



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106457753 B

(45)授权公告日 2019.05.10

(21)申请号 201580023757.5

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.02.20

B05D 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B05D 1/18(2006.01)

申请公布号 CN 106457753 A

B05D 1/02(2006.01)

(43)申请公布日 2017.02.22

B05D 1/30(2006.01)

(30)优先权数据

B05D 3/00(2006.01)

2014900781 2014.03.07 AU

B05D 3/14(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B05D 3/06(2006.01)

2016.11.07

B05D 5/08(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B05D 7/02(2006.01)

PCT/AU2015/000093 2015.02.20

B05D 7/24(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

(56)对比文件

W02015/131223 EN 2015.09.11

US 2013/0194687 A1, 2013.08.01,

(73)专利权人 南澳大利亚大学

US 2013/0194687 A1, 2013.08.01,

地址 澳大利亚南澳大利亚

CN 101726767 A, 2010.06.09,

专利权人 SMR专利责任有限公司

CN 101160360 A, 2008.04.09,

(72)发明人 C·J·霍尔 D·R·埃文斯

CN 1460060 A, 2003.12.03,

西蒙·大卫·菲尔德

US 6231992 B1, 2001.05.15,

迪安·卡鲁索

US 2003/0148044 A1, 2003.08.07,

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

US 2007/0202344 A1, 2007.08.30,

有限公司 11262

US 5763024 A, 1998.06.09,

代理人 郑霞

审查员 李闪

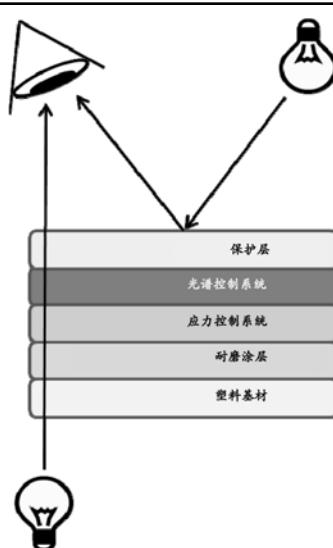
权利要求书2页 说明书28页 附图3页

(54)发明名称

用于塑料基材的装饰涂层

(57)摘要

本发明涉及用于塑料基材的装饰涂层，所述装饰涂层理想地是稳定的且耐用的涂层，其是光谱可调的以允许选择多种外观，并且理想地提供装饰金属表面处理。更特别地，本发明提供具有包括光谱控制系统和应力控制系统的装饰涂层的塑料基材。所述光谱控制系统包括交替的吸收层和透明层，所述应力控制系统将所述装饰涂层的整体残余应力控制在理想的范围内。进一步提供具有光谱控制系统和应力控制系统的装饰涂层应用至塑料基材的方法。



1. 一种涂布装饰涂层的塑料基材，所述装饰涂层包括光谱控制系统和应力控制系统，所述光谱控制系统为多层且任选地包括保护层，并且所述应力控制系统为在所述光谱控制系统和基材之间的至少一个单层，

其中所述光谱控制系统的多层为与透明层交替的吸收层，选择所述光谱控制系统的光学厚度以使装饰涂层获得期望的光学效应，

并且其中所述应力控制系统的至少一层具有一定量的压缩应力，其使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力是压缩的，

其中用于所述应力控制系统的材料选自： $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{Ny}$ 、 $\text{CrN}_x$ 、 $\text{NbO}_x$ 、 $\text{TaO}_x$ 、 $\text{ZrO}_x$ ，其中x和y都在0.1和2.0之间，

其中在装饰涂层和基材之间包括硬涂层；

其中所述应力控制系统的至少一层具有一定量的压缩应力，其使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力小于-6MPa且大于-300MPa；

其中所述吸收层为包括具有在400至1000nm光谱范围内测量的光学消光系数大于1的材料的层；且

其中所述透明层为包括具有在400至1000nm光谱范围内测量的光学消光系数小于1的材料的层。

2. 根据权利要求1的涂布的塑料基材，其中所述吸收层材料为具有使折射率和消光系数的总和大于2且消光系数本身大于1的折射率的金属、类金属或金属合金。

3. 根据权利要求2的涂布的塑料基材，其中所述吸收层材料选自：铬、铝、钛、镍、钼、锆、钨、硅、铌、钽、钒、钴、锰、银、锌、铟、锗、锡及其混合物；和其氧化物、氮化物、硼化物、氟化物或碳化物，及其混合物。

4. 根据权利要求1的涂布的塑料基材，其中所述透明层材料为具有使折射率和消光系数的总和小于3且消光系数本身小于1的折射率的金属、类金属或金属合金。

5. 根据权利要求4的涂布的塑料基材，其中所述透明层材料选自：硼、硅、锗、锑、碲、钋、铌、锆、镁、锡、钽、铝、铬、钛及其混合物；和其氧化物、氮化物、硼化物、氟化物或碳化物，及其混合物。

6. 根据权利要求1至5中任一项的涂布的塑料基材，其中所述光谱控制系统为由不同折射率的材料的交替层组成的干涉系统。

7. 根据权利要求1至5中任一项的涂布的塑料基材，其中所述光谱控制系统包括作为光谱控制系统最外层的保护层。

8. 根据权利要求7的涂布的塑料基材，其中所述保护层为等离子体聚合的六甲基二硅氧烷(HMDSO)、经由蒸发或液体转移技术沉积的氟聚合物基涂层或液体硬涂层。

9. 根据权利要求1至5中任一项的涂布的塑料基材，其中所述应力控制系统的至少一层具有一定量的压缩应力，其使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力小于-63MPa。

10. 根据权利要求1至5中任一项的涂布的塑料基材，其中所述应力控制系统的至少一层具有一定量的压缩应力，其使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力小于-76MPa。

11. 根据权利要求1至5中任一项的涂布的塑料基材，其中所述应力控制系统的至少一

层具有一定量的压缩应力,其使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力小于-112MPa。

12.根据权利要求1至5中任一项的涂布的塑料基材,其中所述应力控制系统的至少一层具有一定量的压缩应力,其使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力大于-250MPa。

13.根据权利要求1至5中任一项的涂布的塑料基材,其中所述应力控制系统为一个单层材料。

14.根据权利要求1至5中任一项的涂布的塑料基材,其中所述应力控制系统为多层系统,包括沉积在所述基材上的第一压缩层或微拉伸层和沉积在其上的第二压缩层,所述第二压缩层当沉积时产生比第一压缩层或微拉伸层更高水平的压缩应力。

15.一种将装饰涂层应用于塑料基材的方法,所述装饰涂层提供给涂布的基材期望的光学效应,所述装饰涂层包括光谱控制系统和应力控制系统,所述光谱控制系统为多层且任选地包括保护层,所述应力控制系统为至少一个单层,其中所述光谱控制系统的多层为与透明层交替的吸收层,所述方法包括:

a.确定期望的光学效应;

b.根据所述光谱控制系统所需的光学厚度,确定将提供期望的光学效应的合适光谱控制系统;

c.确定合适的应力控制系统,其具有一定量的压缩应力,使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力是压缩的;

d.在所述塑料基材上涂布该合适的应力控制系统;

e.在所述应力控制系统上涂布该合适的光谱控制系统;和

从而形成具有期望颜色的涂布的塑料基材,

其中用于所述应力控制系统的材料选自:Si<sub>0</sub><sub>x</sub>、Si<sub>0</sub><sub>x</sub>N<sub>y</sub>、CrN<sub>x</sub>、NbO<sub>x</sub>、TaO<sub>x</sub>、ZrO<sub>x</sub>,其中x和y都在0.1和2.0之间,

其中在装饰涂层和基材之间包括硬涂层,

其中所述应力控制系统的至少一层具有一定量的压缩应力,其使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力小于-6MPa且大于-300MPa;

其中所述吸收层为包括具有在400至1000nm光谱范围内测量的光学消光系数大于1的材料的层;且

其中所述透明层为包括具有在400至1000nm光谱范围内测量的光学消光系数小于1的材料的层。

## 用于塑料基材的装饰涂层

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求2014年3月7日提交的澳大利亚临时申请号2014900781的优先权，将其全部内容通过参考并入本文。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及用于塑料基材的装饰涂层，所述装饰涂层理想地是稳定的且耐用的涂层，其是光谱可调的以允许选择多种外观，包括铬色彩，从枪金属灰到钢琴黑，或拉丝金属(brushed-metal)外观，理想地提供装饰金属表面处理。虽然本发明涂层的主要作用通常应当是作为汽车饰件(内部和外部)、消费品(比如家用电器)和各种电气产品(比如开关壳)中的装饰金属表面处理，但是应当理解本发明不限于仅仅那些用途。

[0004] 发明背景

[0005] 装饰涂层，特别是装饰金属表面处理变得越来越期望作为多种消费品的设计表面，包括高端汽车内部和外部饰件部件、消费品和家庭用品、以及流行的家庭电子产品，并且用作那些用品的部分或全部表面。此外，具有定制颜色和色彩(通常具有“拉丝金属”外观)的铬表面处理变得越来越令人期望。这样的涂层包括有色的和深黑色的铬以及缎光表面处理。

[0006] 虽然块体金属可用于这样的应用的，但是其工作时不仅重且麻烦，而且困难且设备昂贵，并且抛光成这类部件常见的复杂形状。另外，块体金属通常不支持‘令人惊奇和愉悦的’隐藏照明或背光照明，也不适合于形成其中部分表面具有与另一部分表面不同外观的表面。因此，在这样的情况下其往往更期望利用塑料基材。

