



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 20 754 T2** 2008.03.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 296 819 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 20 754.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/10336**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 715 265.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/081198**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.04.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **20.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.03.2008**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 15/04** (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
827005 05.04.2001 US

(73) Patentinhaber:
Vapor Technologies, Inc., Longmont, Col., US

(74) Vertreter:
**Patentanwälte Oppermann & Oppermann, 63075
Offenbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
CHEN, Guocun, Broomfield, CO 80020, US

(54) Bezeichnung: **BESCHICHTETER GEGENSTAND MIT EINER WIE ROSTFREIER STAHL ERSCHEINENDEN POLY-
MERSCHICHT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG****GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung betrifft Gegenstände, insbesondere Messinggegenstände, die mit einer mehrschichtigen dekorativen und schützenden Beschichtung, die das Aussehen oder die Farbe von rostfreiem Stahl hat, beschichtet sind.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Die gegenwärtige Praxis mit verschiedenen Messinggegenständen wie Armaturen, Armaturenschilder, Türknäufe, Türklinken, Türschilder und dergleichen besteht darin, zunächst die Oberfläche des Gegenstands zu einem Hochglanz zu schwabbeln und zu polieren und dann eine schützende organische Beschichtung, wie eine, die aus Acrylaten, Urethanen, Epoxiden und dergleichen besteht, auf diese polierte Oberfläche aufzubringen. Dieses System hat den Nachteil, daß der Schwabbel- und Poliervorgang, insbesondere wenn der Gegenstand eine komplexe Form aufweist, arbeitsaufwendig ist. Zudem sind die bekannten organischen Beschichtungen nicht immer so beständig wie gewünscht und sind für Säureangriffe anfällig. Es wäre daher recht vorteilhaft, wenn Messinggegenstände oder gewiß andere Gegenstände, entweder aus Kunststoff, Keramik oder Metall, mit einer Beschichtung versehen werden könnten, die dem Gegenstand ein dekoratives Aussehen verleiht sowie Verschleißfestigkeit, Abriebfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit bereitstellt. Es ist in der Technik bekannt, daß eine mehrschichtige Beschichtung auf einen Gegenstand aufgebracht werden kann, die ein dekoratives Aussehen verleiht sowie Verschleißfestigkeit, Abriebfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit bereitstellt. Diese mehrschichtige Beschichtung enthält eine dekorative und schützende Farbschicht aus einem hitzebeständigen Metallnitrid wie einem Zirkoniumnitrid oder einem Titanitrid. Diese Farbschicht liefert, wenn es sich um Zirkoniumnitrid handelt, eine Messingfarbe und, wenn es sich um Titanitrid handelt, eine Goldfarbe.

[0003] Die US-Patentschriften Nr. 5,922,478; 6,033,790; 6,004,684; 5,879,532 und 5,654,108, unter anderem, beschreiben eine Beschichtung, die einen Gegenstand mit einer dekorativen Farbe, wie poliertes Messing, und außerdem Verschleißfestigkeit, Abriebfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit bereitstellt. Es wäre sehr von Vorteil, wenn eine Beschichtung bereitgestellt werden könnte, die im wesentlichen dieselben Eigenschaften wie die Beschichtungen, die Zirkoniumnitrid oder Titanitrid enthalten, bereitstellten, anstatt messingfarben oder goldfarben zu sein jedoch die Farbe von rostfreiem Stahl aufweisen. Die vorliegende Erfindung stellt eine solche Beschichtung bereit.

[0004] Die vorliegende Erfindung ist auf einen Gegenstand, wie einen Kunststoff-, Keramik- oder Metallgegenstand, mit einer dekorativen und schützenden mehrschichtigen Beschichtung ausgerichtet, die auf mindestens einem Abschnitt seiner Oberfläche abgeschieden ist. Genauer gesagt ist sie auf einen Gegenstand oder ein Substrat, insbesondere einen Metallgegenstand wie Aluminium, Messing oder Zink, ausgerichtet, auf dessen Oberfläche mehrere übereinander liegende Schichten aus bestimmten spezifischen Arten von Materialien abgeschieden sind. Die Beschichtung ist dekorativ und stellt zudem Korrosionsbeständigkeit, Verschleißfestigkeit und Abriebfestigkeit bereit. Die Beschichtung liefert das Aussehen von rostfreiem Stahl, d.h. weist einen Farbton von rostfreiem Stahl auf. Folglich ahmt eine Oberfläche des Gegenstands mit der Beschichtung darauf eine Oberfläche von rostfreiem Stahl nach.

[0005] Zunächst wird auf der Oberfläche des Gegenstands eine polymere Grundierungsschicht abgeschieden. Auf der polymeren Grundierungsschicht wird dann durch Aufdampfen, wie Abscheidung aus der Dampfphase (PVD-Verfahren), eine Sandwich- oder mehrlagige Schicht abgeschieden. Genauer gesagt besteht eine erste Schicht, die direkt auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden wird, aus einem Polymer. Über der polymeren Schicht wird eine aufgedampfte schützende Sandwich- oder mehrlagige Schicht angeordnet, die aus Schichten besteht, die aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung bestehen, abwechselnd mit Schichten, die eine stickstoff- und sauerstoffhaltige hitzebeständige Metallverbindung oder eine stickstoff- und sauerstoffhaltige hitzebeständige Metall-Legierungsverbindung enthalten. Über der Sandwich- oder mehrlagigen Schicht ist eine Farbschicht, die aus einer stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metallverbindung oder einer stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metall-Legierungsverbindung besteht. Die stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metallverbindungen oder stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metall-Legierungsverbindungen sind die Reaktionsprodukte aus einem hitzebeständigen Metall oder einer hitzebeständigen Metall-Legierung, Sauerstoff und Stickstoff, wobei der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt niedrig, d.h. substöchiometrisch ist. Der gesamte Stickstoff- und Sauerstoffgehalt dieser stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metallverbindungen oder stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metall-Legierungsverbindung beträgt von etwa 4 bis etwa 32 Atomprozent, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 28 Atomprozent, wobei der Stickstoffgehalt mindestens etwa 3 Atomprozent, vorzugsweise mindestens etwa 4 Atomprozent beträgt.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0006] [Fig. 1](#) ist eine Schnittansicht, nicht maßstabgerecht, eines Abschnitts des Substrats mit einer mehrschichtigen Beschichtung, die eine polymere Grundierung, eine schützende Sandwich- oder mehrlagige Schicht auf der polymeren Grundierungsschicht und eine Farbschicht auf der mehrlagigen Schicht umfaßt;

