(그리고 일정한) 조성물을 유지할 필요가 있기 때문에, 상기 스펙트럼 제어 시스템 내에서 스트레스를 조정할 여지는 거의 없으며, 이는 상기 스펙트럼 제어 시스템 내에서 얻어진 스트레스는 제어가능하지 않는 경향이 있고 인장가능하거나 때때로 단지 약간 압축적이다라는 것을 의미한다. 그러므로 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스를 원하는 스트레스 원도우로 가져가도록 조정된 것은 상기 스트레스 제어 시스템이다. 예를 들어, 만약 스펙트럼 제어 시스템이 매우 인장가능하면, 상기 스트레스 제어 시스템은 원하는 스트레스 원도우를 얻기 위하여 스트레스에서 압축적이고 보다 높은 등급일 필요가 있다.

[0041] 상기 스트레스 제어 시스템은 바람직하게는 증착될 때 높은 수준의 압축 스트레스를 제공하는 단일의 물질층일 것이다. 이를 압축적 스트레스를 위하여 알려진 물질들은 SiO_x , SiO_xN_y , CrN_x , NbO_x , TaO_x , 및 ZrO_x 이며, 여기서 x 및 y는 모두 바람직하게는 0.1 내지 2.0 사이이다.

[0042] 상기 스트레스 제어 시스템은 다층 시스템일 수 있으며, 이는 바람직한 스트레스 제어층이 기판과 호환가능하지 않을 때(좋지 못한 접착력을 나타낼 때) 필요할 수 있다. 이 경우에, 압축적이거나 또는 약간 인장성이 있는 호환가능한 층은 기판 위에 증착될 것이며 이후 매우 높은 압축적 층은 상부에 증착될 것이다. 그러한 다층 시스템의 예들은 $\text{CrN}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 일 것이다. 다층 스트레스 제어 시스템은 기판과 호환가능한 매우 압축적인 스트레스를 얻을 것이라는 것이 예상된다.

[0043] 원하는 광학적 효과가, 예를 들어 스펙트럼 제어 시스템의 흡수층 및 투명층 중 어느 하나 또는 둘 다에 대해 다른 광학적 두께 선택으로 다른 색채를 제조하게 하는 것에 의해, 다른 원하는 광학적 효과로 변경되도록 요구될 때, 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 원하는 잔류 스트레스 원도우 내에서 유지되는 것을 보장하기 위해서 스트레스 제어 시스템에 수반되는 변화가 유사하게 요구될 것이다.

[0044] 그러므로 본 발명은 플라스틱 기판에 장식 코팅을 도포하는 방법을 제공하며, 상기 장식 코팅은 원하는 광학적

효과를 갖는 코팅된 기판을 제공하고, 상기 장식 코팅은 스펙트럼 제어 시스템 및 스트레스 제어 시스템을 포함하며, 상기 스펙트럼 제어 시스템은 다중 층들이고 선택적으로 보호층을 포함하고, 상기 스트레스 제어 시스템은 적어도 하나의 단일층이며, 여기서 상기 스펙트럼 제어 시스템의 다중층들은 흡수층과 투명층이 교대하며, 상기 방법은 다음 단계를 포함한다:

[0045] a) 원하는 광학적 효과를 결정하는 단계;

[0046] b) 상기 스펙트럼 제어 시스템에 대해 요구된 광학적 두께를 참조하여, 원하는 광학적 효과를 제공할 적당한 스펙트럼 제어 시스템을 결정하는 단계;

[0047] c) 선택적 보호층이 없을 때 측정될 때 상기 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 압축적이 되게 하는 함량의 압축 스트레스를 갖는 적당한 스트레스 제어 시스템을 결정하는 단계;

[0048] d) 상기 플라스틱 기판 위에 적당한 스트레스 제어 시스템을 코팅하는 단계;

[0049] e) 상기 스트레스 제어 시스템 위에 적당한 스펙트럼 제어 시스템을 코팅하는 단계; 및

[0050] f) 그 결과 원하는 광학적 효과를 갖는 코팅된 플라스틱 기판을 형성하는 단계.

[0051] 본 발명의 플라스틱 기판은 임의의 적당한 플라스틱으로부터 형성될 수 있다. 예를 들어, 플라스틱 기판은 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리스틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 에폭시, 폐놀릭, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트, 아세탈 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 물질로부터 형성될 수 있다. 바람직한 플라스틱 기판 물질은 폴리카보네이트, 폴리(2,2-디히드록시페닐프로판) 카보네이트, 폴리리디에틸렌글리콜 비스(알릴 카보네이트), 폴리메틸메타크릴레이트 및 폴리스티렌, 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 형태에서, 상기 기판은 전형적으로 0.1mm 내지 20mm, 보다 바람직하게 1mm 내지 5mm, 가장 바람직하게는 2mm 내지 3mm의 범위로 물리적 두께를 가질 것이다.

[0052] 본 발명의 장식 코팅을 갖는 제품은 장식 코팅 내에, 장식 코팅 및 기판 사이 다른 코팅, 예를 들어 보호층을 포함할 수 있으며, 상기 언급된 보호층은 장식 코팅의 스펙트럼 제어 시스템의 일부이거나 또는 장식 코팅 위에 있을 수 있다. 특히, 일부 실시예에서, 상기 장식 코팅과 상기 기판 사이에 하드코팅을 포함시키는 것이 유리할 것이라고 예상된다. 이 형상에서, 상기 하드코팅은 전체 원하는 광학적 과정에 기여하지 않는 보호층인 반면에, 다른 실시예에서 상기 장식 코팅 위의 외부 보호층은 그 자체로 하드코팅일 것이다.

[0053] 이와 관련해서, "하드코팅"이라고 할 코팅은 기판보다 더 단단하고 강경한 코팅이며, 이로 인하여 기판의 내마모성이 증가한다. 그러한 내마모성 하드코팅은 충격과 스크래치로 인한 손상을 줄이는 코팅이다. 내마모성은 Taber Abrader, 또는 잘 알려진 Steelwool Test에 의해. 예를 들어, ASTM F735 "Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method", ASTM D4060 "Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings"와 같은 테스트를 통해, 측정될 수 있다.

[0054] 게다가, 일부 플라스틱 기판은 어느 용매에 의해 손상될 수 있으며; 예를 들어, 폴리카보네이트는 아세톤에 의해 손상된다. 본 발명의 장식 코팅에 적당할 수 있는 많은 제품들에 대한 요구사항들은, 이들이 디젤 연료, 석유, 배터리 산, 브레이크액, 부동액, 아세톤, 알콜, 오토매트 트랜스미션 플루이드, 작동유(hydraulic oil) 및 암모니아계 윈도우 클리너와 같은 정상 용매에 대한 노출을 견딜 수 있는 능력을 의미하는 "화학적 내성"일 것이다. 이와 관련하여, 하드코팅은 이상적으로 그러한 화학적 내성을 갖는 본 발명의 장식 코팅을 갖는 제품을 제공하는 것으로 이해될 것이다.