[0007] 虽然金属外观油漆、薄膜层板和金属油墨提供了在塑料基材上产生铬外观表面的选择，但是它们缺乏这些类型的表面处理所需的可靠的外观且通常显示较差的耐用性。

[0008] 塑料电镀是将金属比如铜镍和铬沉积在塑料表面上以产生高质量的表面处理的常用方法。虽然这些提供高耐用性，但是它们往往容易出现腐蚀(Na、Mg或Ca盐)问题，并且电镀本身使用环境不能忍受的危险物品(比如Cr<sup>6+</sup>)。此外，它们缺乏覆盖所有色谱区域以提供在铬上的颜色可调性(colour tunability)和黑色深度的宽定制化(customisation)的灵活性。例如，电镀工提供有色的铬，其不仅提供有限的耐用性色牢度，而且限制了色谱的比表面积，通常为在正a\*和b\*色空间(在CIELAB系统中)，其为黄色外观。

[0009] 而且，电镀是完全不透明，并且通常不支持‘令人惊奇和愉悦的’隐藏照明或背光照明。除了金属饰面之外，背光照明正常委设计师创建新的表面功能性、提高他们的产品价值和进一步区别他们与他们的竞争者的一种独特的烙印法。烙印背光照明的实例包括将图标或显示隐藏在有色的塑料或膜之后，并且面料和图形的背光使消费者产生‘令人惊奇和愉悦的’感觉。

[0010] 在塑料表面上物理气相沉积(PVD)也是一种将金属镀层应用于塑料表面，产生金属外观表面处理且可以产生足够薄以允许光透射的常见方法。然而，这样的涂层在满足甚至大多数基本消费者的测试要求方面是物理和环境上不足以耐用的。

[0011] 实际上,上述金属涂层中没有一个具有提供允许光透射的装饰表面处理的可调的性质。没有提供汇集如下能力的涂层:金属表面处理的光谱和光学可调性,产生从亮色到深黑色的功能性、高度耐用的、可定制的铬表面(例如),具有背光功能性(如果想要)。

[0012] 因此,需要一种用于塑料基材耐用的、光谱可调整的表面,其允许选择宽范围的外观,比如高强度黑色,并且其可以是基本上透明的,以便允许隐藏照明功能性(如果需要)。

[0013] 包括上述背景技术的讨论是为了解释本发明的上下文。其不能被看作承认所提及的任何材料在任一项权利要求的优先权日是公开的、已知的或普通一般知识的一部分。

#### [0014] 发明概述

[0015] 本发明提供一种涂布装饰涂层的塑料基材,所述装饰涂层包括光谱控制系统和应力控制系统,所述光谱控制系统为多层且任选地包括保护层,并且所述应力控制系统为在所述光谱控制系统和基材之间的至少一个单层,

[0016] 其中所述光谱控制系统的多层为与透明层交替的吸收层,选择所述光谱控制系统的光学厚度以使装饰涂层获得期望的光学效应,

[0017] 并且其中所述应力控制系统的至少一层具有一定量的压缩应力,其使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力是压缩的。

[0018] 为了理解本发明,重要的是理解短语“期望的光学效应”在本文的含义和确定期望的光学效应随后对于如何光谱学调整装饰涂层以提供具有该期望的光学效应的涂布的基材的影响。

[0019] 期望的光学效应将具有期望的产品表面、或表面的一部分(当从前面观察时)的外观,所述产品包括根据本发明的涂布的基材。期望的光学效应将由期望的透射色(transmitted colour)、期望的镜反射色和期望的漫反射色的组合组成,考虑了装饰涂层、塑料基材和存在或不存在背光的综合影响。在这方面,塑料基材需要被考虑该基材本身可以是有色的或透明的,或者可以埋入颗粒以提供具有雾浊外观(hazy appearance)的未涂布的基材,或者可以具有带一定质地的其(未涂布的)表面的一个或两个,所述质地比如可以用于提供“拉丝金属”外观。虽然所有这些特征都将有助于最终产品的整体外观,但是应当理解装饰涂层,并且特别是光谱控制系统,其在本发明中是可调整的,以允许获得期望的光学效应。

[0020] 关于期望的透射色、期望的镜面反射色和期望的漫反射色,在整个说明书中提及“颜色”是指根据1976CIE L\*a\*b\*空间(或CIELAB)颜色模型测量L\*、a\*和b\*值定义的颜色,其是以立方体形式组织的大致均匀的色标。在正交的a\*和b\*色轴中,正a\*值为红色,负a\*值为绿色,正b\*值为黄色,且负b\*值为蓝色,而亮度(或灰度)L\*的垂直标度为从0(黑色)到100(白色),允许三个点定位总颜色E。颜色的色度(C\*)定义为 $\sqrt{(a^*{}^2+b^*{}^2)}$ ,并用于定量色级而与其亮度无关。

[0021] 也应当理解,提及“透射”色和“反射”色指在已经透射穿过物体之后光的颜色(“透射色”)或在被物体表面反射后光的颜色(“反射色”)。此外,相对于反射色,“镜面反射”指来自物体表面的光的镜样反射,其中来自单一入射方向的光反射到单一出射方向,而“漫反射”当然指入射光在大量方向上反射。

[0022] 因此,光谱控制系统理想地用于改变光谱反射和透射,因此获得用于涂布的基材的期望的光学效应。特别地,选择光谱控制系统的光学厚度,使得装饰涂层获得期望的光学

效应。在一个形式中,光谱透射的数值主要由光谱控制系统之内吸收层的总光学厚度控制。然而,反射色和透射色都由光谱控制系统之内的吸收层和透明层之间的干涉效应控制。通过控制光谱控制系统所有层(包括根据需要的吸收层和透明层)的光学厚度,可以“调整”该干涉效应,使得可以获得期望的反射色和透射色。

[0023] 在一个优选的形式中,首先,选择获得期望的透射(transmission)的光学厚度,所述透射受吸收层的综合光学厚度控制。确定了该目标,通过使用薄膜造模软件(比如Tfcalc<sup>TM</sup>)进一步优化透明层的光学厚度和单独吸收层之间的厚度比例,以通过干涉效应获得期望的反射色。

[0024] 例如,所需的产品可能在位于照亮显示之前需要光泽黑的外观。这可以经由具有低、中性反射色(具有可忽略的漫反射色)的装饰涂层获得。这将呈现为期望的穿透色L\*=44,a\*=0,b\*=0和期望的镜反射色L\*=25,a\*=0,b\*=0。

[0025] 作为进一步的实例,使用CrZr合金作为吸收层,为了获得~14% %T的吸收层的综合厚度可以为~16.4nm。为了获得期望的干涉,可以使用四个层叠,使得吸收层的综合厚度分成两层,9.7nm和6.7nm,首先沉积较厚的层。然后,SiO<sub>2</sub>透明层可以用于分隔两个吸收层,最后的SiO<sub>2</sub>层沉积在其上。在该实例中,使用包括CrZr/SiO<sub>2</sub>/CrZr/SiO<sub>2</sub>的光谱控制系统,其中通过薄膜建模程序优化与CrZr层组合的SiO<sub>2</sub>层的厚度,以获得期望的反射色。

[0026] 在这方面,应当理解“光学厚度”是给定材料阻止多少光穿过其中的一个无量纲量度,来源于复折射率与光束穿过材料的距离的乘积。其也称为光程长度。复折射率是由实部(定义为折射率)和虚部(定义为消光系数)组成的数。则应当理解对于任何给定的材料层,光学厚度(t)定义为材料的折射率(n)乘以在该处理波长(对于该波长的折射率)标准化的该层的物理厚度(d)。例如,因此可以使用在波长550nm的折射率计算光学厚度。例如,铬:n<sub>550</sub>=3.17,对应于0.288的光学厚度具有50nm的物理厚度,而SiO<sub>2</sub>:n<sub>550</sub>=1.455,对应于0.265的光学厚度具有100nm的物理厚度。

[0027] 也应当理解,在整个说明书中提及的“吸收层”是指包括具有在400至1000nm光谱范围内测量的光学消光系数大于1的材料或材料混合物的层。此外,应当理解在整个说明书中提及“透明层”是指包括具有在400至1000nm光谱范围内测量的光学消光系数小于1的材料或材料混合物的层。

[0028] 如果在本发明的装饰涂层中使用,则保护层应当应用于光谱控制系统的上部(因此,是最外层),以提供增强的耐磨性、耐指纹性(fingerprint resistance)和“容易清理(easy clean)”功能性。用于这种保护层的合适的材料可以是等离子体聚合的六甲基二硅氧烷(HMDSO)、蒸发或液体转移技术沉积的氟聚合物基涂层、或经由旋转、浸渍、喷雾或流涂技术应用的液体硬涂层,含或不含用于雾度控制的颗粒添加剂(消光添加剂)。

[0029] 如果使用保护层,则其形成光谱控制系统的部分(因此,是装饰涂层的部分),因此,也需要以与上述相同的方式调整其对于期望的光学效应的影响。实际上,在其中采用保护层的本发明的形式中,则其应当是选择使得装饰涂层获得期望的光学效应的保护层加吸收层和透明层的综合光学厚度。

[0030] 对于光谱控制系统的吸收层,如上所述,这些为包括具有在400至1000nm金属的光谱范围内测量的光学消光系数大于1的材料或材料混合物的层。优选地,这些材料为具有使折射率和消光系数的总和大于2而同时保持消光系数本身大于1的折射率的金属、类金属、