[0007] [Fig. 2](#) ist eine zu [Fig. 1](#) ähnliche Ansicht, mit der Ausnahme, daß eine Erstsicht aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung zwischen der polymeren Schicht und der Sandwich- oder mehrlagigen Schicht vorliegt;

[0008] [Fig. 3](#) ist eine zu [Fig. 2](#) ähnliche Ansicht, mit der Ausnahme, daß eine Chromschicht zwischen der polymeren Schicht und der mehrlagigen Schicht vorliegt; und

[0009] [Fig. 4](#) ist eine zu [Fig. 1](#) ähnliche Ansicht, mit der Ausnahme, daß eine Schicht aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung auf der Farbschicht vorliegt.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

[0010] Der Gegenstand oder das Substrat **12** kann aus einem beliebigen Material bestehen, auf das eine plattierte Schicht aufgebracht werden kann, wie Kunststoff, z.B. ABS, Polyolefin, Polyvinylchlorid und Phenolformaldehyd, Keramik, Metall oder Metall-Legierung. In einer Ausführungsform besteht er bzw. es aus einem Metall oder einer Metall-Legierung, wie Kupfer, Stahl, Messing, Zink, Aluminium, Nickellegierungen und dergleichen.

[0011] In der vorliegenden Erfindung, wie in den [Fig. 1–Fig. 4](#) dargestellt, wird eine polymere oder harzreiche Schicht auf die Oberfläche des Gegenstands aufgebracht. Eine zweite Schicht oder eine Reihe von Schichten wird durch Aufdampfung auf die Oberfläche des Polymers aufgebracht. Die polymere Schicht dient unter anderem als Grundierung, die die Oberfläche des Gegenstands ebnet.

[0012] Die polymere Grundierungsschicht **13** kann sowohl aus thermoplastischem als auch aus duroplastischem polymerem oder harzreichem Material bestehen. Zu diesen polymeren oder harzreichen Materialien zählen die wohl bekannten, gebräuchlichen und im Handel erhältlichen Polycarbonate, Epoxyurethane, Polyacrylate, Polymethacrylate, Nylone, Polyester, Polypropylene, Polyepoxide, Alkyde und styrolhaltigen Polymere wie Polystyrol, Styrol/Acrylnitril (SAN), Styrol/Butadien, Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS) und Mischungen und Copolymere davon.

[0013] Die Polycarbonate sind in den US-Patentschriften Nr. 4,579,910 und 4,513,037 beschrieben.

[0014] Nylone sind Polyamide, die durch Umsetzung von Diaminen mit Dicarbonsäuren hergestellt werden können. Die Diamine und Dicarbonsäuren, die im allgemeinen beim Herstellen von Nylonen eingesetzt werden, enthalten im allgemeinen von zwei bis etwa 12 Kohlenstoffatome. Nylone können auch durch zusätzliche Polymerisation hergestellt werden. Sie sind in "Polyamide Resins", D.E. Floyd, Reinhold Publishing Corp., New York, 1958, beschrieben.

[0015] Die Polyepoxide sind in "Epoxy Resins" von H. Lee und K. Neville, McGraw-Hill, New York, 1957, und in den US-Patentschriften Nr. 2,633,458; 4,988,572; 4,680,076; 4,933,429 und 4,999,388 beschrieben.

[0016] Die Polyester sind Polykondensationsprodukte einer aromatischen Dicarbonsäure und eines zweiwertigen Alkohols. Zu den aromatischen Dicarbonsäuren zählen Terephthalsäure, Isophthalsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure und dergleichen. Zu zweiwertigen Alkoholen zählen die Niederalkandiole mit zwei bis etwa 10 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Cyclohexandimethanol und dergleichen. Zu einigen veranschaulichenden, nicht einschränkenden Beispielen von Polyestern zählen Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylensophthalat und Poly-(1,4-cyclohexandimethylenterephthalat). Sie sind in den US-Patentschriften Nr. 2,645,319; 2,901,466 und 3,047,539 offenbart.

[0017] Die Polyacrylate und Polymethacrylate sind Polymere oder Harze, die aus der Polymerisation eines oder mehrerer Acrylate, wie beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat usw., sowie den Methacrylaten, wie beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat usw., resultieren. Copolymere der obigen Acrylat- und Methacrylatmonomere sind ebenfalls von dem Ausdruck "Polyacrylate oder Polymethacrylate", wie er hierin auftritt, umfaßt. Die Polymerisation der monomeren Acrylate und Methacrylate, um die bei der Ausübung der Erfindung geeigneten Polyacrylatharze bereitzustellen, kann mittels einer beliebigen der wohl bekannten Polymerisationstechniken durchgeführt werden.

[0018] Die Styrol/Acrylnitril- und Acrylnitril/Butadien/Styrol-Harze und ihre Herstellung sind unter anderem in den US-Patentschriften Nr. 2,769,804; 2,989,517; 2,739,142; 3,991,136 und 4,387,179 offenbart.

[0019] Die Alkydharze sind in "Alkyd Resin Technology", Patton, Interscience Publishers, NY, NY, 1962,

und in den US-Patentschriften Nr. 3,102,866; 3,228,787 und 4,511,692 offenbart.

[0020] Die Epoxyurethane und ihre Herstellung sind unter anderem in den US-Patentschriften Nr. 3,963,663; 4,705,841; 4,035,274; 4,052,280; 4,066,523; 4,159,233; 4,163,809; 4,229,335 und 3,970,535 offenbart. Besonders geeignete Epoxyurethane sind jene, die mittels Elektrotauchlackierung auf den Gegenstand aufgebracht werden. Solche galvanisch abgeschiedenen Epoxyurethane sind in den oben erwähnten 3,963,663; 4,066,523; 4,159,233; 4,035,274 und 4,070,258 beschrieben.

[0021] Diese polymeren Materialien können gegebenenfalls die gebräuchlichen und wohl bekannten Füllstoffe, wie Glimmer, Talkum und Glasfasern, enthalten.

