



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0617646-1 A2**

(22) Data de Depósito: 20/10/2006
(43) Data da Publicação: 02/08/2011
(RPI 2117)



(51) *Int.Cl.:*
C03C 17/34 2006.01
C03C 17/23 2006.01

(54) Título: **UTILIZAÇÃO DE UM MATERIAL CONSTITUÍDO DE UM SUBSTRATO MUNIDO DE UM REVESTIMENTO À BASE DE ÓXIDO DE TITÂNIO ENCIMADO POR UMA CAMADA FINA HIDRÓFILA, MATERIAL, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO E VIDRAÇA OU TELA DE VISUALIZAÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 21/10/2005 FR 0553203, 07/07/2006 FR 0652877, 07/07/2006 FR 0652877, 21/10/2005 FR 0553203

(73) Titular(es): Saint-Gobain Glass France

(72) Inventor(es): Andriy Kharchenko, Anne Lelarge, Bernard Nghiem, Eddy Royer, Elin Sondergard, Etienne Barthel, Georges Zagdoun, Roman Garrec

(74) Procurador(es): MOMSEN, LEONARDOS & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006051074 de 20/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/045805 de 26/04/2007

(57) Resumo: UTILIZAÇÃO DE UM MATERIAL CONSTITUÍDO DE UM SUBSTRATO MUNIDO DE UM REVESTIMENTO À BASE DE ÓXIDO DE TITÂNIO ENCIMADO POR UMA CAMADA FINA HIDRÓFILA, MATERIAL, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO E VIDRAÇA OU TELA DE VISUALIZAÇÃO A invenção tem por objeto a utilização de um material constituído de um substrato munido de um revestimento à base de óxido de titânio encimado por uma camada fina hidrófila que forma, pelo menos, uma parte da superfície externa do referido material e não sendo constituída de óxido de titânio, como material que impede a deposição de sujeiras minerais sobre a referida superfície externa na ausência de escoamento de água.

“UTILIZAÇÃO DE UM MATERIAL CONSTITUÍDO DE UM SUBSTRATO MUNIDO DE UM REVESTIMENTO À BASE DE ÓXIDO DE TITÂNIO ENCIMADO POR UMA CAMADA FINA HIDRÓFILA, MATERIAL, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO E VIDRAÇA OU TELA DE VISUALIZAÇÃO”

A presente invenção se refere ao domínio dos materiais, em particular vidraças, anti-sujeiras ou auto-limpantes.

O óxido de titânio é conhecido por apresentar propriedades fotocatalíticas. Na presença de luz, e notadamente de radiação ultravioleta de tipo UV-A (cujo comprimento de ondas está compreendido entre 320 e 400 nm), o óxido de titânio apresenta a particularidade de catalisar as reações de degradação radicalar de compostos orgânicos. Conhece-se dos documentos EP-A-850 204 e EP-A-816466 que o óxido de titânio apresenta igualmente propriedades de hidrofília extremamente marcadas induzidas pelo mesmo tipo de radiação. Esta hidrofília, às vezes qualificada “super-hidrofília” se caracteriza por um ângulo muito pequeno de contato com a água, inferior a 5°, até a 1°. Estas duas propriedades, a fotocatalise, por um lado, e a super-hidrofília, por outro lado, conferem aos materiais que contêm o óxido de titânio das propriedades particularmente interessantes. Materiais, em particular do tipo cerâmico, vidro ou vitrocerâmico, revestidos de uma camada fina de óxido de titânio apresentam, com efeito, propriedades anti-sujeiras ou auto-limpantes ou ainda de facilidade de limpeza. Uma vidraça recoberta de uma camada de óxido de titânio fotocatalítico degrada sob a ação da luz do sol as sujeiras orgânicas que ali se depositam. As sujeiras minerais, propriamente ditas, são, em parte, impedidas de se depositar e em parte eliminadas graças à super-hidrofília fotoinduzida do óxido de titânio. As sujeiras minerais, para algumas dentre elas, são, com efeito, levadas a se depositarem sobre as vidraças sob forma dissolvida nas gotas de chuva, e precipitam durante a evaporação das referidas gotas. Graças às propriedades

super-hidrofilia, a água cobre e lixivia a vidraça ao invés de se depositarem ali sob a forma de gotas, o que evita, então, a deposição das sujeiras minerais por este mecanismo de deposição/evaporação de gotas de água. O que for sujeiras minerais tais como poeiras que se depositam sem ajuda da chuva, por exemplo, sob a ação do vento, são, muito simplesmente, eliminadas pelo escorrimento de água de chuva. Os materiais obtidos permitem, então, a eliminação das sujeiras orgânicas e minerais sob o efeito conjunto da radiação solar e do escorrimento de água, em particular da chuva.

Os materiais precedentemente descritos apresentam, no entanto, um inconveniente quando são colocados em um lugar protegido da chuva ou em uma zona geográfica conhecida por raras precipitações. Observou-se que, com efeito, colocados em uma atmosfera rica em sujeiras minerais e ao abrigo da chuva, vidraças recobertas de óxido de titânio fotocatalítico e super-hidrófilas se recobrem progressivamente de sujeiras minerais, em particular sob forma de poeiras muito aderentes. Após exposição longa, notadamente de mais de 2 meses, até 4 meses, tais vidraças apresentam uma superfície tão suja quanto esta de uma vidraça desprovida de camada de óxido de titânio. Na ausência de escorrimento de água, a superfície super-hidrofilia de óxido de titânio não impede, então, a deposição e a adesão de sujeiras minerais.

A invenção tem, então, por objetivo remediar estes inconvenientes propondo um material que impede a deposição das sujeiras minerais sobre sua superfície, então, que apresentam baixo empoeiramento, mesmo na ausência de escorrimento de água. A invenção tem igualmente por objetivo propor um material capaz de não se sujar após vários meses de exposição em lugares protegidas da chuva ou das zonas geográficas que conhecem raras precipitações.

Os inventores descobriram que substratos recobertos de uma camada de óxido de titânio, ela mesma encimada de uma camada fina de um

outro material absorvente, em particular do tipo que compreende silício e oxigênio, apresentavam de maneira totalmente inesperada o efeito técnico que consiste em impedir a deposição de sujeiras minerais (conseqüentemente, empoeiramento) sobre sua superfície na ausência de escoamento de água.

5 Alguns destes materiais são conhecidos e descritos em vários documentos. O pedido WO 2005/040056 descreve, por exemplo, uma vidraça recoberta por uma camada de óxido de titânio encimada por uma camada fina de sílica dopada alumínio com poder de cobrir e de 2 nm de espessura. As duas camadas são depositadas por um processo de pulverização catódico e
10 depois recozidas juntas a fim de conferir uma atividade fotocatalítica importante ao óxido de titânio. A camada de sílica superior tem por efeito melhorar a resistência mecânica, em particular à abrasão, do empilhamento. A patente US 6.379.776 descreve igualmente um empilhamento de camadas sobre vidro que compreende, em particular, uma camada de óxido de titânio
15 fotocatalítico sobre a qual está disposta uma monocamada de SiO_x , x valendo 1 ou 2. Esta última camada é descrita como tendo o efeito de evitar a deposição de sujeiras orgânicas sobre a superfície empilhamento, mas um efeito possível sobre a deposição de sujeiras minerais na ausência de escoamento de água não é divulgada. Esta patente descreve, além disso,
20 testes realizados no exterior e que demonstram uma ausência de deposição de sujeiras após 6 meses de exposição, sendo precisado que a superfície das amostras estaria sujeito ao escoamento da água de chuva. O pedido EP- A-1 074.525 descreve uma estrutura do mesmo tipo, que apresenta sobre sua superfície externa uma camada fina de SiO_2 de 10nm ou menos, permitindo
25 melhorar a hidrofilia do material sem degradar muito naturalmente os desempenhos em termos de fotocatalise. Nenhum efeito desta sobrecamada relativamente à deposição de sujeiras minerais na ausência de escoamento de água é descrito.