金属合金或其混合物。对于光谱控制系统的透明层,也如上所述,这些为包括具有在400至1000nm金属的光谱范围内测量的光学消光系数小于1的材料或材料混合物的层。优选地,这些材料为具有使折射率和消光系数的总和小于3而同时保持消光系数本身小于1的折射率的金属、类金属、金属合金(或其混合物)。

[0031] 在该形式中,光谱控制系统为由不同折射率的材料的交替层组成的干涉系统,理论上在相邻层之间具有相对高折射率对比度。在这方面,可以通过选择具有合适低折射率的材料的透明层和具有合适高折射率的材料的吸收层获得这样的折射率对比度。在这方面,折射率之差应当高达有可能减小产生期望的反射色所需的整体膜厚度。期望具有最小可能的实用材料的低折射率材料。

[0032] 为此目的,用于吸收层的合适的材料可以选自包括下述的金属、类金属或金属合金:铬、铝、钛、镍、钼、锆、钨、硅、铌、钽、钒、钴、锰、银、锌、铟、锗、锡、及其混合物;和其氧化物、氮化物、硼化物、氟化物或碳化物,及其混合物。最优先地,至少一层为铬或铬混合物,比如Cr-Zr、Cr-Ni或Cr-Mo,或其碳化物或氮化物,比如Cr-N。

[0033] 用于透明层的合适的材料可以选自包括下述的金属、类金属和金属合金:硼、硅、锗、锑、碲、钋、铌、锆、镁、锡、钽、铝、铬、钛及其混合物;和其氧化物、氮化物、硼化物、氟化物或碳化物,及其混合物。最优先地,至少一层由氧化物比如SiO<sub>2</sub>形成。

[0034] 将光谱控制系统的多层应用于应力控制系统可以采用的优选的沉积方法也可以选自任何合适的真空气相沉积系统,比如热蒸发、电子束蒸发(有或者没有离子束辅助)或溅射沉积。溅射沉积是优选的方法。另外,塑料基材的表面可以首先进行表面处理,以改善应力控制系统和光谱控制系统之间的粘附。表面处理可以选自等离子体放电、电晕放电、辉光放电和UV射线中的任一种。

[0035] 当然,光谱控制系统的每个单独层的优选的光学厚度应当取决于期望的光学效应。因此,对于每种不同的产品,期望应当有不同的“优选的光学厚度”设定值。注意到,在比如上述提供的实例中的四个层叠的光谱控制系统中,预期第一CrZr层可以具有范围在2至40nm之间的优选的物理厚度。第二层可以具有范围在20至200nm之间的优选的物理厚度。第二层可以具有范围在48至101nm之间的更优选的物理厚度。第三层可以具有范围在2至40nm之间的优选的物理厚度。第三层可以具有范围在6.7至25nm之间的更优选的物理厚度。第四层可以具有范围在15至200nm之间的优选的物理厚度。第四层可以具有范围在15至40nm之间的更优选的物理厚度。

[0036] 现在转向应力控制系统的说明,如上所述,应力控制系统理论上由一层或多层可以确保装饰涂层的整体残余应力是压缩的(当在不存在任选的保护层下测量时)且与塑料基材相容的材料组成。在这方面,“相容的”层是显示良好地黏附塑料基材的层。

[0037] 在这方面,在该应力范围内,已经发现涂布的基材在整个耐用性测试比如盐沫、热冲击、干热、浸泡和湿度测试中显示出良好的性能。在整个说明书中,该范围被称为“期望的应力窗”。话虽如此(Having said that),期望的应力窗的可替代范围为小于-6MPa、或小于-63MPa、或小于-76MPa、或小于-100MPa、或小于-110MPa、或小于-112MPa、或小于160MPa。此外,应力窗的更低范围可以是-360MPa或更大、-359MPa或更大、-300MPa或更大、-250MPa或更大、或-200MPa或更大。本发明也涵盖这些范围的其他组合。例如,应力窗可以在0MPa至-300MPa之间;-63MPa至-300MPa、-75MPa至-300MPa、-110MPa至-300MPa或0MPa至-250MPa

等。

[0038] 如上所述,应力控制系统理想地用于平衡装饰涂层的整体残余应力,使得整体残余应力保持在期望的在应力窗内。在这方面,当选择吸收层和透明层(以及保护层,如果存在)的综合光学厚度使得光谱控制系统提供期望的光学效应时,应力控制系统需要包括一定量的压缩应力层,以便将装饰涂层的整体残余应力保持在期望的应力窗内。

[0039] 将光谱控制系统的一层或多层应用于塑料基材可以采用的优选的沉积方法也可以选自任何合适的真空气相沉积系统,比如热蒸发、电子束蒸发(有或者没有离子束辅助)或溅射沉积。溅射沉积是优选的方法。另外,基材的表面可以首先进行表面处理,以改善应力控制系统和基材之间的粘附。表面处理可以选自等离子体放电、电晕放电、辉光放电和UV射线中的任一种。

[0040] 在一个形式中,可以通过优化一个或多个其层的沉积参数调整应力控制系统以获得期望的应力窗。这些参数包括溅射能力、气体压力、氮气掺杂和涂层厚度。也可以通过经由基材加热引入热应力部件,或通过在应力控制系统沉积之前直接进行预处理加工,将应力调整为更可压缩(或不可拉伸)。应力控制系统与光谱控制系统的相互作用很复杂,并且根据整个装饰涂层是完全涂层“层叠(stack)”来理想地进行整体残余应力的调整。

[0041] 在这方面,整体残余应力是测量的应力控制系统和光谱控制系统(没有保护层,即使当使用这样的保护层时)作为沉积在玻璃显微镜盖玻片上的完全层叠的应力特性。应力测量是通过在涂层沉积之前和之后将载玻片置于应力测量装置(比如Sigma Physik SIG-500SP)中获得的。

[0042] 通常,在小范围内调整光谱控制系统中的应力,因为所述层需要保持接近完美(和一致的)组合物以获得期望的光学效应,意味着光谱光谱控制系统中的最终应力趋向于不可控制或可拉伸或有时仅微压缩。因此,调整所述应力控制系统以使装饰涂层的整体残余应力达到期望的应力窗。例如,如果光谱控制系统是高度拉伸的,则应力控制系统应当需要在应力方面是压缩的且具有获得期望的应力窗的较高数值。

[0043] 应力控制系统优选地为一个单层材料,当沉积时其产生高水平的的压缩应力。它们的压缩应力已知的材料为 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{CrN}_x$ 、 $\text{NbO}_x$ 、 $\text{TaO}_x$ 和 $\text{ZrO}_x$ ,其中x和y都优选地在0.1和2.0之间。

[0044] 应力控制系统可以是多层系统,当优选的应力控制层与基材不相容(显示黏附较差)时可能需要多层系统。在该情况下,压缩层或微拉伸相容层将沉积在基材上,然后高度压缩层沉积在上面。多层系统的实例可以是 $\text{CrN}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。预期这样的多层应力控制系统将获得与基材相容的高度压缩应力。

[0045] 因此,显然当需要将期望的光学效应改变成另外期望的光学效应时,比如对于光谱控制系统的吸收层和透明层中任一个或两者制备不同的光学厚度选择以产生不同颜色,应力控制系统也可能需要相应的变化以确保装饰涂层的整体残余应力保持在期望的残余应力窗内。

[0046] 因此,本发明还提供一种将装饰涂层应用于塑料基材的方法,所述装饰涂层提供给涂布的基材期望的光学效应,所述装饰涂层包括光谱控制系统和应力控制系统,所述光谱控制系统为多层且任选地包括保护层,所述应力控制系统为至少一个单层,其中所述光谱控制系统的多层为与透明层交替的吸收层,所述方法包括:

- [0047] a) 确定期望的光学效应；  
[0048] b) 根据所述光谱控制系统所需的光学厚度，确定将提供期望的光学效应的合适光谱控制系统；  
[0049] c) 确定合适的应力控制系统，其具有一定量的压缩应力，使得当在不存在任选的保护层下测量时所述装饰涂层的整体残余应力是压缩的；  
[0050] d) 在所述塑料基材上涂布合适的应力控制系统；  
[0051] e) 在所述应力控制系统上涂布合适的光谱控制系统；和  
[0052] f) 从而形成具有期望光学效应的涂布的塑料基材。

[0053] 本发明的塑料基材可以由任何合适的塑料材料形成。例如，塑料基材可以由选自下述的材料形成：聚丙烯酸酯、聚酯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酰胺、聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯、缩醛及这些的混合物。优选的塑料基材材料包括聚碳酸酯、聚(2,2'-二羟基苯基丙烷)碳酸酯、聚二甘醇双(烯丙基碳酸酯)、聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯、或其混合物。在优选的形式中，基材通常具有的物理厚度在0.1mm至20mm范围内，更优选地在1mm至5mm范围内，且最优选地在2mm至3mm范围内。

[0054] 本发明的具有装饰涂层的产品也可以在装饰涂层和基材之间，在装饰涂层之内，包括其它涂层，比如上述提及的可以任选地作为装饰涂层的光谱控制系统一部分或在装饰涂层上的保护层。特别地，预期在某些实施方案中，在装饰涂层和基材之间包括硬涂层是有利的。在该形式中，硬涂层是对于整体期望的光学效应没有贡献的保护层，然而在其它实施方案中，装饰涂层上的外保护层本身应当是硬涂层。