[0022] Die polymere Grundierungsschicht **13** kann mittels einer beliebigen der wohl bekannten und gebräuchlichen Verfahren, wie Eintauchen, Aufsprühen, Aufstreichen und Galvanisieren, auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht werden.

[0023] Die polymere Schicht **13** fungiert unter anderem dahingehend, die Oberfläche des Substrats zu ebenen, etwaige Kratzer oder Mängel in der Oberfläche des Substrats abzudecken und eine glatte und ebene Oberfläche zur Abscheidung der Folgeschichten, wie den aufgedampften Schichten, zu liefern.

[0024] Die polymere Grundierungsschicht **13** weist eine Dicke, die mindestens so effektiv ist, daß sie die Oberfläche des Gegenstands oder Substrats ausgleicht. Im allgemeinen beträgt diese Dicke mindestens etwa 0,12 µm, vorzugsweise mindestens etwa 2,5 µm und mehr bevorzugt mindestens etwa 5 µm. Der obere Dickenbereich sollte etwa 250 µm nicht übersteigen.

[0025] In einigen Fällen, je nach dem Substratmaterial und der Art der polymeren Grundierung, haftet die polymere Grundierung nicht ausreichend an dem Substrat. In einer solchen Situation wird eine Haftvermittlerschicht auf dem Substrat abgeschieden, um die Adhäsion der polymeren Grundierung an dem Substrat zu verbessern. Die Haftvermittlerschicht kann unter anderem aus halogenierten Polyolefinen bestehen. Die halogenierten Polyolefine sind gebräuchliche und wohl bekannte Polymere, die im allgemeinen im Handel erhältlich sind. Die bevorzugten halogenierten Polyolefine sind die chlorierten und bromierten Polyolefine, wobei die chlorierten Polyolefine mehr bevorzugt sind. Die halogenierten, insbesondere chlorierten Polyolefine, zusammen mit Verfahren zu dessen Herstellung, sind unter anderem in den US-Patentschriften Nr. 5,319,032; 5,840,783; 5,385,979; 5,198,485; 5,863,646; 5,489,650 und 4,273,894 offenbart.

[0026] Die Dicke der Haftvermittlerschicht ist eine Dicke, die dahingehend effektiv ist, die Adhäsion der polymeren Grundierungsschicht an dem Substrat zu verbessern. Im allgemeinen beträgt diese Dicke mindestens etwa 0,25 µm. Die obere Dicke ist nicht entscheidend und wird im allgemeinen von sekundären Abwägungen wie den Kosten und dem Aussehen bestimmt. Im allgemeinen sollte eine obere Dicke von etwa 125 µm nicht überschritten werden.

[0027] In einer Ausführungsform, wie in [Fig. 3](#) dargestellt, sind zwischen der polymeren Schicht **13** und den aufgedampften Schichten eine oder mehrere galvanisch hergestellte Schichten **21** angeordnet. Diese galvanisch hergestellten Schichten beinhalten, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Chrom, Zinn-Nickel-Legierung und dergleichen. Wenn die Schicht **21** aus Chrom besteht, kann sie mittels gebräuchlicher und wohl bekannter Chrom-Galvanisierungstechniken auf der Nickelschicht **13** abgeschieden werden. Diese Techniken, zusammen mit verschiedenen Chrom-Galvanisierbädern, sind in Brassard, "Decorative Electroplating – A Process in Transition", Metal Finishing, S. 105–108, Juni 1988; Zaki, "Chromium Plating", PF Directory, S. 146–160; und in den US-Patentschriften Nr. 4,460,438; 4,234,396 und 4,093,522 offenbart.

[0028] Chrom-Galvanisierbäder sind wohl bekannt und im Handel erhältlich. Ein typisches Chrom-Galvanisierbad enthält Chromsäure oder Salze davon und Katalysatorionen wie Sulfat oder Fluorid. Die Katalysatorionen können von Schwefelsäure oder deren Salzen und Hexafluorokieselsäure bereitgestellt werden. Die Bäder können bei einer Temperatur von etwa 44–47 °C (112–116 °F) betrieben werden. In der Regel wird beim Chrom-Galvanisieren eine Stromdichte von etwa 150 Ampere pro Quadratfuß bei etwa 5 bis 9 Volt eingesetzt.

[0029] Die Chromschicht weist im allgemeinen eine Dicke von mindestens etwa 0,05 µm, vorzugsweise mindestens etwa 0,12 µm und mehr bevorzugt mindestens etwa 0,2 µm auf. Im allgemeinen ist der obere Bereich der Dicke nicht entscheidend und wird von sekundären Abwägungen wie den Kosten bestimmt. Die Dicke der Chromschicht sollte jedoch im allgemeinen nicht etwa 1,5 µm, vorzugsweise etwa 1,2 µm und mehr bevorzugt etwa 1 µm nicht übersteigen.

[0030] Anstatt aus Chrom kann die Schicht **21** auch aus einer Zinn-Nickel-Legierung bestehen, das heißt einer Legierung von Nickel und Zinn. Die Schicht aus Zinn-Nickel-Legierung kann mittels gebräuchlicher und wohl bekannter Zinn-Nickel-Galvanisierungsverfahren auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden. Diese Verfahren und Galvanisierbäder sind gebräuchlich und wohl bekannt und sind unter anderem in den US-Patentschriften Nr. 4,033,835; 4,049,508; 3,887,444; 3,772,168 und 3,940,319 of-

fenbart.

[0031] Die Schicht aus Zinn-Nickel-Legierung besteht vorzugsweise aus etwa 60–70 Gewichtsprozent Zinn und etwa 30–40 Gewichtsprozent Nickel, mehr bevorzugt etwa 65 % Zinn und 35 % Nickel, was die atomare Zusammensetzung SnNi darstellt. Das Galvanisierbad enthält ausreichende Mengen an Nickel und Zinn, um eine Zinn-Nickel-Legierung der oben beschriebenen Zusammensetzung zu liefern.

[0032] Ein im Handel erhältliches Zinn-Nickel-Galvanisierungsverfahren ist das NiColloy™-Verfahren, das von ATOTECH erhältlich ist und in deren technischem Informationsblatt Nr.: NiColloy, 30. Okt. 1994, beschrieben ist.

