

(11) *Número de Publicação:* PT 101523 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 7)
C03C017/34 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1994.05.30	(73) <i>Titular(es):</i> PPG INDUSTRIES, INC. ONE PPG PLACE, CIDADE PITT. PENNSYLVANIA 15272 EST. UNIDOS DA AMÉRICA US
(30) <i>Prioridade:</i> 1993.06.04 US 072792	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1995.01.31	(72) <i>Inventor(es):</i> GEORGE ANDREW NEUMAN US ROYANN LYNN STEWART-DAVIS US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 09/99 1999.09.30	(74) <i>Mandatário(s):</i> MANUEL GOMES MONIZ PEREIRA RUA DO ARCO DA CONCEIÇÃO 3, 1º AND. 1100 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÓXIDOS DE METAIS SOBRE UM SUBSTRATO TRANSPARENTE PARA PRODUZIR REVESTIMENTOS EM VIDRO

(57) *Resumo:*

ÓXIDOS DE METAIS; REVESTIMENTOS EM VIDROS



Modalidade e n.º (11)	T. D.	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
101523		1994/05/30	E03C17/34

Requerente (71):

PPG INDUSTRIES, INC., norte-americana, com sede em One PPG Place
Pittsburgh 22, PA 15272 E.U.A.

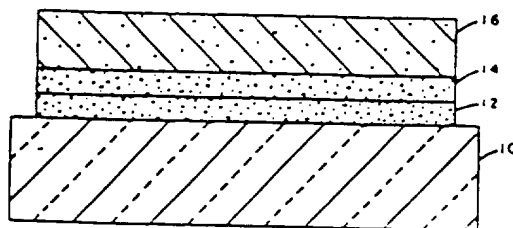
Inventores (72):

GEORGE ANDREW NEUMAN; ROYANN LYNN STEWART-DAVIS, ambos residen-
tes nos E.U.A.

Reivindicação de prioridade(s) (30)

Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido
1993/06/04	U.S.	08/072,792

Figura (para interpretação do resumo)



Epigrafe: (54)

PROCESSO PARA DEPOSIÇÃO QUÍMICA
DE ÓXIDOS DE METAIS SOBRE UM
SUBSTRATO TRANSPARENTE PARA
PRODUZIR REVESTIMENTOS EM VIDROS

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

Descreve-se um processo para deposição química de óxidos de metais sobre um substrato, no qual a iridiscência causada pela diferença entre o índice de refração de um substrato transparente e o índice de refração de um revestimento de óxido de metal (16) reduzido através de duas camadas intermédias, a primeira (12) das quais, mais próxima do substrato (10), tem um índice de refração superior ao índice de refração do substrato, sendo no entanto inferior ao índice de refração da segunda camada (14), tendo esta um índice de refração inferior ao índice de refração do revestimento de óxido de metal (16). As espessuras das duas camadas intermédias para otimizar um aspecto neutro são determinadas pela espessura e índice de refração do revestimento de óxido de metal.

A principal aplicação industrial revestimentos de vidros.

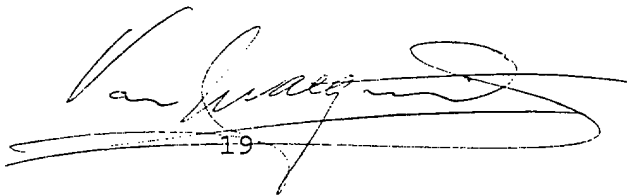
1 sura de $4,75 \times 10^{-8}$ metros. A segunda camada de óxido de
silício/óxido de estanho tinha um índice de refração de
1,786 e uma espessura de $4,5 \times 10^{-8}$ metros. O revestimento de
5 óxido de estanho dopado com fluoreto tinha uma espessura
de $2,815 \times 10^{-7}$ metros. A emissividade do artigo revestido
era de 0,255 e o índice de saturação de cor era de 4,00.

Exemplo III

10 Preparou-se um artigo revestido como no Exemplo I,
excepto no que se segue. O substrato de vidro tinha a
mesma espessura de Exemplo II e a temperatura da superfí-
cie era de 659°C (1219°F). Na primeira mistura de vapor, a
concentração de TEOS era de 0,336 percentagem molar, a
concentração de CMBE era 0,279 percentagem molar, a
15 concentração de TEF era 0,404 percentagem molar, a concen-
tração de água era 0,802 percentagem molar e a temperatura
do vapor era de 142°C (287°F). Na segunda mistura de vapor,
a concentração de TEOS era de 0,579 percentagem molar, a
concentração de CMBE era 0,765 percentagem molar, a
20 concentração de TEF era 0,16 percentagem molar, a concen-
tração de água era 0,703 percentagem molar e a temperatura
do vapor era de 132°C (270°F). A primeira camada de óxido
de silício/óxido de estanho tinha um índice de refração de
1,685 e uma espessura de $5,07 \times 10^{-8}$ metros. A segunda camada
de óxido de silício/óxido de estanho tinha um índice de
25 refração de 1,801 e uma espessura de $4,41 \times 10^{-8}$ metros. O
revestimento de óxido de estanho dopado com fluoreto tinha
uma espessura de $3,03 \times 10^{-7}$ metros. O artigo revestido tinha
um índice de saturação de cor de 5,80 e uma emissividade
de 0,218.

30 Lisboa, 30 de Maio de 1994

Por PPG INDUSTRIES, INC.

