

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 143**

51 Int. Cl.:

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 16/30 (2006.01)

G02B 1/10 (2015.01)

B82Y 20/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2008 PCT/EP2008/011117**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2009 WO09083245**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2008 E 08868953 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2242867**

54 Título: **Un método para dar a un artículo una apariencia de color y un artículo que tiene una apariencia de color**

30 Prioridad:

28.12.2007 GB 0725259

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.07.2019

73 Titular/es:

**IHI HAUZER TECHNO COATING B.V. (100.0%)
Van Heemskerckweg 22
5928 LL Venlo, NL**

72 Inventor/es:

PEETERS, PAUL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 720 143 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un método para dar a un artículo una apariencia de color y un artículo que tiene una apariencia de color

La presente invención se refiere a un método para dar a un artículo una apariencia de color y a un artículo que tiene una apariencia de color.

5 Los métodos para dar a los artículos una apariencia de color son bien conocidos. Por ejemplo, los artículos se pintan con frecuencia para dotarlos de un color específico. La pintura que se usa para colorear está compuesta frecuentemente por pigmentos que dan color, dispersos en un aglutinante tal como un aglutinante de resina, por ejemplo, las pinturas que se utilizan para el acabado de las carrocerías de automóviles. A veces, la pintura proporciona un acabado de color, pero mate y luego se usa una capa superior transparente para convertir el color mate en un
10 acabado brillante. Nuevamente, dichas pinturas se usan con frecuencia para carrocerías de automóviles. Los tejidos se colorean generalmente al dispersar un pigmento en los filamentos, fibras o hilos utilizados para tejer el tejido o mediante el uso de tintes para colorear los filamentos, fibras o hilos.

15 El concepto de color visto por un observador significa esencialmente, con respecto a un artículo no autoluminoso, que el artículo está iluminado por luz visible, típicamente luz visible que tiene longitudes de onda que se extienden en un amplio intervalo del espectro óptico, que se extiende desde aproximadamente 380 nm (extremo azul) a 700 nm (extremo rojo), absorbiendo el artículo o su superficie pintada (coloreada) algunas longitudes de onda, pero reflejando o dispersando otras. Es la luz reflejada o dispersa la que determina el color del artículo según lo percibe el espectador.

20 Se puede proporcionar una apariencia de color a algunos metales, típicamente al aluminio, al anodizarlos. Estas superficies anodizadas también tienen la ventaja de que el acabado de la superficie es muy duro y, por lo tanto, no se desgasta fácilmente. Aunque las pinturas pueden proporcionar una superficie relativamente dura, dichas superficies son propensas a desgastarse con el uso.

25 Otra forma de proporcionar a los artículos una apariencia de color es enchaparlos, por ejemplo, con oro. Sin embargo, el oro es relativamente blando y existe un gran peligro de que el chapado en oro se pierda con el uso. Para superar este problema, se sabe que se puede revestir el artículo con un revestimiento de TiN mediante un procedimiento de deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) y luego revestirlo con una capa delgada de oro. El revestimiento de TiN se puede combinar de manera muy aproximada al color del oro, de modo que, si el oro se desgasta localmente quedando al descubierto el revestimiento duro de TiN, no se revela el hecho de que el oro se haya ido porque tiene el mismo color. Además, el revestimiento de TiN es muy duro, por lo que es muy resistente al desgaste.

30 También se conoce el revestimiento de muebles arquitectónicos, tal como las manillas de puertas con revestimientos depositados mediante un procedimiento PVD, de modo que los artículos correspondientes sean de color y resistentes al desgaste. Los colores típicos producidos de esta manera son plata, oro, marrón y negro.

35 Otro ejemplo de artículos de colores son los vitrales. Dichos vitrales ya se usaban en la Edad Media y ahora se sabe que a menudo se fabricaban mediante la incorporación de nanopartículas metálicas que dio lugar a la denominada resonancia por plasmones de superficie en presencia de luz iluminante en el intervalo de longitud de onda óptica, incluso si ésta era no se apreciaba en el momento. Esto se describe en una conferencia número 18 que aparentemente tuvo lugar en la primavera de 2007 en la Oregon State University con el título "Free electron metals: magnetic and optical response" la cual también describe que dichas nanopartículas tratadas con resonancia por plasmones se pueden usar como biomarcadores.

40 Un ejemplo adicional de un artículo que tiene un revestimiento depositado sobre el mismo se describe en el documento de patente US 2003/174384 A1.

45 Se puede encontrar más información sobre los antecedentes de la técnica en los documentos de patente WO 2008/024342, US5976678, la publicación de Maruyama O et al. "Non-linear optical properties of titanium dioxide films containing dispersed gold particles", JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, (19991102), vol. 259, nº. 1-3, ISSN 0022-3093, páginas 100 - 106, y la publicación de Mandal S. K. et al. "Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver particles embedded in SiO₂ matrix", JOURNAL OF PHYSICS D (APPLIED PHYSICS) IOP PUBLISHING UK, (20020907), vol. 35, nº. 17, ISSN 0022-3727, páginas 2198 - 2205.

50 El objeto de la presente invención es proporcionar un método para dar a un artículo una apariencia de color y un artículo que tenga una apariencia de color de una manera nueva, con una apariencia de color que sea altamente duradera y también proporcionar un aparato nuevo para llevar a cabo el método para dar a un artículo una apariencia de color.

Otro objeto de la presente invención es obtener colores uniformes sin una pérdida significativa de brillo.