[0033] Die Dicke der Schicht aus Zinn-Nickel-Legierung **21** beträgt im allgemeinen mindestens etwa 0,25 µm, vorzugsweise mindestens etwa 0,5 µm und mehr bevorzugt mindestens etwa 1,2 µm. Der obere Dickenbereich ist nicht entscheidend und hängt im allgemeinen von wirtschaftlichen Abwägungen ab. Im allgemeinen sollte eine Dicke von etwa 50 µm, vorzugsweise etwa 25 µm und mehr bevorzugt etwa 15 µm nicht überschritten werden.

[0034] Über der polymeren Schicht oder galvanisch abgeschiedenen Schicht, falls vorhanden, wird durch Aufdampfung, wie Abscheidung aus der Dampfphase (PVD-Verfahren) oder Abscheidung aus der Gasphase (CVD-Verfahren), vorzugsweise Abscheidung aus der Dampfphase, mindestens eine Sandwich- oder mehrlagige Schicht **32** abgeschieden, die aus Schichten **34** besteht, die ein hitzebeständiges Metall oder eine hitzebeständige Metall-Legierung umfaßt, abwechselnd mit Schichten **36**, die aus einer stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metallverbindung oder einer stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metall-Legierungsverbindung besteht.

[0035] Die hitzebeständige Metalle und hitzebeständige Metall-Legierungen umfassenden Schichten **34** enthalten Hafnium, Tantal, Titan, Zirkonium, Zirkonium-Titan-Legierung, Zirkonium-Hafnium-Legierung und dergleichen, vorzugsweise Hafnium, Titan, Zirkonium oder Zirkonium-Titan-Legierung.

[0036] Die stickstoff- und sauerstoffhaltige hitzebeständige Metallverbindungen und stickstoff- und sauerstoffhaltige hitzebeständige Metall-Legierungsverbindungen umfassenden Schichten **36** sind die Reaktionsprodukte aus einem hitzebeständigen Metall oder einer hitzebeständigen Metall-Legierung, Sauerstoff und Stickstoff. In diesen stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metallverbindungen und stickstoff- und sauerstoffhaltigen hitzebeständigen Metall-Legierungsverbindungen beträgt der gesamte Stickstoff- und Sauerstoffgehalt von etwa 4 bis

etwa 32 Atomprozent, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 28 Atomprozent, wobei der Mindeststickstoffgehalt mindestens etwa 3 Atomprozent, vorzugsweise mindestens etwa 4 Atomprozent beträgt. Folglich beträgt beispielsweise der Stickstoffgehalt 6 Atomprozent und der Sauerstoffgehalt beträgt 20 Atomprozent, der Stickstoffgehalt beträgt 8 Atomprozent und der Sauerstoffgehalt beträgt 8 Atomprozent, der Stickstoffgehalt beträgt 15 Atomprozent und der Sauerstoffgehalt beträgt 2 Atomprozent. Sauerstoff liegt im allgemeinen in einer Menge von mindestens etwa 1 Atomprozent vor.

[0037] Der Stickstoffgehalt dieser Reaktionsprodukte trägt im allgemeinen unter anderem dazu bei, daß die Beschichtung ihre Farbe von rostfreiem Stahl hat. Der Stickstoffgehalt beträgt von mindestens etwa 3 Atomprozent bis etwa 22 Atomprozent, vorzugsweise von mindestens etwa 4 Atomprozent bis etwa 16 Atomprozent. Der Stickstoffgehalt sollte etwa 22 Atomprozent, vorzugsweise etwa 16 Atomprozent nicht übersteigen, oder die Beschichtung verliert ihr Aussehen von rostfreiem Stahl und beginnt, eine Nickelfarbe aufzuweisen. Folglich ist der Stickstoffgehalt dafür entscheidend, daß die Beschichtung eine Farbe von rostfreiem Stahl hat.

[0038] Die Reaktionsprodukte aus dem hitzebeständigen Metall oder der hitzebeständigen Metall-Legierung, Sauerstoff und Stickstoff bestehen im allgemeinen aus dem Oxid des hitzebeständigen Metalls oder dem Oxid der hitzebeständigen Metall-Legierung, dem Nitrid des hitzebeständigen Metalls oder dem Nitrid der hitzebeständigen Metall-Legierung und dem Oxynitrid des hitzebeständigen Metalls oder dem Oxynitrid der hitzebeständigen Metall-Legierung. Folglich umfassen beispielsweise die Reaktionsprodukte von Zirkonium, Sauerstoff und Stickstoff Zirkoniumoxid, Zirkoniumnitrid und Zirkoniumoxynitrid. Diese Metalloxide und Metallnitride, die Zirkoniumoxid und Zirkoniumnitrid-Legierungen beinhalten, und deren Herstellung und Abscheidung sind gebräuchlich und wohl bekannt und sind unter anderem in dem US-Pat. Nr. 5,367,285 offenbart, deren Offenbarung hiermit durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0039] Die Sandwich- oder mehrlagige Schicht **32** weist im allgemeinen eine durchschnittliche Dicke von etwa 50 nm (500 Å) bis etwa 1 µm, vorzugsweise von etwa 0,1 µm bis etwa 0,9 µm und mehr bevorzugt von etwa 0,15 µm bis etwa 0,75 µm auf. Die Sandwich- oder mehrlagige Schicht enthält im allgemeinen von etwa 4 bis etwa 100 abwechselnde Schichten **34** und **36**, vorzugsweise von etwa 8 bis etwa 50 abwechselnde Schichten **34** und **36**.

[0040] Jede der Schichten **34** und **36** weist im allgemeinen eine Dicke von mindestens etwa 1,5 nm (15 Å), vorzugsweise mindestens etwa 3,0 nm (30 Å) und

mehr bevorzugt mindestens etwa 7,5 (75 Å) auf. Im allgemeinen sollten die Schichten **34** und **36** nicht dicker als etwa 0,38 µm, vorzugsweise etwa 0,25 µm und mehr bevorzugt etwa 0,1 µm sein.