O efeito técnico apresentado por este tipo de material e

novamente descoberto, que consiste em impedir a deposição de sujeiras minerais sobre sua superfície na ausência de escoamento de água jamais tinha sido percebido. É igualmente surpreendente, pois ele não pode em nada ser ligado às propriedades já descritas na arte anterior. A fraca adesão das
5 sujeiras orgânicas é, com efeito, uma propriedade de fraca afinidade química com os compostos orgânicos, ligada ao caráter hidrófila da camada e decorrente da adesão das sujeiras minerais. Ora o único caráter hidrófila de uma superfície não impede a adesão das sujeiras minerais na ausência de escoamento de água, como o caso do óxido de titânio demonstrou.

10 A invenção tem, então, por objeto a utilização de um material constituído de um substrato munido de um revestimento à base de óxido de titânio encimado por uma camada fina hidrófila que forma, pelo menos, uma parte da superfície externa do referido material e não sendo constituída de óxido de titânio, como material que impede a deposição de sujeiras minerais
15 sobre a referida superfície externa na ausência de escoamento de água.

Por superfície “externa” é necessário compreender na acepção da presente invenção uma superfície em contato com o ar ambiente, somente superfície suscetível de ser sujada.

Sem querer estar vinculado à qualquer teoria científica, parece
20 que os materiais utilizados de acordo com a invenção, graças às suas características estruturais, não empoeiram (ou pouco) graças a um mecanismo de diminuição do coeficiente de fricção entre a superfície do material e as sujeiras minerais, conduzindo a uma evacuação mais fácil destas sujeiras, até verdadeiras propriedades antiadesivas. Esta propriedade de baixo
25 empoeiramento é, em qualquer caso, totalmente independente das propriedades conhecidas de fotocatalise e de hidrofilia fotoinduzida, como a sequência da descrição irá demonstrá-lo.

Camada fina hidrófila

A camada fina hidrófila age em sinergia com o óxido de

titânio, pois nenhuma destas camadas sozinhas produz o efeito técnico descoberto.

Para que este efeito de sinergia se manifeste de modo eficaz à superfície do material, a camada fina hidrófila deve, de preferência, apresentar finas espessuras, espessuras com menos de 10 nm, ou mesmo 5 nm e em particular de 1 a 2 nm sendo preferidas.

Este efeito sinérgico é maximizado e os melhores desempenhos são obtidos quando as camadas finas hidrófilas são suscetíveis de criar, na presença de umidade ambiente e graças à presença subjacente do óxido de titânio, uma camada de hidratação pouco densa, em particular, menos densa que a água líquida, esta camada de hidratação sendo, além disso, particularmente durável, mesmo na ausência de iluminação. Esta camada de hidratação particular teria, então, por efeito de diminuir consideravelmente o coeficiente de fricção entre a superfície da camada fina hidrófila e as sujeiras minerais. Estas últimas deslizariam assim muito mais facilmente sobre a superfície externa do material ao invés de aí se depositarem e aderirem. Esta característica preferida que não se encontra nos materiais previamente descritos, os materiais que possuem esta característica são igualmente um objeto da presente invenção.

A camada fina hidrófila não deve ser constituída de óxido de titânio. Ela pode conter, vantajosamente, em um teor inferior a 20%, até 10% em porcentagens molares. De acordo com um modo de realização preferido e a fim de obter um empoeiramento muito baixo, ela é, no entanto, desprovida ou quase desprovida de óxido de titânio.

Uma outra característica das camadas finas hidrófilas utilizadas de acordo com a invenção reside na densidade elevada de grupamentos hidroxilas (OH) em sua superfície. Parece que quanto mais esta densidade for elevada, mais pronunciado é o efeito técnico descoberto no quadro da presente invenção.

Assim, camadas finas hidrófilas preferidas são à base de silício e de oxigênio e compreendem notadamente a sílica (SiO_2), em particular dopada por átomos tais como o alumínio (Al) ou o zircônio (Zr), estes últimos aumentando a densidade de grupamentos hidroxilas de superfície. Taxas de dopagem que vão de 3 a 15% atômicos e de preferência de 5 a 10% são particularmente vantajosas.

Outras camadas finas hidrófilas à base de silício e de oxigênio, tais como SiOC, SiON ou SiO_x , com $x < 2$ podem igualmente serem utilizadas de acordo com a invenção, mas não são preferidas porque o número de agrupamentos hidroxilas gerado em superfície é menos elevado do que no caso da sílica (SiO_2). É do mesmo modo para camadas que compreendem silício e o oxigênio tais como silicatos de íons alcalinos ou alcalino-terrosos. Camadas finas hidrófilas à base de alumina (Al_2O_3) são igualmente possíveis.

A fim de obter o empoeiramento mais baixo possível, as camadas finas hidrófilas, notadamente à base de sílica eventualmente dopada, não são, de preferência, cozidas, ou seja, não são sujeitas a um tratamento térmico a mais de 500°C , até 200°C , o efeito do tratamento térmico sendo precisamente de diminuir a densidade de grupamentos hidroxilas em superfície da camada. Neste quadro, as camadas finas hidrófilas são, de preferência, obtidas por um processo escolhido dentre a pulverização catódica, o processo sol-gel e o processo de deposição química em fase vapor assistido por plasma (PECVD, ou APPECVD quando é empregado à pressão atmosférica), estes processos sendo conduzidos à baixa temperatura.

As camadas finas hidrófilas recozidas apresentam igualmente um baixo empoeiramento, que parece, contudo ser mais forte do que no caso das camadas não recozidas. É o caso, por exemplo, das camadas obtidas por deposição química em fase vapor (CVD), este processo sendo, em geral, realizado sobre um substrato quente, entre 500 e 700°C .

As camadas finas hidrófilas podem ser **coberturas** (contínuos)

e formam neste caso a totalidade da superfície externa do material. Elas podem, de modo alternativo, não serem totalmente **coberturas**, uma camada descontínua, por exemplo, sob a forma de ilhotas isoladas ou ligadas entre si, permitindo obter uma atividade fotocatalítica particularmente elevada. Neste caso, a superfície externa do referido material compreende o óxido de titânio subjacente nas partes não recobertas pela camada hidrófila.

De acordo com certos modos de realização, a camada fina hidrófila pode fazer parte integrante do revestimento à base de óxido de titânio e constituir a extrema superfície, como esclarecido na sequência do texto.