55 Con el fin de satisfacer estos objetos, se proporciona un método para dar a un artículo una apariencia de color en al menos una superficie externa del mismo cuando es iluminada por una luz no coherente, que es una luz diurna y la luz

proveniente de sistemas de iluminación que emulan la luz diurna, y que tiene longitudes de onda en el intervalo de 380 a 700 nm, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

- 5 - depositar un revestimiento transparente sobre dicha superficie externa mediante el uso de un procedimiento PVD (deposición física de vapor) o de un CVD (procedimiento de deposición química de vapor), en donde el revestimiento transparente se selecciona del grupo que comprende SiO, SiCO, SiN, C, Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, SiO_x y combinaciones de los mismos, y
- incorporar una pluralidad de partículas dispersas dentro del revestimiento transparente, seleccionándose dichas partículas para generar un color o matiz seleccionable por resonancia de plasmones de superficie, en donde dichas partículas consisten en al menos un solo tipo seleccionado de oro, plata, cobre, titanio platino y cromo,
- 10 - en donde el artículo está provisto de un acabado de espejo en la superficie externa o revestido en dicha superficie externa con una capa de color o una capa reflectante o una capa selectiva de longitud de onda antes de la deposición de dicho revestimiento transparente,
- en donde a dicho revestimiento transparente se le da un espesor que es menor que 50nm o mayor que la mitad de la longitud de coherencia λ_c para suprimir los efectos de interferencia que surgen de la interferencia de la luz iluminante reflejada en la superficie libre de dicho revestimiento con luz iluminante reflejada en una interfaz del revestimiento con el artículo o con otra capa del revestimiento, o un espesor seleccionado para mejorar los efectos de interferencia constructiva para un color específico y en donde dichas partículas se incorporan a dicho revestimiento utilizando un procedimiento de PVD o CVD.
- 15

Por consiguiente, la presente invención también explota el fenómeno de la resonancia de plasmones de superficie, pero no lo hace con artículos transparentes tales como paneles de vidrio de color, sino con un revestimiento transparente sobre un artículo que por lo demás es opaco o reflectante.

La etapa de depositar un revestimiento transparente comprende, por lo tanto, el uso de un procedimiento de deposición física de vapor (PVD) o de un procedimiento de deposición química de vapor (CVD). Dichos procedimientos permiten que el espesor de la capa transparente que se deposita se controle cuidadosamente y se mantenga relativamente delgado para minimizar el requisito de material.

El revestimiento transparente se selecciona del grupo que comprende SiO, SiCO, SiN, C, Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, SiO_x y combinaciones de los mismos. Estos revestimientos son generalmente duros y resistentes al desgaste y se prestan a la deposición mediante procedimientos de PVD y CVD, tales como la pulverización catódica reactiva y la CVD mejorada con plasma. En consecuencia, los artículos revestidos con una capa transparente de este tipo tienen un revestimiento muy resistente y duradero.

Dichas partículas consisten en al menos un tipo seleccionado de oro, plata, cobre, platino, titanio y cromo, y es muy favorable que estas partículas se depositen mediante un procedimiento de PVD, de modo que la deposición del revestimiento transparente y las partículas se puedan llevar a cabo en una planta, típicamente una planta de pulverización catódica de PVD o una planta combinada de PVD/CVD. Por lo tanto, las partículas se pueden incorporar en el revestimiento transparente utilizando un procedimiento de PVD o CVD.

El espesor de dicho revestimiento transparente se selecciona para suprimir los efectos de interferencia que surgen de la interferencia de la luz iluminante reflejada en la superficie libre de dicho revestimiento con luz iluminante reflejada en una interfaz del revestimiento con el artículo o con otra capa del revestimiento. Esto evita que dichos efectos de interferencia disminuyan la apariencia de color vibrante del artículo.

Dicha supresión de interferencias se puede lograr de diferentes maneras. En una variante de la invención, el revestimiento transparente se dota de un espesor significativamente más pequeño que la longitud de onda de la luz de iluminación. Esto significa que el espesor del revestimiento se selecciona de modo que la diferencia de fase entre la luz de iluminación reflejada en la superficie libre de dicho revestimiento y la luz de iluminación reflejada en una interfaz del revestimiento con el artículo, se mantenga en un valor lo suficientemente pequeño como para que no pueda surgir la interferencia. Teniendo en cuenta que la luz de iluminación tiene preferiblemente una longitud de onda en el intervalo óptico de 380 a 700 nm y que puede cubrir este intervalo, que es típico de la luz diurna y de algunos sistemas de iluminación que intentan emular la luz diurna, esto significa que un revestimiento con un espesor de menos de 50nm, por ejemplo, no debe generar ninguna interferencia.

En otra variante de la invención, dicho revestimiento transparente tiene un espesor mayor que la longitud de coherencia λ_c de la luz de iluminación. Para las fuentes de luz, el concepto de la longitud de coherencia se refiere a la longitud de cada paquete de ondas que tiene un número de ondas con la misma posición de fase. La luz de iluminación comprenderá un gran número de dichos paquetes de ondas; sin embargo, con una fuente de luz no coherente, tal como una lámpara fluorescente, existe una asociación completamente aleatoria entre las ondas de los paquetes de ondas individuales, de modo que no puede surgir ninguna interferencia discreta mínima y máxima. Aunque las ondas de un paquete de ondas pueden interferir entre sí, por ejemplo, dando lugar a fenómenos tal como los anillos de Newton, si el revestimiento está formado con un espesor mayor que $\lambda_c/2$, luego las ondas de un paquete cualquiera no pueden interferir con otras ondas del mismo paquete y de nuevo no pueden surgir interferencias. Es decir, el

espesor del revestimiento se puede seleccionar de acuerdo con la invención para asegurar que la luz reflejada en la superficie del revestimiento y la luz reflejada desde la superficie del sustrato sean incoherentes. Debido a que la longitud de coherencia λ_c para muchas fuentes de luz es bastante corta, sólo se requieren espesores pequeños de revestimiento transparente para evitar que se produzcan interferencias como se describió anteriormente. Sin embargo, la interferencia dentro del revestimiento transparente puede explotarse para mejorar la apariencia de color de un artículo, por ejemplo, si al revestimiento transparente se le otorga un espesor que tiene un valor nominal en el intervalo de 80 a 120 nm, especialmente de alrededor de 100 nm, puede actuar para mejorar el color azul mediante interferencia constructiva (también dependiendo del índice de refracción del revestimiento transparente).