35 
19

1 DESCRIÇÃO

5 PROCESSO PARA DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÓXIDOS DE METAIS SOBRE UM SUBSTRACTO TRANSPARENTE PARA PRODUZIR REVESTIMENTOS EM VIDROS

Esta invenção refere-se a um processo para a deposição química de vapor de um ou mais óxidos de metal sobre um substrato, p.ex., vidro, e aos artigos, p.ex. vidro revestido de baixa emissividade, neutro, produzidos desse modo.

2. DESCRIÇÃO DA ARTE RELEVANTE

15 É conhecido na arte que quando uma película de um óxido de metal transparente, tal como óxido de estanho, é depositada sobre um substrato de vidro, o substrato de vidro revestido tem uma reflexão da luz não uniforme ao longo do espectro visível devido à diferença nos índices de refração do óxido de metal e do substrato de vidro. Em
20 adição, quando a espessura do revestimento de óxido de metal não é uniforme, o revestimento tende a exibir uma multiplicidade de efeitos de interferência de cor comumente referidos como iridiscência. Esses efeitos de iridiscência tornam o vidro revestido esteticamente
25 inaceitável para a maioria das aplicações arquitectónicas. Assim, têm sido propostos vários métodos para dissimular esses efeitos de iridiscência e/ou reduzir a reflectância.

30 Revela-se uma técnica para minimizar ou eliminar a diferença do índice de refração entre um óxido de metal e um substrato de vidro na Patente U.S. nº 3.378.396, concedida a Zaromb, na qual um substrato de vidro é revestido simultaneamente orientando pulverizadores individuais de uma solução de cloreto de estanho e de uma
35

1 solução de cloreto de silício sobre uma peça imóvel de
vidro aquecido numa atmosfera oxidante, p. ex. ar. O calor
da peça de vidro converte térmicamente os cloretos de
5 metal nos seus óxidos de metal. Faz-se variar gradualmente
a razão dos pulverizadores um em relação ao outro para
variar a razão da percentagem ponderal dos óxidos de metal
no revestimento. O revestimento resultante tem uma compo-
sição a mudar continuamente ao longo de toda a sua espes-
sura, p. ex., perto da interface vidro-revestimento o
10 revestimento é predominantemente óxido de silício, a
superfície do revestimento mais afastada da interface
vidro-revestimento é predominantemente óxido de estanho e
entre elas o revestimento é constituído de quantidades
variadas de percentagem ponderal de óxido de silício e
15 de óxido de estanho. As patentes U.S. N°s 4.206.252 e
4.440.882 ensinam ainda a deposição de óxido de estanho
dopado com fluoreto num gradiente de revestimento do tipo
ensinado por Zaromb.

20 As Patentes U.S. N°s 4.187.336 e 4.308.316 descrevem
a redução de iridiscência de um revestimento de óxido de
estanho sobre um substrato de vidro pelo uso de um reves-
timento intermediário entre o revestimento de óxido de
estanho e o substrato de vidro, tendo uma espessura e um
25 índice de refração satisfazendo a equação óptica: o
índice de refração do revestimento intermediário é igual
à raiz quadrada do índice de refração do substrato de
vidro vezes o índice de refração do revestimento do óxido
de estanho.

30 As Patentes U.S. N°s 4.377.613 e 4.419.386 descrevem
uma redução da iridiscência proveniente de uma película de
óxido de estanho sobre um substrato de vidro ao proporcio-
nar duas camadas de revestimento intermediárias entre o
substrato de vidro e o óxido de estanho. A camada interme-
35

1 diária junto à superfície do substrato de vidro tem um
índice de refração elevado, enquanto que a camada inter-
mediária mais afastada da superfície do substrato de vidro
e junto à película de óxido de estanho tem um índice de
5 refração mais baixo.

A Patente dos U.S. N° 4.853.257 descreve um processo
e uma aparelhagem para depositar uma película de baixa
emissividade sobre uma faixa de vidro por orientação de
10 reagentes de revestimento contendo metal na forma de vapor
sobre a superfície superior de uma faixa de vidro, enquan-
to a faixa de vidro é suportada sobre um banho de metal
fundido contido numa atmosfera não oxidante. O gás trans-
portador, a composição de revestimento que não reagiu e
15 quaisquer sub-produtos de decomposição são removidos da
zona de revestimento por um orifício de escape em cada
lado de, e equidistante da, posição onde os reagentes de
revestimento na forma de vapor são orientados para a faixa
de vidro.

20 A Patente U.S. N° 4.386.117 descreve um processo para
depositar um revestimento de óxido de metal misturado
sobre um substrato de vidro por orientação de uma mistura
gasosa sobre uma faixa de vidro em movimento e depois por
escape dos gases da zona de revestimento em dois locais
25 equidistantes da entrada da mistura gasosa para a zona de
revestimento.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

30 Esta invenção é uma configuração multicamada de
película de estanho para revestimentos de óxido de estanho
ou óxido de qualquer outro metal que reduz a pureza da cor
reflectida, fazendo desse modo com que a configuração de
revestimento tenha um aspecto "neutro". Aplicam-se duas
camadas ao substrato antes da aplicação do revestimento
35