[0055] 하드코팅은 하나 이상의 내마모층으로부터 형성되는 것이 바람직하며, 플라스틱 기판에 잘 결합하는 브라이어층을 포함할 수 있으며, 연속된 내마모성층에 대해 바람직한 물질을 형성한다. 상기 브라이어층은 임의의 적당한 물질에 의해 제공될 수 있으며, 예를 들어 아크릴 폴리머, 아크릴 모노머와 메타크릴옥시실란의 코폴리머, 또는 벤조트리아졸기 또는 벤조페논기를 갖는 아크릴 모노머 및 메타클릭 모노머의 코폴리머와 같은 유기 수지일 수 있다. 이들 유기 수지는 단독 또는 2 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0056] 내마모층은 바람직하게는 오르가노-실리콘, 아크릴, 우레탄, 멜라민 또는 무정형 $SiO_xC_yH_z$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질로부터 형성된다. 가장 바람직하게는, 내마모층은 물리적 증착 필름과의 호환성 및 우수한 내마모성 때문에, 오르가노-실리콘층이다. 예를 들어, 오르가노-실리콘 폴리머를 포함하는 내마모층은 예를 들어 딥 코팅 또는 이와 유사한 방법으로 다음 화합물로부터 선택된 화합물 층을 형성하고 이후 이 층을

경화시키는 것으로 형성될 수 있다: 트리알콕시실란 또는 트리아실옥시실란, 예를 들어, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시에톡시실란, 메틸트리아세톡시실란, 메틸트리프로포록시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시에톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리아세톡시실란, 감마-클로로프로필트리메톡시실란, 감마-클로로프로필트리프로포록시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란, 감마-글리시독시프로필트리프로포록시실란, 감마-(beta-글리시독시에톡시)프로필트리메톡시실란, beta-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, beta-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, 감마-메타크릴옥시프로필트리메틸옥시실란, 감마-아미노프로필트리메톡시실란, 감마-아미노프로필트리에톡시실란, 감마-메르캅토프로필트리메톡시실란, N-beta(아미노에틸)-감마-아미노프로필트리메톡시실란, beta-시아노에틸트리에톡시실란 및 이와 유사한 화합물; 또한 디알콕시실란 또는 디아실옥시실란, 예를 들어 디메틸디메톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란, 감마-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 감마-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 감마-글리시독시프로필페닐디메톡시실란, 감마-클로로프로필메틸디메톡시실란, 감마-클로로프로필메틸디에톡시실란, 디메틸디아세톡시실란, 감마-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 감마-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 감마-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 감마-메르캅토프로필메틸디에톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디메톡시실란, 감마-아미노프로필메틸디에톡시실란, 메틸비닐디메톡시실란, 메틸비닐디에톡시실란 및 이와 유사한 화합물.

[0057]

내마모층은 액체 딥 코팅 후 용매 증발, 또는 적당한 모노머를 통한 플라즈마 기상 증착 성장(plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD)으로 플라스틱 기판 위에 코팅될 수 있다. 플루오 코팅 및 스프레이 코팅과 같은 대체 증착 기술이 또한 적당하다. 상기 하드 코팅의 내마모성을 개선하기 위하여, 내마모층에 이어지는 코팅이 추가될 수 있으며, 바람직하게는 48 시간 내에 이루어져 초기 코팅의 노화 및 오염을 피한다.

[0058]

내마모층의 두께는 바람직하게는 적당한 내마모성을 제공하는 것을 보조하도록 선택된다. 이와 관련하여, 적당한 내마모성은 여기서는 코팅되지 않은 플라스틱 기판(예를 들어 폴리카보네이트)에 대하여 Bayer 마모율이 5인 것으로 간주되거나, 또는 대안적으로 500 사이클에서 500g 하중 및 CS10F 훈을 가지고 시험한 후 15% 미만의 엘타 헤이즈를 갖는 Taber 마모 테스트에 정해진다(% 헤이즈는 ASTM D1003으로서 측정된다). 이러한 요구사항에 맞추어, 오르가노-실리콘이 내마모층으로 사용될 때, 하드코팅의 두께는 바람직하게는 약 1 내지 약 15microns의 범위이고, 가장 바람직하게는 3 내지 7microns이다.

[0059]

시각적 외관을 개선하는 것은, 상기 기판을 패터닝하는 것으로 얻어질 수 있다. 예를 들어, 패터닝된 사출 몰드를 사용하여, 기판의 전면에 패턴이 형성될 수 있다. 바람직한 광학적 효과의 예는 블러쉬드된 스테인레스 스틸을 복제하는 것이며, 서로 밀접하게 인접한 위치로 무작위 길이(1 내지 5cm 사이) 평행한 선들이 이후 본 발명으로 코팅될 때 이 외관을 얻을 수 있다는 것을 발견하였다.

[0060]

블러쉬드된 스테인레스 스틸에 비하여 비주얼을 개선하기 위한 추가 개선은 패턴된 기판에 적용된 하드코팅 보호층에 매팅 첨가제를 추가하는 것이다. 이와 관련해서, 매트 효과는 매트 첨가제의 작은 입자들(통상 $\sim 5\mu\text{m}$)에 의해 제조된 불규칙한 표면으로 인하여 얻어지는 것으로 알려져 있다. 하드 코팅에 매트 첨가제를 첨가하는 것으로 보호층을 변경하여, "새틴" 외관이 또한 얻어질 수 있다. 이것은 중요한 확산 반사된 성분에 의해 특징된다(확산 반사 ~10% 내지 30%, 바람직하게는 16%이고 ~8%의 완전반사).

[0061]

본 발명의 추가 형상에서, 장식 코팅은 보호층으로 오버코팅되어 내마모성을 더 증가시키거나 코팅된 제품의 청정도(cleanability)를 보조할 수 있다. 예를 들어, 보호층은 소수성, 친수성, 리포포빅, 리포필릭 및 올레오포빅 또는 이들의 조합을 포함하는 다음 특성을 나타내는 물질로부터 형성될 수 있으며, 상기 언급된 것과 같은 하드코팅(매트 첨가제(입자들)을 포함하거나 포함하지 않음)을 포함할 수 있다.

[0062]

본 발명에 따른 장식적으로 코팅된 플라스틱 기판의 가능한 용도 측면에서, 상기 전조된 것처럼 상기 코팅된 플라스틱 기판은 프리미엄 자동차 내부 및 외부 트림 구성 부품, 소비재 및 가정제품뿐만 아니라 유행성 가전제품을 포함하는 다양한 소비재, 및 이들 제품의 부분 또는 전체 표면으로서 디자이너 표면으로 사용될 수 있다.