De acuerdo con la invención, las partículas se pueden dispersar en dicho revestimiento transparente sustancialmente a lo largo del revestimiento transparente, en particular con una densidad sustancialmente uniforme. Si se adopta esta técnica, la densidad de las partículas dispensadas dentro del revestimiento transparente, en términos del número de partículas por unidad de volumen de material transparente, se debe mantener relativamente baja para evitar una atenuación excesiva de la luz de iluminación incidente, que de lo contrario tendería a perderse en el revestimiento transparente.

Como alternativa, y también de acuerdo con la presente invención, las partículas se pueden dispersar en dicho revestimiento transparente en un estrato del mismo y pueden tener una densidad relativamente mayor en términos del número de partículas por unidad de volumen de material transparente.

En una variante de la invención, el revestimiento transparente comprende al menos las capas primera y segunda, y dicho estrato comprende una de dichas capas, teniendo preferiblemente dichas capas primera y segunda índices de refracción idénticos.

El artículo también se puede revestir, de acuerdo con la invención, con una capa de color o una capa reflectante o una capa selectiva de longitud de onda antes de la deposición de dicho revestimiento transparente. Por ejemplo, la capa de color o capa reflectante o capa selectiva de longitud de onda podría comprender uno de oro, nitruro de titanio, y carbonitruro de circonio. Una capa de oro, por ejemplo, tiende a absorber la luz en el extremo azul del espectro y a reflejar la luz en el extremo rojo del espectro. Por lo tanto, si el artículo es iluminado con luz blanca, por ejemplo, con luz diurna, el extremo azul del espectro es separado y absorbido, mientras que la resonancia por plasmones de superficie de las partículas dispersas en el revestimiento se puede seleccionar para generar un color rojo. Este color rojo se percibe, por lo tanto, como más intenso o vivo debido a que la parte azul (no deseada) del espectro de la luz iluminadora ha sido absorbida.

También se pueden usar otras técnicas de acuerdo con la invención para mejorar la apariencia de color del artículo. Por lo tanto, se puede incorporar otro material al revestimiento transparente para modificar el índice de refracción del mismo.

El uso de los métodos descritos anteriormente da lugar a artículos que tienen una apariencia de color en al menos una superficie externa de los mismos cuando se iluminan con luz.

Dicho artículo tiene una apariencia de color en al menos una superficie externa del mismo cuando es iluminado por luz no coherente, seleccionándose ésta entre una luz diurna y la luz de los sistemas de iluminación que emulan la luz diurna, y que tiene longitudes de onda en el intervalo de 380 a 700 nm, siendo generada la apariencia de color por un revestimiento transparente depositado sobre dicha superficie externa mediante el uso de un revestimiento PVD (deposición física de vapor) o un revestimiento CVD (procedimiento de deposición química de vapor) y una pluralidad de partículas dispersas dentro del revestimiento transparente, seleccionándose dichas partículas para generar un color o tono seleccionable por resonancia de plasmones de superficie, en donde el revestimiento transparente comprende uno de SiO, SiCO, SiN, C, Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, SiO_x y combinaciones de los mismos, en donde dichas partículas consisten en al menos uno de oro, plata, cobre, platino, titanio y cromo, en donde el artículo está provisto de un acabado de espejo en la superficie externa o revestido en dicha superficie externa con una capa de color o una capa reflectante o una capa selectiva de longitud de onda antes de la deposición de dicho revestimiento transparente y en el que dicho revestimiento transparente tiene un espesor inferior a 50 nm o superior a la mitad de la longitud de coherencia λ_c , para suprimir los efectos de interferencia que surgen de la interferencia de la luz iluminadora reflejada en la superficie libre de dicho revestimiento con luz iluminadora reflejada en una interfaz del revestimiento con el artículo o con otra capa del revestimiento o se le asigna un espesor seleccionado para mejorar los efectos de interferencia para un color específico y en donde dichas partículas son incorporadas en dicho revestimiento utilizando un procedimiento de PVD o CVD.

La presente invención se explicará ahora con más detalle con referencia a los ejemplos y a los dibujos adjuntos en los que se muestran:

La Figura 1 es un diagrama para ilustrar los mecanismos por los cuales surge la apariencia de color de un artículo debido a la interferencia y la resonancia por plasmones de superficie,

La Figura 2 es otro diagrama relacionado con una explicación de una posible manera de suprimir el color producido por la interferencia, de acuerdo con la presente invención,

La Figura 3 es un diagrama que muestra una manera preferida de evitar los efectos de color debido a la interferencia,

La Figura 4 es un diagrama similar a la Figura 3, pero que muestra el uso adicional de un revestimiento reflectante,

La Figura 5 es un gráfico que muestra la reflectividad de la luz por un revestimiento de oro y

5 La Figura 6 es un diagrama que ilustra una planta para la generación de revestimientos en artículos para darles un aspecto de color cuando se iluminan con luz.

Volviendo ahora a la Figura 1, se puede ver un artículo o sustrato 10 que tiene un revestimiento transparente sobre el mismo y una pluralidad de partículas metálicas 14 dispersas dentro del revestimiento transparente. Como se muestra a la izquierda del dibujo, el número de referencia 16 muestra un rayo incidente de luz visible y se puede ver que algunos de los rayos de luz incidentes, el rayo 18 se refleja en la superficie libre 20 del revestimiento transparente 12 y una parte de la luz incidente, el rayo 22, se refleja en la interfaz 24 entre el revestimiento transparente y el sustrato. La luz del rayo 18 y la del rayo 22 pueden interferir y dicha interferencia producirá los bien conocidos colores de interferencia.