1 de óxido de estanho ou óxido de qualquer outro metal. A
primeira camada tem cerca de 4×10^{-8} a 6×10^{-8} metros de
espessura, preferivelmente entre $4,5 \times 10^{-8}$ e $5,5 \times 10^{-8}$ metros,
5 e tem um índice de refração entre cerca de 1,66 e 1,73,
preferivelmente entre 1,68 e 1,72. A segunda camada tem
cerca de $3,5 \times 10^{-8}$ metros de espessura, preferivelmente
entre 4×10^{-8} e 5×10^{-8} metros, e tem um índice de refração
entre cerca de 1,76 e 1,83, preferivelmente entre 1,78 e
1,82. Quando estas duas camadas são aplicadas debaixo de
10 um revestimento de óxido de estanho dopado com fluoreto ou
de qualquer outro revestimento de índice de refração
semelhante, a pureza de cor reflectida é reduzida signifi-
cativamente fazendo deste modo com que o vidro revestido
tenha um aspecto mais semelhante ao do vidro não revesti-
15 do. As duas camadas podem ter índices de refração discre-
tos ou os índices de refração podem variar através da
profundidade do revestimento desde que o índice de refrac-
ção efectivo médio esteja dentro da gama desejada. Os
índices de refração específicos necessários para alcançar
20 este efeito "neutro" são determinados pelo índice de
refração do óxido de estanho ou de outro revestimento e
pelo índice de refração do substrato, p. ex. vidro, e
podem ter de ser optimizados para outros revestimentos ou
substratos com índices de refração diferentes.

25 BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A Figura 1 ilustra um artigo revestido de acordo com
a presente invenção, compreendendo um substrato transpa-
rente (10), uma primeira camada de sub-revestimento (12),
30 uma segunda camada de sub-revestimento (14) e um revesti-
mento de óxido de metal (16).

DESCRIÇÃO DE FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

Em referência à Figura 1, mostra-se um artigo revestido de acordo com a presente invenção. Em geral, o artigo inclui um substrato (10), p.ex mas sem ser limitada a invenção, plástico e/ou vidro transparente ou colorido, tendo um revestimento de óxido de metal (16) que tem, preferivelmente, uma emissividade mais baixa que o substrato não revestido, e exibe cor reflectida mínima como resultado das duas camadas de sub-revestimento (12) e (14). Na discussão seguinte, o substrato é um substrato de vidro. O revestimento 16, em geral, é composto de um óxido de metal, tal como óxido de titânio, vanádio ou zircônio, preferivelmente óxido de estanho.

Em geral, e não limitado à invenção, uma faixa de vidro tem uma espessura na gama de cerca de 2×10^{-3} metros a cerca de $1,3 \times 10^{-2}$ metros (cerca de 0,08 polegadas a cerca de 0,50 polegadas) e move-se a uma velocidade de cerca de 17,80 metros a cerca de 2,54 metros (cerca de 700 a cerca de 100 polegadas) por minuto, respectivamente. Um banho de estanho fundido sobre o qual a faixa de vidro é suportada tem uma temperatura na gama cerca de 583°C (1000°F) a cerca de 1094°C (2000°F).

A estação de revestimento para deposição de uma película de óxido de estanho sobre as duas camadas de sub-revestimento é, preferivelmente, do tipo descrito na Patente U.S. N° 4.853.257. Os fluxos de azoto e de vapor de revestimento são cerca de 350 a 700 litros padrão por minuto (LPPM). O fluxo de escape é preferivelmente de cerca de 375 a cerca de 770 LPPM. As velocidades da faixa de vidro estão entre cerca de 5,08 e 17,78 metros (200 a 700 polegadas) por minuto, a temperatura da faixa de vidro movendo-se para dentro, através ou para fora das estações

1 de revestimento está preferivelmente entre cerca de 635 e
675°C (1170-1250°F).

5 Na discussão que se segue, as duas camadas de sub-
-revestimento (12) e (14) são feitas cada uma a partir de
uma mistura diferente de precursores contendo estanho e
precursores contendo silício capazes de serem volatiliza-
dos e convertidos nos seus correspondentes óxidos na
10 presença de oxigênio a temperaturas na gama de cerca de
400°C a cerca de 815°C (cerca de 750 a cerca de 1500°F).

Como será apreciado, a invenção não se limita a eles
podendo ser usados outros precursores contendo metal com
a aparelhagem de revestimento e os processos de revesti-
15 mento aqui discutidos.

Exemplos de compostos de silício que se podem usar na
prática da invenção incluem, mas não lhes estão limitados
tetraetoxisilano, silano, dietilsilano, di-t-butoxidiacet-
20 toxisilano e os compostos de silício descritos na Patente
U.S N° 3.378.396, concedida a Zaromb, e nas Patentes U.S
N°s 4.187.336, 4.308.316, 4.377.613, 4.419.386, 4.206.252,
4.440.822 e 4.386.117, que são aqui incorporadas como
referência. Compostos que têm sido usados na prática da
25 invenção incluem dietilsilano, tetrametoxisilano, tetrae-
toxisilano, tetra-isopropoxisilano, dietildiclorosilano,
tetrametil-ciclo-tetrasiloxano e trietoxisilano. Em adição
aos precursores contendo silício acima discutidos, a
invenção contempla precursores contendo silício que possam
30 ser convertidos nos seus óxidos de silício correspondentes
e possam ser usados misturados com os precursores contendo
metal para formar a camada de sub-revestimento desejada
sobre o substrato, p.ex. um substrato de vidro, i.e. uma
camada de sub-revestimento de óxido misturado com uma
35 razão de óxido adequada para produzir o índice de

1 refracção desejado.

5 Quando procura um precursor contendo silício para formar um revestimento de óxido de silício, um perito na arte normalmente não escolheria um precursor tendo uma ligação SI-O porque é uma das ligações da natureza mais difíceis de quebrar, como é evidenciado pela estabilidade do mineral quartzo (SiO_2). Consequentemente quebrar a ligação SI-O no precursor e rearranjá-lo numa malha de rede contendo as ligações óxido de silício desejadas para um revestimento é difícil, p.ex. a ligação siloxano requer temperatura elevada e/ou longos períodos de tempo para formar um revestimento de óxido de silício correspondente. Por esta razão um perito na arte não espera que precursores contendo silício tendo a estrutura do siloxano sejam úteis na formação de um revestimento de óxido de silício num substrato em movimento.

