



**MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO**  
**DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101998900720761</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>27/11/1998</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>27/05/2000</b>

<b>Priorità</b>	09/001,146
<b>Nazione Priorità</b>	US
<b>Data Deposito Priorità</b>	

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
B	32	B		

Titolo

PROCEDIMENTO PER RIVESTIMENTO A MEZZO DI VAPORIZZAZIONE IONICA AD ALTA VELOCITA' DI SCANSIONE PER PRODURRE LASTRE DA PRESSA RIVESTITE, RESISTENTI ALLA ABRASIONE, AVENTI UNA RIDOTTA SOLLECITAZIONE TERMICA INTRINSECA.

DESCRIZIONE **RM 98A000728**

a corredo di una domanda di Brevetto d'Invenzione,  
avente per titolo:

"Procedimento per rivestimento a mezzo di vaporizza-  
zione ionica ad alta velocità di scansione per pro-  
durre lastre da pressa rivestite, resistenti alla  
abrasione, aventi una ridotta sollecitazione termica  
intrinseca"

a nome: PREMARK RWP HOLDINGS, INC.

---

PRECEDENTI DELL'INVENZIONE

Campo dell'Invenzione

La presente invenzione si riferisce alle lastre da pressa rivestite resistenti alla abrasione impiegate nella produzione di un laminato decorativo resistente alla abrasione, al rivestimento delle lastre da pressa ed alla produzione di un laminato con queste lastre da pressa.

Discussione dei precedenti

Nella fabbricazione di laminati decorativi, strati di carta impregnata con resina vengono premuti contro lastre da pressa in condizioni di temperatura e di pressione tali da far maturare la resina e legare insieme gli strati. Una lastra da pressa di elevata lucentezza impartisce al laminato una superficie

**ING. BARZANO & ZANARDO ROMA SpA**

di elevata lucentezza. Una superficie testurizzata impartisce al laminato una superficie testurizzata. Queste lastre da pressa sono estremamente uniformi, riducendo al minimo anche le discontinuità microscopiche. La qualità di una lastra da pressa levigata ad alta lucentezza può essere determinata osservando immagini riflesse sulla sua superficie ed analizzando le immagini riflesse in modo da individuare delle discrepanze ottiche. La sabbiosità sulla superficie del laminato provoca delle micro graffiature delle lastre da pressa di acciaio inossidabile normalmente usate nella fabbricazione del laminato decorativo, distruggendo così la finitura microscopica della lastra da pressa. Le lastre da pressa possono anche essere graffiate dall'apparecchiatura di manipolazione di tali lastre da pressa e dai detriti derivanti dalla apparecchiatura di pressatura o dai materiali usati nella fabbricazione del laminato. (brevetto statunitense 5.244.375).

Un laminato decorativo rivestito di resina melaminica viene pressato a temperature comprese circa fra 230 e 310°F (110-155°C) e con pressioni comprese circa fra 300 e 2000 libbre per pollice quadrato (psi) (20-136 bar) e preferibilmente circa fra 750 e 1500 psi (51-102 bar). Il riscaldamento a queste tem-

perature ed il raffreddamento a temperatura ambiente comportano sostanziali effetti di dilatazione e di contrazione del laminato e della lastra da pressa. La dilatazione e la contrazione del laminato e della lastra da pressa non saranno le stesse, comportando un movimento di sabbiosità sulla superficie di pressatura del laminato attraverso la lastra da pressa.

E' descritto nella pubblicazione normalizzata No. LD 3 della National Electrical Manufacturers Association (NEMA) che un laminato con finitura lucente presenta una lucentezza di 70-100+. Un laminato con finitura testurizzata ad elevata lucentezza é descritto come un laminato avente una lucentezza di 21-40. Il vetro nero con una lucentezza di 94"1 gradi, misurata con un angolo di 60 gradi, é descritto come NEMA Standard 3.13.2 per calibrare uno strumento di misura di lucentezza per misurazioni di lucentezza con angolazione di 60 gradi.

Anche le discontinuità delle lastre da pressa ad elevata lucentezza che possono essere osservate soltanto con un microscopio possono impartire alla superficie del laminato di elevata lucentezza dei difetti superficiali visibili. Una qualsiasi graffiatura delle lastre da pressa ad elevata lucentezza impartisce dei difetti superficiali visibili alle su-

perfici di elevata lucentezza del laminato e riducono il livello della lucentezza.

La granigliatura (grit) sulla superficie decorativa del laminato impartisce resistenza alla abrasione, una caratteristica commercialmente desiderabile del laminato. Le particelle di allumina sono comunemente usate come granigliatura per la produzione del laminato decorativo. La durezza Vickers dell'allumina é descritta in "Tribology: Friction and wear of Engineering Materials", I.M. Hutchings, CRC Press, 1992, come avente un valore fra 1800 e 2000. Un intervallo utile di dimensioni delle particelle é da circa 10 a circa 75 micron. Una granigliatura di circa 25-60 micron é preferita. Una ottima resistenza alla abrasione é ottenuta nell'intervallo granulometrico delle particelle circa fra 40 e 60 micron. (Lane et al, brevetto statunitense 3.798.111).

L'allumina avente una granulometria massima di 9 micron é descritta come un materiale efficace per impartire una superficie resistente all'usura ad un laminato decorativo lucente. La resistenza all'usura é definita come la resistenza di un laminato lucente alla perdita della lucentezza quando la superficie del laminato viene esposta agli effetti abrasivi di oggetti che scorrono contro di essa. Si riconosce che

il risultante laminato non soddisfa i requisiti NEMA LD 3.01 per essere considerato come resistente alla abrasione. Tuttavia, é stato descritto che le lastre da pressa ad alta lucentezza non vengono graffiate sostanzialmente se la granulometria della graniglia viene mantenuta a meno di 9 micron (Lex et al, brevetto statunitense 4.971.855).