15 A la derecha del dibujo se muestra otro rayo de luz incidente 16' que simplemente se refleja desde el acabado de espejo del sustrato y pasa de nuevo a través de la película delgada, el revestimiento transparente 12, una vez más antes de emerger del revestimiento transparente como rayo 22'. Al pasar a través del revestimiento transparente, la luz 16' interactuará con las partículas metálicas conductoras tal como las 14' incrustadas en la capa dieléctrica que forma el revestimiento transparente y activará la generación de resonancias por plasmones de superficie con un color o tono específico (intervalo de longitudes de onda) típico para el metal usado y dependiente del tamaño de las partículas discretas independientes 14'. La luz resultante de la resonancia por plasmones de superficie se ilustra con las pequeñas flechas que irradian en todas las direcciones desde las dos partículas 14' en la Figura 1. Obviamente, el rayo 16' también provocará una reflexión en la superficie 20 y el rayo 16 podría generar resonancia por plasmones de superficie si golpea una partícula tal como 14. Sin embargo, estas dos últimas posibilidades no se han dibujado en la Figura 1 por motivos de claridad.

25 Volviendo ahora al objeto de obtener colores uniformes basados en el efecto de resonancia por plasmones de superficie (SPR) en el modo de reflexión sin pérdida de brillo, se deben hacer las siguientes observaciones.

Normalmente, los colores basados en SPR se pueden encontrar, por ejemplo, en las antiguas ventanas de las iglesias. En ese caso la luz se observa en el modo de transmisión. En cambio, la presente invención se refiere a la generación de color por SPR en un modo de reflectancia en una película delgada. Cuando una película delgada de dicho color basado en SPR se deposita sobre una superficie reflectante, el color puede ser bastante diferente. Esto se debe a la aparición de dos efectos físicos diferentes.

30 En primer lugar, todo el color será producido por el efecto SPR como se ilustra a la derecha del dibujo en la Figura 1. La luz transmitida simplemente se refleja desde el sustrato de espejo y pasa por la película delgada una vez más. Para un espejo perfecto, esto significaría que la luz reflejada tendrá las mismas propiedades que si se hubiera transmitido a través de un revestimiento del doble de espesor.

35 Debido a la reflexión en el sustrato de espejo, parte de la luz interferirá con la luz reflejada desde la superficie del revestimiento. Esto producirá los bien conocidos colores de interferencia y restará valor al color o tono uniforme deseado que resulta del efecto SPR. Debido a las no uniformidades en el espesor del revestimiento transparente, la interferencia que se produce representa una pérdida de uniformidad de color, lo que de nuevo es generalmente indeseable.

40 Una forma de evitar el color producido por interferencia sería aumentar la densidad de las partículas en el revestimiento. El inconveniente será que el brillo de la muestra, es decir, el brillo percibido del artículo, probablemente disminuirá de manera significativa, ya que la luz observada ahora sólo proviene de la luz dispersa de las partículas en el revestimiento más alguna contribución de la luz reflejada en la superficie libre del revestimiento. También habrá una tendencia a que la luz se pierda en el revestimiento por absorción después de la dispersión de la gran cantidad de partículas lo que reducirá nuevamente el brillo percibido del color.

45 Esta situación se ilustra en la Figura 2, en la que se utilizan los mismos números de referencia que en la Figura 1 y tienen el mismo significado.

Por lo tanto, sería preferible encontrar otra manera de evitar la aparición de colores de interferencia. Una forma de hacer esto es asegurarse de que la luz reflejada en la superficie del revestimiento y la luz reflejada desde la superficie del sustrato sean incoherentes. Una ruta para lograr esto es comenzar con una capa o revestimiento dieléctrico transparente grueso 12. El espesor de esta capa debe ser al menos mayor que la mitad de la longitud de coherencia λ_c de la luz iluminadora que se utiliza. Esta situación se ilustra en la Figura 3. En la Figura 3, el espesor total D_T es mayor que el valor de $\lambda_c/2$, lo que significa que no puede haber interferencia entre la luz del rayo 18 y la del rayo 22 y, por lo tanto, no hay colores de interferencia. Además, la luz incidente contribuye al brillo de la apariencia percibida del color generado por SPR, como se ilustra a la derecha del dibujo.

Otra forma de lograr el mismo resultado, es decir, evitar los colores de interferencia, es hacer que el revestimiento sea lo suficientemente delgado como para que la diferencia de fase introducida por el revestimiento no sea suficiente para producir interferencia. A este respecto, también se debe prestar atención al cambio de fase de 180° , es decir, un cambio de fase igual a $\lambda_c/2$ que tiene lugar cuando la luz se refleja en una interfaz entre aire y un medio transparente, es decir, en la interfaz 20 en las figuras 1 a 4. Esto significa que el espesor del revestimiento no debería introducir un cambio de fase adicional de $0, \lambda, 2\lambda, 3\lambda$, etc., mientras que se podrían considerar los cambios de fase adicionales de $\lambda/2, 3\lambda/2, 5\lambda/2$, etc. Un cambio de fase de 0 surgiría de un revestimiento muy delgado con un espesor mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz y esto debe estar relacionado con la longitud de onda más baja de la luz de iluminación, por ejemplo, 400 nm . En este caso, un espesor de revestimiento de, por ejemplo, 50 nm produciría un cambio de fase de $((2 \times 50) / 400) \times 360^\circ$, es decir, de 90° , de modo que el cambio de fase total es de $90^\circ + 180^\circ = 270^\circ$, lo que no produciría una interferencia pronunciada. Un cambio de fase de $\lambda/2$ sugeriría un espesor de revestimiento ideal para luz azul de $400/2 = 200 \text{ nm}$ y esto produciría una mejora significativa en el extremo azul del espectro y no sería significativamente perjudicial en el sentido de producir colores de interferencia en el extremo rojo del espectro, debido a que este espesor correspondería a un cambio de fase de $(400/700 \times 360^\circ) + 180^\circ = 386^\circ$ y esto no daría lugar a problemas graves de interferencia.