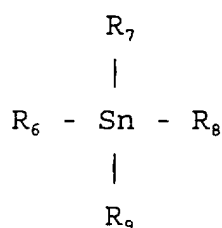
20 Determinou-se no entanto que se um composto com uma ligação SI-O também tivesse pelo menos um grupo funcional específico, a reactividade do precursor contendo silício tendo a ligação SI-O e, consequentemente a sua velocidade de formação de revestimento, seria aumentada, mesmo que as forças de ligação não parecessem indicar qualquer alteração apreciável no seu comportamento de formação de revestimento. Os grupos funcionais que são capazes de dar ao precursor contendo silício, tendo uma ligação SI-O, a capacidade de ser facilmente convertido num revestimento contendo óxido de silício incluem hidrogénio, halogéneos, vinilos e alquilos α -clorados. A reactividade do precursor contendo silício pode ser determinada pela escolha apropriada dos grupos funcionais. O precursor contendo silício da presente invenção não se limita a ter apenas os substituintes acima mencionados. Desde que um ou mais dos grupos funcionais acima definidos esteja presente

1 no precursor contendo silício tendo a ligação SI-O, também
podem estar presentes outros grupos, tais como alquilos e
outros substituintes definidos abaixo mais completamente,
sem que haja um efeito prejudicial significativo na
5 reactividade global do precursor contendo silício.
Compostos adequados são descritos em detalhe no pedido
U.S. N° de Série 08/017.930, depositado em 16 de Fevereiro
de 1993, cuja descrição é aqui incorporada como referên-
cia.

10 Compostos específicos que foram usados na prática da
invenção incluem tetrametil-ciclo-tetrasiloxano, tetrame-
tildisiloxano e trietoxisilano. Compostos específicos que
podem ser usados na prática da invenção, mas não estando
a eles limitado, são metildimetoxisilano, dimetilmeto-
15 xisilano, trimetoxisilano, dimetilcloro-metoxisilano,
metilcloro-dimetoxisilano, cloro-trimetoxisilano, dicloro-
dimetoxisilano, tricloro-metoxisilano, trietoxisilil-
acetileno, trimetilpropinilsilano, tetrametildisiloxano,
20 tetrametildicloro-disiloxano, tetrametil-ciclo-tetrasilox-
ano, trietoxisilano, cloro-trietoxisilano pentacloro-
etiltriethoxisilano e vinil-trietoxisilano.

25 Precursores contendo metal que podem ser usados em
mistura com os precursores contendo silício acima defini-
dos, na deposição química de vapor de óxidos misturados
sobre um substrato de vidro, incluem precursores contendo
metal que se vaporizam a, ou abaixo de, cerca de 260°C
(500°F) e que irão reagir com um gás contendo oxigênio para
30 formar os óxidos de metal correspondentes. Preferivelmen-
te, mas não limitado à invenção, compostos que se podem
usar incluem compostos organometálicos contendo metais
incluindo, mas não se limitando a, titânio, vanádio,
crômio, manganésio, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco,
35 gálio, germânio, arsênico, selênio, ítrio, zircônio,

nióbio, molibdênio, cádmio, ródio, rutênio, paládio, índio, antimônio, telúrio, tântalo, tungstênio, platina, chumbo, bismuto, alumínio e estanho. Destes compostos de metal, preferem-se compostos de estanho. Exemplos de compostos de estanho que se podem usar aqui incluem os definidos pela seguinte fórmula estrutural II:



na qual R_6 , R_7 , R_8 e R_9 são iguais ou diferentes e incluem, mas não lhes estão limitados, halogêneos, preferivelmente Cl ou F, e um radical alquilo tendo de 1 a 10, preferivelmente de 1 a 4, átomos de carbono tal como $-CH_3$, um grupo arilo tendo de 6 a 11, preferivelmente de 6 a 9, átomos de carbono, tal como $-C_6H_5$. Na prática da invenção pode usar-se qualquer outro grupo funcional orgânico ou inorgânico desde que a pressão de vapor absoluta do composto resultante seja pelo menos 68,95 Pa (0,01 libras por polegada quadrada), abaixo de cerca de 260°C (500°F).

Os precursores contendo silício acima definidos, incluindo os que contêm a ligação Si-O, podem usar-se sozinhos ou podem usar-se misturados com os compostos organometálicos acima discutidos na deposição química de vapor dos óxidos simples ou misturados correspondentes sobre um substrato de vidro. No entanto, quando se usam sozinhos os precursores contendo silício, ou misturados com outros precursores contendo metal, na deposição química de vapor de óxidos simples ou misturados sobre um

1 substrato em movimento, p. ex. revestindo uma faixa de
vidro em progressão através de um banho de metal fundido
ou sobre um transportador, é desejável ter uma velocidade
de deposição de óxido de silício suficiente para revestir
o substrato de vidro em movimento. Por exemplo, quando se
5 reveste uma faixa de vidro em progressão, se a velocidade
de deposição do óxido de silício é relativamente baixa, a
velocidade da faixa de vidro tem de ser reduzida. Mais
particularmente, para depositar um revestimento de cerca
de $1,2 \times 10^7$ metros de espessura sobre uma faixa de vidro em
10 movimento a uma velocidade linear maior do que cerca de
7,62 metros (300 polegadas) por minuto, a velocidade de
deposição de todas as classes de precursores contendo
silício usados nos processos de deposição química de vapor
é de preferência aumentada para se atingir um revestimento
15 uniforme.