L'impiego di una lastra da pressa di acciaio inossidabile 410 indurita mediante nitrurazione é descritto per produrre un laminato decorativo ad alta lucentezza. Dopo aver pressato 100 fogli del laminato ad alta lucentezza con una graniglia di 6 micron e di 15 micron, la lucentezza del laminato pressato rimaneva fra buona e molto buona. La lastra da pressa nitrurata esposta a graniglia da 6 micron veniva rilucidata dopo 234 cicli e produceva un laminato di qualità accettabile per almeno altri 103 cicli. Le lastre da pressa nitrurate esposte ad una graniglia di 30 micron offrivano una limitata durata. E' descritto che la lastra da pressa di acciaio inossidabile 410 usata per la nitrurazione aveva una durezza Rockwell, scala "C" di 38-45 e che la superficie nitrurata aveva una durezza Rockwell, scala "C" di 60-70. La durezza Vickers equivalente dell'acciaio inossidabile 410 é di circa 370-440, sulla base di una tabella di

ING. BARZANO & ZAMARDO ROMA SPA

conversione pubblicata in "Metals Handbook, Mechanical Testing", Vol. 8, nona edizione, ASM, 1985. La durezza Vickers equivalente dell'acciaio inossidabile 410 nitrurato é compresa circa fra 500 e 1000, sulla base di una tabella di conversione pubblicata in "Metals Handbook, Mechanical Testing", Vol. 8, nona edizione, ASM, 1985. (Laurence, brevetto statunitense 5.244.375).

Un laminato con allumina di granulometria media 35 micron sulla sua superficie (copertura di PGA 822, reperibile in commercio presso la Mead Corporation) é stato pressato con lastre da pressa di elevata lucentezza rivestite con nitruro di titanio. Dopo dieci pressature, le lastre da pressa rivestite di nitruro di titanio avevano circa 15 graffi per centimetro quadrato. Una lastra da pressa di controllo di acciaio inossidabile 410 aveva circa 500 graffi per centimetro quadrato. La durezza Vickers del nitruro di titanio é descritta in "Tribology: Friction and wear of Engineering Materials", I.M. Hutchings, CRC Press, 1992, come compresa fra 1200 e 2000.

La lastra da pressa di controllo e la lastra da pressa sulla quale era stato applicato il rivestimento di nitruro di titanio sono state ritagliate dalla stessa lastra di pressatura di acciaio inossidabile.

I graffi erano visibili sotto microscopio illuminato con ingrandimento di 40X. Il nitruro di titanio era applicato come rivestimento su lastre di pressatura ad elevata lucentezza di acciaio inossidabile 410 in un sistema di rivestimento mediante vaporizzazione ionica (sputter) a magnetron. L'impiego del sistema di rivestimento mediante vaporizzazione ionica a magnetron per applicare un rivestimento di nitruro di titanio é descritto in "Multi-Cathode Unbalanced Magnetron Sputtering Systems", Sproul, Surface and coating Technology, 49 (1991). L'impiego di un sistema di rivestimento mediante vaporizzazione catodica o ionica a magnetron per la pulitura della superficie che deve essere rivestita é descritto in "A New Sputter Cleaning System For Metallic Substrates", Schiller et al, Thin Solid Films, 33 (1976).

Inoltre, il colore del laminato pressato con la lastra da pressa rivestita di nitruro di titanio era diverso dal colore del laminato pressato con la lastra da pressa di controllo. Una differenza di colore ASTM D 2244 in confronto con un campione normalizzato di meno di (0,5)E é considerata come un accettabile adattamento cromatico con il campione normalizzato. La differenza di colore ASTM D 2244 fra un campione normalizzato ed un laminato pressato con la lastra da

pressa rivestita di nitruro di titanio era superiore a (0,5))E. La lastra da pressa rivestita di nitruro di titanio ed il laminato pressato da essa presentavano un aspetto bronzeo. La lastra da pressa di controllo ed il laminato con essa pressato non presentavano un aspetto bronzeo. Il laminato pressato con la lastra da pressa di controllo aveva una differenza di colore ASTM D 2244 in confronto con il campione normalizzato di meno di (0,5))E.

Gli utensili di taglio a base di ferro sono stati rivestiti mediante vaporizzazione catodica con 2-6 micron di diboruro di titanio. La vaporizzazione catodica viene effettuata in un fascio di ioni di argo o di cripto accelerati fino a 1300-1800 volt come una sorgente di ioni a fascio largo. Un bersaglio di diboruro di titanio è disposto come catodo. L'utensile viene riscaldato a circa 200°C (393°F). La vaporizzazione catodica viene effettuata sotto un vuoto di circa 4-6 milli-Torr. Il diboruro di titanio presenta un valore di micro durezza Vickers estremamente elevato, tipicamente circa 3600, che è non soltanto considerevolmente superiore in confronto con gli altri boruri, ma anche sostanzialmente più elevato degli altri carburi o nitruri. Il diboruro di titanio è anche particolarmente notevole per la sua

elevata densità, per esempio l'88% della densità teorica, una bassa resistività di 30 micro-ohm-centimetri, una elevata resistenza di circa 40.000 psi, pari a circa 2.800 Kg per cm<sup>2</sup>, ed un coefficiente di dilatazione termica che é di circa  $8,1 \times 10^{-6}$  nell'intervallo di temperatura di 20E-800EC (68-1472EF). (Moskowitz et al, brevetto statunitense No. 4.820.392).