[0041] Ein Verfahren zum Bilden der mehrlagigen Schicht **32** besteht darin, Sputtern oder kathodische Lichtbogenverdampfung einzusetzen, um eine Schicht **34** aus hitzebeständigem Metall wie Zirkonium oder Titan abzuscheiden, worauf reaktives Sputtern oder reaktive kathodische Lichtbogenverdampfung folgt, um eine Schicht **36** aus stickstoff- und sauerstoffhaltiger hitzebeständiger Metallverbindung oder stickstoff- und sauerstoffhaltiger hitzebeständiger Metall-Legierungsverbindung abzuscheiden.

[0042] Vorzugsweise wird die Durchflußgeschwindigkeit von Stickstoffgas und Sauerstoff bei der Aufdampfung, wie reaktives Sputtern, zwischen Null (es wird kein Gas eingeführt) bis zu der Einführung von Gas in einem gewünschten Wert variiert (gepulst), um mehrere abwechselnde Schichten aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung **36** und Reaktionsprodukten aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung, Stickstoff und Sauerstoff **34** in der Sandwichschicht **32** zu bilden.

[0043] Über der Sandwich- oder mehrlagigen Schicht **32** ist eine Farbschicht **38** aufgebracht. Die Farbschicht **38** besteht aus den Reaktionsprodukten aus einem hitzebeständigen Metall oder einer hitzebeständigen Metall-Legierung, Stickstoff und Sauerstoff. Die Farbschicht **38** besteht aus denselben stickstoffund sauerstoffhaltigen Verbindungen wie die Schichten **36**, z.B. weist die Farbschicht **38** denselben Stickstoff- und Sauerstoffgehalt wie die Verbindungen auf, die die Schichten **36** umfassen. Die Farbschicht **38** weist eine Dicke auf, die mindestens so effektiv ist, daß sie eine Farbe, genauer gesagt, eine Farbe von rostfreiem Stahl bereitstellt. Im allgemeinen beträgt diese Dicke mindestens etwa 2,5 nm (25 Å) und mehr bevorzugt mindestens etwa 50 nm (500 Å). Der obere Dickenbereich ist im allgemeinen nicht entscheidend und hängt von sekundären Abwägungen wie den Kosten ab. Im allgemeinen sollte eine Dicke von etwa 0,75 µm, vorzugsweise etwa 0,65 µm und mehr bevorzugt etwa 0,5 µm nicht überschritten werden.

[0044] Ein Variieren des Umfangs des Sauerstoffgehalts in der Farbschicht **38** wird die Farbe von rostfreiem Stahl bläulicher oder gelblicher machen. Ein Erhöhen des Sauerstoffgehalts wird die Farbschicht mit einem bläulichen Farbton versehen. Ein Senken des Sauerstoffgehalts wird die Farbschicht mit einem gelblichen Farbton versehen.

[0045] Zusätzlich zu der Sandwich- oder mehrlagigen Schicht **32** und der Farbschicht **38** können ge-

benenfalls zusätzliche aufgedampfte Schichten vorliegen. Diese zusätzlichen aufgedampften Schichten können eine Schicht beinhalten, die aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung besteht und zwischen der mehrlagigen Schicht **32** und der polymeren oder galvanisch abgeschiedenen Schicht abgeschieden ist. Zu den hitzebeständigen Metallen zählen Hafnium, Tantal, Zirkonium und Titan. Zu den hitzebeständigen Metall-Legierungen zählen Zirkonium-Titan-Legierung, Zirkonium-Hafnium-Legierung und Titan-Hafnium-Legierung. Die Schicht aus hitzebeständigem Metall oder die Schicht aus hitzebeständiger Metall-Legierung **31** fungiert im allgemeinen unter anderem als eine Erstschiicht, die die Adhäsion der Sandwichschicht **32** an der polymeren oder galvanisch abgeschiedenen Schicht verbessert. Wie in den [Fig. 2-Fig. 4](#) dargestellt, wird die Schicht aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung **31** im allgemeinen zwischen der mehrlagigen Schicht **32** und der polymeren oder galvanisch abgeschiedenen Schicht angeordnet. Die Schicht **31** weist eine Dicke auf, die im allgemeinen mindestens so effektiv ist, daß die Schicht **31** als eine Erstschiicht fungiert, d.h. die Adhäsion der mehrlagigen Schicht **32** an der darunter liegenden Schicht verbessert. Im allgemeinen beträgt diese Dicke mindestens etwa 6,0 nm (60 Å), vorzugsweise mindestens etwa 12,0 nm (120 Å) und mehr bevorzugt mindestens etwa 25,0 nm (250 Å). Der obere Dickenbereich ist nicht entscheidend und hängt im allgemeinen von Abwägungen wie den Kosten ab. Im allgemeinen sollte die Schicht **31** jedoch nicht dicker als etwa 1,2 µm, vorzugsweise etwa 0,5 µm und mehr bevorzugt etwa 0,25 µm sein.

[0046] Die Schicht aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung **31** wird mittels gebräuchlicher und wohl bekannter Aufdampfungstechniken, einschließlich Techniken zur Abscheidung aus der Dampfphase (PVD-Verfahren) wie kathodischer Lichtbogenverdampfung (cathodic arc evaporation, CAE) oder Sputtern, abgeschieden. Sputtertechniken und -gerätschaften sind unter anderem in J. Vossen und W. Kern, "Thin Film Processes II", Academic Press, 1991; R. Boxman et al., "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology", Noyes Pub., 1995; und den US-Patentschriften Nr. 4,162,954 und 4,591,418 offenbart.

[0047] Kurz gesagt, bei dem Sputterabscheidungsverfahren werden ein Target aus hitzebeständigem Metall (wie Titan oder Zirkonium), bei dem es sich um die Kathode handelt, und das Substrat in eine Vakuumkammer gegeben. Die Luft in der Kammer wird evakuiert, um in der Kammer Vakuumbedingungen herzustellen. Ein Inertgas, wie Argon, wird in die Kammer eingeführt. Die Gasteilchen werden ionisiert und zu dem Target beschleunigt, um Titan- oder Zirkoniumatome herauszulösen. Das herausgelöste Target-Material wird dann in der Regel als ein Be-

schichtungsfilm auf dem Substrat abgeschieden.