Indentificaram-se vários materiais que se podem usar
para acelerar a deposição de óxidos de silício a partir
dos seus precursores. O tipo e funcionalidade de cada
20 acelerador depende em certa medida dos precursores conten-
do silício com os quais serão usados. Determinaram-se
combinações para um artigo revestido específico e para os
processos usados para depositar o desejado revestimento,
em particular, os óxidos misturados da invenção. Determi-
25 nou-se ainda que ocorre um efeito sinérgico entre certas
combinações de precursores e aceleradores que resulta numa
alteração e controlo benéficos da morfologia do revesti-
mento.

30 Aceleradores que se podem usar na prática da invenção
para aumentar a velocidade de deposição do óxido de
silício sózinho ou em combinação com um outro óxido, por
exemplo, óxido de estanho, podem definir-se como se segue:

35 (1) Ácidos de Lewis, tais como ácido trifluoroacético

1 e ácido clorídrico.

(2) Bases de Lewis, tais como NaOH, NaF, CH₃OH, CH₃OCH₃, e S(CH₃CH₂)₂.

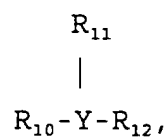
5

(3) Água.

(4) Compostos de azoto, fósforo, boro e enxofre tendo as fórmulas estruturais seguintes:

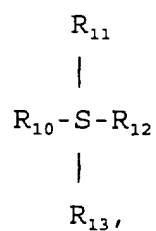
10

(a)



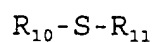
15

(b)

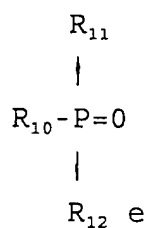


20

(c)



(d)

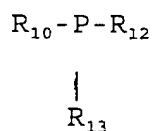


25

(e)



30



35

nas quais Y é seleccionado do grupo consistindo em azoto, boro e fósforo e R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ e R₁₄ são seleccionados da

1 seguinte lista de grupos funcionais, que passa a ser referida como Grupo F:

hidrogénio;

halogéneos, preferivelmente Cl;

5 radicais alcenilo ou alcenilo substituído tendo 2 a 10, preferivelmente de 2 a 4, átomos de carbono, tal como $-\text{CH}=\text{CH}_2$; radicais alquilo substituído ou alquilo per-

-halogenado tendo de 1 a 10, preferivelmente de 1 a 4, átomos de carbono tal como $-\text{CClH}_2$ ou radicais alquilo

10 substituído ou alquilo halogenado tendo de 1 a 10, preferivelmente de 1 a 4, átomos de carbono tal como $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;

radicais acilóxido tendo de 1 a 10, preferivelmente de 1 a 4, átomos de carbono tal como $-\text{OCOCH}_3$;

15 radicais alcinilo ou alcinilo substituído tendo de 2 a 10, preferivelmente de 2 a 4, átomos de carbono tal como $\equiv\text{C CH}$;

radicais alquilo ou alquilo substituído tendo de 1 a 10, preferivelmente de 1 a 4, átomos de carbono tal como $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;

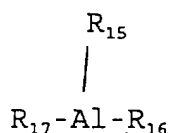
20 radicais arilo ou arilo substituído tendo de 6 a 10 preferivelmente de 6 a 9, átomos de carbono tal como $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$;

radicais alcóxido ou alcóxido substituído tendo de 1 a 10, preferivelmente de 1 a 4, átomos de carbono tal como $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;

25 nas quais os ditos substituintes são do Grupo E acima discutido, exemplos desses compostos incluem, mas não lhes estão limitados, trietilfosfito, trimetilfosfito, trimetilborato, PF_5 , PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 , BCl_3 , BF_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$, SF_4 e HO_3SF . Na prática da invenção usou-se trietilfosfito.

30 (5) Podem usar-se compostos de alumínio tendo a seguinte fórmula estrutural III para acelerar a velocidade de deposição de precursores contendo silício sózinhos ou em combinação com outros precursores contendo metal (os

1 "outros precursores contendo metal", como pode ser apre-
ciado, não incluem precursores contendo alumínio);



na qual R_{15} , R_{16} e R_{17} são iguais ou diferentes e são
seleccionados do seguinte Grupo G:

10 hidrogénio;

halogéneos; preferivelmente Cl;

-O- R_{17} , em que R_{17} é um radical alquilo substituído linear
ou ramificado tendo de 1 a 10 átomos de carbono, preferi-
15 velmente de 1 a 4, com substituintes seleccionados do
Grupo E acima discutido;

-S- R_{18} em que R_{18} é equivalente a R_{17} acima definido;

-NH₂;

- R_{19} -N- R_{20} , em que R_{19} e R_{20} são grupos alquilo lineares ou
20 ramificados, ou grupos alquilo substituído, tendo de 1 a
10, preferivelmente de 1 a 4, átomos de carbono com
substituintes seleccionados do grupo E acima discutido;
(menos os grupos fosfina, tal como -PH₂); e

-N- R_{21} , em que R_{21} forma um grupo cíclico tendo de 2 a 10,
25 preferivelmente de 2 a 6, átomos de carbono com substi-
tuíntes seleccionados do Grupo E acima discutido (menos os
grupos fosfina).

(6) Ozono.

30 O mecanismo que leva os aceleradores da invenção a aumen-
tar a velocidade de deposição não é completamente compre-
endido. As quantidades dos componentes que se podem usar
na prática da invenção estão definidas na Tabela 1.