Le condizioni di controllo per il rivestimento mediante vaporizzazione catodica sono descritte in Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings, Thornton, Journal of Vacuum Technology, Volume 11, No. 4, (Luglio/Agosto 1974) e Sputtering, Thornton et al, Metals Handbook, nona edizione, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 44073, Volume 5, pagine 412-416, (1982).

Vi é quindi la necessità di un rivestimento duro su lastre di pressa, nastri continui ed altre superfici di pressatura che impartisca un colore ad un laminato avente una differenza di colore ASTM D 2244 in confronto con un campione normalizzato di meno di (0,5)E. Vi é inoltre la necessità di un rivestimento che possa essere applicato ad una superficie di pressatura senza modificare l'aspetto della finitura

della superficie di pressatura. Vi é anche il bisogno di una superficie di pressatura che non venga graffiata quando usata nella pressatura di un laminato rivestito con particelle di allumina di più di 10 micron di grandezza e preferibilmente più di 25 micron. Vi é un particolare bisogno di una superficie di pressatura che non venga graffiata quando usata nella pressatura di laminati ad elevata lucentezza con una lucentezza ad angolo di 60 gradi secondo la metodologia ASTM 2457 di più di 70, quando la superficie del laminato viene rivestita con particelle di allumina di 25-60 micron.

#### SOMMARIO DELL'INVENZIONE

In accordo con ciò, uno scopo della presente invenzione consiste nel fornire un procedimento per rivestire una lastra da pressa che fornisca un superiore rivestimento duro protettivo e che abbia una distribuzione di calore che risenta di minori localizzazioni in ogni punto della lastra.

Un ulteriore scopo della presente invenzione é quello di fornire una lastra da pressa rivestita ed un procedimento per la sua fabbricazione tali da superare i summenzionati inconvenienti del settore.

Questi ed altri scopi della presente invenzione sono stati soddisfatti dalla scoperta di un procedi-

mento per produrre una superficie di pressatura piana per produrre un laminato decorativo da carta impregnata con resina, comprendente le seguenti operazioni:

impartire una finitura desiderata su una superficie di pressatura piana;

rimuovere i contaminanti dalla superficie piana; e

rivestire la superficie piana con diboruri scelti dal gruppo comprendente diboruro di afnio, diboruro di molibdeno, diboruro di tantalio, diboruro di titanio, diboruro di tungsteno, diboruro di vanadio o diboruro di zirconio o loro miscele in un sistema di rivestimento mediante vaporizzazione catodica o ionica basata sull'impiego di un magnetron di tipo piano fino ad ottenere una durezza Vickers di almeno 2000,

in cui l'operazione di rivestimento viene eseguita facendo in modo che detta superficie piana e la testina di vaporizzazione catodica del sistema di rivestimento piano mediante spruzzatura catodica con magnetron si muovano una relativamente all'altra con una velocità di scansione sufficiente per fornire un gradiente termico nella superficie di pressatura piana di 50°F (28°C) o meno.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELLE PREFERITE FORME DI  
REALIZZAZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un perfezionato procedimento per la produzione di una lastra da pressa rivestita, particolarmente una lastra da pressa rivestita di diboruro. E' stato scoperto che il colore, la lucentezza e l'aspetto superficiale del laminato prodotto con le superfici di pressatura rivestite con diboruri, scelti dal gruppo comprendente diboruro di afnio, diboruro di molibdeno, diboruro di tantalio, diboruro di titanio, diboruro di tungsteno, diboruro di vanadio o diboruro di zirconio o loro miscele sono sostanzialmente gli stessi del colore e della lucentezza di un laminato prodotto con le superfici di pressatura prima della applicazione del rivestimento. I preferiti diboruri per il rivestimento delle superfici di pressatura del laminato sono il diboruro di titanio ed il diboruro di zirconio. Il diboruro di massima preferenza per il rivestimento delle superfici di pressatura del laminato é il diboruro di titanio. Si ritiene che il diboruro di titanio sia più comunemente usato in commercio per il rivestimento di superfici che non altri membri dei diboruri della presente invenzione, poiché esso può essere applicato mediante spruzzatura catodica come

rivestimento in un sistema di spruzzatura catodica basato sull'impiego di un magnetron con più elevata velocità di deposizione.

Una graniglia, per esempio particelle di allumina, sulla superficie di pressatura del laminato decorativo resistente alla abrasione può graffiare le lastre da pressa e ridurre la qualità visiva del laminato successivamente fabbricato con la lastra da pressa. Le lastre da pressa della presente invenzione sono particolarmente utili per rendere un laminato decorativo di elevata lucentezza resistente alla abrasione.

Il rivestimento di diboruro della presente invenzione può essere applicato sulle superfici di pressatura del laminato fino a raggiungere una durezza Vickers di almeno 2000 e preferibilmente almeno 2200, sufficiente per la pressatura del laminato con particelle di allumina di 25-60 micron o anche più grandi sulla superficie di pressatura del laminato senza provocare graffiature. Un rivestimento di circa 3 micron presenta una durezza sufficiente per resistere alla graffiatura provocata dalle particelle di allumina sulla superficie di pressatura del laminato. La durezza del rivestimento può essere controllata in un sistema di rivestimento mediante vaporizzazione

catodica basata sull'impiego di un magnetron planare da coloro che sono esperti nell'impiego di questi sistemi.

E' stato scoperto che il rivestimento di diboruro della presente invenzione può essere applicato su una superficie di pressatura con una resistenza di connessione sufficiente per l'impiego nella pressatura di un laminato ad alta pressione. Una resistenza minima di connessione di 1,6 e preferibilmente 1,8 chilogrammi forza (kgf) determinata mediante una prova di unione a graffiatura con diamante è ritenuta sufficiente. I rivestimenti di diboruro con una dimensione superiore a 6 micron possono avere delle minori resistenze di unione a causa delle sollecitazioni prodotte durante il rivestimento.