[0063]

또한, 코팅된 플라스틱 기판은 제품에, 때때로 "HTL(hidden 'til lit)"라 하는 발광된 패턴 또는 일반적으로 적당한 상황에서 백라이트닝을 제공할 수 있다. 이와 관련하여, 원하는 광학적 효과는, 빛이 코팅을 통해 반짝거릴 수 있도록 정확한 %R 및 %T를 선택하여 발광된 패턴을 제조하는 것으로 얻을 수 있다. 그러나, 후면 발광체(rear illumination)가 존재하지 않을 때, 제품의 가시적 외관은 이것이 균일하게 나타는 것이고, 가시가능한 패턴이 존재하지 않는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0064]

도 1은 본 발명의 일차적 바람직한 실시예에 따라 코팅된 플라스틱 기판의 개략적 대표도이며, 스펙트럼 제어 시스템 및 스트레스 제어 시스템의 측면에서 장식 코팅을 나타내며; 및

도 2a 및 2b는 본 발명의 제2 바람직한 실시예에 따라서 코팅된 플라스틱 기판의 개략적 대표도이며, 이하 실시예 2 및 3의 제품(본 발명의 "HTL" 기능성을 나타낸다)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065]

다양한 실시예를 참조로 하여 본 발명의 다양한 바람직한 실시예의 보다 상세한 설명을 제공하기에 앞서서, 본 발명의 다중층 코팅 타입에서 스트레스의 역할과 측정에 대한 일부 설명을 제공하는 것이 유용할 것이다.

[0066]

내부 스트레스 파라미터를 제어할 수 있다는 측면에서, 전체 장식 코팅의 스트레스가 규모와 모드 둘 다의 측면에서 이상적으로 제어될 것이다. 이와 관련해서, 명세서 전반에 걸쳐 용어 "차동 스트레스"는 스트레스 제어 시스템과 스펙트럼 제어 시스템 사이의 스트레스의 차이를 의미하는 것으로 사용되고, 이는 이들 사이의 계면에서 능숙한 계면간 스트레인을 대표한다. 용어 "전체 잔류 스트레스(overall residual stress)"는 스트레스 제어 시스템 및 스펙트럼 제어 시스템의 조합된 스트레스를 의미하는 것으로 사용되고, 이는 따라서 선택적 보호층이 존재하지 않을 때 측정된 것으로, 결과 또는 절대적 스트레스를 의미할 수도 있다.

[0067]

많은 코팅층들은 실온에서 인장가능하고, 플라스틱 기판에 적용될 때, 85°C(자동차 산업 기준)와 같이 상승된 온도에 노출될 때 갈라진다. 이것은 그러한 층들(전형적으로 7×10^{-6} mm/mm/°C 내지 20×10^{-6} mm/mm/°C의 범위 내) 및 플라스틱 기판(전형적으로 40×10^{-6} mm/mm/°C 내지 70×10^{-6} mm/mm/°C) 사이에서 열 팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)의 차이로 인한 것이며, 여기서 플라스틱 기판은 가열된 층보다 매우 더 크게 팽창한다. 보다 큰 규모의 스트레스를 압축 층에 적용하여, 인장 스트레스를 감소시킬 수 있고 이는 상기 언급된 온도 및 열 충격에 노출되는 동안 일어나는 갈라짐을 방지하는 것으로 밝혀졌다.

[0068]

본 발명의 장식 코팅으로 플라스틱 기판을 코팅할 때, 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스(즉 스트레스 제어 시스템과 스펙트럼 제어 시스템의 조합된 스트레스)는 상기 원하는 스트레스 원도우 내로 속하도록 바람직하게 제어된다. 그러나, 이러한 제어를 보조하기 위하여, 공지된 개별 층의 스트레스 범위가 도움이 될 것이며, 이들이 장식 코팅 내로 조합될 때, 원하는 전체 잔류 스트레스를 얻게 된다.

[0069]

"측정된" 스트레스 값과 "계산된" 스트레스 값 사이의 차이와 관련하여, 양 차동 스트레스와 잔류 스트레스 모두 주어진 임의의 코팅 시스템에 대하여 계산될 수 있다는 것으로 이해될 것이다. 이와 관련하여, 출원인의 출원중인 국제특허출원 공보 WO2011/075796 A1을 참조할 것이며, 이의 전체 내용은 참조로서 여기에 포함되며, 여기에 "차동 스트레스"와 "잔류 스트레스"에 대한 값들을 결정하고 스트레스를 계산하는 적당한 발명에 대한 모든 설명이 기재되어 있다.

[0070]

실시예

[0071]

실시예 1-원하는 광학 효과 - 높은 T% 갖는 피아노 블랙 스펙트럼적으로 밝사된 의관

[0072]

일차적으로 사출 성형된 폴리카보네이트 기판을 세제를 가지고 시판되는 초음파 세척 시스템으로 세정한다. 깨끗한(먼지 없는) 환경하에서 중류수로 최종 린스한다. 기판을 이후 10mm/s의 인출 속도로 Momentive PHC-587B에서 딥코팅한다. 10분간 플래쉬오프 타임(flash-off time)을 주어 용매를 천천히 증발시켜 커다랗게 고착 전조시킨다. 이후 기판을 경화 오븐에 옮겨 130°C에서 45분간 둔다. 연속 코팅을 48 시간 내에 수행하여 하드코팅의 노화/오염을 피한다.

[0073]

기판을 단일 코팅 챔버로 구성된 배치 타입 진공 스퍼터 코터(PylonMET VXL) 안에 넣고, 이안에 샘플을 놓고, 진공처리 및 코팅한다. 이 챔버 내에 샘플이 8×10^{-5} mbar 이하 압력까지 진공처리되었다. 표적에서 기판까지 110mm 거리가 있고 증착 조건은 다음과 같다:

[0074]

플라즈마 사전 처리 단계

40 kHz 듀얼 전극 안테나	전력 3kW
총 기체 흐름	아르곤 800 sccm 산소 100 sccm
RPM	6
운전 수	12
베이스 압력 (mbar)	8e-5
운전 압력 (mbar)	1e-2

표 2

[0075]

스트레스 제어 시스템

이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	총 1 전력 35kW @ 27kHz
총 기체 흐름	아르곤 160sccm 산소 302 sccm
RPM	8.4
운전 수	36
베이스 압력 (mbar)	2e-5
운전 압력 (mbar)	2e-3
두께 (nm)	250

표 3

[0076]

스펙트럼 제어 시스템

	총 1	총 2	총 3	총 4
이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	-	전력 21kW	-	전력 21kW
크롬 지르코늄 표적 98.5%/1.5%	전력 9.5kW	-	전력 9.5kW	-
총 기체 흐름	아르곤 240sccm	아르곤 96sccm 산소 202 sccm	240sccm	아르곤 96sccm 산소 202 sccm
RPM	24	24	24	24
운전 수	10	70	5	35
베이스 압력 (mbar)	2e-5	2e-5	2e-5	2e-5
운전 압력 (mbar)	2e-3	2e-3	2e-3	2e-3
두께 (nm)	9.7	87	6.7	40

표 4

[0077]

보호층

	총 1
40 kHz 이중 전극 안테나	5 kW
총 기체 흐름	HMDSO 210 sccm
RPM	20
운전 수	8
베이스 압력 (mbar)	2e-5
운전 압력 (mbar)	4e-2
두께 (nm)	8

[0078]

층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고, 내구 성능이 시험되었고, 실제 광학 측정값들을 얻었다. 결과는 이하 표 5 내지 7에 나타내었다.