Tabela 1

<u>Composto</u>	<u>Percentagem Molar</u>	
	<u>Intervalo Alargado</u>	<u>Intervalo Preferido</u>
Precursor contendo Metal	0,005 a 5,0	0,1 a 2,0
Precursor Contendo Silício	0,0001 a 5,0	0,05 a 2,0
Gás Contendo Oxigénio	1,0 a 99,0	5,0 a 50,0
Acelerador	0,0001 a 10,00	0,01 a 2,0

Quando o substrato (10) (ver Figura 1), p.ex. substrato de vidro, é sujeito a deposição química de vapor de óxidos misturados, por exemplo, uma mistura de óxido de silício e óxido de estanho, para obter as duas camadas de sub-revestimento (12) e (14) sobre ele, de acordo com o processo da invenção, o revestimento (16) é caracterizado por exibir uma redução substancial da iridiscência no produto revestido. Com as duas camadas de revestimento compreendendo substancialmente óxido de silício e óxido de estanho, a primeira camada de sub-revestimento (12) adjacente ao vidro compreende uma proporção elevada de óxido de silício em relação ao óxido de estanho do que a da segunda camada de sub-revestimento, que tem uma proporção elevada de óxido de estanho com vista a obter um índice de refração superior. A primeira camada de sub-revestimento tem, preferivelmente, um índice de refração entre cerca de 1,66 e 1,73, mais preferivelmente entre cerca de 1,68 e 1,72, com uma espessura na gama dos 4×10^{-8} a 6×10^{-8} metros, preferivelmente $4,5 \times 10^{-8}$ a $5,5 \times 10^{-8}$ metros. A segunda camada de sub-revestimento tem, preferivelmente, um índice de refração entre cerca de 1,76 e 1,83, mais preferivelmente, entre cerca de 1,78 e 1,82, com uma espessura na gama dos $3,5 \times 10^{-8}$ a $5,5 \times 10^{-8}$ metros, preferivelmente 4×10^{-8} a 5×10^{-8} metros. A espessura do revestimento de óxido de metal (16), preferivelmente óxido de estanho é de pelo menos cerca de $1,6 \times 10^{-7}$ metros. Consequentemente a espessura do revestimento de óxido de estanho (16) pode ser aumentada para reduzir a emissividade do artigo

1 revestido. Uma gama de espessura preferida para o revesti-
mento de óxido de estanho (16) é de cerca de $2,6 \times 10^{-7}$ a
3,6x10⁻⁷ metros, mais preferivelmente cerca de 3×10^{-7} a
3,4x10⁻⁷ metros, mais preferivelmente cerca de $3,2 \times 10^{-7}$
5 metros. O revestimento de óxido de estanho (16) é de
preferência, dopado com fluoreto para otimizar a emissi-
vidade para qualquer espessura dada.

Determinou-se que quando a deposição química de vapor
10 de óxidos misturados sobre um substrato de vidro se
realiza com a adição de um ou mais dos aceleradores da
presente invenção, p.ex. compostos de fósforo, alumínio
ou boro, encontra-se uma pequena quantidade do átomo de
base, p.ex. fósforo, alumínio ou boro, dispersa no reves-
15 timento. A presença de fósforo, alumínio e/ou boro no
revestimento afecta a morfologia do revestimento resultan-
te diminuindo a cristalinidade (percentagem de cristali-
nidade aproximando-se de zero) e reduzindo desse modo as
propriedades de dispersão da luz que se podem observar
20 como névoa. A quantidade do composto de fósforo, alumínio
e/ou boro incorporado na camada é uma função das variáveis
do processo. Na prática da invenção, revestiu-se uma faixa
de vidro em movimento a velocidades entre 4,25 a 18 metros
(175 e 730 polegadas) por minuto e tendo uma temperatura
25 na gama de 637°C (1180°F) a 660°F a 660°C (1220°F) com uma
mistura gasosa tendo um composto de fósforo como um
acelerador; a fracção molar do acelerador era de 0,01 a
0,5. Encontrou-se dispersa no revestimento uma percentagem
atômica de fósforo de 1 a 12. A invenção inclui usar uma
30 quantidade de acelerador superior a 0 e até 15, em percen-
tagem atômica, com uma gama preferida de 1 a 5, percenta-
gem atômica.

Os artigos revestidos dos exemplos seguintes foram
35 produzidos sobre uma faixa de vidro em movimento usando um

1 processo e uma aparelhagem descritos no pedido U.S. N° de
série 08/017.930, depositado em 16 de Fevereiro de 1993,
cuja descrição foi aqui incorporada como referência. Neste
5 processo, o vidro é passado sob dois revestidores. O
primeiro revestidor tem duas zonas de revestimento que
depositam duas camadas de revestimento, compreendendo,
cada uma, uma, mistura de óxido de estanho e sílica, e
tendo cada uma os respectivos índice de refração e
10 espessura apropriados. O segundo revestidor deposita um
revestimento de óxido de estanho dopado com fluoreto no
cimo das duas camadas de óxidos de estanho e silício
misturados. Os revestimentos de óxido de estanho
dopados com fluoreto nos exemplos que se seguem foram
15 depositados de acordo com os ensinamentos da Patente U.S.
N° 4.853.257.