[0048] Bei der kathodischen Lichtbogenverdampfung wird ein Lichtbogen von in der Regel mehreren hundert Ampere auf der Oberfläche einer Metallkathode, wie Zirkonium oder Titan, gezündet. Der Lichtbogen verdampft das Kathodenmaterial, das dann auf den Substraten kondensiert, wodurch eine Beschichtung gebildet wird.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das hitzebeständige Metall aus Titan, Hafnium oder Zirkonium und die hitzebeständige Metall-Legierung besteht aus Zirkonium-Titan-Legierung.

[0050] Die zusätzlichen aufgedampften Schichten können auch hitzebeständige Metallverbindungen und hitzebeständige Metall-Legierungsverbindungen enthalten, bei denen es sich nicht um die oben beschriebenen Reaktionsprodukte aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung, Sauerstoff und Stickstoff handelt. Zu diesen hitzebeständigen Metallverbindungen und hitzebeständigen Metall-Legierungsverbindungen zählen die Oxide des hitzebeständigen Metalls und die Oxide der hitzebeständigen Metall-Legierung, die Carbide des hitzebeständigen Metalls und die Carbide der hitzebeständigen Metall-Legierung, die Nitride des hitzebeständigen Metalls und die Nitride der hitzebeständigen Metall-Legierung und die Carbonitride des hitzebeständigen Metalls und die Carbonitride der hitzebeständigen Metall-Legierung.

[0051] In einer Ausführungsform der Erfindung, wie in [Fig. 4](#) dargestellt, wird eine Schicht **39**, die aus Oxid eines hitzebeständigen Metalls oder Oxid einer hitzebeständigen Metall-Legierung besteht, über der Farbschicht **38** angeordnet. Die Oxide eines hitzebeständigen Metalls und die Oxide einer hitzebeständigen Metall-Legierung, aus denen die Schicht **39** besteht, beinhalten, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Hafniumoxid, Tantaloxid, Zirkoniumoxid, Titanoxid und ein Oxid einer Zirkonium-Titan-Legierung, vorzugsweise Titanoxid, Zirkoniumoxid und ein Oxid einer Zirkonium-Titan-Legierung. Diese Oxide und deren Herstellung sind gebräuchlich und wohl bekannt.

[0052] Die Schicht **39** ist dahingehend effektiv, die Beschichtung mit verbesserter chemischer Beständigkeit, wie Säure- oder Basenfestigkeit, zu versehen. Die Schicht **39**, die Oxid eines hitzebeständigen Metalls oder Oxid einer hitzebeständigen Metall-Legierung enthält, weist im allgemeinen eine Dicke auf, die mindestens dahingehend effektiv ist, eine verbesserte chemische Beständigkeit bereitzustellen. Im allgemeinen beträgt diese Dicke mindestens etwa 10 Å, vorzugsweise mindestens etwa 25 Å und mehr bevorzugt mindestens etwa 4,0 nm (40 Å). Die Schicht

39 sollte dünn genug sein, so daß es die Farbe der darunter liegenden Farbschicht **38** verbirgt. Das soll heißen, die Schicht **39** sollte dünn genug sein, so daß sie nicht opak oder im wesentlichen transparent ist. Im allgemeinen sollte die Schicht **39** nicht dicker als etwa 0,10 µm, vorzugsweise etwa 25,0 nm (250 Å) und mehr bevorzugt etwa 10,0 nm (100 Å) sein.

[0053] Die Farbe von rostfreiem Stahl der Beschichtung kann durch einen designierten Standard der Farbe von rostfreiem Stahl kontrolliert oder vorher bestimmt werden. In dem Fall, in dem die Farbschicht **38** aus den Reaktionsprodukten aus einem hitzebeständigen Metall oder einer hitzebeständigen Metall-Legierung, Stickstoff und Sauerstoff besteht, kann die Farbe von rostfreiem Stahl kann durch eine Erhöhung oder Senkung des Verhältnisses von Stickstoff zu Sauerstoff in dem Gasgesamtfluß so eingestellt werden, daß sie geringfügig gelblicher oder bläulicher ist. Eine polierte oder geschliffene Oberflächenbeschaffenheit von rostfreien Stählen kann genau angepaßt werden.

[0054] Damit die Erfindung einfacher verstanden werden kann, wird das folgende Beispiel bereitgestellt. Das Beispiel ist veranschaulichend und beschränkt die Erfindung nicht darauf.

BEISPIEL 1

[0055] Messingarmaturen werden in ein gebräuchliches Reinigungsmitteltauchbad gegeben, das die standardmäßigen und wohl bekannten Seifen, Detergentien, Dispergiermittel und dergleichen enthält und bei einem pH-Wert von 8,9–9,2 und einer Temperatur von 82–93 °C (180–200 °F) für etwa 10 Minuten gehalten wird. Die Messingarmaturen werden dann in gebräuchliches alkalisches Ultraschallreinigungsmittelbad gegeben. Das Ultraschallreinigungsmittelbad hat einen pH-Wert von 8,9–9,2, wird bei einer Temperatur von etwa 71–82 °C (160–180 °F) gehalten und enthält die gebräuchlichen und wohl bekannten Seifen, Detergentien, Dispergiermitteln und dergleichen. Nach der Ultraschallreinigung werden die Armaturen abgespült und getrocknet.

[0056] Eine polymere Grundierungszusammensetzung wird mittels einer standardmäßigen und gebräuchlichen Pistole mit hohem Volumen und niedrigem Druck auf die gereinigten und getrockneten Armaturen aufgebracht. Das Polymer besteht aus 35 Gewichtsprozent styrolisiertem Acrylharz, 30 Gewichtsprozent Melaminformaldehydharz und 35 Gewichtsprozent Bisphenol-A-Epoxidharz. Das Polymer wird in ausreichend Lösemitteln gelöst, um eine polymere Zusammensetzung bereitzustellen, die etwa 43 Gewichtsprozent Feststoffe enthält. Nachdem die Grundierung auf die Armaturen aufgebracht wurde, werden die Armaturen 20 Minuten stehen gelassen, damit das sie umgebende Lösemittel abdunstet. Die

Armaturen werden dann zwei Stunden bei 191 °C (375 °C) gebrannt. Die resultierende gehärtete polymere Grundierung weist eine Dicke von etwa 20 µm auf.