[0055] 在这方面，被称为“硬涂层”的涂层是比基材更硬且更不易弯曲的涂层。这样的耐磨硬涂层是降低由于撞击和刮涂引起的破坏的涂层。耐磨性可以通过如下测试来测量：比如Taber Abrader的ASTM F735“Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method”，ASTM D4060“Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings”，或使用熟知的Steelwool Test。

[0056] 此外，某些塑料基材可能被某些溶剂破坏；例如聚碳酸酯会被丙酮破坏。适合于本发明装饰涂层的许多产品需要它们是“化学抗性的”，其指经得其暴露于正常溶剂比如柴油、石油、电池用酸、制动液、防冻剂、丙酮、醇、自动变速箱液、液压油和氨基窗户清洗液的能力。在这方面，应当理解硬涂层理想地提供给具有本发明的装饰涂层的产品这种化学抗性。

[0057] 硬涂层优选地由一个或多个耐磨层形成，并且可以包括良好地结合塑料基材且形成用于后续耐磨层的优选材料的基层(primer layer)。所述基层可以由任何合适的材料提供，并且可以为例如有机树脂，比如丙烯酸聚合物、丙烯酸单体和甲基丙烯酰氧基硅烷(methacryloxy silane)的共聚物、或甲基丙烯单体和具有苯并三唑基团或二苯甲酮基团的丙烯酸单体的共聚物。这些有机树脂可以单独使用或两种或多种组合使用。

[0058] 所述耐磨层优选地由一种或多种选自有机硅、丙烯酸、氨基甲酸乙酯、蜜胺或非晶形的 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ 的材料形成。最优选地，耐磨层为有机硅层，因为其具有较好的耐磨性和与物理气相沉积膜的相容性。例如，包括有机硅聚合物的耐磨层可以通过方法比如浸渍涂层等

形成选自下述化合物的化合物层,然后固化该层来形成:三烷氧基硅烷或三酰氧基硅烷,比如甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基乙氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基四乙酰氧基硅烷、乙烯基三甲氧基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、 $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氯丙基三丙氧基硅烷、3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(*gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane*)、 $\gamma$ -缩水甘油基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -( $\beta$ -缩水甘油基乙氧基)丙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧基)乙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷、N- $\beta$ (氨乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -氰基乙基三乙氧基硅烷等;以及二烷氧基硅烷或二酰氧基硅烷,比如二甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷、二甲基二乙酸基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、甲基乙烯基二乙氧基硅烷等。

[0059] 可以通过将涂层浸渍液体中接着溶剂蒸发,或通过经由合适单体的等离子体增强的化学气相沉积(PECVD),将耐磨层涂布在塑料基材上。Alternative deposition techniques such as可替代的沉积技术比如浇涂和喷涂也是合适的。为了提高硬涂层的耐磨性,可以接着优选地在48小时期间之内加入耐磨层的涂层以避免之前涂层的老化和污染。

[0060] 优选地选择耐磨层的厚度以帮助提供足够的耐磨性。在这方面,足够的耐磨性在本文中视为相对于未涂层的塑料基材(比如聚碳酸酯)Bayer磨耗率为5,或者通过Taber磨耗试验在用500g载荷和CS10F旋转500圈之后delta雾度小于15% (雾度%测量为per ASTM D1003)。为了满足这些要求,当使用有机硅作为耐磨层时,硬涂层的厚度优选地在约1至约15微米范围内,最优选地在3至7微米之间。

[0061] 可以通过将基材图案化获得视觉外观的优化(refinement)。例如,通过使用图案化的注模,可以在基材的前表面上形成图案。期望的光学效应的实例是重现拉丝不锈钢,已经发现当接着用本发明涂布时彼此紧密相邻定位的不定尺长度(在1至5cm之间)的复线可以获得该外观。

[0062] 改善拉丝不锈钢的视觉比较的进一步优化是向应用于图案化的基材的硬涂层保护层掺入消光添加剂。在这方面,熟知由于小(通常 $\sim 5\mu\text{m}$ )颗粒的消光添加剂产生粗糙表面而获得消光作用。通过向硬涂层加入消光添加剂改变了保护层,也可以获得“缎光”外观。这由重要的漫反射部件表征(漫反射 $\sim$ 在10%至30%之间,优选地16%,镜面反射 $\sim$ 8%)。

[0063] 在本发明的一个进一步的形式中,装饰涂层可以外涂层保护层,以进一步增强耐磨性或有助于涂层产品的可清洗性。例如,保护层可以由显示出下述特性的材料形成:包括

疏水性、亲水性、疏脂性、亲脂性和疏油性特性或其组合，并且可以比如上述提及的硬涂层（含或不含消光添加剂（颗粒））。

[0064] 在根据本发明的装饰涂布的塑料基材的可能用途方面，如上预测的，所述涂布的塑料基材可以用作多种消费品的设计表面，包括高端汽车内部和外部饰件部件、消费品和家庭用品、以及流行的家庭电子产品，并且用作那些用品的部分或全部表面。

[0065] 而且，所述涂布的塑料基材能够提供给产品照亮的图案（有时称为“隐藏直到点亮（hidden ‘til lit）”），并且通常是在合适位置的背光照明。在这方面，可以通过选择正确的%R和%T获得期望的光学效应，以使光可以是透过涂层发光产生照亮的图案。然而，当不存在背光照明时，产品的视觉外观使得其似乎是均一的，因此不存在可见的图案。

## 附图说明

[0066] 图1为根据本发明的第一个优选的实施方案的涂布的塑料基材的图示，显示装饰涂层的其光谱控制系统和其应力控制系统；和

[0067] 图2a和2b为根据本发明的第二个优选的实施方案的涂布的塑料基材的图示，代表下述实施例2和3的产品（显示本发明的“隐藏直到点亮”功能性）。

[0068] 优选实施方案的详细说明

[0069] 在参照多个实施例提供本发明的多个优选的实施方案的更详细说明之前，提供在本发明类型的多层涂层中应力的作用和测量的一些解释将是有用的。

[0070] 在能够控制内部应力参数方面，理想地应当在数值和模式两方面控制整个装饰涂层的应力。在这方面，在整个说明书中，术语“差应力”是被作为应力控制系统和光谱控制系统之间应力差的平均值，其代表它们之间的界面经受的界面形变。术语“整体残余应力”是被作为应力控制系统和光谱控制系统的综合应力的平均值，因此，其可以被视为如在不存在任选的保护层下测量的最终应力或绝对应力。

[0071] 许多涂层在室温下是可拉伸的，其当应用于塑料基材时，当暴露于高温比如85°C（汽车工业标准）时开裂。似乎这应归于这样的涂层（通常在 $7 \times 10^{-6} \text{mm/mm/}^{\circ}\text{C}$ 至 $20 \times 10^{-6} \text{mm/mm/}^{\circ}\text{C}$ 范围之间）和塑料基材（通常在 $40 \times 10^{-6} \text{mm/mm/}^{\circ}\text{C}$ 至 $70 \times 10^{-6} \text{mm/mm/}^{\circ}\text{C}$ 范围之间）之间热膨胀系数（CTE）的差异，其中当加热时候塑料基材的膨胀显著超过所述涂层。通过应用具有更大数值应力的压缩层，获得的拉伸应力的减小，并且已经发现这将防止在暴露于上述温度和热冲击期间出现的开裂。

[0072] 当用本发明的装饰涂层涂布塑料基材时，优选地控制装饰涂层的整体残余应力（其为应力控制系统和光谱控制系统的综合应力），以使其落入期望的应力窗之内。然而，为了有助于该控制，已知单独层的应力范围是有帮助的，使得当它们结合到装饰涂层时它们产生期望的整体残余应力。

[0073] 关于“测量的”应力值和“理论的”应力值之间的差异，应当理解对于任何给定的涂层系统都可以计算差应力和残余应力。在这方面，对于测定“差应力”和“残余应力”的值和计算应力的合适方法的全部说明，参照本申请人共同未决的国际专利公布WO2011/075796 A1，将其全部内容通过引用并入本文。

## 实施例

[0074] 实施例1-期望的光学效应-具有高%T的钢琴黑光谱反射的外观

[0075] 首先,通过市售超声清洗系统采用洗涤剂清洗注模的聚碳酸酯基材。在蒸馏水中的最后洗涤需要在干净(无尘)环境中进行。然后,在Momentive PHC-587B中以10mm/s的排料率(withdrawal rate)浸涂基材。闪蒸时间10分钟允许溶剂慢慢地蒸发和部件大量消粘(tack free)。然后,将基材移到130°C下的固化炉45分钟。接着,在48小时之内进行涂布,以便避免硬涂层的老化/污染。

[0076] 将基材装入批式(batch type)真空溅射涂布器(PylonMET VXL),其由其中放置、抽空和涂布样品的单个涂布室组成。在该室之内,将样品抽空至压力低于 $8 \times 10^{-5}$ mbar。目标是110mm的基材距离,沉积条件如下:

[0077] 等离子体预处理步骤

<b>40 kHz 双电极天线(Dual electrode Antenna)</b>	功率 3kW
<b>总气体流量</b>	氩气 800 sccm 氧气 100 sccm
<b>RPM</b>	6
<b>轮数(number of rounds)</b>	12
<b>基准压力(mbar)</b>	8e-5
<b>运行压力(mbar)</b>	1e-2

[0078]