Os precursores contendo silício e contendo metal que
foram usados para depositar os óxidos de estanho e de
silício misturados dos exemplos seguintes foram tricloreto
20 de monobutil-estanho e tetraetoxisilano. Usaram-se água e
triethylfosfito como aceleradores. A primeira zona de
revestimento do primeiro revestidor depositou um revesti-
mento de óxido misturado composto de óxido de estanho e
sílica. Inclui-se também fósforo na composição da película
25 como um resultado do seu papel como um acelerador da
velocidade de deposição. A segunda zona de revestimento do
primeiro revestidor depositou um óxido misturado, de novo
óxido de estanho e sílica, mas com uma proporção de óxido
de estanho superior e um índice de refração elevado
30 correspondente. Os índices de refração e as espessuras
das camadas de revestimento de óxidos de estanho e de
silício misturados foram determinados por Elipsometria
Espectroscópica de Ângulo Variável (EEAV) de camadas de
revestimento depositadas separadamente sobre vidro. Os
35 índices de refração e espessura das camadas de revesti-

1 mento de óxidos de estanho e de silício misturados foram
ajustados estatisticamente usando os dados das camadas de
revestimento produzidas e analisadas separadamente sobre
vidro. O índice de saturação de cor foi determinado usando
5 o procedimento de Hunter. A equação ($\sqrt{a^2 + b^2}$) usada
usualmente pelos peritos na arte para quantificar a
observação de cor de um objecto é discutida por Hunter em
Food Technology, Vol. 32, páginas 100-105, 1967, e em The
Measurement of Appearance, Wiley & Sons, Nova Iorque,
10 1975. Um produto de vidro revestido tendo um valor de
Hunter de 12 ou menos é considerado não exibir cor obser-
vável apreciável. Todos os exemplos que se seguem têm um
índice de saturação de cor abaixo do limiar de 12.

15 A presente invenção será melhor apreciada e compreendida a partir da descrição de exemplos específicos que se seguem:

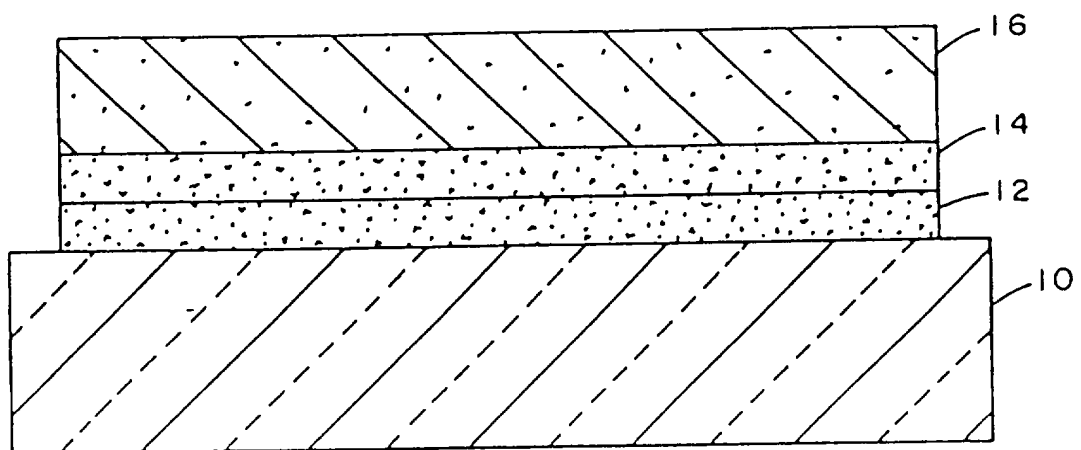
Exemplo I

20 Pôs-se um substrato de vidro de $4,8 \times 10^{-3}$ metros (0,19 polegadas) de espessura a uma temperatura a cerca de 657°C (cerca de 1215°F) em contacto sequencial com reagentes de revestimento na forma de vapor em ar transportador para depositar três camadas de revestimento de acordo com a presente invenção. Fez-se reagir térmicamente na superfície
25 cie do vidro uma primeira mistura de reagente na forma de vapor de regente de revestimento contendo silício, 0,6 percentagem molar de tetraetoxisilano (TEOS), e reagente de revestimento contendo estanho, 0,271 percentagem molar de cloreto de monobutil-estanho (CMBE), a uma temperatura
30 de vapor de 181°C (cerca de 268°F). A primeira mistura compreende adicionalmente 0,201 percentagem molar de água e 0,241 percentagem molar de acelerador trietilfosfato (TEF) para formar sobre a superfície do vidro uma primeira camada de revestimento de óxido de silício/óxido de
35

estanho tendo um índice de refração de 1,663 e uma espessura de $5,4 \times 10^{-6}$ metros. Fez-se reagir térmicamente sobre a primeira camada de revestimento uma segunda mistura de reacção no estado vapor de reagente de revestimento contendo silício, 0,448 percentagem molar de TEOS, e reagente de revestimento contendo estanho, 0,401 percentagem molar de CMBE, a uma temperatura de vapor de 133°C (cerca de 271°F). A segunda mistura compreende adicionalmente 0,375 percentagem molar de água e 0,132 percentagem molar de acelerador TEF para depositar uma segunda camada de revestimento de óxido de silício/óxido de estanho tendo um índice de refração de 1,795 e uma espessura de $4,5 \times 10^{-8}$ metros. Finalmente, depositou-se um revestimento de óxido de estanho dopado com fluoreto de $3,055 \times 10^{-7}$ metros de espessura a partir de uma mistura no estado vapor de cloreto de monobutil-estanho e ácido trifluoroacético. O artigo revestido final tem uma emissividade de 0,212 e um índice de saturação de cor de 5,90.