표 5

충들의 측정된 스트레스

총	스트레스
스트레스 제어 시스템	-260 MPa
총 잔류 스트레스	-176 MPa

표 6

내구 성능

	내구성 시험	결과
내마모성(Bayer)	300 cycles	마모율 = 12
내스크래치성(Steel ball test)	Rating 2@ 2N	통과
업스프레이	288 hrs	통과
열 충격	200 cycles	통과
드라이 히트 시험	115°C	통과
촉진 UV 내후성 시험 (accelerated UV weathering)(SAE J1960)	2500kJ/m ²	통과

표 7

광학적 측정 데이터 (원하는 광학적 효과)

명소시 반사(Photopic reflection)	Y=4.3%
명소시 전송(Photopic transmission)	Y=13.9%(틴트된 PMMA 15.03)
투명 기판 위 표적에 반사된 색채 - 발광체(illuminant) A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 24.6 a* = -6 b* = - 8.6
투명 기판 위 표적에 전송된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 44(틴트된 PMMA 46) a* = 5.7 (틴트된 PMMA 4.6) b* = 2.6 (틴트된 PMMA -1.3)

[0082] 실시예 2-원하는 광학적 효과- 높은 %T를 갖는 밝은 크롬

[0083] 실시예 1에 설명된 공정이 일반적으로 사용되고 다만 다음 내용만 변경되었다:

표 8

스펙트럼 제어 시스템

	총 1	총 2
물질	CrZr	SiO ₂
두께(nm)	25	15

[0085] 충들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고, 내구 성능이 시험되었고, 실제 광학 측정값이 얻어졌다. 그 결과는 이하 표 9, 10 및 11에 나타내었다.

표 9

충들의 측정된 스트레스

총	스트레스
스트레스 제어 시스템	- 260 MPa
총 잔류 스트레스	- 160 MPa

표 10

내구 성능

[0087]

	내구성 시험	결과
내마모성 (Bayer)	300 cycles	마모율 =15
열충격	200 cycles	통과
드라이 히트 테스트	115°C	통과
촉진 UV 내후성 시험(SAE J1960)	2500kJ/m ²	통과

표 11

광학적 측정 데이터 (원하는 광학적 효과)

명시 반사	Y=55.3%
명시 전송	Y=7.2%
투명 기판 상 표적의 반사된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 79.2 a* = -0.8 b* = 0.72
투명 기판 상 표적의 전송된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 32.3 a* = 2.6 b* = 3.9

[0089] 실시예 3: 원하는 광학적 효과 - 불투명한 건 메탈(발광된 패턴용)

[0090]

실시예 1에서 설명된 일반적 공정이 사용되었으며, 다음 변경만이 이루어졌다. 그러나, 샘플이 스트레스 제어 시스템과 스펙트럼 제어 시스템 적용 사이에서 통기되어 금속 용삭(ablation)/제거로 발광된 패턴(또한 "HTL(hitten-til-lit)"라 함) 기능성을 가능하게 한다는 것에 주목해야만 한다. 본 실시예에 따른 코팅된 기판의 개략적인 대표도는 도 2에 설명된다.

표 12

스트레스 제어 시스템

	총 1	총 2	총 3
이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	전력 35kW@27kHz	-	전력 31kW@27kHz
크롬 지르코늄 표적 98.5%/1.5%	-	전력 60kW	-
총 기체 흐름	아르곤 160 sccm 산소 302 sccn	아르곤 150 sccm 질소 90 sccn	아르곤 96sccm 산소 202 sccn
RPM	8.4	24	24
회전수	36	34	3
베이스 압력(mbar)	2e-5	2e-5	2e-5
운전 압력(mbar)	2e-3	2e-3	2e-3
두께(nm)	250	115	15

표 13

스펙트럼 제어 시스템

	총 1	총 2	총 3	총 4	총 5
물질	SiO ₂	CrZr	SiO ₂	CrZr	SiO ₂
두께(nm)	55	11	69	16.5	17

[0093] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고 실제 광학 측정값이 얻어졌다. 그 결과는 표 14 및 15에 나타내었다.

표 14

층들의 측정된 스트레스

층	스트레스
스트레스 제어 시스템	-141MPa
총 잔류 스트레스	-125MPa

표 15

광학적 측정 데이터 - 원하는 광학적 효과

명시 반사	Y=35.4%
명시 전송	Y = 0% (10.9% '히든' 부분)
투명 기판 상 표적의 반사된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 66 a* = - 0.8 b* = 1.6
투명 기판 상 표적의 전송된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 0 (39 '히든' 부분) a* = 0 (4.3 '히든' 부분) b* = 0 (-1.3 '히든' 부분)

[0096] 실시예 4- 원하는 광학적 효과 - 건 메탈 (높은 % T)

[0097] 실시예 1에 설명된 일반적 공정이 사용되며 다만 다음 변형이 이루어진다. 이 제품은 실시예 3에서의 전면과 유사한 외관을 가지나, 빛이 보다 용이하게 전송되어 추가된 원하는 광학 효과를 얻을 수 있으며, 이것으로 디스플레이 스크린 또는 '히든' 라이트닝을 커버할 수도 있다.

표 16

스펙트럼 제어 시스템

	층 1	층 2	층 3	층 4
물질	CrZr	SiO ₂	CrZr	SiO ₂
두께(nm)	5	101	9	17

[0099] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고, 내구 성능이 시험되었고, 실제 광학적 측정값들이 얻어졌다. 그 결과는 표 17, 18 및 19에 나타내었다.

표 17

층들의 측정된 스트레스

층	스트레스
스트레스 제어 시스템	- 260MPa
총잔류 스트레스	- 171MPa

표 18

내구 성능

	내구성 시험	결과
내마모성(Bayer)	300 cycles	마모율 = 12

내스크래치성(Steel ball test)	Rating 2@ 2N	실패
염스프레이	288 hrs	통과
열 충격	200 cycles	통과
드라이 히트 시험	115°C	통과
촉진 UV 내후성 시험 (SAE J1960)	2500kJ/m ²	통과

표 19

광학적 측정 데이터 (원하는 광학적 효과)

명소시 반사(Photopic reflection)	Y= 22.4%
명소시 전송(Photopic transmission)	Y=11%
투명 기판 위 표적의 반사된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 54.4 a* = -0.7 b* = 2.5
투명 기판 위 표적의 전송된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 40 a* = 4.3 b* = -1.3

[0102]

실시예 5 - 원하는 광학적 효과 - 블러쉬드된 스테인레스 스틸 효과

[0104]

본 실시예는 보호층으로서 하드코트와 함께 패턴된 기판을 제공하며, 상기 하드 코트는 매트 첨가제를 포함한다. 이와 관련하여, 패턴된 사출 몰드 도구가 사용되어 패턴된 폴리카보네이트 기판을 사출 성형한다.

[0105]

상기 기판은 9%wt/vol 농도로 Exxene S-44HRD 첨가제를 가지고 Momentive PHC-587B 내에서 스프레이 코팅되며, 상기 첨가제는 30% vol로 IPA에 의해 더 희석되었다. 두께는 프로필로메트리에 의해 매트 하드 코트의 골짜기와 피크에서 각각 측정된 것으로 0.5~4 μ m의 범위였다.