Revestimento à base de óxido de titânio

O revestimento à base de óxido de titânio pode ser constituído exclusivamente de óxido de titânio (com exceção de impurezas inevitáveis). O óxido de titânio pode ser amorfo ou apresentar uma estrutura pelo menos parcialmente cristalina, notadamente sob forma anatase ou rutilo. O efeito técnico descoberto não parece *a priori* ter ligação com a atividade fotocatalítica, pois revestimentos de óxido de titânio amorfo, cuja atividade fotocatalítica é extremamente baixa ou até nula, impedem igualmente a deposição e a adesão das sujeiras minerais na ausência de escoamento de água. Outros revestimentos pouco ativos podem, então, igualmente ser empregados, tais como revestimentos de óxido de titânio muito finos, por exemplo, de 1 a 5 nm de espessura. Uma camada de óxido de titânio cristalizado sob forma anatase, em particular de espessura superior à 5 nm é, no entanto, preferida a fim de conferir ao material uma atividade fotocatalítica suficiente para degradar eficazmente as sujeiras orgânicas. Espessuras preferidas são, então, de 5 a 20 nm, as espessuras maiores que podem gerar uma coloração indesejável e que induz tempos de deposição mais longos. A presença da camada fina hidrófila, na medida em que sua espessura não é superior a alguns nanômetros, em particular 5 nm e notadamente 2 nm, não

diminui a atividade fotocatalítica do material, e parece mesmo às vezes aumentá-la. Exemplos de revestimentos de óxido de titânio particularmente vantajosos no quadro da presente invenção são, por exemplo, descritos no pedido de patente EP-A-850 204 incorporado por referência ao presente

5 pedido.

Os revestimentos à base de óxido de titânio podem ser formados por diferentes processos de deposição, por exemplo, pelo processo de deposição química em fase vapor (CVD, como descrito no pedido EP 850.204 pré-citado), pelo processo de pulverização catódico (o pedido FR

10 2.814.094 incorporado por referência ao presente texto, apresenta um processo particular), ou por processos de tipo “sol-gel”.

De acordo com um modo de realização da invenção, o óxido de titânio do revestimento à base de óxido de titânio é majoritariamente até inteiramente amorfo. Neste caso o material constituído de um substrato assim

15 coberto é novo e constitui um objeto da presente invenção. Pode tratar-se em particular de um substrato revestido por uma camada de óxido de titânio e depois por uma camada de sílica, as duas camadas obtidas sucessivamente pelo processo de pulverização catódico (notadamente assistido por campo magnético - processo magnétron) e que não sofre recozimento posterior à

20 deposição, ou seja, nada de tratamento térmico a mais de 500°C, notadamente 200°C. A invenção tem, então, igualmente por objeto um processo de obtenção de tal material, compreendendo etapas sucessivas de deposição por pulverização catódica de um revestimento à base de óxido de titânio e uma

25 camada fina à base de silício e de oxigênio, mas que não compreende uma etapa de recozimento posterior à deposição.

Camadas mistas

O revestimento à base de óxido de titânio pode, igualmente, compreender o óxido de titânio misturado a um outro composto, notadamente outro óxido. Óxidos mistos de titânio e um ou vários óxidos escolhidos dentre

os óxidos de silício, de alumínio, de magnésio ou de estanho constituem modos de realização possíveis da invenção.

O óxido de titânio pode, em particular, estar presente sob a forma de partículas discerníveis e pelo menos parcialmente cristalizadas dispersadas em um ligante, de preferência, mineral ou inorgânico. Este ligante é vantajosamente à base de sílica, por exemplo, sob forma de silicato alcalino ou sílica obtida pelo processo sol-gel. Os revestimentos à base de titânio descritos nos pedidos WO 97/10185 ou WO 99/44954 constituem revestimentos deste tipo aplicável à presente invenção. Revestimentos à base de partículas de óxido de titânio de tamanho nanométrico dispersadas em um ligante do tipo mesoporoso tais como foi descritos no pedido WO 03/87002 são particularmente vantajosos quando se busca uma atividade fotocatalítica muito forte, notadamente para aplicações no interior das edificações.

Neste último caso, onde o revestimento à base de óxido de titânio compreende o óxido de titânio misturado a um outro composto, a camada fina hidrófila, eventualmente desprovida de óxido de titânio, pode fazer parte integrante do revestimento à base de óxido de titânio e constituir a extrema superfície. Uma só etapa de deposição é, então, suficiente para depositar o revestimento à base de óxido de titânio e a camada fina hidrófila que o encima. Pode tratar-se, por exemplo, de um revestimento que compreende partículas de óxidos de titânio dispersadas em um ligante silicoso, a extrema superfície (ou seja, alguns nanômetros) sendo, principalmente, constituída de sílica, até sendo constituída apenas de sílica e, então, desprovida de óxido de titânio.

Camada mista $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com gradiente de concentração

Um novo material utilizável de acordo com a invenção é um material constituído de um substrato munido, pelo menos, de uma camada cuja superfície forma, pelo menos, uma parte da superfície externa do referido material, a referida camada compreendendo o óxido de titânio e o óxido de

silício. Este material é caracterizado pelo fato de que o teor em óxido de titânio no nível da referida superfície externa é não nulo e pelo fato de que o teor de óxido de silício é mais elevado no nível da referida superfície externa do que no centro da camada.

5 Neste modo de realização da invenção, o revestimento à base de óxido de titânio e a camada fina hidrófila formam uma só camada mista (que compreende óxidos de titânio e de silício), enriquecida em superfície de óxido de silício. A camada fina hidrófila faz assim parte integrante do revestimento à base de óxido de titânio e constitui a extrema superfície.

10 O teor de óxido de silício no nível da superfície externa da camada é superior ao teor de óxido de silício ao centro da camada, e mesmo vantajosamente superior ao teor de óxido de silício na parte da camada mais próxima possível do substrato. O teor de óxido de titânio no nível da superfície externa é, propriamente dita, de preferência, inferior ao teor em
15 óxido de titânio ao centro da camada, até mesmo inferior ao teor em óxido de titânio na parte da camada a mais próxima possível do substrato.

 Vantajosamente, o teor de óxido de silício cresce de maneira contínua na espessura da camada desde o centro da camada, notadamente desde a parte mais próxima do substrato, até à superfície externa. Pode-se,
20 então, falar de camadas que apresentam um gradiente de teor em SiO_2 que cresce na espessura da camada, ou ainda camadas mistas com gradiente de composição. Por “de maneira contínua”, é necessário compreender que no sentido matemático do termo o teor em SiO_2 é uma função contínua da distância ao substrato. O teor em TiO_2 , propriamente dito, diminui
25 correlativamente na espessura da camada, desde o centro da camada até superfície à externa, e, de preferência, desde a parte mais próxima do substrato até a superfície externa, de maneira contínua.

 O teor de óxido de silício no nível da superfície externa é superior ou vantajosamente igual a 5% em peso, ou mesmo a 10% ou 15%, e

mesmo 20 ou 25% e/ou inferior ou igual a 50%, até 40%, ou mesmo 35% ou 30%. O teor de óxido de silício ao centro da camada, propriamente dito, é, de preferência, inferior ou igual a 15% em peso, até 10% e mesmo 5%. Estas camadas que apresentam um enriquecimento de óxido de silício muito marcado em superfície, para teores que não excedem, no entanto, 50% em peso são preferidas, pois permitem acumular um baixo empoeiramento com uma atividade fotocatalítica e uma super-hidrofilia elevadas, como explicado na sequência do texto. Teores de óxido de silício no nível da superfície externa ainda mais elevadas (mais de 50%, até mais de 70% e mesmo mais 90%) permitem obter um nível de empoeiramento ainda mais fraco, que se acompanha, no entanto, de uma degradação da atividade fotocatalítica.