Exemplo II

Preparou-se um artigo revestido como no Exemplo I, excepto no que se segue. O substrato de vidro tinha $3,3 \times 10^{-3}$ metros (0,13 polegadas) de espessura e a temperatura da superfície era de 661°C (1222°F). Na primeira mistura, a concentração de TEOS era de 0,333 percentagem molar, a concentração de CMBE era 0,284 percentagem molar, a concentração de TEF era 0,417 percentagem molar, a concentração de água era 0,803 percentagem molar e a temperatura do vapor era de 126°C (258°F). Na segunda mistura, a concentração de TEOS era de 0,59 percentagem molar, a concentração de CMBE era 0,763 percentagem molar, a concentração de TEF era 0,169 percentagem molar, a concentração de água era 0,703 percentagem molar e a temperatura do vapor era de 125°C (257°F). A primeira camada de óxido de silício/óxido de estanho tinha um índice de refração de 1,675 e uma espes-



REIVINDICAÇÕES

1 - Processo para deposição química de óxidos de metais sobre um substrato para produzir revestimentos em vidros, caracterizado por compreender:

a) um substrato transparente;

b) uma primeira camada de revestimento transparente constituído por óxidos de silício e de estanho, depositada sobre uma superfície do substrato cujo índice de refração é superior ao índice de refração do substrato;

c) uma segunda camada de revestimento transparente constituída por óxidos de silício e estanho, depositado sobre a primeira camada cujo índice de refração é superior ao índice de refração da primeira camada; e

d) um revestimento óxido de metal depositado sobre a segunda camada cujo índice de refração é superior ao índice de refração da segunda camada e de espessura suficiente para diminuir a emissividade do substrato revestido abaixo da emissividade de substrato não revestido.

2 - Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por a espessura permitir produzir uma reflectância colorida devido à diferença entre os índices de refração do substrato e do revestimento.

3 - Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2 caracterizado por os índices de refração e as espessuras da primeira e segunda camada reduzirem a reflectância colorida de modo que o produto revestido tenha um aspecto neutro.

1

4 - Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o substrato transparente ter um índice de refração entre 1,5 e 1,6).

5

5 - Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por a primeira camada de revestimento transparente ter um índice de refração entre (1,66 e 1,73) e uma espessura entre (4×10^{-8} e 6×10^{-8}) metros.

10

6 - Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por a segunda camada de revestimento transparente ter um índice de refração entre (1,76 e 1,83) e uma espessura entre ($3,5 \times 10^{-8}$ e $5,5 \times 10^{-8}$) metros.

15

7 - Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por a camada revestida de óxido de metal ter um índice de pelo menos 1,86 e uma espessura entre ($1,6 \times 10^{-7}$ e $3,4 \times 10^{-8}$) metros.

20

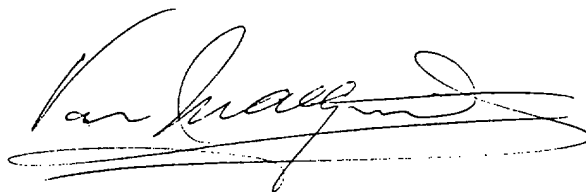
8 - Processo de acordo com as reivindicações 1 e 7 caracterizado por a camada de óxido de metal ser óxido de estanho dopada com fluoretos para reduzir a emissividade do artigo revestido.

25

Lisboa, 30 de Maio de 1994

Por PPG INDUSTRIES, INC.

30



35

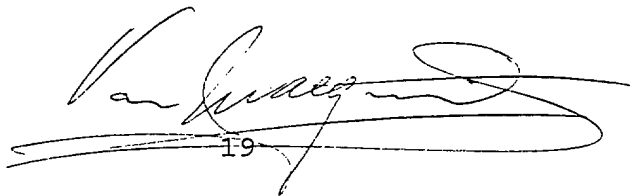
1 sura de $4,75 \times 10^{-8}$ metros. A segunda camada de óxido de
silício/óxido de estanho tinha um índice de refração de
1,786 e uma espessura de $4,5 \times 10^{-8}$ metros. O revestimento de
óxido de estanho dopado com fluoreto tinha uma espessura
5 de $2,815 \times 10^{-7}$ metros. A emissividade do artigo revestido
era de 0,255 e o índice de saturação de cor era de 4,00.

Exemplo III

10 Preparou-se um artigo revestido como no Exemplo I,
excepto no que se segue. O substrato de vidro tinha a
mesma espessura de Exemplo II e a temperatura da superfí-
cie era de 659°C (1219°F). Na primeira mistura de vapor, a
concentração de TEOS era de 0,336 percentagem molar, a
concentração de CMBE era 0,279 percentagem molar, a
15 concentração de TEF era 0,404 percentagem molar, a concen-
tração de água era 0,802 percentagem molar e a temperatura
do vapor era de 142°C (287°F). Na segunda mistura de vapor,
a concentração de TEOS era de 0,579 percentagem molar, a
concentração de CMBE era 0,765 percentagem molar, a
20 concentração de TEF era 0,16 percentagem molar, a concen-
tração de água era 0,703 percentagem molar e a temperatura
do vapor era de 132°C (270°F). A primeira camada de óxido
de silício/óxido de estanho tinha um índice de refração de
1,685 e uma espessura de $5,07 \times 10^{-8}$ metros. A segunda camada
de óxido de silício/óxido de estanho tinha um índice de
25 refração de 1,801 e uma espessura de $4,41 \times 10^{-8}$ metros. O
revestimento de óxido de estanho dopado com fluoreto tinha
uma espessura de $3,03 \times 10^{-7}$ metros. O artigo revestido tinha
um índice de saturação de cor de 5,80 e uma emissividade
de 0,218.

30 Lisboa, 30 de Maio de 1994

Por PPG INDUSTRIES, INC.

35 
19