표 20

스트레스 제어 시스템

	총 1
이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	전력 35kW@27kHz
총기체 흐름	아르곤 160 sccm 산소 302 sccm
RPM	8.4
회전수	14
베이스 압력(mbar)	2e-5
운전 압력(mbar)	2e-3

표 21

스펙트럼 제어 시스템

	총 1	총 2
물질	CrZrN	SiO ₂
두께(nm)	30	35

표 22

보호층

	총1
물질	하드코트 - Momentive PHC 587B
증착 방법	딥 코팅되고 130°C에서 경화됨

[0108]

두께 (μm)	8
----------------------	---

[0109] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고, 내구 성능이 시험되었고, 실제 광학적 측정값들이 얻어졌다. 그 결과는 표 23, 24 및 25에 나타내었다.

표 23

층들의 측정된 스트레스

	스트레스
스트레스 제어 시스템	-180 MPa
총 잔류 스트레스	-112 MPa

표 24

내구 성능

	내구성 시험	결과
내마모성(Bayer)	300 cycles	마모율 = 9
염 스프레이	288 hrs	통과
열 충격	200 cycles	통과
드라이 히트 시험	115°C	통과
촉진 UV 내후성 시험(SAE J1960)	2500kJ/m ²	통과

표 25

광학적 측정 데이터 (원하는 광학적 효과)

명소시 반사(Photopic reflection)	Y= 38.9%
명소시 전송(Photopic transmission)	Y=7.2% (0 실제 스테인레스 스틸)
투명 기판 위 표적의 반사된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 69 a* = 0.9 b* = 4.1
투명 기판 위 표적의 전송된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 32 (0 실제 스테인레스 스틸) a* = 1.5 (0 실제 스테인레스 스틸) b* = 3.2 (0 실제 스테인레스 스틸)

실시예 6 - 원하는 광학적 효과 - 새틴 크롬 효과(Satin Chrome Effect)

[0114] 실시예 1에 설명된 일반적인 공정이 사용되었으며, 다만 다음 변형만 이루어졌다. 추가적으로 매트 첨가제가 보호층으로서 하드코트에 포함되어 원하는 확산 반사를 얻는다.

표 26

스트레스 제어 시스템

이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	총 1
총 기체 흐름	전력 35kW @ 27kHz 아르곤 160 sccm 산소 302 sccm
RPM	8.4
운전 수	60
베이스 압력 (mbar)	2e-5
운전 압력 (mbar)	2e-3
두께 (nm)	250

표 27

스펙트럼 제어 시스템

	총 1	총 2
물질	CrZr	SiO ₂
두께 (nm)	25	15

표 28

보호층

	총 1
물질	Momentive PHC 587B + Topspearl (XX), 6% wt/vol
증착 방법	스프레이 코팅되고 130°C에서 경화됨
두께 (μm)	1 내지 6

[0116] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고, 내구 성능이 시험되었고, 실제 광학 측정값이 얻어졌다. 그 결과는 표 29, 30, 31에 나타내었다.

표 29

층들의 측정된 스트레스

층	스트레스
스트레스 제어 시스템	- 200 MPa
총 잔류 스트레스	- 160 MPa

표 30

내구 성능

	내구성 시험	결과
내마모성(Bayer)	300 cycles	마모율 = 9
염스프레이	288 hrs	통과
열 충격	200 cycles	통과
드라이 히트 시험	115°C	통과

표 31

광학적 측정 데이터 (원하는 광학적 효과)

명소시 총 반사(Photopic Total reflection)	Y=43.7%
명소시 완전 반사(Photopic Specular reflection)	Y= 15.6%
명소시 확산 반사	Y = 28.1%
명소시 전송	Y = 7.2% (0% 전착된 새틴 크롬)
투명 기판 위 표적의 반사된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 72 a* = -1.5 b* = -0.7
투명 기판 위 표적의 전송된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 32.3(0 전착된 새틴 크롬) a* = 2.6 (0 전착된 새틴 크롬) b* = 3.9 (0 전착된 새틴 크롬)

[0122] 실시예 7 - 원하는 광학적 효과 - 정확한 %T를 갖는 밝은 크롬(IR 및 rf 투명도에 대한 부전도)

[0123] 실시예 1에 설명된 일반적 공정이 사용되고, 다음 변경만 이루어진다. 특히, 샘플은 주문 제작된 코팅 챔버 내에 놓여지며, 상기 챔버는 3개의 스퍼터 표적들로 구성되고, 여기서 표적 중 2개는 코-스퍼터링을 하도록 배치되었다.

표 32

스트레스 제어 시스템

	총 1
실리콘 표적 99.95%	전력 1kW
총 기체 흐름	아르곤 26 sccm 산소 12 sccm
RPM	150
베이스 압력 (mbar)	2e-5
운전 압력 (mbar)	2e-3
두께 (nm)	44

표 33

스펙트럼 제어 시스템

	총 1	총 2	총 3	총 4
물질	Si/Al 합금	SiO ₂	Si/Al 합금	SiO ₂
실리콘 표적 99.95%	전력 1kW	전력 1kW	전력 1kW	전력 1kW
알루미늄 표적 99.95%	전력 80W	-	전력 80W	-
기체 흐름	아르곤 26 sccm 산소 12 sccm	아르곤 26 sccm 산소 12 sccm	아르곤 26 sccm	아르곤 26 sccm 산소 12 sccm
두께 (nm)	21	15	2m	10

표 34

보호층

	총 1
물질	HMDSO 150 sccm
두께 (nm)	8

[0127] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고 실제 광학적 측정값들이 얻어졌다. 그 결과는 표 35 및 36에 나타내었다.

표 35

층들의 측정된 스트레스

층	스트레스
측정된 잔류 스트레스	-359 MPa

표 36

광학적 측정 데이터(원하는 광학적 효과)

명소시 반사(Photopic reflection)	Y = 50.7%
명소시 전송(Photopic transmission)	Y = 25.8%
투명 기판 위 표적의 반사된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 76.4 a* = -1.9 b* = -1.2

투명 기판 위 표적의 전송된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 57.9 a* = -8.0 b* = -16.5
---	--------------------------------------

[0130] 실시예 8 - 원하는 광학적 효과 - 턴트된 기판 상에 높은 % T를 갖는 피아노 블랙

[0131] 실시예 1에 설명된 일반 공정이 사용되었으며, 다만 다음 변형만 이루어진다. 특히, 클리어 Lexan LS2를 기설정된 함량의 블랙 Lexan 141과 혼합하여 '턴트된' 폴리카보네이트를 얻어 기판의 사출 성형 전에 49% 광학적 전송율을 이룬다.

표 37

스펙트럼 제어 시스템

	총 1	총 2	총 3	총 4
물질	CrZr	SiO ₂	CrZr	SiO ₂
두께(nm)	9.7	87	6.7	40

표 38

[0132] 보호층

	총 1
물질	HMDSO 210 sccm
두께(nm)	8

[0133] [0134] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고, 내구 성능이 시험되었고, 실제 광학 측정값들이 얻어졌다. 그 결과는 표 39, 40 및 41에 나타내었다.