A camada de acordo com a invenção é, de preferência, constituída exclusivamente de óxido de titânio e óxido de silício, com exceção de impurezas inevitáveis (por exemplo, elementos provenientes do substrato).

A espessura da camada, de preferência, é compreendida entre 3 e 200 nm, até entre 3 e 100 nm. Espessuras compreendidas entre 3 e 30 nm, notadamente entre 5 e 20 nm e mesmo entre 5 e 15 nm são preferidas. Para valores de espessura muito baixos, o efeito desejado de baixo empoeiramento, é, com efeito, obtido apenas ligeiramente. Espessuras maiores não permitem melhorar este efeito e geram um custo mais elevado, um tempo de deposição mais longo e um aspecto ótico da camada muito visível, em particular das tonalidades amarelas indesejáveis. As grandes espessuras, notadamente superiores ou iguais a 30 nm, até 50 nm podem ser apreciadas se uma forte atividade fotocatalítica for requerida, por exemplo, para aplicações como vidraças de interior que recebem pouca radiação ultravioleta.

A camada que compreende o óxido de titânio e o óxido de silício é, vantajosamente, a única camada que confere propriedades fotocatalíticas ou auto-limpantes ao material. Em particular, a camada de acordo com a invenção, de preferência, não é depositada ela mesma sobre

uma camada à base de óxido de titânio fotocatalítico, pois tal empilhamento não melhora de modo algum as propriedades do material.

5 Camadas mistas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram descritas na técnica anterior, em particular no pedido WO 97/03029. Este pedido descreve, com efeito, camadas que apresentam um gradiente de índice refração variável na espessura da camada e decrescente desde a zona mais próxima do substrato até à zona mais próxima da superfície. Estas camadas, cujas camadas mistas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, são utilizadas como camadas intermédias em empilhamentos de camadas para melhorar seu aspecto ótico. Elas são encimadas por, pelo menos, uma camada eletrocondutora ou baixo- emissiva e não formam, então, 10 a parte externa do material.

Processo de obtenção de camadas mistas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com gradiente de composição

15 As camadas mistas com gradiente de composição de acordo com a invenção podem ser obtidas pelo processo descrito no pedido WO 97/03029. Este processo de deposição química em fase vapor (CVD) emprega um bico que se estende transversalmente ao eixo de desfilamento do substrato (em particular do vidro que se apresenta sob a forma de uma tira obtida por float) e apresentando duas fendas de injeção de gases precursores de 20 composições distintas e dimensionadas de modo que uma mistura parcial e progressiva entre os dois veios gasosos seja provocada na zona de deposição.

Os inventores desenvolveram, no entanto, um processo de deposição química em fase vapor mais astucioso, pois ele emprega um bico clássico, que apresenta somente uma fenda de injeção de gases e permite 25 obter todas as espécies de camadas mistas com gradiente de composição, nas quais as camadas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ descritas acima.

Este processo de deposição química em fase vapor sobre um substrato em deslocamento de acordo com um eixo, e que emprega um bico que se estende transversalmente ao eixo de desfilamento do substrato e que

possui somente uma fenda, é caracterizado pelo fato de que pelo menos dois precursores gasosos que não reagem entre si são injetados simultaneamente por intermédio da referida fenda única, os referidos precursores apresentando temperatura de decomposição intrínseca ou extrinsecamente suficientemente diferentes para formar uma camada na qual o teor do óxido cujo precursor apresenta a temperatura de decomposição mais baixa diminui de maneira contínua na espessura da camada.

A invenção tem, então, igualmente por objeto um processo de obtenção de um material constituído de um substrato munido de, pelo menos, uma camada que compreende o óxido de titânio e do óxido de silício, de acordo com o qual a referida camada é depositada por deposição química em fase vapor (CVD) sobre o referido substrato em deslocamento de acordo com um eixo, a referida deposição sendo realizada com ajuda de um bico que se estende transversalmente ao eixo de desfilamento do substrato e que possui somente uma fenda, precursores gasosos de óxido de titânio e o óxido de silício que não reage entre si sendo injetados simultaneamente por intermédio da referida fenda única, e tal como pelo menos um precursor de óxido de titânio apresenta uma temperatura de decomposição intrínseca ou extrinsecamente suficientemente mais baixa do que a temperatura de decomposição de, pelo menos, um precursor de óxido de silício para formar uma camada na qual o teor de óxido de silício cresce de maneira contínua na espessura da camada.

Os inventores, com efeito, perceberam que por uma escolha conveniente dos precursores, e mais precisamente por uma escolha conveniente de suas temperaturas de decomposição respectivas, seria possível obter uma camada com gradiente de composição com ajuda de um bico de deposição química em fase vapor clássico. Quando as temperaturas de decomposição não são suficientemente diferentes umas das outras, uma camada mista é formada, que apresenta uma composição sensivelmente

homogênea em toda a espessura da camada. No caso particular das camadas $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ de acordo com a invenção, uma diferença bastante pequena entre as temperaturas de decomposição dos diferentes precursores não provoca o enriquecimento superficial em sílica desejado e à origem das boas propriedades de empoeiramento. A diferença necessária entre as temperaturas de decomposição dos precursores depende obviamente de um grande número de parâmetros tais como a natureza química das camadas a formar ou a temperatura do substrato durante a deposição. Ela é adaptada no caso pelo especialista.

10 As temperaturas de decomposição dos precursores podem ser intrínsecas ao precursor escolhido, ou ser modificadas seletivamente por adição de um composto que inibe ou pelo contrário que acelera a deposição do precursor. É, por exemplo, possível acrescentar aos precursores o etileno (C_2H_4) a fim de retardar a deposição de SiO_2 , em particular quando o precursor de SiO_2 é o tetraetoxissilano (TEOS), que permite ter um gradiente de composição mais forte.

15 Este processo particular no qual os precursores são injetados juntos é igualmente preferido, pois as camadas que ele permite obter são mais eficazes em termos de propriedades anti-poeiras que as camadas obtidas pelo processo descrito no pedido WO 97/03029, provavelmente em função de uma microestrutura diferente.

20 Por razões de simplicidade de emprego em escala industrial, injeta-se, de preferência, um só precursor de óxido de titânio e um só precursor de óxido de silício. A fim de obter uma camada que apresenta um gradiente de composição bem marcado, a diferença entre as temperaturas de decomposição respectivas dos precursores de óxido de titânio e de óxido de silício é, de preferência, de pelo menos 50°C , até 75°C , e mesmo 100°C ou 150°C .

A título de exemplo, os precursores de TiO_2 e de SiO_2 podem

ser respectivamente o tetraisopropiltitanato (TiPT) e o tetraetoxissilano (TEOS), que apresentam as vantagens de serem pouco custosos e não tóxicos. O TiPT apresenta uma temperatura de decomposição de cerca de 300°C, ou seja, de aproximadamente 100 a 150°C menos que o TEOS.