Si se considera un cambio de fase de $3\lambda/2$, en ese caso para luz azul a 400 nm , el espesor del revestimiento sería $3 \times 400/2 \times 2 = 300 \text{ nm}$. Sin embargo, para la luz roja a 700 nm , este mismo espesor de revestimiento llevaría a un cambio de fase de $600/700 \times 360^\circ$, es decir, de unos 309° y, teniendo en cuenta el cambio de fase de 180° en la interfaz de aire/revestimiento 20, éste ya es un valor crítico en lo que se refiere a la interferencia en el extremo rojo del espectro. Los valores más altos, tales como $5\lambda/2$ o $7\lambda/2$, ya no son claramente factibles, en su lugar, se debe que tener en cuenta un espesor total de revestimiento mayor que $\lambda_c/2$, como se explicó anteriormente.

La Figura 3 también muestra que el revestimiento transparente 12 se podría formar en dos capas 12' y 12" con las partículas sólo dispuestas en la capa superior o el estrato 12" (aunque también podrían estar dispuestas en la capa inferior o el estrato 12'). Las capas 12' y 12" podrían ser del mismo revestimiento dieléctrico transparente, en cuyo caso la interfaz entre ellas mostrada por el número de referencia 26 no es aparente, porque las capas tienen el mismo índice de refracción. Las capas también se podrían depositar de forma continua, depositándose las partículas sólo en un estrato de la capa continua única. También, es posible depositar las partículas a lo largo de la capa gruesa 12, pero en ese caso tendrían que tener una densidad de partículas, es decir, un número de partículas por unidad de volumen, menor que si estuvieran concentradas en el estrato superior o inferior 12" o 12' (o en un estrato medio) lo que también sería posible. Las capas 12' y 12" también podrían ser capas distintas, es decir, de diferentes materiales, en cuyo caso los diferentes materiales deberían tener el mismo índice de refracción, porque de lo contrario la interfaz 26 entre las capas darían lugar a la reflexión y posiblemente también a la interferencia.

En referencia ahora a la Figura 4, se puede ver un diagrama muy similar al de la Figura 3, pero con la diferencia de que se proporciona una capa reflectante 28 sobre el artículo, debajo del revestimiento transparente 12. El objeto de la capa reflectante es absorber parte del espectro de la luz incidente, y reflejar otra parte del espectro de la luz incidente, mejorando así el color o matiz aparente deseado del artículo. A este respecto, se puede hacer referencia a la Figura 5 que muestra la reflectividad de un revestimiento de oro en función de la longitud de onda óptica. Se puede ver que el revestimiento de oro absorbe la luz en el extremo azul del espectro, pero refleja la luz en el extremo rojo del espectro. Por lo tanto, una capa de base de oro puede mejorar los colores o tonos en el extremo amarillo a rojo del espectro. El mismo efecto se puede lograr, por ejemplo, con un revestimiento de TiN o ZrCN. Se pueden concebir otros revestimientos que tienden a absorber la luz en el extremo rojo del espectro, pero reflejan la luz en el extremo azul del espectro, por ejemplo, un revestimiento de TiAl_xN_y o ZrAl_xN_y .

Ahora se explicará un aparato para la deposición de dichos revestimientos con referencia a la Figura 6. La Figura 6 muestra un dibujo esquemático de un aparato de revestimiento de PVD que está construido de acuerdo con la patente europea 0 439 561.

En la forma mostrada en la Figura 6, la cámara de tratamiento 30 tiene una parte de carcasa central 32 al menos sustancialmente rectangular cuando se ve desde el lado, es decir, en la dirección de la flecha 34. Dos puertas de cámara 36, 38 están conectadas de manera pivotante a la izquierda y a la derecha de la parte de carcasa central 32 cerca de los ejes de pivote verticales 40, 42, es decir, ejes que están perpendiculares al plano del dibujo. Las puertas de la cámara 36, 38 tienen una forma tal, que la carcasa cerrada tiene una forma esencialmente octagonal de por sí bien conocida. Dichas cámaras de tratamiento y las fuentes de pulverización catódica asociadas están disponibles para los presentes solicitantes. Cuando las puertas se cierran, la cámara se cierra en la parte superior e inferior por las partes de techo y base de las puertas, que no se muestran en la Figura 6 en aras de la claridad. Las puertas se pueden abrir para permitir el acceso al interior de la cámara. Cada una de las puertas de la cámara 36, 38 incluye dos objetivos 44, 46 y 48, 50 respectivamente, por lo que hay cuatro objetivos en total. Dos de los objetivos, por ejemplo, los objetivos 44 y 48, podrían consistir, por ejemplo, en aluminio y los otros dos 46, 50 en oro y plata, respectivamente. Todos los objetivos pueden ser objetivos de pulverización magnetrónica y se pueden operar con las fuentes de alimentación y los sistemas magnéticos asociados (no se muestra en la presente memoria, pero de por sí son bien conocidos).

Cada objetivo 44, 46, 48, 50 está orientado hacia el eje de rotación 52 de una mesa giratoria adecuada 54, que puede girar sobre el eje de rotación en la dirección de la flecha 56. La mesa porta una pluralidad de soportes de pieza de

trabajo 58, los cuales pueden girar cada uno sobre sus propios ejes 60 y portar una pluralidad de piezas de trabajo (no mostradas). La rotación de las piezas de trabajo de esta manera, es decir, sobre los ejes de rotación 60 de los soportes de piezas de trabajo 58 y sobre el eje de rotación 52 de la mesa 54, significa que todas las superficies de las piezas de trabajo se pueden exponer al flujo de revestimiento procedente de los objetivos y las piezas de trabajo se pueden revestir de manera sustancialmente uniforme. También es posible utilizar rotaciones más complicadas, si es necesario, o restringir el movimiento de las piezas, por ejemplo, a una rotación sencilla sobre el eje 52 de la mesa 54, con el fin de revestir sólo una superficie, o parte de la superficie, de la pieza de trabajo.