표 39

층들의 측정된 스트레스

층	스트레스
스트레스 제어 시스템	- 260 MPa
총 잔류 스트레스	- 176 Mpa

표 40

내구 성능

	내구성 시험	결과
내마모성(Bayer)	300 cycles	마모율 = 12
내스크래치성(Steel ball test)	Rating 2@ 2N	통과
염 스프레이	288 hrs	통과
열 충격	200 cycles	통과
드라이 히트 시험	115°C	통과
촉진 UV 내후성 시험 (SAE J1960)	2500kJ/m ²	통과

표 41

광학적 측정 데이터(원하는 광학적 효과)

명소시 반사(Photopic reflection)	Y = 4.3%
명소시 전송(Photopic transmission)	Y = 5.8%

투명 기판 위 표적의 반사된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 24.6 a* = -6 b* = - 8.6
투명 기판 위 표적의 전송된 색채 - 발광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 29.6 a* = 4.3 b* = -4.3

[0138] 실시예 9 - 원하는 광학적 효과 - 블루 크롬

[0139] 실시예 1에 설명된 일반적인 공정이 사용되며, 다만 다음 변형만 이루어진다.

표 42

스트레스 제어 시스템

	총 1
이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	전력 21kW @ 27kHz
총 기체 흐름	아르곤 160sccm 산소 302 sccn
RPM	24
운전 수	21
베이스 압력 (mbar)	2e-5
운전 압력(mbar)	2e-3
두께(nm)	29

표 43

스펙트럼 제어 시스템

	총 1	총2	총3	총 4
물질	CrZr	SiO ₂	CrZr	SiO ₂
두께(nm)	25	93	12	114

[0142] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고, 내구 성능이 시험되었고, 실제 광학적 측정이 얻어졌다. 상기 결과는 표 44, 45 및 46에 나타내었다.

표 44

층들의 측정된 스트레스

층	스트레스
스트레스 제어 시스템	- 20 MPa
총 잔류 스트레스	41 MPa

표 45

내구 성능

	내구성 시험	결과
내마모성 (Bayer)	300 cycles	마모율 =16
내스트레치성 (Steel ball test)	Rating 2@2N	통과
염 스프레이	288 hrs	실패
열충격	200 cycles	통과
드라이 히트 테스트	115°C	실패

표 46

광학적 측정 데이터 (원하는 광학적 효과)

명시 반사	Y=49.5%
명시 전송	Y=0.1%
투명 기판 상 표적의 반사된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 76 a* = -9.2 b* = -11.6
투명 기판 상 표적의 전송된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 1.0 a* = 0.5 b* = -0.7

[0146] 실시예 10 - 밝은 크롬(복잡한 지형 - 행성 탑문(planetary pylon)을 갖는 기판)

[0147] 이 기술은 복잡한 지형을 갖는 기판 상의 코팅에 대한 일관성 및 재생산성을 개선하기 위해 사용된다. 전형적으로 기판이 코팅되어야 할 다중 표면을 포함하는 경우 복잡한 지형을 갖는 것으로 분류되며, 여기서 상기 표면들 중 적어도 2개의 면이 서로 45도 이상의 각으로 굽절된다. 예를 들어, 코팅되어야 하는 적어도 2개의 표면들의 면들이 적어도 45도 내지 180도의 각으로 굽절되어 225도 이상의 대면 반사각(face-to-face reflex angle)을 형성한다. 대안적으로 코팅되어야 하는 적어도 2개의 표면들의 면들이 서로 적어도 45도로 굽절되어 135도 미만의 둔각 또는 예각의 대면 각을 형성할 수도 있다.

[0148] 복잡한 지형을 갖는 기판을 코팅하는 공정은 실시예 1에 설명된 것과 유사하며, 다만 다음 변형이 이루어진다.

[0149] 복잡한 지형을 갖는 기판에 보다 균일한 증착을 얻기 위하여, 기판을 배치형 진공 스퍼터 코터 내에 넣는다. 기판을 이후 코팅의 증착 동안 스퍼터 코팅 내 약 2개 축을 회전시킨다. 상기 2개 축은 챔버의 중심에 있는 1차 축에 평행하고 2차 축은 1차 축과 상기 코팅 드럼의 원주 사이에 위치하며, 일반적으로 상기 중심 축보다 원주에 더 가깝다. 상기 기판은 이것이 2차 축을 회전하고 동시에 2차 축이 1차 축을 회전하도록 장착된다. 기판의 회전은 태양 주위를 행성이 회전하는 것과 매우 유사한 방법이므로, 이 기술을 또한 "행성 움직임"이라고 부른다.

[0150] 기판 회전을 통해 표적에 대해 다른 각도로 기판들의 일부를 위치시키는 것으로, 이 공동-회전은 복잡한 지형을 갖는 기판이 자기 그림자를 갖지 않게 한다.

[0151] 증착 파라미터는 다음과 같다:

표 47

스트레스 제어 시스템

	총 1
이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	전력 33kW @ 27kHz
총 기체 흐름	아르곤 180sccm 산소 336 sccm
RPM	9
운전 수	72
베이스 압력 (mbar)	5e-5
운전 압력(mbar)	2e-3
두께(nm)	250

표 48

스펙트럼 제어 시스템

	스펙트럼 제어 시스템 총 1	스펙트럼 제어 시스템 총2
물질	CrZr	SiO2

크롬 지르코늄 표적 98.5%/1.5%	전력 55kW	-
크롬 지르코늄 표적 98.5%/1.5%	-	전력 21 kW
총 기체 흐름	아르곤 160 ~ 145 sccm (45 sec ramp) 질소 90 ~ 20 sccm (45 sec ramp)	아르곤 96sccm 산소 202 sccm
RPM	10.8	10.5
회전수	6	4
베이스 압력(mbar)	5e-5	5e-5
운전 압력(mbar)	2e-3	2e-3
두께(nm)	28	15

표 49

[0154]

보호층

보호층 1	
물질	HMDSO 210 sccm
RPM	20
운전 수	4
두께 (μm)	8

[0155] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고, 내구 성능이 시험되었다. 결과들은 표 50, 51 및 52에 각각 나타내었다.

표 50

[0156]

층들의 측정된 스트레스

층	스트레스
스트레스 제어 시스템	- 144 MPa
총 잔류 스트레스	- 76 Mpa

표 51

[0157]

내구 성능

	내구성 시험	결과
내마모성 (Bayer)	300 cycles	마모율 =13
내스크래치성 (Steel ball test)	Rating 2@2N	통과
엽 스프레이	288 hrs	통과
열 충격	200 cycles	통과
드라이 히트 테스트	115°C	통과

표 52

[0158]

광학적 측정 데이터

명시 반사	Y=50.9%
명시 전송	Y=8.8%
투명 기판 상 표적의 반사된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 76.6 a* = -0.5 b* = 0.6

투명 기판 상 표적의 전송된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 35.6 a* = 2.1 b* = 2.5
---	-----------------------------------

[0159] 실시예 11 - 밝은 크롬(0 광학적 전송 - 발광된 패턴)

이 기술은 코팅을 통해 0의 광학적 전송을 갖는 코팅을 제공하기 위해 사용된다. 코팅의 일부는 이후 레이저 에칭과 같은 기술을 통해, 코팅의 전체 깊이까지 용삭(ablated)되어 후면 라이트닝(rear lighting)에 의해 발광될 수 있는 패턴을 형성한다. 0의 명시 전송 코팅은 후면 발광체 광원의 빛샘(light bleed-through)을 방지한다. 본 실시예에 따른 코팅된 기판의 개략적인 도식은 도 3에 나타내었다.