5 As quantidades respectivas de precursores de TiO₂ e de SiO₂ introduzidas podem ser definidas pela relação molar Ti/(Ti+Si) calculado a partir das quantidades molares de átomos Ti e de Si introduzidos (presentes na fase gasosa). Esta relação molar não se encontra tal qual na camada levando-se em conta as diferenças de rendimento entre os precursores.

10 Esta relação está, de preferência, compreendida entre 0,85 e 0,96, notadamente entre 0,90 e 0,93. Parece, com efeito, que nesta gama de relação, o produto obtido permitiria acumular propriedades de baixo empoeiramento com uma atividade fotocatalítica e uma super-hidrofilia fotoinduzida próximas destas de um produto que compreende uma simples
15 camada de óxido de titânio cristalizado sob a forma anatase.

 Quando a relação Ti/(Ti+Si) é mais elevada, próximo de 1, as propriedades obtidas se aproximam destas de um substrato revestido por uma simples camada de óxido de titânio. O material obtido apresenta, então, um forte empoeiramento, e se recobre, conseqüentemente, de sujeiras minerais na
20 ausência de escorrimento de água.

 Quando ao contrário a relação Ti/(Si+Ti) é mais baixa, em particular da ordem de 0,7 ou 0,8, até menos, a superfície da camada é muito fortemente enriquecida em silício e as camadas obtidas apresentam uma atividade fotocatalítica naturalmente reduzida, até nula, e perdem mesmo o
25 caráter de super-hidrofilia fotoinduzida. Este fenômeno poderia ser devido ao fato de que a presença de sílica em quantidade bastante grande na camada mista perturba as propriedades de cristalização do óxido de titânio, dando nascimento à camadas amorfas ou em todo caso ligeiramente cristalizadas. Tais camadas podem, no entanto serem utilizadas na acepção da presente

invenção, pois as poeiras (sujeiras minerais) se depositam e se aderem apenas fracamente sobre sua superfície. Estas camadas cuja superfície é extremamente enriquecida em sílica, mas possui ainda um teor elevado de óxido de titânio são, então, todas do mesmo modo úteis pela sua aptidão a não serem recobertas pelas sujeiras minerais.

As camadas para as quais a relação molar $Ti/(Si+Ti)$ é otimizada permitem pelo contrário acumular todas as vantagens: baixo empoeiramento (do mesmo nível que para relações molares mais baixas), forte atividade fotocatalítica e super-hidrofilia fotoinduzida.

Quando o substrato é em vidro, e em particular quando se trata de uma folha de vidro formada por derramamento de vidro fundido sobre um banho de estanho em fusão (processo dito “float”), o processo de deposição química em fase vapor é, de preferência, realizado em contínuo, à saída do banho float, sobre um substrato cuja temperatura é, habitualmente, compreendida entre 580°C e 630°C.

A invenção tem igualmente por objeto um material suscetível de ser obtido pelo processo de acordo com a invenção precedentemente descrito. As propriedades anti-sujeiras obtidas quando a superfície da camada que compreende o óxido de silício e o óxido de titânio forma, pelo menos, uma parte da superfície externa do referido material são, com efeito, particularmente atrativas. Levando-se em conta a dificuldade para estudar precisamente a microestrutura das camadas obtidas de acordo com este processo, não é, no entanto, possível definir de maneira estrutural estes materiais preferidos. As diferentes características preferidas do material descrito precedentemente (presença de sub-camada, espessuras...) se aplicam igualmente a este material.

As camadas dos materiais de acordo com a invenção podem igualmente ser obtidas por outros processos de deposição, por exemplo, um processo de pulverização catódica assistida por campo magnético (processo

magnétron) no qual o substrato é, sucessivamente, exposto ao bombardeamento que provém de alvos de TiO_2 cada vez mais enriquecidos em SiO_2 .

Tipos de substratos

5 Os substratos empregados no quadro da presente invenção podem ser de natureza mineral, nomeada à base de vidro, de cerâmica ou vitrocerâmica, ou ainda de natureza orgânica. Neste último caso, diferentes materiais plásticos rígidos ou flexíveis podem ser empregados tais como polimetacrilato metila (PMMA), policarbonato (PCES), polipropileno, 10 poliuretano, polivinilbutiral, poli (tereftalato etilenoglicol), poli (tereftalato de butilenoglicol), resina ionômero tal como copolímero etileno/ácido (met) acrílico neutralizado por uma poliamina, copolímero cicloolefínico tal como etileno/norboneno ou etileno/ciclopentadieno, copolímero policarbonato/poliéster, copolímero etileno/acetato de vinila e similares, 15 sozinhos ou em misturas. Podem ser empregados, igualmente, substratos obtidos por polimerização do bis(alilcarbonato) de dietilenoglicol (comercializado sob a marca CR39® pela sociedade PPG Industries Inc.), ou substratos à base de polímero (met)alílico ou (met)acrílico, (mais particularmente esses obtidos a partir de monômeros ou pré-polímeros 20 derivados do bisfenol-A, utilizados sozinhos ou mistura com outros monômeros copolimerizáveis), à base de poli(tio)uretano, ou ainda à base de resina poliestireno ou de dialilftalato.

Subcamadas

25 Pelo menos uma subcamada é, de preferência, interposta entre o substrato e o revestimento à base de óxido de titânio. Esta subcamada está ainda vantajosamente em contato com o substrato e/ou com o revestimento à base de óxido de titânio.

Quando o substrato contém elementos suscetíveis de migrar no interior da camada à base de óxido de titânio e de perturbar suas propriedades,

é, com efeito, preferível interpor entre o referido substrato e a referida camada à base de óxido de titânio uma camada que faz barreira à migração destes elementos. É o caso, em particular, quando o substrato, por exemplo, trata-se de uma folha de vidro silico-sodo-cálcico ou de uma cerâmica revestida por um esmalte, contém íons alcalinos tais como o lítio, o potássio ou o sódio.

Uma subcamada barreira aos alcalinos é, então, de preferência, disposta diretamente sob o revestimento à base de óxido de titânio, que tem por objetivo impedir a migração dos íons alcalinos eventualmente contidos no substrato da camada que compreende o óxido de titânio. Uma camada barreira tal como, por exemplo, uma camada que compreende SiO_2 , SiOC , Al_2O_3 ou SnO_2 é, particularmente, adaptada para preservar a atividade fotocatalítica do óxido de titânio.

A subcamada barreira aos alcalinos é vantajosamente uma camada de SiOC (oxicarbeto de silício), de preferência, depositada por CVD (deposição química em fase vapor) diretamente sobre o substrato. A subcamada de SiOC apresenta então, vantajosamente, em sua superfície elevações regularmente espaçadas, tendo, de preferência, uma largura à base de cerca de 60 a 120 nm e uma altura de cerca de 20 a 50 nm. Com efeito, observou-se que o efeito técnico que consiste em impedir a deposição de sujeiras minerais em sua superfície seria amplificado quando a deposição do revestimento à base de óxido de titânio (notadamente quando se trata de um misto $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ com gradiente de concentração) fosse realizada sobre tal superfície texturizada. A razão é por hora totalmente inexplicada.