La unione del rivestimento di diboruro della presente invenzione alla superficie di pressatura viene migliorata mediante una vigorosa pulitura della superficie di pressatura prima di introdurre la superficie di pressatura in un sistema di rivestimento mediante vaporizzazione catodica con l'impiego di un magnetron. La unione viene ulteriormente migliorata mediante corrosione chimica della superficie di pressatura con il sistema di rivestimento mediante vaporizzazione catodica a mezzo di un magnetron prima

della applicazione del rivestimento di diboruro di titanio. La pulitura, la corrosione anodica, la corrosione catodica e la corrosione con radio frequenza (RF) possono essere eseguite con procedimenti noti a coloro che sono esperti nell'impiego di un sistema di rivestimento mediante vaporizzazione catodica con magnetron. E' stato scoperto che uno strato di titanio applicato direttamente sulla superficie di pressatura prima di applicare il rivestimento di diboruro della presente invenzione migliora ulteriormente l'unione del diboruro. Il miglioramento della unione mediante pulitura, corrosione ed impiego di uno strato intermedio fra il rivestimento ed il substrato sono noti a coloro che sono esperti nel settore di impiego dei sistemi di rivestimento mediante vaporizzazione catodica con l'impiego di un magnetron.

Il rivestimento delle lastre da pressa in accordo con la presente invenzione può essere eseguito in un modo stazionario oppure in un modo a scansione. Nel modo stazionario, la vaporizzazione catodica mediante magnetron viene eseguita mantenendo sia la testina di vaporizzazione catodica e sia la lastra da pressa stazionarie. Tuttavia, la vaporizzazione catodica in un modo stazionario ha dimostrato di fornire dei valori di micro durezza Vickers (HV) soltanto fi-

no a circa 1000.

Un preferito procedimento per rivestire la lastra da pressa della presente invenzione consiste nell'eseguire il procedimento di rivestimento in un modo a scansione, muovendo la lastra da pressa mentre la testina di vaporizzazione catodica viene mantenuta stazionario oppure muovendo la testina di vaporizzazione catodica mentre la lastra da pressa viene mantenuta stazionaria. Il modo preferito per il procedimento di scansione prevede lo spostamento della testina di vaporizzazione catodica. Quando viene usato il procedimento a scansione, è stato constatato nel quadro della presente invenzione che la risultante lastra da pressa rivestita presenta valori HV molto più elevati (>2000) con simili spessori della pellicola. In aggiunta, quando si utilizza il procedimento di scansione, la risultante pellicola presenta un aumento di adesione, dell'ordine di 1,6 kgf o più.

Un inconveniente con il procedimento di scansione in un grande dispositivo di rivestimento sotto vuoto di grandezza idonea alla produzione per lastre da pressa di dimensioni di 4' x 8' (1,2 metri x 2,4 metri), è che, anche se le proprietà della pellicola sono simili a quelle degli apparecchi di rivestimento di piccola scala a velocità di 2 piedi al minuto, la

lastra da pressa può subire una deformazione dovuta agli elevati gradienti termici (dell'ordine di 100°F o più) indotti nella lastra da pressa durante il procedimento. E' stato ora constatato che il gradiente termico indotto nella lastra può essere ridotto di un ordine di grandezza o più aumentando la velocità di scansione su una lastra da 4' x 8' fino ad una velocità compresa fra 48"/minuto e 160"/minuto, preferibilmente da 50"/minuto a 100"/minuto, con la massima preferenza da 55"/minuto a 80"/minuto. Nel contesto della presente invenzione, le velocità di scansione sono espresse in pollici lineari (1 pollice lineare equivale a 2,54 centimetri lineari) al minuto lungo la direzione di scansione, con una testina di vaporizzazione catodica che si è spostata completamente attraverso la direzione minore della piastra da pressa, tipicamente di 4' in una linea di produzione. Tuttavia, altri procedimenti di scansione sono anche possibili con testine di vaporizzazione catodica più piccole. Tali testine di vaporizzazione catodica verrebbero fatte funzionare con simili velocità lineari, ma richiederebbero una molteplicità di passaggi per fornire un singolo strato completo di rivestimento. In aggiunta, la riduzione del gradiente termico può essere realizzata mantenendo sorprendentemente le

stesse proprietà della pellicola nella piastra o lastra rivestita.

Studi di modellazione effettuati nel quadro della presente invenzione hanno dimostrato che il gradiente termico può essere ridotto da 302°F per una velocità di 8" al minuto fino a 13°F per una velocità di 160" al minuto. Questa riduzione del gradiente termico è stata confermata per via sperimentale producendo una lastra da pressa rivestita con velocità di scansione di 79" al minuto e di 35" al minuto, per fornire gradienti termici di 0°F (o trascurabile) e circa 9°F, rispettivamente.

Questa capacità di ridurre il gradiente termico e così fornire una distribuzione di calore che presenti minori localizzazioni in tutta la lastra è critica perché la sollecitazione intrinseca e la limitata temperatura massima per la stessa lastra da pressa sono delle limitazioni di ordine pratico che debbono essere tenute in considerazione in un qualsiasi procedimento eseguito su scala di produzione. Il gradiente termico nel presente procedimento ad alta velocità di scansione è di 50°F o meno, preferibilmente 35°F o meno, con maggiore preferenza 25°F o meno, con la massima preferenza 15°F o meno.

