



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101999900809112
Data Deposito	21/12/1999
Data Pubblicazione	21/06/2001

Priorità	19859695.2
Nazione Priorità	DE
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	23	C		

Titolo

PROCEDIMENTO PER IL RIVESTIMENTO DI SUBSTRATI DI MATERIALE PLASTICO

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: LEYBOLD SYSTEMS GMBH

di nazionalità: tedesca

con sede in: HANAU, GERMANIA

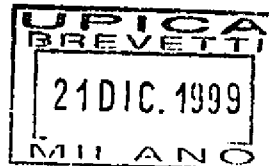
MI 99 A 002 662

° = ° = °

L'invenzione riguarda un procedimento per il rivestimento di substrati di materiale plastico con uno strato riflettente la luce, preferibilmente uno strato di alluminio, e con un altro strato disposto tra il substrato e lo strato fotoriflettente.

Il potere riflettente di riflettori che vengono prodotti sotto vuoto su substrati di materiale plastico mediante applicazione di strati sottili di metallo è spesso insoddisfacente, a causa delle condizioni di fabbricazione e di impiego. Ciò può avere cause diverse, che frequentemente risiedono nelle caratteristiche della superficie del materiale plastico:

Innanzitutto, la rugosità della superficie del materiale plastico è troppo elevata. La luce viene in tale modo parzialmente dispersa per diffusione a spese della riflessione desiderata. Questo effetto può venire anche rinforzato svantaggiosamente dal processo di applicazione dello strato metallico. E' noto che nella vaporizzazione termica di strati metallici



si creano di regola strati granulari, la grandezza dei cui grani e quindi la cui rugosità cresce con lo spessore dello strato. Per tale motivo, esiste uno spessore di strato ottimale per il potere riflettente degli strati metallici applicati per vaporizzazione, che per una grandezza minima dei grani garantisce ancora una sufficiente copertura (otticamente compatta). Questo effetto si rende evidente in modo particolarmente sgradevole su pezzi stampati, perché su di essi si ottengono spesso spessori di strato molto diversi, per cui su determinate superfici non si forma uno strato sufficientemente spesso e quindi otticamente compatto e totalmente riflettente, mentre su altre superfici, il potere riflettente viene a sua volta ridotto da una grandezza dei grani troppo progredita. Questo effetto viene particolarmente amplificato, qualora le particelle di vapore incidano obliquamente sulla superficie da rivestire, perché in tale modo le punte sporgenti vengono rivestite preferenzialmente e le regioni retrostanti della superficie restano in ombra, ossia vi provocano un accrescimento fortemente ridotto dello strato. Questo problema è attenuabile mediante un movimento (per lo più rotativo) dei pezzi stampati durante la vaporizzazione, ma non viene eliminato.

D'altro canto, il potere riflettente dello strato metallico dipende dalla sua purezza. Quanto più fortemente lo strato è inquinato per esempio da particelle ossidiche, tanto più cala il suo potere riflettente. A tale riguardo sono particolarmente sensibili gli strati di alluminio, che sono i più frequentemente impiegati industrialmente, perché il vapore di alluminio è particolarmente reattivo. E' particolarmente indesiderabile il fatto che gli strati di alluminio contaminati vengono evidenziati anche da una colorazione gialla o marrone più o meno marcata. Occorre quindi che durante il rivestimento sotto vuoto, il vapore metallico venga protetto il più possibile da gas estranei reattivi. Un accorgimento generalmente usuale al riguardo è quello di mantenere un vuoto pulito il più possibile. Ciò però non è sufficiente, se dal materiale plastico durante il rivestimento escono gas o vapori. Essi sono particolarmente nocivi, perché intervengono proprio là ove lo strato metallico viene formato, per cui essi contribuiscono molto probabilmente alla contaminazione dello strato. Il problema interviene soprattutto per materiali plastici con forti emissioni gassose, quali il poliammide o BMC (bulk molded compound), particolarmente qualora il materiale plastico non sia stato

preventivamente verniciato prima del rivestimento sotto vuoto.