본 발명의 본 실시예에서 채택한 하나의 특정 형태는 자동차에 대한 장식 배지(decorative badge)의 형태이다. 그러한 실시예는 본 발명에 따라 0의 광학적 전송 장식 코팅을 갖는 원하는 형상의 배지로 형성된 플라스틱 기판을 포함한다. 상기 장식 코팅의 일부는 레이저 에칭되거나 제거되어 문구 및 그래픽을 코팅에 도입하여 채색된 물질의 기저를 이루는 것에 의해 강조될 수 있다. 게다가, 개별적 하이라이트가 레이저 용삭 또는 다른 허용 가능한 수단을 통해 기판으로부터 완전히 제거된 코팅의 일부 형태로 코팅 내로 도입되어 코팅을 통해 빛 전송을 제어할 수 있게 한다. 상기 배지는 이후 백리트(backlit)되어 하이라이트를 강조하고 원하는 시각적 소구(visual appeal)를 만들어 낼 수 있다.

[0162] 유사한 레이저 에칭이 전착된 플라스틱 기판 상에 시도되었다. 문제적으로, 상대적으로 두꺼운 전착된 층의 구리, 니켈 및 크롬을 제거하는 데 필요한 레이저 전력은 플라스틱 기판을 태우고 손상을 입힌다. 유리하게, 본 발명의 코팅 시스템은 그러한 장식적 제품이 가능하게 한다.

[0163] 실시예 1에 설명된 공정이 사용된다. 다만 다음 변형이 이루어진다.

표 53

스트레스 제어 시스템

스트레스 제어 층 1	
이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	전력 30kW @ 27kHz
총 기체 흐름	아르곤 160 sccm 산소 261 seen
RPM	8.4
운전 수	65
베이스 압력 (mbar)	3e-5
운전 압력(mbar)	2e-3
두께(nm)	320

표 54

스펙트럼 제어 시스템

	스펙트럼 제어 시스템 층 1	스펙트럼 제어 시스템 층 2
물질	CrZr	SiO ₂
크롬 지르코늄 표적 98.5%/1.5%	전력 60kW	-
실리콘 표적 99.90%	-	전력 21kW
총 기체 흐름	아르곤 132 ~ 240 sccm (75 sec ramp) 산소 108 ~ 0 sccm (75 sec ramp)	아르곤 96 sccm 산소 202 sccm
RPM	6	24
운전 수	9	8
베이스 압력(mbar)	3e-5	3e-5
운전 압력(mbar)	2e-3	2e-3

두께(nm)	117	25
--------	-----	----

표 55

보호층

[0166]

	보호층1
물질	HMDSO 210 sccm
RPM	20
운전 수	8
두께 (nm)	8nm

[0167]

충들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고, 내구 성능이 시험되었고, 실제 광학적 측정값들이 얻어졌다. 그 결과는 표 56 및 57에 나타내었다.

표 56

충들의 측정된 스트레스

[0168]

	스트레스
스트레스 제어 시스템	-143 MPa
총 잔류 스트레스	-63.9 MPa

표 57

내구 성능

[0169]

	내구성 시험	결과
내마모성(Bayer)	300 cycles	마모율 = 15
내스크래치성(Steel ball test)	Rating 2@2N	통과
염 스프레이	288 hrs	통과
열 충격	200 cycles	통과
드라이 히트 시험	115°C	통과

표 58

광학적 측정 데이터

[0170]

명소시 반사(Photopic reflection)	Y= 57.38%
명소시 전송(Photopic transmission)	Y=0.0%
투명 기판 위 표적의 반사된 색채 - 밸광체 A/2로 측정된 CIE L*a*b* 스케일	L* = 80.39 a* = - 0.56 b* = - 0.33

[0171]

실시예 12 - 밝은 크롬 (0의 광학적 전송 - 낮은 잔류 스트레스 - 압축적)

[0172]

실시예 11에 설명된 공정이 사용된다. 다만 다음 변형이 이루어진다:

표 59

스트레스 제어 시스템

[0173]

	스트레스 제어 층 1
이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	전력 30kw@ 27kHz
총 기체 흐름	아르곤 160 sccm 산소 261 sccm
RPM	8.4

운전 수	25
베이스 압력 (mbar)	3e-5
운전 압력 (mbar)	2e-3
두께	130nm

[0174] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되고 내구 성능이 시험되었다 그 결과는 표 60 및 61에 나타내었다.

표 60

[0175] 층들의 측정된 스트레스

층	스트레스
스트레스 제어 시스템	- 108 MPa
총 잔류 스트레스	- 6 MPa

표 61

[0176] 내구 성능

	내구성 시험	결과
드라이 히트 테스트	115°C	통과

표 62

[0177] 광학적 측정 데이터

명시 반사	Y=58.79%
명시 전송	Y=0.0%
투명 기판 상 표적의 반사된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 81.18 a* = -0.87 b* = -0.7

[0178] 실시예 13 - 밝은 크롬 (0의 광학적 전송 - 낮은 잔류 스트레스 - 인장가능)

[0179] 실시예 11에서 설명된 일반적 공정이 사용되었으며, 다음 변경이 이루어졌다:

표 63

[0180] 스트레스 제어 시스템

	스트레스 제어층 1
이중 회전가능한 실리콘 표적 99.90%	전력 30kW @ 27kHz
총 기체 흐름	아르곤 160sccm 산소 261 sccn
RPM	8.4
운전 수	3
베이스 압력 (mbar)	3e-5
운전 압력 (mbar)	2e-3
두께 (nm)	30nm

[0181] 층들의 측정된 잔류 스트레스가 결정되었고 내구 성능이 시험되었다. 그 결과는 표 64 및 65에 각각 나타내었다.

표 64

[0182]

충들의 측정된 스트레스

충	스트레스
스트레스 제어 시스템	- 38 MPa
총 잔류 스트레스	5 MPa

표 65

[0183]

내구 성능

	내구성 시험	결과
드라이 히트 시험	115°C	실패 (갈라짐)

표 66

[0184]

광학적 측정 데이터

명시 반사	Y=57.33%
명시 전송	Y = 0.0%
투명 기판 상 표적의 반사된 색채 - 발광체 A2를 갖는 CIE L*a*b* 스케일	L* = 80.37 a* = - 0.50 b* = - 0.27

[0185] 실시예 14 - 고온 조건 하에서 내구성 측정

사용가능성을 위하여, 운전 조건하에서 그리고 많은 실시의 조건하에서 충분한 내구성을 가질 필요가 있는 장식 코팅은 규정되거나 산업/제조 가이드라인을 만족시켜야만 한다. 자동차 목적을 위하여, 코팅은 115°C 까지의 온도에서 갈라짐을 보여서는 안된다.

[0187]

자동차 목적을 위한 장식 코팅의 내구성을 평가하기 위하여, 동일한 광학적 목적을 갖는 코팅을 갖는 일련의 샘플들을 잔류 스트레스 프로파일을 변형시키면서 제조하였다. 상기 샘플들은 1시간 동안 다양한 건식 온도에 놓여져서 임의의 스트레스-관련 문제들을 밝혔다.