ESEMPI

Un laminato ad alta pressione nero con elevata lucentezza é stato pressato con lastre da pressa rivestite con diboruro di titanio, come rappresentato nella Tabella 1. Queste lastre da pressa erano state finite mediante una lucentezza ASTM D 2457 a 60 gradi di circa 100 al laminato prima che venisse rivestito con diboruro di titanio. La differenza di colore ASTM D 2244 fra un campione normalizzato ed un laminato pressato con le lastre da pressa rivestite con diboruro di titanio rappresentate sulla Tabella 1 presentava un valore inferiore a  $(0,5) \Delta E$ . La lucentezza e le differenze di colore sulla Tabella 1 sono le medie delle misurazioni effettuate su 10 laminati.

Tabella 1

Lucentezza e differenze di colore

Lastra da pressa	Lucentezza ASTM a 60°	Differenza di colore ASTM, $\Delta E$
3000-1	101	0,20
3000-2	100	0,25
6000-1	101	0,35
6000-2	103	0,40
6000-3	102	0,30
6000-4	102	0,40
6000-5	103	0,45
6000-6	101	0,45

In aggiunta, una lastra da pressa 3000-2 ad elevata lucentezza ed una lastra da pressa di controllo sono state usate per la pressatura di 760 fogli di un laminato nero ad elevata lucentezza ad alta pressione con particelle di allumina aventi una granulometria media di 35 micron sulla sua superficie di pressatura. Il laminato è stato pressato con queste lastre da pressa con una pressione di circa 1000 psi (68 bar) e ad una temperatura di 280°F (138°C). La superficie di pressatura del laminato è costituita da un foglio di copertura disponibile in commercio con

graniglia di allumina da 35 micron (PGA 822 dalla Mead). La lastra da pressa 3000-2 e la lastra da pressa di controllo sono state ritagliate da una lastra di acciaio inossidabile 410 ad elevata lucentezza che era stata finita per impartire una lucentezza ASTM D 2457 a 60 gradi di circa 100 al laminato. La lastra da pressa 3000-2 e la lastra da pressa di controllo misurano circa dodici pollici lungo un lato ed undici pollici lungo l'altro lato. La lastra da pressa 3000-2 è stata ricoperta con circa cinque micron di diboruro di titanio in un sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica basato sull'impiego di un magnetron. Il rivestimento di diboruro di titanio era applicato in 17 scansioni, applicando circa 3000 angstrom di diboruro di titanio per ogni scansione. L'altra era usata come controllo.

Il primo foglio del laminato nero ad elevata lucentezza con particelle di allumina aventi una dimensione media delle particelle o granulometria media di 35 micron sulla sua superficie di pressatura pressata con la lastra da pressa di controllo aveva una differenza di colore ASTM D 2244 in confronto con un campione normalizzato di circa  $(0,25) \Delta E$ . Il primo foglio di laminato nero ad alta lucentezza pressato con la lastra da pressa 3000-2 aveva una differenza

di colore ASTM D 2244 in confronto con un valore normalizzato di circa (0,15)  $\Delta E$ .

Il primo foglio del laminato nero pressato con la lastra da pressa di controllo aveva una lucentezza ASTM D 2457 a 60 gradi di circa 100. Il 760-simo foglio del laminato nero pressato con la lastra da pressa di controllo aveva una lucentezza ASTM D 2457 a 60 gradi inferiore a 70. La lastra da pressa di controllo impartiva al laminato nero una lucentezza con angolazione di 60 gradi inferiore a 90, dopo aver pressato circa 160 fogli. Si ritiene che il laminato con una lucentezza ad angolo di 60 gradi inferiore a 90 non sia commercialmente accettabile come un laminato ad elevata lucentezza.

Questi 760 fogli del laminato nero pressato con una lastra la pressa 3000-2 avevano una lucentezza ASTM D 2457 con angolazione di 60 gradi di circa 100. La lastra da pressa 3000-2 é stata osservata sotto un microscopio per individuarne le graffiature dopo aver pressato questi 760 fogli del laminato nero senza che venisse riscontrata alcuna graffiatura. La lastra da pressa di controllo é fortemente graffiata.

Nessuna differenza é stata osservata nello aspetto superficiale di un laminato pressato con le lastre da pressa rappresentate nella Tabella 1 e con

lastre da pressa di controllo.

Il diboruro di titanio é stato applicato come rivestimento sulla lastra da pressa di elevata lucentezza in un sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica con l'impiego di un magnetron sotto numerose condizioni. Si ritiene che un rivestimento di almeno 3 micron sia necessario per ottenere una durezza Vickers di almeno 2000 e che l'adesione diminuisce con spessori di rivestimento di 6 micron o più. La durezza e la adesione possono essere controllate, come é noto a coloro che sono esperti nel ramo, agendo sulla pressione e sulla temperatura con le quali le lastre da pressa vengono rivestite con i diboruri della presente invenzione e la potenza (ampere e volt) usata nel rivestimento di queste lastre da pressa con i diboruri della presente invenzione.

Una lastra da pressa testurizzata rivestita con diboruro di titanio, nel seguito indicata come "lastra da pressa 3000-3" ed una lastra da pressa di controllo sono state usate nella pressatura di più di 450 fogli di un laminato testurizzato nero ad alta pressione con particelle di allumina aventi una granulometria media di 35 micron sulla relativa superficie di pressatura. Questo laminato era pressato ad una pressione di 1000 psi (68 bar) e ad una tempera-

tura di 280°F (138°C). La lastra da pressa 3000-3 e la lastra da pressa di controllo erano tagliate da una lastra di acciaio inossidabile 630 da pressa, testurizzata, la quale era stata finita per impartire una lucentezza ad angolo di 60° misurata secondo la procedura ASTM D 2457 di circa 10 al laminato. La lastra da pressa 3000-3 e la lastra da pressa di controllo misurano circa dodici pollici, pari a circa 30 cm, lungo ciascun lato. La lastra da pressa 3000-3 era rivestita con circa sei micron di diboruro di titanio in un sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica a magnetron. Il rivestimento di diboruro di titanio era applicato in 20 scansioni, applicando circa 3000 angstrom di diboruro di titanio per ogni scansione.