Pode-se igualmente ser desejável dispor de pelo menos uma subcamada entre o substrato e o revestimento à base de óxido de titânio, por exemplo, para atenuar um fator de reflexão ou uma coloração em reflexão julgados demasiado elevados. Pode tratar-se, por exemplo, de uma camada ou de um empilhamento de camadas cujas espessuras e índices de refração são tais que o conjunto formado por estas subcamadas e o revestimento à base de

óxido de titânio forma empilhamento anti-reflexo, no sentido onde o fator de reflexão obtido é inferior a este do substrato.

Aplicações

O material de acordo com a invenção apresenta a vantagem de impedir a deposição de sujeiras minerais (empoeiramento) e, então, de não se sujar na ausência de escoamento de água, em particular em exposição externa mas sob o abrigo da chuva, então, quando está submetido a um ciclo caracterizado pela alternância de iluminação solar durante o dia e de ausência de iluminação durante a noite. É durante um ciclo de várias alternâncias, notadamente após vários meses de exposição (2, até 4 meses ou mais), que a vantagem em relação a um substrato munido de um revestimento fotocatalítico não revestido ou à base de TiO_2 somente se revela. Tais situações são freqüentes, em particular no caso de edificações que apresentam cornijas, saliências ou pára-sol à frente ou acima das paredes envidraçadas, estes últimos que não sofrem, então, escoamento de água de chuva. Uma utilização do material em zonas externas protegidas da chuva ou zonas geográficas com muito raras precipitações é, então, particularmente vantajosa.

A invenção tem, então, igualmente por objeto a utilização de um material de acordo com a invenção como material que tem a propriedade de não se sujar quando é colocado em exposição externa em zonas protegidas da chuva ou em zonas geográficas com muito raras precipitações.

O efeito técnico ultimamente descoberto permite igualmente uma utilização do material no interior de uma edificação, por exemplo, sob a forma de vidraça interna ou de tela de visualização tal como uma tela do tipo “LCD” (Liquid Cristal Mostra), plasma ou com tubo catódico, para evitar empoeiramento da tela. É, igualmente, possível utilizar o material de acordo com a invenção no interior de um veículo de transporte (automóvel, comboio, avião...), por exemplo, como pára-brisas ou vidraça lateral de automóvel. É necessário notar, além disso, que as propriedades do material de acordo com a

invenção não são afetadas pela têmpera ou recurvamento.

A invenção será melhor compreendida com ajuda dos exemplos de realiza o seguintes, que ilustram a inven o sem no entanto, limit -la.

5

Exemplo 1

Uma vidraça, comercializada pela sociedade Saint-Gobain Glass sob o nome “de SGG Bioclean®”, e constituída de um substrato de vidro sílico-sodo-cálcico munido sobre uma de suas superfícies de uma camada fina de SiOC que faz barreira   migra o do alcalinos recoberta por um revestimento de óxido de titânio de espessura 15nm, cristalizado sob forma anatase e obtido pelo processo de deposi o química em fase vapor CVD, serve de exemplo comparativo C1. Esta vidraça   do tipo auto-limpante na presença de radia o solar e de escorrimento de água de chuva graças às propriedades fotocatalíticas e superabsorventes do óxido de titânio, que lhe permitem degradar as sujeiras orgânicas e eliminar as sujeiras minerais sob o escorrimento de água, notadamente de chuva.

10

Um segundo exemplo comparativo (C2)   constituído por uma vidraça de vidro sílico-sodo-cálcico não-revestida.

15

Para realizar o exemplo 1 de acordo com a inven o, a vidraça do exemplo comparativo C1  , por sua vez, revestida de uma camada muito fina de sílica dopada   razão de 8% atômicos em alumínio, depositada pelo processo de pulveriza o catódico assistido por campo magnético, às vezes denominado processo “magnétron”. A espessura desta camada fina hidrófila não-recozida   de cerca de 2 nm.

20

Estas três vidraças foram expostas durante 4 meses em condi es externas sob uma marquise transparente, conseqentemente, ao abrigo da chuva, mas não da radia o solar. Elas sofreram um ciclo caracterizado pela alternância de ilumina o solar durante o dia e ausência de ilumina o durante a noite.

25

Após exposição, as três vidraças foram observadas. As duas amostras comparativas C1 e C2 apresentam ambas sobre a superfície exposta uma quantidade muito grande de poeiras minerais extremamente aderentes. A vidraça, de acordo com a invenção, não apresenta, ela própria, nenhum empoeiramento notável.

Exemplo 2

Deposita-se sobre um substrato de vidro sílico-sodo-cálcico uma subcamada barreira aos alcalinos em SiOC de 50 nm de espessura por um processo de deposição química em fase vapor a partir de SiH₄, de etileno e eventualmente de um composto oxidante, de acordo com o processo descrito no pedido EP 0.518.755. Esta subcamada é naturalmente texturizada, e apresenta em sua superfície elevações cuja largura na base é da ordem de 100 nm e a altura da ordem de 30 nm.

Sobre esta subcamada são depositadas camadas mistas de TiO₂ e de SiO₂ por um processo de deposição química em fase vapor (CVD) que utilizam um bico de pulverização padrão (munido de uma única fenda). Por esta única fenda são injetados os precursores de TiO₂ (do tetraisopropiltitanato, TiPT) e de SiO₂ (do tetraetoxissilano, TEOS), a relação molar Ti/(Ti+Si) na fase gasosa variando em função dos ensaios entre 0,67 e 1. O valor de 1 corresponde ao ensaio comparativo no qual o TEOS não é injetado. As camadas obtidas têm uma espessura de aproximadamente 9 a 12 nm de acordo com os ensaios.

Levando-se em conta sua baixa espessura e sua texturização particular (em função da presença da subcamada de SiOC), é difícil elucidar com precisão a estrutura destas camadas. A relação molar Si/Ti em superfície da camada (os primeiros nanômetros) foi medida pelo processo designado ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) também denominado XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). A composição local das camadas em função da espessura foi estudada por SIMS (Secondary Ion Mass

Spectroscopy).

Surge deste último estudo os seguintes elementos:

5 - a camada para a qual a relação $Ti/(Ti+Si)$ vale 0,92, então, ligeiramente enriquecida em silício, possui um teor muito baixo em óxido de silício (no máximo algumas porcentagens em peso) no centro da camada, este teor aumentando fortemente e de maneira contínua quando se aproxima da superfície externa do referido material, para atingir cerca de 25 a 30% em massa.

10 - a camada para a qual a relação $Ti/(Ti+Si)$ vale 0,67 possui um teor de óxido de silício da ordem de 5 a 10% em peso no centro da camada, este teor aumentando fortemente e de maneira contínua quando se aproxima da superfície externa do referido material, para atingir cerca de 70 a 75% de massa. A extrema superfície da camada contém, então, majoritariamente sílica. O teor ponderal de óxido de titânio diminui, então, de
15 maneira contínua na espessura da camada desde o centro (90-95%) até a superfície (25-30%).

As propriedades fotocatalíticas, de hidrofília fotoinduzida e de empoeiramento foram medidas tal como descrito a seguir.