Infine, uno strato metallico otticamente soddisfacente, nel corso dell'impiego particolarmente a temperatura elevata, come può accadere nel caso di un proiettore, può subire una forte degradazione del potere riflettente, se vi sono sostanze che migrano dal materiale plastico e si propagano sotto forma di vapori nel proiettore. I vapori possono condensare su superfici più fredde del proiettore formando un rivestimento opaco indesiderato. Particolarmente disturbanti sono questi rivestimenti sul riflettore, su una bordatura eventualmente prevista e sul diffusore o vetro trasparente. In tali casi, l'effetto ottico del proiettore e frequentemente anche la resa luminosa sono sensibilmente alterati. Questo fenomeno è molto disturbante particolarmente nel caso di materiali plastici con forte emissione gassosa, quali per esempio i materiali BMC.

Per accrescere il potere riflettente, i riflettori dei proiettori vengono quindi frequentemente dotati, prima del rivestimento metallico, di uno strato di vernice, che è inteso a compensare la rugosità della superficie e, nel caso di parti in materiale plastico, sopprimere la migrazione e il desorbimento

di sostanze dal materiale plastico durante il rivestimento con metallo e il successivo impiego.

Così, in DE 37 31 686 viene proposto di applicare addizionalmente, anche con l'ausilio di un plasma, uno strato di polimero su uno strato di vernice precedentemente applicato, per migliorare la adesività, la resistenza alla corrosione e il potere riflettente dello strato metallico successivamente eseguito.

E' anche noto da EP 0 136 450 un procedimento per la produzione di uno strato speculare, in particolare per riflettori di proiettori, in cui su uno strato di vernice preferibilmente termocinduribile, in particolare uno strato di polvere di materiale plastico del corpo di fondo, in un recipiente evacuabile viene applicato per polverizzazione uno strato di alluminio, in cui la polverizzazione dello strato di alluminio avviene dopo una evacuazione fino a pressioni di $8 \cdot 10^{-3}$ Pa - $3 \cdot 10^{-2}$ Pa con pressioni di sputter sotto gas inerte tra $6 \cdot 10^{-2}$ Pa e 1 Pa per velocità di rivestimento di circa 5 nm/sec con l'impiego di un magnetron, preferibilmente di un magnetron planare.

Secondo la presente invenzione, sulle parti di materiale plastico non verniciate, come il pezzo grezzo del riflettore o della bordatura, prima del

rivestimento metallico mediante un processo sotto vuoto, preferibilmente un procedimento di rivestimento assistito da plasma, viene applicato uno strato intermedio con effetto di sbarramento elevato il più possibile nei riguardi di sostanze che possono migrare ed essere emesse come gas dal materiale plastico. Tra queste sostanze è compresa di regola l'acqua, ma a seconda del materiale plastico possono essere emesse anche sostanze organiche, quali residui di monomeri non reagenti, per esempio acrilnitrile da ABS, oppure stirolo (da BMC).

Come strati nel senso dell'invenzione sono adatti gli strati di idrocarburi fortemente reticolati, strati tipo ossido di silicio, nitruro di silicio o ossinitruro di silicio. Per l'effetto di sbarramento di questi ultimi strati è importante che, qualora gli strati vengano ottenuti (come preferibile) con l'impiego di composti organici del silicio, il tenore di carbonio non venga assunto troppo elevato. Il tenore di carbonio dovrebbe essere $< 15\%$, preferibilmente $< 8\%$. Si è constatato che tali strati di sbarramento non soltanto riducono nettamente la migrazione di sostanze provocanti opacità dal materiale plastico durante l'impiego del proiettore, ma agiscono anche nel senso di accentuare il potere riflettente

degli strati metallici, in particolare di alluminio, su di essi eseguiti. A tale scopo, sorprendentemente, non è necessario applicare lo strato intermedio con grande spessore di strato, per compensare così la rugosità della superficie di materiale plastico. Uno spessore di 15 nm può essere sufficiente, a seconda del materiale plastico, per uno strato intermedio prodotto con processo al Plasma-CVD o Remote-plasma-CVD.

Per gli strati eseguiti secondo questo procedimento è risultato vantaggioso uno spessore compreso tra 30 nm e 60 nm.