[0079] 应力控制系统

	<b>层 1</b>
<b>双可旋转的硅靶 99.90%</b>	功 35kW @ 27kHz
<b>总气体流量</b>	氩气 160 sccm 氧气 302sccm
<b>RPM</b>	8.4
<b>轮数</b>	36
<b>基准压力(mbar)</b>	2e-5
<b>运行压力(mbar)</b>	2e-3
<b>厚度(nm)</b>	250

[0080]

[0081] 光谱控制系统

[0082]

	层 1	层 2	层 3	层 4
<b>双可旋转的硅靶 99.90%</b>	-	功率 21kW	-	功率 21 kW
<b>铬锆靶 98.5%/1.5%</b>	功率 9.5 kW	-	功率 9.5 kW	-
<b>总气体流量</b>	氩气 240 sccm	氩气 96 sccm 氧气 202 sccm	氩气 240 sccm	氩气 96 sccm 氧气 202 sccm
<b>RPM</b>	24	24	24	24
<b>轮数</b>	10	70	5	35
<b>基准压力 (mbar)</b>	2e-5	2e-5	2e-5	2e-5
<b>运行压力 (mbar)</b>	2e-3	2e-3	2e-3	2e-3
<b>厚度(nm)</b>	9.7	87	6.7	40

[0083] 保护层

[0084]

	层1
40kHz双电极天线	5kW
总气体流量	HMDSO 210sccm
RPM	20
轮数	8
基准压力 (mbar)	2e-5
运行压力 (mbar)	4e-2
厚度 (nm)	8

[0085] 确定各层的测量残余应力, 测试耐用性性能, 并获得实际光学测量。结果列在下表1、2和3中。

[0086]

层	应力
应力控制系统	-260MPa
总残余应力	-176MPa

[0087] 表1:各层的测量应力

[0088]

	试验持续时间	结果
耐磨性 (Bayer)	300循环	磨耗率=12
抗划伤性 (钢球试验)	Rating 2@2N	合格
盐雾	288hrs	合格
热冲击	200循环	合格
干热试验	115°C	合格

加速UV风化 (SAE J1960)	2500kJ/m <sup>2</sup>	合格
--------------------	-----------------------	----

[0089] 表2:耐用性性能

[0090]

适光反射	Y= 4.3 %
适光透射(transmission)	Y = 13.9% (有色的 PMMA 15.03)
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L* a* b* 标度	L* = 24.6 a* = -6 b* = -8.6
在透明基材上的透射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L* a* b* 标度	L* = 44 (有色的 PMMA 46) a* = 5.7 (有色的 PMMA 4.6) b* = 2.6 (有色的 PMMA -1.3)

[0091] 表3:光学测量数据(期望的光学效应)

[0092] 实施例2-期望的光学效应-具有高%T的亮铬

[0093] 采用如实施例1所述的一般方法,进行下述改变。

[0094] 光谱控制系统

[0095]

	层1	层2
材料	CrZr	SiO <sub>2</sub>
厚度 (nm)	25	15

[0096] 确定各层的测量残余应力,测试耐用性性能,并获得实际光学测量。结果列在下表4、5和6中。

[0097]

层	应力
应力控制系统	-260MPa
总残余应力	-160MPa

[0098] 表4:各层的测量应力

[0099]

	试验持续时间	结果
耐磨性 (Bayer)	300循环	磨耗率=15
热冲击	200循环	合格
干热试验	115°C	合格
加速UV风化 (SAE J1960)	2500kJ/m <sup>2</sup>	合格

[0100] 表5:耐用性性能

[0101]

适光反射	$Y = 55.3 \%$
适光透射	$Y = 7.2\%$
在透明基材上的反射色靶-用标准光源	$L^* = 79.2$ $a^* = -0.8$

[0102]

A/2 测量的 CIE L * a * b * 标度	$b^* = 0.72$
在透明基材上的透射色靶-用标准光源	$L^* = 32.3$
A/2 测量的 CIE L * a * b * 标度	$a^* = 2.6$ $b^* = 3.9$

[0103] 表6:光学测量数据(期望的光学效应)

[0104] 实施例3-期望的光学效应-不透明的炮铜(用于照亮的图案)

[0105] 通常采用如实施例1所述的一般方法,具有如下改变。然而,也应当注意,对于金属烧蚀/切除,样品在应用应力控制系统和光谱控制系统之间是'通气的(vented)',以能够实现照亮的图案(也称为“隐藏直到点亮”)功能性。根据该实施方案的涂布的基材的图示图解在图2中。

[0106] 应力控制系统

	层 1	层 2	层 3
<b>双可旋转的硅靶 99.90%</b>	功率 35kW @ 27kHz		功率 31kW @ 27kHz
<b>铬锆靶 98.5% /1.5%</b>	-	功率 60kW	-
<b>总气体流量</b>	氩气 160 sccm 氧气 302 sccm	氩气 150 sccm 氮气 90 sccm	氩气 96 sccm 氧气 202 sccm
<b>RPM</b>	8.4	24	24
<b>轮数</b>	36	34	3
<b>基准压力 (mbar)</b>	2e-5	2e-5	2e-5
<b>运行压力 (mbar)</b>	2e-3	2e-3	2e-3
<b>厚度(nm)</b>	250	115	15

[0108] 光谱控制系统

[0109]

	层1	层2	层3	层4	层5
--	----	----	----	----	----

材料	SiO <sub>2</sub>	CrZr	SiO <sub>2</sub>	CrZr	SiO <sub>2</sub>
厚度 (nm)	55	11	69	16.5	17

[0110] 确定各层的测量残余应力,并获得实际光学测量。结果列在表7和8中。

[0111]

层	应力
应力控制系统	-141MPa
总残余应力	-125MPa

[0112] 表7:各层的测量应力

[0113]

适光反射	Y= 35.4 %
适光透射	Y = 0% (10.9% ‘隐藏的’部分 )
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 66 a* = -0.8 b* = 1.6
在透明基材上的透射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 0 (39 ‘隐藏的’部分) a* = 0 (4.3 ‘隐藏的’部分) b* = 0 (-1.3 ‘隐藏的’部分)

[0114] 表8:光学测量数据-期望的光学效应

[0115] 实施例4-期望的光学效应-炮铜(高%T)

[0116] 采用如实施例1所述的一般方法,进行下述改变。该产品具有与实施例3类似的前面外观,然而光可以更容易地透射穿过其以获得所增加的期望光学效应,其可以覆盖显示屏或“隐藏”照明。

[0117] 光谱控制系统

[0118]

	层1	层2	层3	层4
材料	CrZr	SiO <sub>2</sub>	CrZr	SiO <sub>2</sub>
厚度 (nm)	5	101	9	17

[0119] 确定各层的测量残余应力,测试耐用性性能,并获得实际光学测量。结果列在下表9、10和11中。

[0120]

层	应力
应力控制系统	-260MPa
总残余应力	-171MPa

[0121] 表9:各层的测量应力

[0122]

	试验持续时间	结果
耐磨性(Bayer)	300 循环	磨耗率 = 12
抗划伤性(钢球试验)	Rating 2 @ 2N	失败
盐雾	288 hrs	合格

[0123]

热冲击	200 循环	合格
干热试验	115 °C	合格
加速 UV 风化(SAE J1960)	2500kJ/m <sup>2</sup>	合格

[0124] 表10:耐用性性能

[0125]

适光反射	Y= 22.4 %
适光透射	Y = 11%
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 54.4 a* = -0.7 b* = 2.5
在透明基材上的透射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 40 a* = 4.3 b* = -1.3

[0126] 表11:光学测量数据(期望的光学效应)

[0127] 实施例5-期望的光学效应-拉丝不锈钢效应

[0128] 该实施例提供图案化的基材与作为保护层的硬涂层,所述硬涂层包括消光添加剂。在这方面,使用图案化的注模工具来注模图案化的聚碳酸酯基材。

[0129] 在Momentive PHC-587B中,用Exxene S-44HRD添加剂以9%wt/vol(其用30%vol的IPA进一步稀释)浓度喷雾涂布基材。如通过轮廓仪分别对消光的硬涂层的凹陷和峰测量的厚度在0.5至4μm之间。

[0130] 应力控制系统

		层 1
[0131]	<b>双可旋转的硅靶 99.90%</b>	功率 35kW @ 27kHz
	<b>总气体流量</b>	氩气 160 sccm 氧气 302 sccm
	<b>RPM</b>	8.4
	<b>轮数</b>	14
	<b>基准压力(mbar)</b>	2e-5
	<b>运行压力(mbar)</b>	2e-3

[0132] 光谱控制系统

[0133]

	层1	层2
材料	CrZrN	SiO <sub>2</sub>
厚度 (nm)	30	35

[0134] 保护层

		层 1
[0135]	<b>材料</b>	硬涂层-Momentive PHC 587B
	<b>沉积方法</b>	浸涂并在 130°C 下固化
	<b>厚度(μm)</b>	8

[0136] 确定各层的测量残余应力, 测试耐用性性能, 并获得实际光学测量。结果列在表 12、13 和 14 中。

[0137]

层	应力
应力控制系统	-180MPa
总残余应力	-112MPa

[0138] 表12:各层的测量应力

[0139]

	试验持续时间	结果
耐磨性 (Bayer)	300循环	磨耗率=9
盐雾	288hrs	合格
热冲击	200循环	合格
干热试验	115°C	合格
加速UV风化 (SAE J1960)	2500kJ/m <sup>2</sup>	合格

[0140] 表13:耐用性性能

[0141]