La prima lastra di questo laminato nero testurizzato pressata con la lastra da pressa di controllo aveva una differenza di colore misurata secondo la procedura ASTM D 2244 in confronto con un campione normalizzato di circa (0,22)  $\Delta E$ . Un laminato ad alta lucentezza nero pressato con la lastra da pressa 3000-3 aveva una differenza di colore ASTM D 2244 in confronto con un campione normalizzato di circa (0,08)  $\Delta E$ .

Il primo foglio di questo laminato nero pressa-

to con la lastra da pressa di controllo aveva una lucentezza ad angolo di 60 gradi misurata secondo la procedura ASTM D 2457 di circa 9,5. Il 450-simo fogli di questo laminato nero pressato con la lastra da pressa di controllo aveva una lucentezza ad angolo di 60 gradi ASTM D 2457 di circa 8. Questo laminato nero pressato con la lastra da pressa 3000-3 aveva una lucentezza ad angolo di 60 gradi ASTM D 2457 di circa 10.

Non si osservava alcuna differenza nell'aspetto superficiale del laminato pressato con la lastra da pressa 3000-3 e con una lastra da pressa di controllo.

Le lastre da pressa della Tabella 1 e la lastra da pressa 3000-3 erano pulite e quindi lavorate per corrosione sotto condizioni di radio frequenza in un sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica piano basato sull'impiego di un magnetron. Queste lastre da pressa erano quindi rivestite con diboruro di titanio nel sistema di rivestimento a spruzza a mezzo magnetron sotto le seguenti condizioni medie.

#### Pulitura

Pulitura chimica: strofinamento con etanolo, tricloroetano e acetone

Pulitura fisica: soffiaggio di azoto gassoso per 5 minuto sulla lastra.

Condizioni di corrosione a radio frequenza

Mezzo gassoso	argo
Velocità di scansione	
pollici/minuto (cm/minuto)	1 (2,54)
mTorr	10
mA/pollice quadrato (mA/cm quadrato)	3,5 (0,54)
kV	0.75

Condizioni di rivestimento di diboruro di titanio

Mezzo gassoso	argo
Velocità di scansione	
pollici/minuto (cm/minuto)	1 (2,54)
mTorr	7
mA/pollice quadrato (mA/cm quadrato)	83 (13)
kV	0,3

Proprietà e condizioni di rivestimento

Lastra da pressa	velocità di scansione _/scansione	Scansioni	Spessore micron	Adesione kgf	Durezza kgf
3000-1	3000	14	4,2	1,7	2280
3000-2	3000	17	5,1	2,1	2830
3000-3	3000	20	5,5	2,0	2700
6000-1	6000	6	3,7	1,8	1940
6000-2	6000	6	3,7	1,8	2160
6000-3	6000	7	4,4	1,8	2250
6000-4	6000	7	4,3	2,0	2190
6000-5	6000	10	6	2,2	2880
6000-6	6000	10	6	2,0	2850

1 micron = 10.000 unità \_.

Tre lastre da pressa ad elevata lucentezza, misuranti circa quattro piedi per otto piedi, un piede equivale a 0,30 metri, secondo la presente invenzione, sono state prodotte. Queste lastre da pressa sono riferite come lastre da pressa 3-1, 3-2 e 3-3. Queste lastre da pressa erano rivestite mediante vaporizzazione catodica con diboruro di titanio sotto condizioni di scarica di magnetron piano.

Le lastre da pressa 3-1, 3-2 e 3-3 erano quindi sottoposte a corrosione anodica e quindi rivestite con titanio e con diboruro di titanio in un sistema di rivestimento piano basato su vaporizzazione catodica a mezzo magnetron nelle seguenti condizioni me-

die. Queste lastre da pressa erano chimicamente pulite prima di essere collocate nel sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica. La temperatura di queste lastre da pressa durante la corrosione ed il rivestimento era di circa 300°F (149°C). Queste lastre da pressa non si deformavano a questa temperatura.

Pulitura (lastre da pressa 3-1, 3-2 e 3-3)

Pulitura chimica: strofinamento con etanolo, tricloroetano ed acetone

Condizioni di corrosione anodica

	<u>(Lastre da pressa</u>	<u>3-1</u>	<u>3-2</u>	<u>3-3)</u>
Mezzo gassoso		argo	argo	argo
Velocità di scansione		3 (7,6)	3 (7,6)	3 (7,6)
pollici/minuto (cm/minuto)				
mTorr		25	24	10
mA/pollice quadrato		4,6	2,9	2,9
(mA/cm quadrato)		(0,72)	(0,45)	(0,45)
kV		0,24	0,23	0,24
numero di scansioni		1	1	5