20 A atividade fotocatalítica é determinada medindo-se a variação de tonalidade após exposição a uma radiação ultravioleta de uma camada de tinta depositada sobre a superfície externa do referido material. Esta tinta, descrita no pedido EP 1.601.462, é composta de um indicador colorido tal como o azul de metileno, de uma molécula orgânica de sacrifício doadora de elétrons e de uma matriz polímero neutra, e apresenta a particularidade de
25 detectar reações de óxido-redução à superfície do óxido de titânio e de modificar de tonalidade em função da intensidade destas reações. A irradiação do óxido de titânio gera, com efeito, um par de elétron-furo, o elétron fazendo reagir o indicador colorido por uma reação de redução e o furo que se recombina com um elétron que provém da molécula orgânica doadora de

elétron. Algumas gotas de tinta são depositadas sobre a superfície do material e depois uma folha de vidro transparente à radiação ultravioleta é selada sobre a referida superfície de modo que a tinta recubra toda a superfície de maneira homogênea. Durante a irradiação da superfície por uma radiação ultravioleta, a variação de tonalidade da tinta é quantificada por espectrofotometria em termos de variação da componente a^* no sistema colorimétrico (La^*b^*). Os resultados são trazidos em unidade arbitrária tomando como base o exemplo comparativo no qual o precursor de sílica não é injetado (valor fixado arbitrariamente em 100).

10 O empoeiramento, ou a capacidade do material de se recobrir de sujeiras minerais que aderem à sua superfície é medida do seguinte modo. As amostras são irradiadas durante 10 horas por uma radiação ultravioleta (tipo UVA, potência $30W/m^2$) para ativar sua superfície (a tornar hidrófila). Em uma câmara climática na ausência de iluminação UV, a superfície das amostras é em seguida recoberta por partículas de carbonato de cálcio com menos de 50 micrometros de diâmetro que simulam a poeira. Após 15 minutos, o material é colocado em posição vertical para eliminar o excesso de poeira e a superfície é em seguida limpa com ajuda de um jato de ar comprimido, de tal maneira que somente as poeiras aderentes permaneçam na superfície do material. Este procedimento é repetido cumulativamente com seis retomas em função de um ensaio por hora e depois a porcentagem da superfície ainda ocupada pelas poeiras é medida por técnicas de análise de imagem. A amostra comparativa (que corresponde a uma relação $Ti/(Ti+Si)$ de 1) sendo tomada como referência (base 100), os resultados são expressos em porcentagem de superfície ainda ocupada pela poeira aderente relativamente a esta referência.

25 As propriedades hidrofília fotoinduzida são determinadas por medidas de ângulo de contato com água. Dois tipos de medidas são efetuadas: medidas realizadas após iluminação por uma radiação ultravioleta e depois

armazenamento durante 1 a 7 dias no escuro, e medidas realizadas após um tempo de exposição ao ultravioletas que vai de 15 minutos à 26 horas.

A tabela 1 a seguir reúne os resultados de atividade fotocatalítica e empoeiramento dos diferentes exemplos. As tabelas 2 e 3, propriamente ditas, reúnem os resultados de hidrofília.

Tabela 1

Ti/(Ti+Si)fase gasosa	Si/Ti em superfície	Atividade Fotocatalítica	Empoeiramento
1	-	100	100
0,92	0,25-0,5	60	40
0,85	0,5	20	46
0,79	0,7-1	10	35
0,72	1,25	2	35
0,67	2	2	35

Tabela 2

Ti/(Ti+Si)fase gasosa	Ângulo de contato após X dias de escuridão				
	X=1	X=2	X=3	X=4	X=7
1	9	13	21	20	21
0,92	14	21	21	29	27
0,85	42	44	50	50	51
0,79	38	40	49	53	45
0,72	43	53	53	52	55
0,67	48	50	53	56	59

Tabela 3

Ti/(Ti+Si)fase gasosa	Ângulo de contato após nova exposição UV			
	15 min.	30 min.	90 min.	26 horas
1	0,5	0,5	0,5	0,5
0,92	22	0,5	0,5	0,5
0,85	45	45	55	51
0,79	53	55	50	48
0,72	53	54	57	55
0,67	52	55	58	54

Estes resultados mostram que um enriquecimento da camada de sílica melhora consideravelmente as propriedades de empoeiramento, no sentido onde dois a três vezes menos de poeiras aderem à superfície do

material em relação ao caso onde a camada compreende apenas o óxido de titânio. Este efeito já é obtido para pequenas quantidades de precursores de silício introduzidos (relação $Ti/(Ti+Si)$ de 0,92, seja apenas 8% em moles de silício), então, para baixos teores em silício na camada mista; o aumento posterior do teor de silício tem apenas pouco efeito para esta propriedade. Em contrapartida, a presença de silício na camada degrada rapidamente sua atividade fotocatalítica, até praticamente anulá-la. Os efeitos de baixo empoeiramento e atividade fotocatalítica são, então, perfeitamente descorrelacionados. Pode-se igualmente notar que a adição de um precursor de silício aumenta de maneira muito significativa a relação Si/Ti em superfície do material, esta relação que vale cerca de 2 quando o precursor de silício é acrescentado apenas em um teor da metade igual ao teor do precursor de titânio.

Em termos de hidrofília, a tabela 2 mostra que a amostra para a qual a relação $Ti/(Ti+Si)$ é de 0,92 apresenta um caráter hidrófila fotoinduzido que diminui quando o material é submetido a um longo período de escuridão, em uma medida comparável aos desempenhos da amostra comparativa isenta de silício. A hidrofília pode em seguida ser de novo rapidamente obtida submetendo-se a amostra a uma radiação ultravioleta (tabela 3). Em contrapartida, a adição de mais altos teores de silício na camada degrada muito claramente as propriedades de hidrofília fotoinduzida, pois as amostras para as quais a relação $Ti/(Ti+Si)$ é de 0,85 ou menos são hidrofóbas e permanecem ainda após uma nova iluminação sob radiação ultravioleta (ver tabela 3). Estes resultados demonstram, então, uma vez mais que o baixo empoeiramento dos materiais de acordo com a invenção é totalmente independente das propriedades de hidrofília fotoinduzido.

Os materiais de acordo com a invenção apresentam, então, a propriedade de impedir ou totalmente parar a deposição de sujeiras minerais sobre sua superfície. Quando baixos teores de silício são empregados, esta

propriedade é, além disso, acoplada com as propriedades conhecidas de óxido de titânio que são a fotocatalise e a hidrofília fotoinduzida. Tais materiais são, então, particularmente desejáveis pela sua propriedade de não se sujar quando são colocados em exposição externa em zonas protegidas da chuva ou em zonas geográficas com muito raras precipitações.

Todas as vidraças do exemplo 2 foram expostas durante 4 meses em condições externas similares à estas descritas para o exemplo 1.

Após exposição, as vidraças de acordo com a invenção não apresentam nenhum empoeiramento notável. Em contrapartida, a vidraça comparativa (que corresponde à relação $Ti/(Ti+Si)$ de 1 está suja e apresenta sobre sua superfície um grande número de poeiras minerais extremamente aderentes.

A descrição que precede permite ilustrar alguns modos possíveis de realização da invenção. Entende-se naturalmente que esta descrição não é, contudo, limitativa e que o especialista é capaz de realizar outras variantes da invenção sem, no entanto, sair de seu quadro.

REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de um material constituído de um substrato munido de um revestimento à base de óxido de titânio encimado por uma camada fina hidrófila que forma, pelo menos, uma parte da superfície externa do referido material e não sendo constituída de óxido de titânio, caracterizada pelo fato de que é como material que impede a deposição de sujeiras minerais sobre a referida superfície externa na ausência de escoamento de água.
5
2. Utilização de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a camada fina hidrófila apresenta uma espessura com menos de 10 nm, de preferência, compreendida entre 1 e 2 nm.
10
3. Utilização de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a camada fina hidrófila é suscetível de criar, na presença de umidade ambiente e graças à presença subjacente do óxido de titânio, uma camada de hidratação menos densa do que a água líquida.
15
4. Utilização de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a camada fina hidrófila é à base de silício e de oxigênio.
15
5. Utilização de acordo com a reivindicação precedente, caracterizada pelo fato de que a camada fina hidrófila é de sílica (SiO_2), eventualmente dopada por átomos como o alumínio (Al) ou o zircônio (Zr).
20
6. Utilização de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o revestimento à base de óxido de titânio é constituído exclusivamente de óxido de titânio amorfo ou apresentando uma estrutura, pelo menos parcialmente, cristalina, notadamente sob forma anatase ou rutilo.
25
7. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o revestimento à base de óxido de titânio compreende partículas discerníveis de óxido de titânio, pelo menos parcialmente, cristalizadas e dispersadas em um ligante.

8. Utilização de acordo com a reivindicação precedente, caracterizada pelo fato de que a camada fina hidrófila faz parte integrante do revestimento à base de óxido de titânio e constitui a extrema superfície.

5 9. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o revestimento à base de óxido de titânio e a camada fina hidrófila forma uma camada que compreende o óxido de titânio e o óxido de silício, o teor de óxido de titânio no nível da referida superfície externa sendo não-nulo e o teor de óxido de silício sendo mais elevado no nível da superfície externa do que no centro da camada.

10 10. Utilização de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que uma subcamada barreira aos alcalinos é disposta diretamente sob o revestimento à base de óxido de titânio.

15 11. Utilização de um material constituído de um substrato munido de um revestimento à base de óxido de titânio encimado por uma camada fina hidrófila que forma pelo menos uma parte da superfície externa do referido material e não sendo constituída de óxido de titânio, caracterizada pelo fato de que é como material que tem a propriedade de não se sujar quando é colocado em exposição externa em zonas protegidas da chuva ou em zonas geográficas com muito raras precipitações.

20 12. Material constituído de um substrato munido de um revestimento à base de óxido de titânio encimado por uma camada fina hidrófila que forma pelo menos uma parte da superfície externa do referido material e não sendo constituída de óxido de titânio, caracterizado pelo fato de que a referida camada fina hidrófila é suscetível de criar, na presença de
25 umidade ambiente e graças à presença subjacente do óxido de titânio, uma camada de hidratação menos densa do que a água líquida.

13. Material constituído de um substrato munido de um revestimento à base de óxido de titânio encimado por uma camada fina hidrófila que forma pelo menos uma parte da superfície externa do referido

material e não sendo constituída de óxido de titânio caracterizado pelo fato de que o óxido de titânio é majoritariamente amorfo.

5 14. Material constituído de um substrato munido pelo menos de uma camada da qual a superfície forma pelo menos uma parte da superfície externa do referido material, a referida camada que compreende o óxido de titânio e o óxido de silício, caracterizado pelo fato de que o teor de óxido de titânio no nível da referida superfície externa é não-nulo e pelo fato de que o teor de óxido de silício é mais elevado no nível da referida superfície externa do que no centro da camada.

10 15. Material de acordo com a reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que o teor de óxido de silício cresce de maneira contínua na espessura da camada desde o centro da camada, notadamente desde a parte mais próxima do substrato, até à superfície externa.

15 16. Material de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que a espessura da camada está compreendida entre 3 e 30 nm, de preferência, entre 5 e 20 nm.

17. Material de acordo com uma das reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo fato de que o teor de óxido de silício na parte da camada mais próximo do substrato é não-nulo.

20 18. Material de acordo com uma das reivindicações 14 a 17, caracterizado pelo fato de que uma subcamada barreira aos alcalinos é disposta diretamente sob a camada que compreende o óxido de titânio e o óxido de silício.

25 19. Material de acordo com a reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que a subcamada barreira aos alcalinos é uma camada de SiOC, de preferência, depositada por CVD diretamente sobre o substrato.

20. Material de acordo com a reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que a subcamada de SiOC apresenta em sua

superfície elevações regularmente espaçadas, que têm, de preferência, uma largura na base de cerca de 60 a 120 nm e uma altura de cerca de 20 a 50 nm.

21. Processo de obtenção de um material constituído de um substrato munido de pelo menos uma camada que compreende o óxido de titânio e de óxido de silício, caracterizado pelo fato de que a referida camada é depositada por deposição química em fase vapor (CVD) sobre o referido substrato em deslocamento de acordo com um eixo, a referida deposição realizada com ajuda de um bico que se estende transversalmente ao eixo de desfilamento do substrato e possuindo uma fenda única, precursores gasosos de óxido de titânio e de óxido de silício que não reage entre si sendo injetados simultaneamente por intermédio da referida fenda única, e tal como, pelo menos, um precursor de óxido de titânio apresenta uma temperatura de decomposição intrínseca ou extrinsecamente suficientemente mais baixa do que a temperatura de decomposição de, pelo menos, um precursor de óxido de silício para formar uma camada na qual o teor de óxido de silício cresce de maneira contínua na espessura da camada.

22. Processo de acordo com a reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que se injeta somente um precursor de óxido de titânio e somente um precursor de óxido de silício.

23. Processo de acordo com a reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que a diferença entre as temperaturas de decomposição respectivas dos precursores de óxido de titânio e de óxido de silício é de, pelo menos, 50°C.

24. Processo de acordo com a reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de que os precursores de óxido de silício e de óxido de titânio são respectivamente o tetraetoxissilano (TEOS) e o tetrakispropiltitanato (TiPT).

25. Processo de acordo com uma das reivindicações de processo precedentes, caracterizado pelo fato de que a relação molar Ti/(Ti

+Si) calculada a partir das quantidades molares de átomos Ti e assim introduzidos (presentes na fase gasosa) é compreendida entre 0,85 e 0,96, de preferência, entre 0,90 e 0,93.

5 26. Material caracterizado pelo fato de que é suscetível de ser obtido de acordo com qualquer uma das reivindicações de processos precedentes.

27. Material de acordo com uma das reivindicações de material precedentes, caracterizado pelo fato de que o substrato é de vidro.

10 28. Vidraça ou tela de visualização caracterizada pelo fato de que incorpora pelo menos um material de acordo com a reivindicação precedente.

RESUMO

“UTILIZAÇÃO DE UM MATERIAL CONSTITUÍDO DE UM
SUBSTRATO MUNIDO DE UM REVESTIMENTO À BASE DE ÓXIDO
DE TITÂNIO ENCIMADO POR UMA CAMADA FINA HIDRÓFILA,
5 MATERIAL, SEU PROCESSO DE OBTENÇÃO E VIDRAÇA OU TELA
DE VISUALIZAÇÃO”

A invenção tem por objeto a utilização de um material
constituído de um substrato munido de um revestimento à base de óxido de
titânio encimado por uma camada fina hidrófila que forma, pelo menos, uma
10 parte da superfície externa do referido material e não sendo constituída de
óxido de titânio, como material que impede a deposição de sujeiras minerais
sobre a referida superfície externa na ausência de escoamento de água.