适光反射	Y= %38.9
适光透射	Y = %7.2 (0 实际不锈钢 )
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 69 a* = 0.9 b* = 4.1
在透明基材上的透射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 32 (0 实际不锈钢 ) a* = 1.5 (0 实际不锈钢 ) b* = 3.2 (0 实际不锈钢 )

[0142] 表14-光学测量数据(期望的光学效应)

[0143] 实施例6-期望光学效应-缎光铬效应

[0144] 采用如实施例1中所述的一般方法,进行下述改变。另外,为了获得期望的漫反射,作为保护性的硬涂层中包括消光添加剂。

[0145] 应力控制系统

层 1	
双可旋转的硅靶 99.90%	功率 35kW @ 27kHz
总气体流量	氩气 160 sccm 氧气 302 sccm
RPM	8.4
轮数	60
基准压力(mbar)	2e-5
运行压力(mbar)	2e-3
厚度(nm)	250

[0147] 光谱控制系统

[0148]

	层1	层2
材料	CrZr	SiO <sub>2</sub>
厚度(nm)	25	15

[0149] 保护层

[0150]		<b>层 1</b>
	<b>材料</b>	Momentive PHC-587B + Tospearl (XX), 6% wt/vol
	<b>沉积方法</b>	喷涂并在 130°C 下固化
	<b>厚度(μm)</b>	1 至 6

[0151] 确定各层的测量残余应力, 测试耐用性性能, 并获得实际光学测量。结果列在下表 15、16 和 17 中。

[0152]

层	应力
应力控制系统	-200MPa
总残余应力	-160MPa

[0153] 表15:各层的测量应力

[0154]

	试验持续时间	结果
耐磨性 (Bayer)	300循环	磨耗率=9
盐雾	288hrs	合格
热冲击	200循环	合格
干热试验	115°C	合格

[0155] 表16:耐用性性能

[0156]

适光全反射	Y = 43.7%
适光镜面反射	Y = 15.6%
适光漫反射	Y = 28.1%
适光透射	Y = 7.2% (0% 电镀缎光铬)
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b * 标度	L* = 72 a* = -1.5 b* = -0.7
在透明基材上的透射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b * 标度	L* = 32.3 (0 电镀缎光铬)) a* = 2.6 (0 电镀缎光铬)) b* = 3.9 (0 电镀缎光铬))

[0157] 表17-光学测量数据(期望的光学效应)

[0158] 实施例7-期望的光学效应-具有正确的%T的亮铬(不传导IR和rf透明性)

[0159] 采用如实施例1所述的一般方法, 进行下述改变。特别地, 将样品装入定制的涂布室中, 其包括三个溅射靶, 其中将两个靶排列以获得共溅射。

[0160] 应力控制系统

[0161]

层 1	
<b>硅靶 99.95%</b>	功率 1 kW
<b>总气体流量</b>	氩气 26 sccm 氧气 12 sccm
<b>RPM</b>	150
<b>基准压力(mbar)</b>	2e-5

[0162]

<b>运行压力(mbar)</b>	2e-3
<b>厚度(nm)</b>	44

[0163] 光谱控制系统

[0164]

	层 1	层 2	层 3	层 4
<b>材料</b>	Si/Al 合金	SiO <sub>2</sub>	Si/Al 合金	SiO <sub>2</sub>
<b>硅靶 99.95%</b>	功率 1kW	功率 1kW	功率 1kW	功率 1kW
<b>铝靶 99.95%</b>	功率 80W	-	功率 80W	-
<b>气体流量</b>	氩气 26 sccm 氧气 12 sccm			
<b>厚度(nm)</b>	21	15	2m	10

[0165] 保护层

[0166]

	层1
<b>材料</b>	HMDSO 150sccm
<b>厚度 (nm)</b>	8

[0167] 确定各层的测量残余应力，并获得实际光学测量。结果列在表18和19中。

[0168]

层	应力
测量的残余应力	-359MPa

[0169] 表18:各层的测量应力

[0170]

适光反射	Y= 50.7 %
适光透射	Y = 25.8%
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 76.4 a* = -1.9 b* = -1.2
在透明基材上的透射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 57.9 a* = -8.0 b* = -16.5

[0171] 表19:光学测量数据(期望的光学效应)

[0172] 实施例8-期望的光学效应-在有色基材上具有高%T的钢琴黑

[0173] 采用如实施例1所述的一般方法,进行下述改变。特别地,通过混合透明的Lexan LS2与规定量的黑色Lexan 141获得“有色的”聚碳酸酯,以在基材注模之前获得49%光透射。

[0174] 光谱控制系统

[0175]

	层1	层2	层3	层4
材料	CrZr	SiO <sub>2</sub>	CrZr	SiO <sub>2</sub>
厚度(nm)	9.7	87	6.7	40

[0176] 保护层

[0177]

	层1
材料	HMDSO 210sccm
厚度(nm)	8

[0178] 确定各层的测量残余应力,测试耐用性性能,并获得实际光学测量。结果列在下表20、21和22中。

[0179]

层	应力
应力控制层	-260MPa
总残余应力	-176MPa

[0180] 表20:各层的测量应力

[0181]

	试验持续时间	结果
耐磨性(Bayer)	300循环	磨耗率=12
抗划伤性(钢球试验)	Rating 2@2N	合格
盐雾	288hrs	合格
热冲击	200循环	合格
干热试验	115°C	合格
加速UV风化(SAE J1960)	2500kJ/m <sup>2</sup>	合格

[0182] 表21:耐用性性能

[0183]

适光反射	$Y = 4.3 \%$
适光透射	$Y = 5.8\%$
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	$L^* = 24.6$ $a^* = -6$ $b^* = -8.6$
在透明基材上的透射色靶-用标准光源	$L^* = 29.6$

[0184]

A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	$a^* = 4.3$ $b^* = -4.3$
---------------------------	-----------------------------

[0185] 表22:光学测量数据(期望的光学效应)

[0186] 实施例9-期望的光学效应-蓝色铬

[0187] 采用如实施例1所述的一般方法,进行下述改变。

[0188] 应力控制系统

层 1	
<b>双可旋转的硅靶 99.90%</b>	功率 21kW @ 27kHz
<b>总气体流量</b>	氩气 160 sccm 氧气 302 sccm
<b>RPM</b>	24
<b>轮数</b>	21
<b>基准压力(mbar)</b>	2e-5
<b>运行压力(mbar)</b>	2e-3
<b>厚度(nm)</b>	29

[0190] 光谱控制系统

[0191]

	层1	层2	层3	层4
材料	CrZr	SiO <sub>2</sub>	CrZr	SiO <sub>2</sub>
厚度(nm)	25	93	12	114

[0192] 确定各层的测量残余应力,测试耐用性性能,并获得实际光学测量。结果列在下表23、24和25中。

[0193]

层	应力
应力控制层	-20MPa
总残余应力	41MPa

[0194] 表23:各层的测量应力

[0195]

	试验持续时间	结果
耐磨性 (Bayer)	300循环	磨耗率=16
抗划伤性 (钢球试验)	Rating 2@2N	合格
盐雾	288hrs	失败
热冲击	200循环	合格
干热试验	115°C	失败

[0196] 表24:耐用性性能

[0197]

适光反射	$Y = 49.5\%$
适光透射	$Y = 0.1\%$
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b * 标度	$L^* = 76$ $a^* = -9.2$ $b^* = -11.6$
在透明基材上的透射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b * 标度	$L^* = 1.0$ $a^* = 0.5$ $b^* = -0.7$

[0198] 表25:光学测量数据(期望的光学效应)

[0199] 实施例10-亮铬(具有复杂几何形状的基材—行星架 (planetary pylon))

[0200] 该技术用于改善在具有复杂几何形状的基材上涂层的一致性和可重现性。通常,如果基材包含要涂布的多个表面,并且其中至少两个表面的正面相互之间弯曲大于45度的角度,则将该基材归类为具有复合几何形状。例如,要涂布的至少两个表面的正面可以弯曲超过平角至少45度的角度,形成等于或大于225度的面对面优角。可选地,要涂布的至少两个表面的正面可以弯曲彼此相对地至少45度,形成135度或更小的面对面钝角或锐角。

[0201] 涂布具有复杂几何形状的基材的方法类似于实施例1中所述的方法,进行下述改变。

[0202] 为了在具有复杂几何形状的基材上得到更均匀的沉积,将基材装入间歇式真空溅射涂布器中。然后,在涂层沉积期间,在溅射涂布器中围绕2个轴旋转基材。所述两个轴与位于室中心的主轴和位于主轴和涂布筒周围之间(通常比中心轴更靠近周围)的副轴平行。固定基材,使其绕副轴旋转,并且同时副轴围绕主轴旋转。以这种方式,基材的旋转更像行星围绕太阳的转动,因此该技术也称为“行星运动”。

[0203] 在基材的整个转动期间,通过将基材部分以相对于靶的不同角度定位,该共同转动确保了具有复杂几何形状的基材不会自身投影(self-shadow)。

[0204] 沉积参数为如下列出的:

[0205] 应力控制系统

[0206]

	应力控制层 1
双可旋转的硅靶 99.90%	功率 33kW @ 27kHz
总气体流量	氩气 180 sccm

[0207]

	氧气 336 sccm
RPM	9
轮数	72
基准压力(mbar)	5e-5
运行压力(mbar)	2e-3
厚度(nm)	250

[0208]

光谱控制系统

[0209]