<u>Condizioni di rivestimento di titanio</u>	<u>3-1</u>	<u>3-2</u>	<u>3-3)</u>
<u>(Lastre da pressa</u>			
Mezzo gassoso	argo	argo	argo
Velocità di scansione	3 (7,6)	3 (7,6)	3 (7,6)
pollici/minuto (cm/minuto)			
mTorr	1,6	1,2	2,7
mA/pollice quadrato	70 (11)	70 (11)	70 (11)
(mA/cm quadrato)			
kV	0,52	0,52	0,43
numero di scansioni di Ti	1	1	1
 <u>Condizioni di rivestimento di diboruro</u>			
<u>di titanio</u>	<u>3-1</u>	<u>3-2</u>	<u>3-3)</u>
<u>(Lastre da pressa</u>			
Mezzo gassoso	argo	argo	argo
Velocità di scansione	3 (7,6)	3 (7,6)	3 (7,6)
pollici/minuto (cm/minuto)			
mTorr	1,6	1,2	2,7
mA/pollice quadrato	71 (11)	75 (12)	70 (11)
(mA/cm quadrato)			
kV	0,52	0,60	0,50
Numero di scansioni di TiB <sub>2</sub>	8	12	18
Velocità di scansione (_/scansione)	4125	5500	3000

Proprietà del rivestimento di

<u>TiB<sub>2</sub>/Ti</u>	<u>(Lastre da pressa</u>	<u>3-1</u>	<u>3-2</u>	<u>3-3)</u>
Spessore (micron)		3,3	6,6	5,4
Adesione (kgf)		*	1,2*	**
Durezza (kgf)		2000	2500	**

\* Rivestimento di TiB<sub>2</sub>/Ti separato dalle lastre da pressa 3-1 e 3-2 durante la pressatura del laminato.

\*\* La durezza e la adesione della lastra da pressa 3-3 non sono state misurate. La prova di durezza e di adesione distrugge la superficie di una lastra da pressa.

La lastra da pressa 3-3 é stata usata nella pressatura di più di 1200 fogli di un laminato nero ad alta pressione e ad alta lucentezza con particelle di allumina aventi una dimensione media delle particelle o granulometria media di 35 micron sulle loro superfici di pressatura. La lastra da pressa 3-3 era osservata per le graffiature dopo aver pressato questi 1200 fogli del laminato e non é stata constatata la presenza di alcun graffio. Il rivestimento di diboruro di titanio sulle lastre da pressa 3-1 e 3-2 era separato dal substrato di acciaio inossidabile dopo la pressatura di meno di 100 fogli di laminato.

Una lastra da pressa ad alta lucentezza rivestita con diboruro di zirconio secondo la presente

invenzione ed una lastra da pressa di controllo sono state usate ambedue nella pressatura di 10 fogli di un laminato nero ad alta lucentezza. Questo laminato aveva una differenza di colore misurata con la procedura ASTM D 2244 in confronto con un campione normalizzato di circa (0,26)  $\Delta E$  ed una lucentezza ad angolo di 60 gradi misurata con la procedura ASTM D 2457 di circa 100. Non si osservava alcuna differenza nell'aspetto superficiale del laminato pressato con le lastre da pressa rivestite con zirconio e di controllo.

Una lastra da pressa ad alta lucentezza rivestita con diboruro di zirconio secondo la presente invenzione é stata usata nella pressatura di 10 fogli di un laminato nero ad alta lucentezza con particelle di allumina aventi una dimensione media delle particelle di 35 micron sulla sua superficie di pressatura. Questo laminato era pressato con una pressione di circa 1000 psi (68 bar) e ad una temperatura di 280°F (138°C). Un foglio di copertura disponibile in commercio con una graniglia di allumina da 35 micron (PGA 822 dalla Mead) forma la superficie di pressatura del laminato. Su questa lastra non si osservavano graffiature dopo la pressatura di questi 10 fogli del laminato.

La lastra da pressa di diboruro di zirconio in argomento era tagliata da una lastra da pressa di acciaio inossidabile 410 ad alta lucentezza é stata finita per impartire al laminato una lucentezza angolo di 60 gradi di circa 100, misurata secondo la procedura ASTM D 2457. Due lastre da pressa misuranti circa 12 pollici, pari a circa 30 cm, lungo ciascun lato erano tagliate da questa lastra da pressa. Una era rivestita con circa 5 micron di diboruro di zirconio in un sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica a magnetron piano. Questa lastra da pressa era lavorata per corrosione sotto condizioni di radio frequenza per circa 15 minuti prima della applicazione del rivestimento di diboruro di titanio. Un rivestimento di diboruro di zirconio di 6 micron era applicato in 15 scansioni, deponendo circa 4000 angstrom di diboruro di zirconio per ogni scansione in un sistema di rivestimento piano per vaporizzazione catodica a mezzo magnetron sotto le seguenti condizioni medie:

#### Pulitura

Pulitura chimica: strofinamento con etanolo, tricloroetano ed acetone

Pulitura fisica: soffiaggio di azoto per 5 minuti sulla lastra da pressa.

Condizione di corrosione a radio frequenza

Mezzo gassoso	argo
Velocità di scansione	
pollici/minuto (cm/minuto)	1 (2,54)
mTorr	10
mA/pollice quadrato (mA/cm quadrato)	3,5 (0,54)
kV	0,75

Condizione di rivestimento di diboruro di zirconio

Mezzo gassoso	argo
Velocità di scansione	
pollici/minuto (cm/minuto)	1 (2,54)
mTorr	7
mA/pollice quadrato (mA/cm quadrato)	56 (9)
kV	0,4

Il laminato nero é stato pressato con lastre da pressa misuranti circa sei pollici per sei pollici (15,24 cm x 15,24 cm), rivestite con nitruro di titanio in un sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica a mezzo magnetron. I risultati delle prove rappresentati sulla Tabella 3 mostrano i risultati medi della pressatura di cinque fogli di laminato con ciascuna lastra da pressa.