Una variante del procedimento secondo l'invenzione consiste in un'altra esecuzione dello strato, ossia condensando sotto vuoto, dalla fase gassosa, un monomero radicalmente polimerizzabile sulle parti di materiale plastico e successivamente polimerizzando completamente con l'ausilio di un plasma. Questa fase di procedimento (polimerizzazione indotta da plasma) è costituita dalle seguenti fasi elementari:

Innanzitutto, la parte da rivestire viene portata a regime a temperatura ambiente o preferibilmente ad una temperatura inferiore, e poi viene immediatamente introdotta in una camera sotto vuoto con pareti riscaldate. La camera sotto vuoto viene poi evacuata,

tipicamente a 1 Pa. A ciò può vantaggiosamente fare seguito per lo più un breve pretrattamento al plasma secondo la tecnica nota allo scopo di accrescere l'energia superficiale della parte di materia plastica. A tale scopo, un gas, per esempio un gas nobile, ossigeno, azoto, aria o un altro gas o miscela di gas contenente ossigeno o azoto viene introdotto e per una pressione di equilibrio, preferibilmente tra 10 Pa e 100 Pa viene acceso un plasma. Al riguardo occorre badare che la parte da rivestire non venga inammissibilmente riscaldata dal trattamento al plasma. Successivamente, almeno un monomero in fase vapore viene introdotto nella camera a vuoto. Esso condensa preferibilmente sulle superfici più fredde, ossia sulla superficie della parte da rivestire. Se l'energia superficiale delle parti da rivestire è sufficientemente elevata, viene generato sulla superficie un film monomero liscio chiuso, che successivamente viene polimerizzato dall'effetto di un plasma generato nell'immediata vicinanza formando uno strato saldo e compatto compreso tra alcuni nm e alcuni μm . Il vantaggio di questa variante consiste nel fatto che lo strato intermedio inizialmente liquido, a condizione che la sua energia superficiale sia più bassa di quella della superficie di materiale plastico sot-

tostante, forma in tale modo una superficie liscia, che compensa la rugosità della superficie di materiale plastico.

Indipendentemente dalla variante, secondo la quale viene eseguito lo strato intermedio secondo l'invenzione, è preferibile applicare il successivo strato metallico mediante polverizzazione catodica (sputtern). Si è constatato che in tale caso, la resa luminosa dei proiettori è particolarmente elevata. Ciò va attribuito, tra l'altro, al fatto che la superficie degli strati metallici ottenuti per polverizzazione catodica è più liscia di quella attualmente usuale, e in secondo luogo al fatto che le parti tridimensionali sono rivestibili mediante sputtern più uniformemente, il che ha come conseguenza che è possibile mantenere al di sopra della superficie da rivestire lo spessore di strato ottimale per il potere riflettente.

Per la protezione dello strato metallico dalla corrosione (per esempio nel caso di alluminio) e anche per protezione dal danneggiamento dovuto a strofinamento, immediatamente dopo la sua esecuzione viene applicato uno strato protettivo corrispondentemente alla tecnica nota. A tale scopo, preferibilmente, viene applicato sulla parte da rivestire un silossano

in fase gassosa, per esempio esametildisilossano, con l'ausilio di un plasma.

Per l'ulteriore soppressione della formazione di condensato è possibile, se necessario, applicare successivamente mediante Plasma-CVD o Remoteplasma-CVD uno strato di copertura con una energia superficiale $> 48 \text{ mN/m}$, preferibilmente $> 62 \text{ mN/m}$. Ciò fa sì che per esempio i vapori uscenti per un lungo funzionamento di un proiettore fabbricato secondo l'invenzione non formino per condensazione sulle superfici più fredde del riflettore o di una bordatura goccioline otticamente disturbanti, ma un velo continuo otticamente non incidente.

Il procedimento secondo l'invenzione per la produzione di rivestimenti riflettenti su parti di materiale plastico viene vantaggiosamente impiegato in un impianto sotto vuoto con una chiusa e più camere sotto vuoto separate l'una dall'altra, nelle quali i pezzi di materiale plastico vengono rivestiti in successione con i diversi strati secondo il procedimento sopra descritto, in cui almeno una di queste camere sotto vuoto è dotata di un dispositivo di sputter e almeno un'altra camera sotto vuoto di un dispositivo per l'esecuzione di Plasma-CVD, Remoteplasma-CVD o polimerizzazione indotta da plasma.