El número de referencia 62 se refiere a una bomba de vacío de alto rendimiento, que sirve de manera conocida para generar el vacío necesario en la cámara de tratamiento. El número de referencia 64 se refiere a un punto de suministro de un gas inerte, por ejemplo, argón, mientras que el número de referencia 66 se refiere a un punto de suministro de un gas reactivo tal como el oxígeno.

La planta se puede hacer funcionar de la siguiente manera:

En primer lugar, la atmósfera en la cámara es evacuada y reemplazada por argón. Esto se realiza de manera conocida mediante el funcionamiento de la bomba de vacío 62 y el suministro simultáneo de argón para eliminar el aire residual originalmente presente de la cámara de vacío. La planta de PVD se hace funcionar luego en un modo de limpieza y decapado de por sí bien conocidos mediante el funcionamiento de magnetrones con los objetivos de aluminio y utilizando la atmósfera de argón para limpiar y decapar las superficies de las piezas de trabajo en lugar de revestirlas. Este procedimiento de decapado también da lugar a una superficie reflectante de alta calidad en las piezas de trabajo.

A continuación, el aparato se cambia a un modo de pulverización catódica reactiva utilizando los objetivos de aluminio para generar un vapor de aluminio y suministrando oxígeno simultáneamente para que reaccione con el vapor de aluminio y depositar un revestimiento de Al_2O_3 transparente sobre el sustrato. Esto nuevamente es de por sí bien conocido. Suponiendo que se deposite un revestimiento de acuerdo con la Figura 3, el modo de pulverización catódica descrito anteriormente se usa para depositar primero la capa de óxido de aluminio sin partículas de oro o plata incluidas, es decir, la capa 12' en la Figura 3. Después, uno o ambos de los objetivos de oro o plata, que estaban hasta ahora inactivos, se activan para depositar pequeñas partículas de oro o plata en el revestimiento de óxido de aluminio depositado de la capa 12". La deposición de las partículas pequeñas y la capa dieléctrica transparente se pueden realizar de forma simultánea o secuencial.

Los objetivos de oro y/o plata se tratan de tal manera, es decir, con parámetros de funcionamiento tales como voltaje de polarización, densidad de corriente y campo magnético, para que se formen pequeñas aglomeraciones de átomos de oro y/o plata en el revestimiento, es decir, las partículas discretas deseadas de estos metales. El revestimiento continúa hasta que se alcanza el grosor deseado del revestimiento y la densidad de partículas deseada del metal o metales incorporados en el revestimiento. Las piezas ahora se pueden retirar de la cámara abriendo las puertas de la cámara y presentarán la apariencia de color requerida determinada por el metal preciso o la combinación de metales seleccionados y los tamaños de partículas del metal o la combinación de metales como se incorporan en el revestimiento.

Cabe señalar que con el oro y la plata no existe un peligro significativo de que se depositen óxidos de oro o plata en lugar de metales puros, a pesar de la presencia de oxígeno en la cámara de vacío. El motivo es que los óxidos de oro y plata son inestables y vuelven al metal puro a temperaturas entre aproximadamente 150°C y 250°C, respectivamente. Dado que el aparato de PVD se hace funcionar o se puede hacer funcionar a temperaturas más altas, la formación de óxidos de oro o plata no es un problema. La presencia de una pequeña cantidad de dichos óxidos en el revestimiento es tolerable y, en cualquier caso, no se esperan grandes cantidades debido a la cinemática del procedimiento y al hecho de que el oxígeno sólo forma parte de la atmósfera de vacío de la cámara.

El platino también forma un óxido que se descompone a una temperatura elevada, aunque a una temperatura más alta que la plata. Sin embargo, la cinemática del procedimiento sugiere que tampoco existe un problema con la formación de óxido de platino, particularmente porque el oxígeno reacciona preferentemente con el aluminio. En caso de que exista un problema con la formación de un óxido (u otro compuesto del metal si se usa un gas reactivo diferente), el revestimiento se puede depositar en capas alternas de revestimiento transparente y partículas del metal, depositándose las partículas de metal sólo cuando el gas reactivo se ha vaciado de la cámara y se ha reemplazado por un gas inerte. Alternativamente, se puede usar una estructura de gas para suministrar gas inerte al espacio entre la cara frontal del objetivo y la superficie de las piezas de trabajo a medida que pasan por delante del objetivo, lo que suprimiría la formación de óxidos metálicos u otros compuestos de los mismos.

Si se va a depositar una capa reflectante como la 28 en la Figura 4, esto por ende se puede hacer usando el objetivo de oro o plata tratado en un modo no reactivo usando un gas inerte en la cámara de vacío antes de comenzar la deposición del revestimiento transparente.

La etapa de depositar el revestimiento transparente también se puede realizar mediante un CVD (procedimiento de deposición química de vapor) en lugar de hacerlo mediante una PVD (deposición física de vapor) como se describió anteriormente. Dicho procedimiento de CVD normalmente también se llevaría a cabo en una cámara de vacío que contenga un dispositivo o dispositivos generadores de plasma para la deposición química de vapor mejorada con

plasma. La cámara también puede incluir una o más fuentes de magnetrón para la deposición de los metales, si estos no pueden ser depositados por un procedimiento de CVD.