[0057] Die mit Polymer beschichteten Armaturen werden in ein Gefäß zum Galvanisieren mit kathodischer Lichtbogenverdampfung gegeben. Das Gefäß ist im allgemeinen ein zylindrisches Gehäuse, das eine Vakuumkammer enthält, die darauf eingerichtet ist, mittels Pumpen evakuiert zu werden. Eine Quelle von Argongas ist an die Kammer durch ein regulierbares Ventil zum Variieren der Durchflußgeschwindigkeit von Argon in die Kammer angeschlossen. Darüber hinaus sind Quellen von Stickstoff- und Sauerstoffgas an die Kammer durch regulierbare Ventile zum Variieren der Durchflußgeschwindigkeiten von Stickstoff und Sauerstoff in die Kammer angeschlossen.

[0058] Eine zylindrische Kathode ist in der Mitte der Kammer angebracht und an negative Ausgänge einer variablen Gleichstromversorgung angeschlossen. Die positive Seite der Stromversorgung ist an die Kammerwand angeschlossen. Das Kathodenmaterial umfaßt Zirkonium.

[0059] Die beschichteten Armaturen sind auf Spindeln montiert, von denen 16 auf einem Ring um die Außenfläche der Kathode montiert sind. Der gesamte Ring dreht sich um die Kathode, während sich jede Spindel auch um seine eigene Achse dreht, was in einer so genannten Planetenbewegung resultiert, die für eine gleichmäßige Aussetzung der Armaturen, die um jede Spindel herum montiert sind, gegenüber der Kathode sorgt. Der Ring dreht sich in der Regel mit mehreren Umdrehungen pro Minute, während jede Spindel mehrere Umdrehungen pro Ringumdrehung vollführt. Die Spindeln sind von der Kammer elektrisch isoliert und mit drehbaren Kontakten versehen, so daß während der Beschichtung eine Vorspannung auf die Substrate angelegt werden kann.

[0060] Die Vakuumkammer wird auf einen Druck von etwa 1,33–0,013 mPa (10^{-5} – 10^{-7} Torr) evakuiert und auf etwa 100 °C erhitzt.

[0061] Die mit Polymer beschichteten Armaturen werden dann einer Lichtbogenplasmareinigung unter hoher Vorspannung unterzogen, bei der eine (negative) Vorspannung von etwa 500 Volt auf die galvanisch beschichteten Armaturen angelegt wird, während ein Lichtbogen von ungefähr 500 Ampere gezündet und auf der Kathode aufrechterhalten wird. Die Dauer der Reinigung beträgt ungefähr fünf Minuten.

[0062] Argongas wird mit einer Geschwindigkeit eingeführt, die dazu ausreicht, einen Druck von etwa 20 Pa (2×10^{-1} Millibar) aufrechtzuerhalten. Eine

Erstschrift wird auf die Polymerschicht aufgebracht. Ein Stickstoff- und Sauerstofffluß wird periodisch mit einer Durchflußgeschwindigkeit in die Vakuumkammer eingeführt, wobei die Geschwindigkeit dazu ausreicht, einen Stickstoff- und Sauerstoffgehalt von jeweils etwa 6 bis 16 Atomprozent bereitzustellen. Dieser Stickstofffluß beträgt etwa 4 bis 20 % des Gesamtflusses von Argon, Stickstoff und Sauerstoff und der Sauerstofffluß beträgt etwa 4 bis 20 % des Gesamtflusses von Argon, Stickstoff und Sauerstoff. Die Lichtbogenentladung setzt sich während des Flusses bei ungefähr 500 Ampere fort. Die Stickstoff- und Sauerstoffdurchflußgeschwindigkeit wird gepulst, das soll heißen, sie wird periodisch von etwa 10 % bis 20 % des Gesamtflusses und einer Durchflußgeschwindigkeit von etwa Null geändert. Der Zeitraum der Stickstoff- und Sauerstoffpulsation beträgt eine bis zwei Minuten (30 Sekunden bis eine Minute ein, dann aus). Die Gesamtdauer der gepulsten Abscheidung beträgt etwa 15 Minuten, was in einem Stapel (mehreren Lagen) von etwa 10 bis 15 Schichten mit einer Dicke von etwa einem bis etwa 0,25 nm (2,5 Å) bis etwa 0,75 nm (7,5 Å) für jede Schicht resultiert.

[0063] Nachdem die mehrlagige Schicht abgeschieden wurde, wird der Stickstoff- und Sauerstoffdurchflußgeschwindigkeit bei einer Durchflußgeschwindigkeit angelassen, die dazu ausreicht, einen gesamten Stickstoff- und Sauerstoffgehalt von etwa 5 bis etwa 28 Atomprozent bereitzustellen, wobei diese Stickstoff- und Sauerstoffdurchflußgeschwindigkeit etwa 4 bis etwa 30 % des Gesamtflusses von Argon, Stickstoff und Sauerstoff für einen Zeitraum von etwa 5 bis 10 Minuten beträgt, um die Farbschicht auf der mehrlagigen Schicht zu bilden. Nachdem diese Farbschicht abgeschieden wurde, wird der Stickstofffluß gestoppt und ein Sauerstofffluß von ungefähr 0,1 Standardliter pro Minute wird für eine Dauer von dreißig Sekunden bis eine Minute fortgesetzt. Es wird eine dünne Schicht aus Zirkoniumoxid mit einer Dicke von ungefähr 5,0–12,5 nm (50 Å–125 Å) gebildet. Der Lichtbogen wird zum Ende dieser letzten Abscheidungsperiode gelöscht, die Vakuumkammer wird belüftet und die beschichteten Substrate werden herausgenommen.

[0064] Während bestimmte Ausführungsformen der Erfindung zu Veranschaulichungszwecken beschrieben wurden, versteht es sich, daß es verschiedene Ausführungsformen und Modifikationen innerhalb des allgemeinen Schutzzumfangs der Erfindung gibt.