Sorpassata la chiusa, i pezzi vengono pretrattati in una prima camera con un plasma corto, non rivestente, e successivamente dotati dello strato intermedio. Nella camera successiva viene poi applicato uno strato metallico riflettente (per esempio di alluminio). Nella camera sotto vuoto successiva vengono applicati lo strato protettivo e se necessario, immediatamente dopo, lo strato di copertura. Successivamente, le parti rivestite vengono trasportate attraverso una chiusa nell'atmosfera.

Per effetto delle caratteristiche sopra citate, il potere riflettente di strati riflettenti su parti di materiale plastico viene migliorato e la durata di funzionamento della parte rivestita viene considerevolmente aumentata. Inoltre, è possibile dotare, senza previa laccatura, di uno strato riflettente che soddisfi anche elevate esigenze qualitative (per esempio per proiettori frontali o antinebbia di autoveicoli) anche pezzi di materiale plastico problematici, con forte emissione di gas e/o presentanti una superficie più ruvida.

Infine, risparmiando la laccatura, si ottiene una notevole riduzione dei costi.

L'invenzione consente possibilità di esecuzione molto diverse; una di esse è meglio descritta nel se-

guito.

Parti di riflettore di BMC vengono fissate su telai di trasporto, immesse attraverso una chiusa in un impianto secondo DE 196 24 609 e nella prima camera sotto vuoto, che è dotata di un elettrodo per l'immissione di un'alta frequenza (HF) di 13,56 MHz, vengono dotate di uno strato intermedio, il cui spessore sul pezzo di materiale plastico varia tra 30 nm e 50 nm, che viene ottenuto con la seguente impostazione di parametri.

Portata di afflusso di monomero: 70 cm³/min di esametildisilossano

700 cm³/min di ossigeno

2200 W di potenza ad alta frequenza

Pressione durante il rivestimento: 1 Pa

Durata del rivestimento: 45 s.

Successivamente, nella camera sotto vuoto successiva, che è dotata di due catodi di sputtering, viene applicato mediante sputtering uno strato di alluminio spesso circa 50 nm con i seguenti parametri di rivestimento:

60 kW C.C. per catodo

Pressione di argon durante lo sputtering: 0,5 Pa

Tempo di sputtering: 8 s

Successivamente, nella terza camera sotto vuoto,

che analogamente alla prima è dotata di un elettrodo a A.F., viene applicato uno strato protettivo spesso tra 20 nm e 30 nm con la seguente impostazione di parametri:

Portata di monomero: 80 cm³/min di esametildisilossano
1600 W di potenza ad alta frequenza

Pressione durante il rivestimento: 0,5 Pa

Durata di rivestimento: 20 s.

Per finire, nella stessa camera sotto vuoto può venire applicato uno strato di copertura con una energia superficiale di almeno 56 mN/m:

Portata di monomero: 100 cm³/m di etanolo
2400 W di potenza ad alta frequenza

Pressione durante il rivestimento: 1 Pa

Durata di rivestimento: 20 s.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per il rivestimento di substrati di materiale plastico con uno strato riflettente la luce, preferibilmente uno strato di alluminio, e un altro strato disposto fra il substrato e lo strato fotoriflettente, caratterizzato dal fatto che l'altro strato è uno strato fortemente reticolato di idrocarburi, per esempio uno strato di ossido di silicio, nitruro di silicio o ossinitruro di silicio con uno spessore di almeno 15 nm, ma preferibilmente fra 30 nm e 60 nm, in cui il tenore di carbonio dello strato di sbarramento è < 15%.

2. Procedimento per il rivestimento di substrati di materiale plastico con uno strato riflettente la luce, preferibilmente uno strato di alluminio, e un altro strato disposto tra il substrato e lo strato fotoriflettente, caratterizzato dal fatto che un monomero radicalmente polimerizzabile viene fatto condensare sulla superficie del substrato sotto vuoto dalla fase gassosa e successivamente viene polimerizzato completamente mediante un plasma, al quale scopo il substrato, a temperatura ambiente o inferiore ad essa, viene introdotto in una camera di processo con pareti riscaldate e sotto una pressione parziale viene sottoposto ad un monomero in fase vapore e, dopo

la condensazione del monomero sul substrato, ad un plasma.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

R/rb/1386

I MANDATARI:

(firma)

Mario For
(per sé e per gli altri)