[0188]

시험 결과는 이하 표 67에 나타내었다. 보여진 것처럼 장식 코팅의 전체 잔류 스트레스가 압축된 장식 코팅을 갖는 샘플들에서는, 115°C의 온도까지 갈라짐이 나타나지 않았으나, 전체 잔류 스트레스가 인장가능한 장식 코팅을 갖는 샘플은 110°C와 같은 정도의 온도에서 뜨겁고 갈라짐을 나타내었다.

표 67

[0189]

드라이 히트 시험 결과

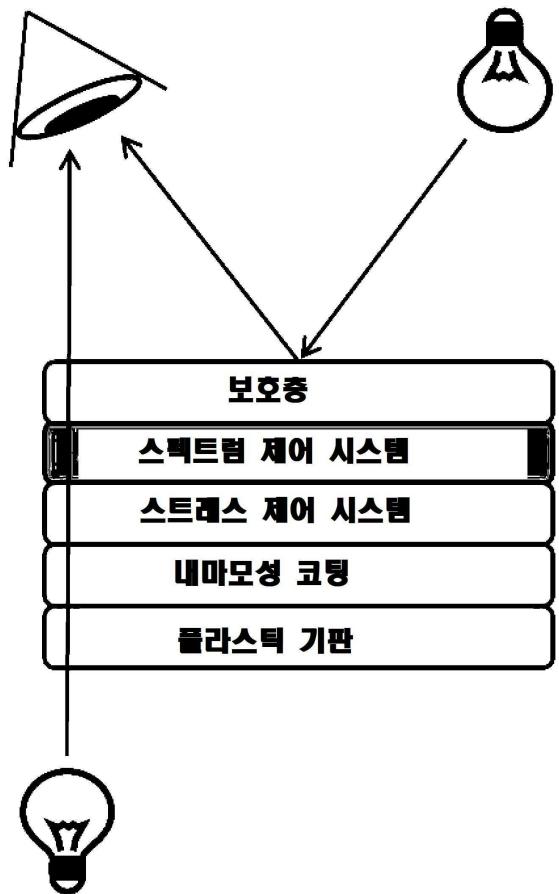
	필름 스트레스 (MPa)	필름 두께 (nm)	드라이 히트 시험				
			100°C	110°C	115°C	120°C	125°C
	-67	400	ok	ok	ok	ok	갈라짐
	-41	350	ok	ok	ok	ok	갈라짐
	-6	280	ok	ok	ok	갈라짐	갈라짐
	5	175	ok	뜨거울 때 갈라짐	갈라짐	갈라짐	갈라짐
	16	210	ok	뜨거울 때 갈라짐	갈라짐	갈라짐	갈라짐

[0190]

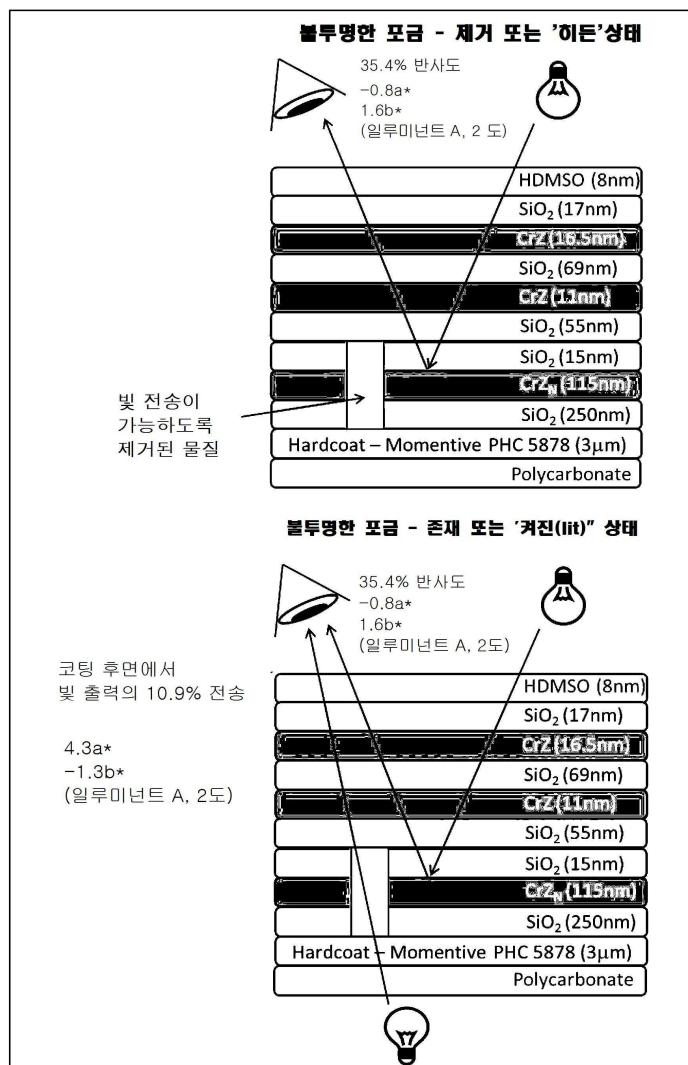
당해 기술분야 통상의 기술자는, 여기 구체적으로 설명된 것 외에 다른 변형 및 수정이 있을 수 있다는 것을 이해할 것이다. 본 발명은 그러한 변형 및 수정 내용 모두를 포함하는 것으로 이해된다. 본 발명은 또한 본 명세서에서 참조되고 언급된 모든 단계들, 특징들, 조성물들 및 화합물들을 개별적으로 또는 수집된 것들 모두, 그리고 상기 단계들 또는 특징들의 임의의 두 개 이상의 모든 조합들도 포함한다.

도면

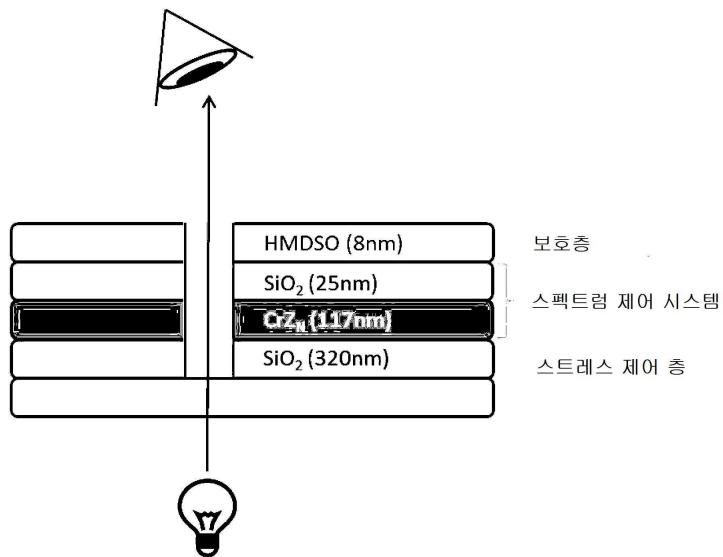
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제21항

【변경전】

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

【변경후】

제1항 내지 제10항, 제12항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,