	光谱控制系统 层 1	光谱控制系统 层 2
材料	CrZr	SiO2
铬锆靶 98.5% /1.5%	功率 55 kW	-
硅靶 99.9%	-	功率 21kW
总气体流量	氩气 160 至 145 sccm (45 sec ramp) 氮气 90 至 20 sccm (45 sec ramp)	氩气 96 sccm 氧气 202 sccm
RPM	10.8	10.5
轮数	6	4
基准压力(mbar)	5e-5	5e-5
运行压力(mbar)	2e-3	2e-3
厚度(nm)	28	15

[0210]

保护层

[0211]

	保护层1
材料	HMDSO 210sccm
RPM	20

轮数	4
厚度 (nm)	8

[0212] 确定各层的测量残余应力，并测试耐用性性能。结果列分别在下表26、27和28中。

[0213]

层	应力
应力控制层	-144MPa
总残余应力	-76MPa

[0214] 表26:各层的测量应力

[0215]

	试验持续时间	结果
耐磨性 (Bayer)	300循环	磨耗率=13
抗划伤性 (钢球试验)	Rating 2@2N	合格
盐雾	288hrs	合格
热冲击	200循环	合格
干热试验	115°C	合格

[0216] 表27:耐用性性能

[0217]

适光反射	Y= 50.9%
适光透射	Y = 8.8%
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b * 标度	L* = 76.6 a* = -0.5 b* = 0.6
在透明基材上的透射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b * 标度	L* = 35.6 a* = 2.1 b* = 2.5

[0218] 表28:光学测量数据

[0219] 实施例11-亮铬(零光透射-用于照亮的图案)

[0220] 该技术用于通过涂布提供具有零光透射的涂层。因此，可以经由技术比如激光刻蚀，从涂层的全深度烧蚀涂层部分，由此形成可以由背光照亮的图案。涂层的零适光透射防止了背部照明源的漏光 (light bleed-through)。根据该实施方案的涂布的基材的图示图解在图3中。

[0221] 本发明的该实施方案可以采用的一个特定形式是用于汽车的装饰徽章。这样的实施方案包括在期望形状的徽章中形成的塑料基材，所述徽章具有根据本发明的零光透射装饰涂层。然后，对装饰涂层部分进行激光刻蚀或切除，以在涂层中引入字体或图案，其可底层着色材料突现。此外，经由激光烧蚀或其它可接受的工具从基材完全切除的涂层部分形式以允许控制穿过涂层的光透射，可以将单独的高光部分 (individual highlights) 引入到涂层中。因此，徽章可以具有背光，以突出高光部分和产生期望的视觉吸引力。

[0222] 类似的激光刻蚀已经在电镀塑料基材上进行了尝试。有问题地是，需要切除相对厚的铜、镍和铬电镀层所需的激光功率烧坏和破坏了塑料基材。有利地，本发明的涂层系统

能够用于这样的装饰性制品。

[0223] 采用如实施例1所述的方法,进行下述改变。

[0224] 应力控制系统

应力控制层 1	
双可旋转的硅靶 99.90%	功率 30kW @ 27kHz
总气体流量	氩气 160 sccm 氧气 261 sccm
RPM	8.4
轮数	65
基准压力 (mbar)	3e-5
运行压力 (mbar)	2e-3
厚度(nm)	320

[0225] [0226] 光谱控制系统

[0227]

	光谱控制系统 层 1	光谱控制系统 层 2
材料	CrZr	SiO <sub>2</sub>
铬锆靶 98.5% / 1.5%	功率 60 kW	-
Silicon Target 99.90%	-	功率 21kW
总气体流量	氩气 132 至 240 sccm (75 sec ramp) 氮气 108 至 0 sccm (75 sec ramp)	氩气 96 sccm 氧气 202 sccm
RPM	6	24
轮数	9	8
基准压力(mbar)	3e-5	3e-5
运行压力(mbar)	2e-3	2e-3
厚度(nm)	117	25

[0228] 保护层

[0229]

	保护层 1
<b>材料</b>	HMDSO 210 sccm
<b>RPM</b>	20
<b>轮数</b>	8
<b>厚度(nm)</b>	8nm

[0230] 确定各层的测量残余应力,并测试耐用性性能。结果列分别在下表1和2中。

[0231]

层	应力
应力控制层	-143MPa
总残余应力	-63.9MPa

[0232] 表29:各层的测量应力

[0233]

	试验持续时间	结果
耐磨性 (Bayer)	300循环	磨耗率=15
抗划伤性 (钢球试验)	Rating 2@2N	合格
盐雾	288hrs	合格
热冲击	200循环	合格
干热试验	115°C	合格

[0234] 表30:耐用性性能

[0235]

适光反射	Y= 57.38%
适光透射	Y = 0.0%
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L* a * b * 标度	L* = 80.39 a* = -0.56 b* = -0.33

[0236] 表31:光学测量数据

[0237] 实施例12-亮铬(零光透射-低残留应力-压缩的)

[0238] 采用如实施例11所述的方法,进行下述改变:

[0239] 应力控制系统

	应力控制层 1
双可旋转的硅靶 99.90%	功率 30kW @ 27kHz

[0241]	<b>总气体流量</b>	氩气 160 sccm 氧气 261 sccm
	<b>RPM</b>	8.4
	<b>轮数</b>	25
	<b>基准压力(mbar)</b>	3e-5
	<b>运行压力(mbar)</b>	2e-3
	<b>厚度</b>	130nm

[0242] 确定各层的测量残余应力，并测试耐用性性能。结果列分别在下表1和2中。

[0243]

层	应力
应力控制层	-108MPa
总残余应力	-6MPa

[0244] 表32:各层的测量应力

[0245]

	试验持续时间	结果
干热试验	115°C	合格

[0246] 表33:耐用性性能

[0247]

适光反射	Y= 58.79%
适光透射	Y = 0.0%
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 81.18 a* = -0.87 b* = -0.7

[0248] 表34:光学测量数据

[0249] 实施例13-亮铬(零光透射-低残留应力-可拉伸)

[0250] 采用如实施例11所述的方法，进行下述改变：

[0251] 应力控制系统

[0252]		应力控制层 1
	<b>双可旋转的硅靶 99.90%</b>	功率 30kW @ 27kHz
	<b>总气体流量</b>	氩气 160 sccm 氧气 261 sccm
	<b>RPM</b>	8.4
	<b>轮数</b>	3
	<b>基准压力(mbar)</b>	3e-5
	<b>运行压力(mbar)</b>	2e-3
	<b>厚度</b>	30nm

[0253] 确定各层的测量残余应力，并测试耐用性性能。结果列分别在下表1和2中。

[0254]

层	应力
应力控制层	-38MPa
总残余应力	5MPa

[0255] 表35:各层的测量应力

[0256]

	试验持续时间	结果
干热试验	115°C	失败(开裂)

[0257] 表36:耐用性性能

[0258]

适光反射	Y= 57.33%
适光透射	Y = 0.0%
在透明基材上的反射色靶-用标准光源 A/2 测量的 CIE L * a * b *标度	L* = 80.37 a* = -0.50 b* = -0.27

[0259] 表37:光学测量数据

[0260] 实施例14-在高温条件下耐用性的测量

[0261] 对于可接受性，装饰涂层需要在操作条件下具有足够的耐用性，并且在许多情况下必须满足监管的或工业/制造商的指南。对于汽车用途，涂层需要显示在高达115°C的温度下没有开裂。

[0262] 为了评价用于汽车用途的装饰涂层的耐用性，制备具有可变残余应力特性的具有相同光学性质涂层的一系列样品。样品经受可变的干燥温度1小时的时间，以发现任何应力

相关问题。

[0263] 该试验结果在下表38中给出。如可看出的,具有其中装饰涂层的整体残余应力是压缩的装饰涂层的样品表现出在高达115°C的温度下没有开裂,而具有其中整体残余应力是可拉伸的装饰涂层的样品表现出当在低至110°C的温度下变热时开裂。

[0264]

		干热试验					
	膜 应 力 (MPa)	膜厚(nm)	100°C	110°C	115°C	120°C	125°C
	-67	400	完好	完好	完好	完好	开裂
	-41	350	完好	完好	完好	完好	开裂
	-6	280	完好	完好	完好	开裂	开裂
	5	175	完好	当变热时 开裂	开裂	开裂	开裂
	16	210	完好	当变热时 开裂	开裂	开裂	开裂

[0265] 表38:干热试验结果

[0266] 本领域技术人员应当理解除了特别描述的之外,可以有多种变化和修饰。应当理解,本发明包括所有这样的变化和修饰。本发明还包括说明书中单独或一起提及或指出的所有步骤、特征、组合物和化合物,以及任何两种或多种所述步骤或特征的任何和所有组合。