5 El revestimiento transparente se puede seleccionar del grupo que comprende SiO, SiCO, SiN, C, Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, SiO_x y combinaciones de los mismos, muchos de los cuales se pueden generar mediante un procedimiento de CVD o mediante un procedimiento de pulverización catódica o de pulverización catódica reactiva. Las partículas utilizadas pueden consistir en al menos uno de oro, plata, cobre, platino y otros metales tales como el titanio o el cromo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para dar a un artículo (10) una apariencia de color en al menos una superficie externa del mismo, cuando es iluminada por una luz no coherente (16) que es una seleccionada entre de la luz diurna y la luz de sistemas de iluminación que emulan la luz diurna, y que tienen longitudes de onda en el intervalo de 380 a 700nm, comprendiendo el método las siguientes etapas:
- 5
- depositar un revestimiento transparente (12) sobre dicha superficie externa mediante el uso de un procedimiento de PVD (deposición física de vapor) o de un CVD (procedimiento de deposición química de vapor), en donde el revestimiento transparente (12) se selecciona del grupo que comprende SiO, SiCO, SiN, C, Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, SiO_x y combinaciones de los mismos, y
- 10
- incorporar una pluralidad de partículas dispersas (14) dentro del revestimiento transparente, seleccionándose dichas partículas para generar un color o matiz seleccionable por resonancia de plasmones de superficie, en donde dichas partículas (12) consisten en al menos uno seleccionado de oro, plata, cobre, titanio platino y cromo,
- 15
- en donde el artículo está provisto de un acabado de espejo en la superficie externa o revestido en dicha superficie externa con una capa de color o una capa reflectante (28) o una capa selectiva de longitud de onda antes de la deposición de dicho revestimiento transparente,
- 20
- en donde a dicho revestimiento transparente (12) se le da un espesor que es o bien menor que 50nm o bien mayor que la mitad de la longitud de coherencia λ_c para suprimir los efectos de interferencia que surgen de la interferencia de la luz iluminante (18) reflejada en la superficie libre de dicho revestimiento con la luz iluminante (22) reflejada en una interfaz del revestimiento con el artículo (10) o con otra capa del revestimiento o un espesor seleccionado para mejorar los efectos de interferencia constructiva para un color específico y en donde dichas partículas se incorporan a dicho revestimiento utilizando un procedimiento de PVD o CVD.
2. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde a dicho revestimiento transparente (12) se le da un espesor que tiene un valor nominal en el intervalo de 80 a 120 nm, en especial de aproximadamente 100 nm, para mejorar un color azul por interferencia constructiva.
- 25
3. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas (14) o bien se dispersan en dicho revestimiento transparente sustancialmente a lo largo del revestimiento transparente (12), en particular con una densidad sustancialmente uniforme, o bien se dispersan en dicho revestimiento transparente (12) en un estrato del mismo, comprendiendo dicho revestimiento transparente al menos las capas primera y segunda (12, 12') y dicho estrato comprende una de dichas capas, teniendo preferiblemente dichas capas primera y segunda (12, 12') índices de refracción idénticos.
- 30
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha capa de color, capa reflectante (28) o capa selectiva de longitud de onda comprende uno seleccionado entre oro, nitruro de titanio, y carbonitruro de circonio.
5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes y que incluye la etapa de incorporar un material adicional en el revestimiento transparente (12) para modificar su índice de refracción.
- 35
6. Un artículo (10) que tiene una apariencia de color en al menos una superficie externa del mismo cuando es iluminado por luz no coherente (16), seleccionándose ésta entre una luz diurna y la luz de los sistemas de iluminación que emulan la luz diurna, y que tiene longitudes de onda en el intervalo de 380 a 700 nm, siendo generada la apariencia de color por un revestimiento transparente (12) depositado sobre dicha superficie externa mediante el uso de un revestimiento PVD (deposición física de vapor) o un revestimiento CVD (procedimiento de deposición química de vapor) y una pluralidad de partículas dispersas (14) dentro del revestimiento transparente, seleccionándose dichas partículas para generar un color o tono seleccionable por resonancia de plasmones de superficie, en donde el revestimiento transparente comprende uno de SiO, SiCO, SiN, C, Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, SiO_x y combinaciones de los mismos, en donde dichas partículas (14) consisten en al menos uno seleccionado entre oro, plata, cobre, platino, titanio y cromo, en donde el artículo (10) está provisto de un acabado de espejo en la superficie externa o revestido en dicha superficie externa con una capa de color o una capa reflectante (28) o una capa selectiva de longitud de onda antes de la deposición de dicho revestimiento transparente y en donde dicho revestimiento transparente (12) tiene un espesor inferior a 50 nm o superior a la mitad de la longitud de coherencia λ_c , para suprimir los efectos de interferencia que surgen de la interferencia de la luz iluminadora reflejada en la superficie libre de dicho revestimiento con luz iluminadora reflejada en una interfaz del revestimiento con el artículo o con otra capa del revestimiento o se le asigna un espesor seleccionado para mejorar los efectos de interferencia para un color específico y en donde dichas partículas son incorporadas en dicho revestimiento utilizando un procedimiento de PVD o de CVD.
- 40
- 45
- 50
7. Un artículo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde a dicho revestimiento transparente (12) se le da un espesor que tiene un valor nominal en el intervalo de 80 a 120 nm, en especial de aproximadamente 100 nm, para mejorar un color azul por interferencia constructiva.
- 55
8. Un artículo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 y 7, en donde las partículas (14) o bien se dispersan en dicho revestimiento transparente (12) sustancialmente a lo largo del revestimiento

transparente, en particular con una densidad sustancialmente uniforme, o bien se dispersan en dicho revestimiento transparente en un estrato del mismo, comprendiendo dicho revestimiento transparente al menos las capas primera y segunda (12, 12') y dicho estrato comprende una de dichas capas, teniendo dichas capas primera y segunda preferiblemente índices de refracción idénticos.

5 9. Un artículo (10) de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicha capa de color, o capa reflectante (28) o capa selectiva de longitud de onda comprende uno seleccionado entre oro, nitruro de titanio, y carbonitruro de circonio, o cualquier otro metal, aleación o metalcerámico.

10 10. Un artículo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 9, en donde dicho revestimiento transparente (12) tiene un material adicional disperso homogéneamente en su interior para modificar su índice de refracción.

11. Un artículo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 6 a 10, en donde dicha superficie reflectante es una superficie decapada.