Tabella 4

Laminato pressato con lastre da pressa rivestite con  
nitruro di titanio

	Controllo #8	TiN #8	Controllo #9	TiN #9
Lucentezza ASTM a 60°	100	95	100	95
Differenza di colore ASTM, ΔE	0,30	0,75	0,35	0,90

La lucentezza del laminato pressato con la lastra da pressa rivestita con nitruro di titanio era inferiore alla lucentezza del laminato pressato con la lastra da pressa di controllo. Il colore del laminato pressato con la lastra da pressa rivestita con nitruro di titanio era significativamente diverso dal colore del laminato pressato con la lastra da pressa di controllo non rivestita. Le lastre da pressa rivestite con nitruro di titanio ed il laminato pressato con le lastre da pressa di nitruro di titanio avevano un aspetto bronzeo.

Un laminato nero é stato pressato con le lastre da pressa, misuranti sei pollici per sei pollici (15,24 cm x 15,24 cm), rivestite con nitruro di niobio in un sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica a mezzo magnetron. I risultati sperimentali

riportati sulla Tabella 4 sono i risultati medi della pressatura di cinque fogli di laminato con ciascuna lastra da pressa.

Tabella 5

Laminato pressato con lastre da pressa rivestite con  
nitruro di niobio

Laminato ad alta lu- centezza nero	Controllo	B3 (3 $\mu$ m)	B5 (5 $\mu$ m)
Lucentezza ASTM a 60°	106	102	101
Differenza di colore ASTM, $\Delta E$	0,09	0,65	0,85

La lucentezza del laminato pressato con le lastre da pressa rivestite con nitruro di niobio era inferiore alla lucentezza del laminato pressato con la lastra da pressa prima del rivestimento. Il colore del laminato pressato con le lastre da pressa rivestite con nitruro di niobio era significativamente diverso dal laminato pressato con le lastre da pressa prima che esse venissero rivestite.

Il laminato nero é stato pressato con lastre da pressa, misuranti sei pollici per sei pollici (15,24 cm x 15,24 cm), rivestite con un rivestimento simile a diamante in un sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica a mezzo magnetron. Il laminato ap-

plicato contro la lastra da pressa rivestita in maniera simile a diamante é stato distrutto quando veniva separato.

Mentre le illustrative forme di realizzazione dell'invenzione sono state descritte con particolarità, deve essere compreso che varie altre modificazioni appariranno evidenti e possono essere apportate da coloro che sono esperti nel ramo senza allontanarsi dallo spirito e dall'ambito dell'invenzione. In accordo con ciò, non si intende che l'ambito delle rivendicazioni allegate alla presente sia limitato agli esempi ed alle descrizioni precedentemente esposte, ma piuttosto che le rivendicazioni siano interpretate come comprendenti tutte le caratteristiche di novità brevettabile che risiedono nella presente invenzione, incluse tutte le caratteristiche che verrebbero trattate come equivalenti da coloro che sono esperti nel ramo a cui appartiene la presente invenzione.

UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Talierno  
(N° d'iscr. 171)

*Talierno*



ING. BARZANO & ZAMARDO ROMA SPA

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la produzione di una superficie di pressatura piana per produrre un laminato decorativo da carta impregnata con resina, comprendente le seguenti operazioni:

impartire una desiderata finitura su una superficie di pressatura piana;

rimuovere i contaminanti dalla superficie piana; e

rivestire la superficie piana con diboruri scelti dal gruppo comprendente diboruro di afnio, diboruro di molibdeno, diboruro di tantalio, diboruro di titanio, diboruro di tungsteno, diboruro di vanadio o diboruro di zirconio o loro miscele in un sistema di rivestimento piano per vaporizzazione catodica a mezzo magnetron fino ad una durezza Vickers di almeno 2000,

in cui l'operazione di rivestimento viene eseguita facendo in modo che detta superficie piana ed una testina di vaporizzazione catodica del sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica a mezzo magnetron si muovano una rispetto all'altra con una velocità di scansione sufficiente a fornire un gradiente termico nella superficie di pressatura piana di 50°F o meno.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta velocità di scansione è sufficiente a fornire un gradiente termico nella superficie di pressatura piana

di 35°F o meno.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta velocità di scansione é sufficiente a fornire nella superficie di pressatura piana un gradiente termico di 15°F o meno.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta superficie piana é stazionaria e detta testina di vaporizzazione catodica viene fatta muovere sulla superficie piana.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta testina di vaporizzazione catodica é stazionaria e detta superficie piana viene fatta muovere al di sotto della testina di vaporizzazione catodica.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta velocità di scansione é compresa fra 48 pollici/minuto e 160 pollici/minuto.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 6, in cui detta velocità di scansione é compresa fra 50 pollici/minuto e 100 pollici/minuto.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui detta velocità di scansione é compresa fra 55 pollici/minuto e 80 pollici/minuto.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui detta superficie viene rivestita con diboruri in un sistema di rivestimento piano mediante vaporizzazione

catodica a mezzo magnetron fino ad una durezza Vickers di almeno 2200.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la superficie viene rivestita con diboruri scelti dal gruppo comprendente diboruro di titanio, diboruro di zirconio e loro miscele.

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la superficie viene rivestita con diboruro di titanio.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la superficie viene prima rivestita con titanio in un sistema di rivestimento per vaporizzazione catodica a mezzo magnetron e quindi con diboruri.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rivestimento di diboruro presenta uno spessore di almeno 3 micron.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il rivestimento di diboruro presenta uno spessore non superiore a 6 micron.

Roma, 27 NOV. 1998

p.p. PREMARK RWP HOLDINGS, INC.

ING. BARZANÒ & ZANARDO ROMA S.p.A.

UN MANDATARIO  
per se e per gli altri  
Antonio Taliencio  
(N. d'iscr. 171)

*Taliencio*

TA/cc/ec 14853