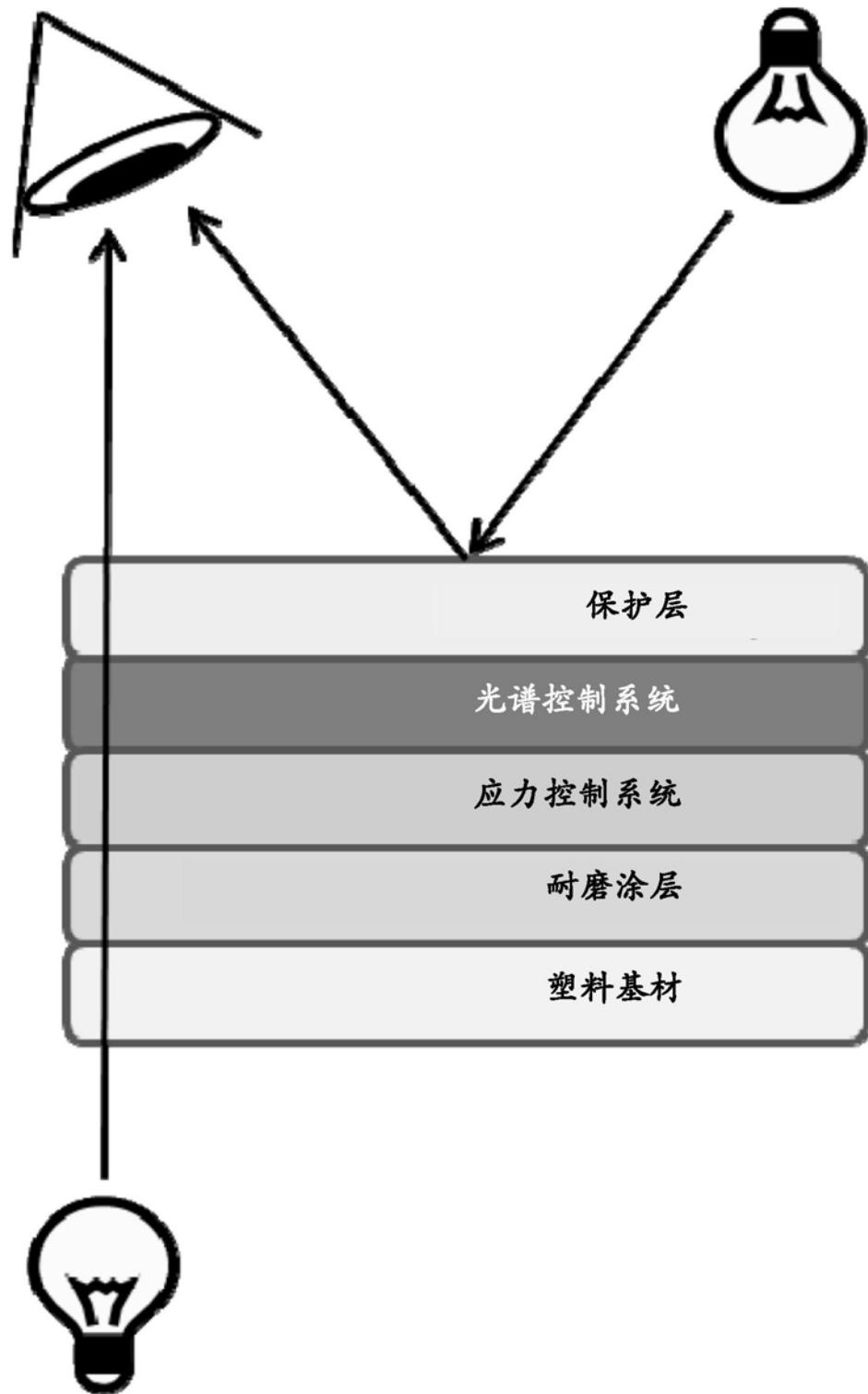


图1

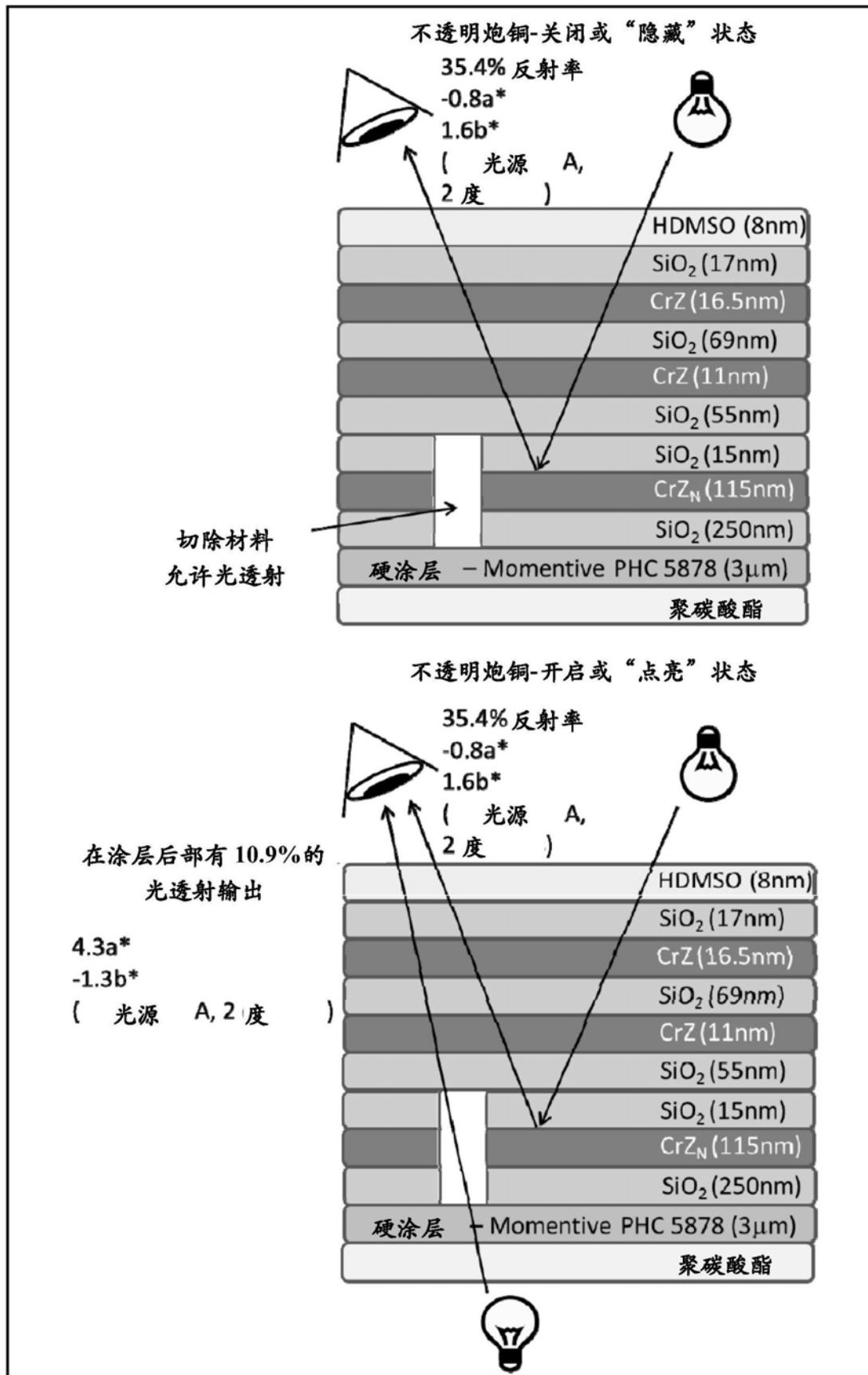


图2

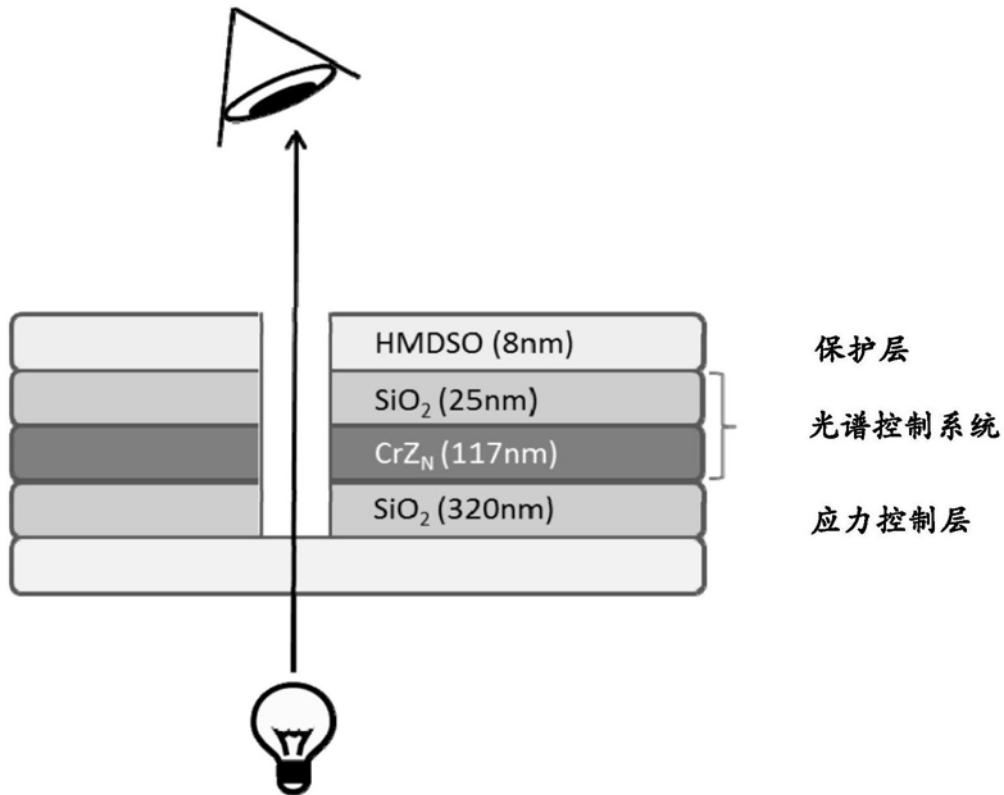


图3