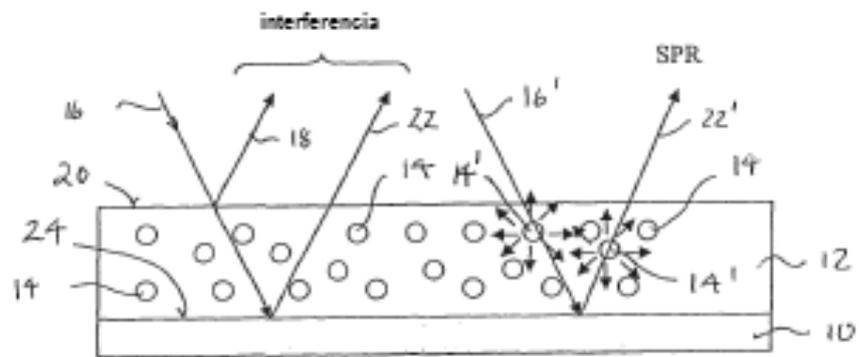


FIG 1

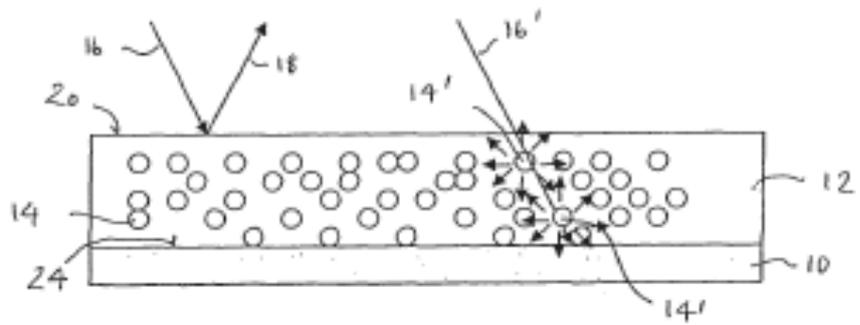


FIG 2

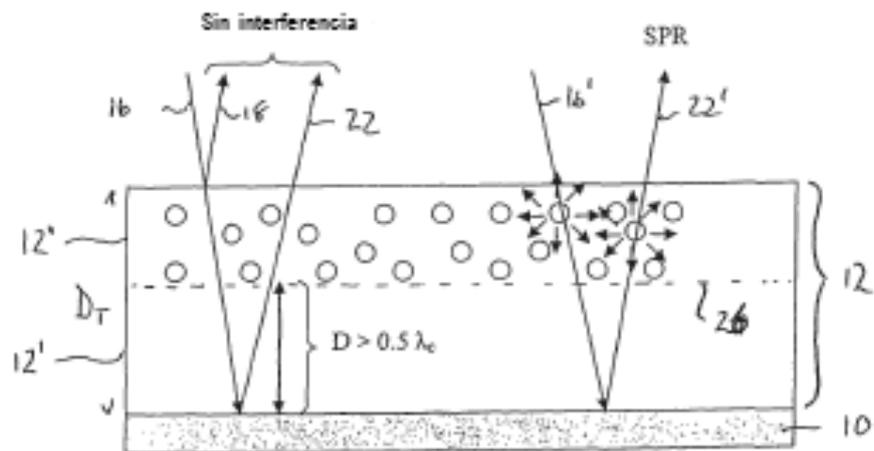


FIG 3

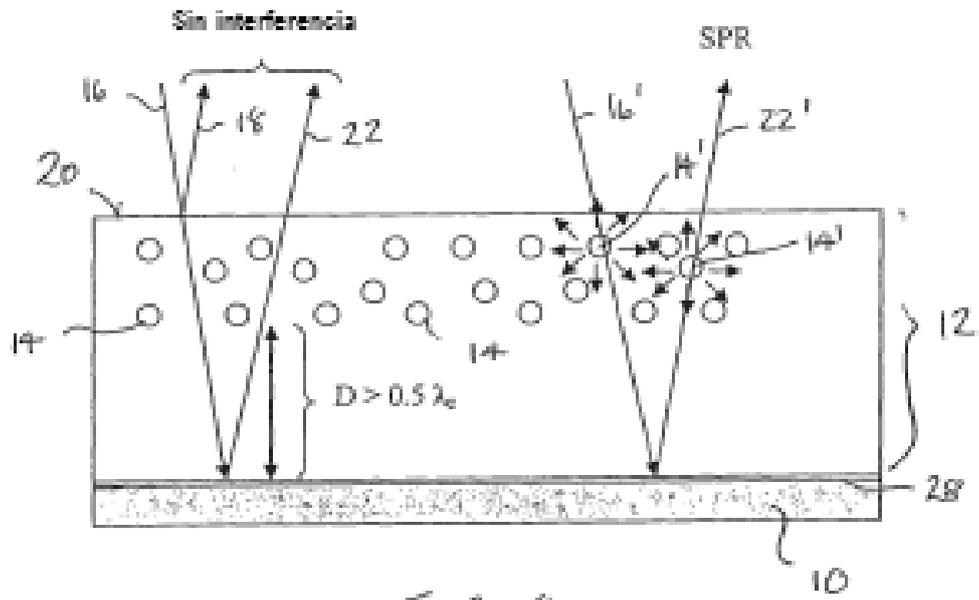


FIG. 4

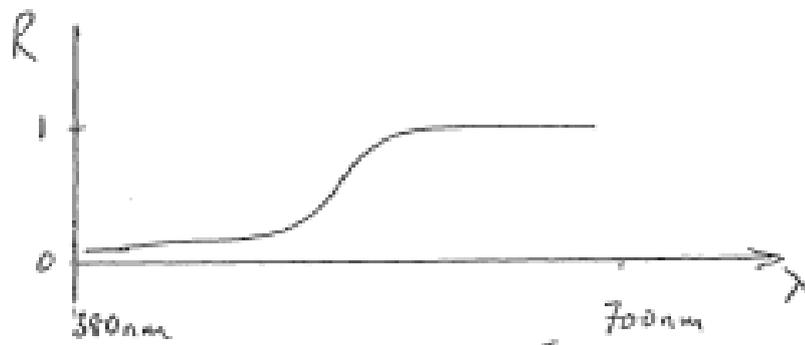


FIG. 5

FIG. 6