Patentansprüche

1. Gegenstand, der auf mindestens einem Abschnitt seiner Oberfläche eine schützende und dekorative Beschichtung aufweist, die das Aussehen von rostfreiem Stahl hat, mit:
einer Schicht bestehend aus Polymer;
einer mehrlagigen Schicht bestehend aus Schichten

bestehend aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung abwechselnd mit Schichten bestehend aus Reaktionsprodukten aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung, Stickstoff und Sauerstoff; einer Farbschicht bestehend aus Reaktionsprodukten aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung, Stickstoff und Sauerstoff; wobei der gesamte Stickstoff- und Sauerstoffgehalt der Reaktionsprodukte aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung, Stickstoff und Sauerstoff von 4 bis 32 Atomprozent beträgt, mit einem Stickstoffgehalt von mindestens 3 Atomprozent.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der gesamte Stickstoff- und Sauerstoffgehalt von 5 bis 28 Atomprozent beträgt, mit einem Stickstoffgehalt von mindestens 4 Atomprozent.

3. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei eine Schicht bestehend aus hitzebeständigem Metalloxid oder hitzebeständigem Metall-Legierungsoxid auf der Farbschicht aufgebracht ist.

4. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei eine Erstschicht aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung auf der Polymerschicht aufgebracht ist.

5. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei eine Chromschicht auf der Polymerschicht aufgebracht ist.

6. Gegenstand nach Anspruch 5, wobei eine Erstschicht aus hitzebeständigem Metall oder hitzebeständiger Metall-Legierung auf der Chromschicht aufgebracht ist.

7. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei das hitzebeständige Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Hafnium, Zirkonium und Titan besteht.

8. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei die hitzebeständige Metall-Legierung eine Zirkonium-Titan-Legierung ist.

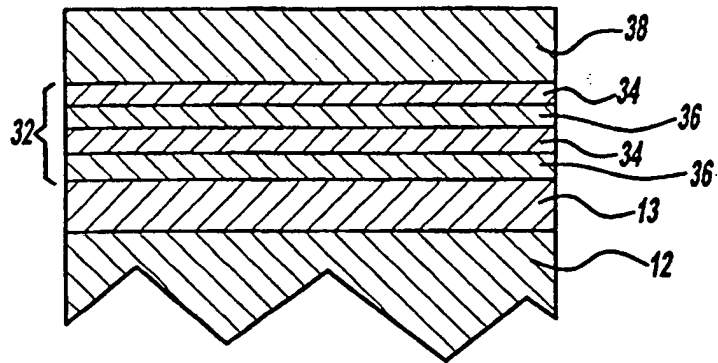
9. Gegenstand nach Anspruch 3, wobei das hitzebeständige Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Hafnium, Zirkonium und Titan besteht.

10. Gegenstand nach Anspruch 6, wobei das hitzebeständige Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Hafnium, Zirkonium und Titan besteht.

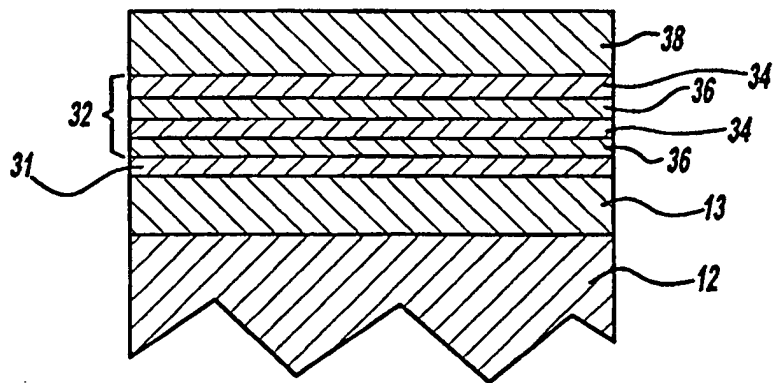
11. Gegenstand nach Anspruch 6, wobei die hitzebeständige Metall-Legierung eine Zirkonium-Titan-Legierung ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

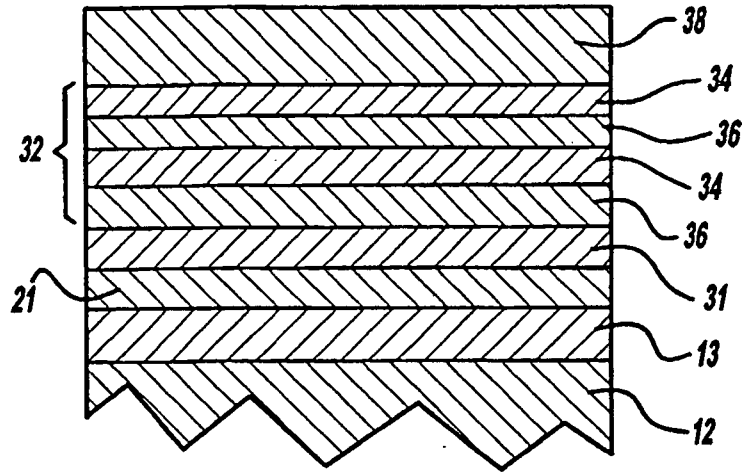
Anhängende Zeichnungen



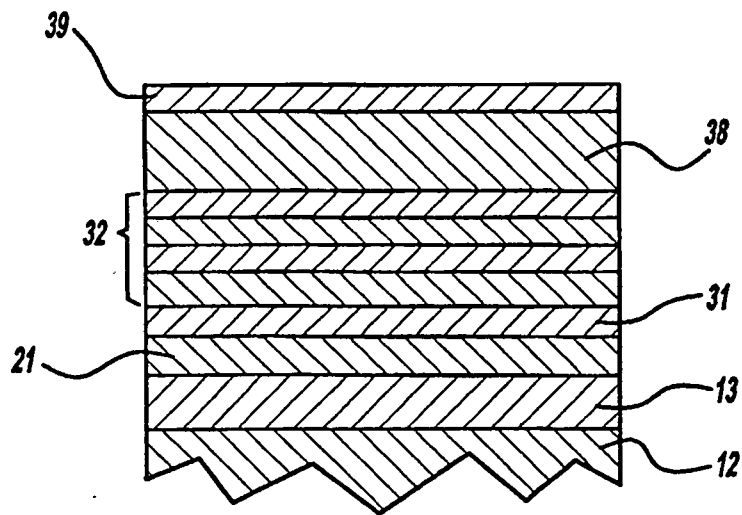
Figur - 1



Figur - 2



Figur - 3



Figur - 4