



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

(11) PI 0812708-5 B1

(22) Data do Depósito: 12/06/2008

(45) Data de Concessão: 11/09/2018



(54) Título: ARTIGO DE ÓPTICA COM PROPRIEDADES ANTI-REFLEXO E PROCESO DE FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO DE ÓPTICA COM PROPRIEDADES ANTI-REFLEXO

(51) Int.Cl.: G02B 1/11; G02C 7/02; C23C 14/32; C03C 17/00

(30) Prioridade Unionista: 13/06/2007 FR 0755749

(73) Titular(es): ESSILOR INTERNATIONAL

(72) Inventor(es): LUC NOUVELOT; JOHANN ROTTE; KARIN SCHERER; DANIEL VALLET

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/12/2009

“ARTIGO DE ÓPTICA COM PROPRIEDADES ANTI-REFLEXO E
PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO DE ÓPTICA COM
PROPRIEDADES ANTI-REFLEXO”

A presente invenção se refere a um artigo de óptica que
5 compreende um substrato revestido de um revestimento anti-reflexo que
compreende uma subcamada, possuindo notadamente uma resistência à
abrasão aumentada, bem como um processo de preparação de tal artigo de
óptica.

No domínio da óptica oftálmica, é clássico cobrir uma lente
10 oftálmica de diversos revestimentos a fim de conferir a esta lente diversas
propriedades mecânicas e/ou ópticas. Assim, classicamente, forma-se sobre
uma lente oftálmica sucessivamente revestimentos tais como revestimentos
anti-choques, anti-abrasão e/ou anti-reflexo.

Um revestimento anti-reflexo é definido como um
15 revestimento, depositado na superfície de um artigo de óptica, que melhora as
propriedades anti-reflexivas do artigo de óptica final. Ele permite reduzir a
reflexão da luz à interface artigo-ar sobre uma porção relativamente ampla do
espectro visível.

Os revestimentos anti-reflexo são bem conhecidos e
20 compreendem classicamente um empilhamento em monocamada ou em
multicamadas de materiais dielétricos tais como SiO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgF_2 ,
 LiF , Si_3N_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , HfO_2 , Sc_2O_3 , Ta_2O_5 , Pr_2O_3 , ou suas
misturas.

Como isso é igualmente bem conhecido, os revestimentos anti-
25 reflexo são, preferivelmente, revestimentos multicamadas que compreendem
alternativamente camadas de elevado índice de refração e camadas de baixo
índice de refração.

É conhecido interpor uma subcamada de espessura
relativamente elevada entre o substrato e as camadas de elevado índice de

refração e de baixo índice de refração do revestimento anti-reflexo com a finalidade de melhorar a resistência à abrasão e/ou aos arranhões do referido revestimento. Esta subcamada pode compreender uma ou várias camadas.

O depósito de camadas da subcamada e do empilhamento anti-reflexo multicamada é realizado convencionalmente por depósito em fase vapor, eventualmente assistido por feixe iônico. A técnica do depósito sob assistência iônica ou “IAD” (para Ion Assisted Deposition) é descrita notadamente no pedido de patente US 2006/01701 1 e da patente US 5,268,781. Ela não necessita de aquecimento dos substratos, o que é interessante para o revestimento de substratos termossensíveis tais como substratos de vidro ou de plástico.

A evaporação sob assistência iônica consiste em depositar um filme de um material sobre um substrato por evaporação a vácuo bombardeando simultaneamente a superfície do substrato com um feixe de íons emitido por um canhão a íons. O bombardeamento iônico provoca um rearranjo atômico na camada em curso de depósito, o que aumenta sua densidade. Além de uma densificação, o IAD permite melhorar a aderência das camadas depositadas e aumentar seu índice de refração.

O pedido de patente WO 2005/059603, em nome do depositante, descreve um substrato de lente oftálmica revestido de um revestimento anti-reflexo multicamada colorido, depositado sem assistência iônica, e de um revestimento anti-manchas. O revestimento anti-reflexo é composto de uma subcamada de sílica de 100-110 nm de espessura, e uma alternância de camadas de alto índice de refração absorvente no visível a base de óxido de titânio subestequiométrico TiO_x ($x < 2$) e camadas de baixo índice de refração (B1) a base de SiO_2 dopada 1-5% em massa de Al_2O_3 , em relação à massa total $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Antes do depósito do revestimento anti-reflexo, a superfície do substrato é submetido a um tratamento destinado a aumentar a adesão da

subcamada. Esta preparação de superfície, nomeada IPC (Ion Pre-cleaning), consiste em uma pré-limpeza iônica por bombardeamento do substrato por íons de argônio através de um canhão a íons.

O artigo de óptica obtido de acordo com o ensino do pedido de patente WO 2005/059603 possui propriedades de resistência à abrasão satisfatórias, mas que podem contudo ser melhoradas.

A patente japonesa H05-034502 descreve a preparação de artigos de óptica que compreendem um revestimento anti-reflexo composto de uma subcamada laminada de espessura $0,125 \lambda$ - $0,8 \lambda$, com $\lambda = 500 \text{ nm}$ e de um empilhamento anti-reflexo que compreende uma camada de alto índice de refração intercalado entre duas camadas de baixo índice de refração.

A subcamada laminada compreende as três camadas seguintes, todas depositadas sem assistência iônica: uma camada de SiO_2 de baixa espessura ($0,05 \lambda$ - $0,15 \lambda$) e índice de refração $n = 1,45$ - $1,47$, uma camada de Ta_2O_5 de espessura muito baixa ($0,01 \lambda$ - $0,10 \lambda$) e de índice de refração $n = 2$ - $2,1$, e uma camada de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de índice de refração $n = 1,48$ - $1,52$ de espessura elevada ($0,75 \lambda$ - $1,50 \lambda$), estas três camadas depositadas sobre o substrato na ordem na qual foram citadas.

A utilização desta subcamada tricamada de preferência a uma só camada de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ permite melhorar as propriedades de resistência ao calor do artigo de óptica. Esta patente não se interessa pela melhoria da resistência à abrasão.

As patentes EP 1184685 e EP 1184686 (Hoya Corporation) descrevem um elemento de óptica que compreende um substrato plástico revestido de uma subcamada de Nb (nióbio metal) ou de SiO_2 e de um empilhamento anti-reflexo. A subcamada (unicamente quando ela for de nióbio), e algumas camadas do empilhamento anti-reflexo podem ser depositadas por evaporação sob assistência de íons argônio. O artigo

preparado possui uma boa resistência ao calor e aos arranhões, mas sua resistência à abrasão não foi avaliada.

A presente invenção tem consequentemente por objetivo fornecer um artigo de óptica transparente, notadamente uma lente oftálmica, compreendendo um substrato de vidro mineral ou orgânico e um revestimento anti-reflexo que inclui uma subcamada, que tem a vantagem de possuir ao mesmo tempo propriedades de resistência à abrasão e adesão melhoradas em relação aos artigos de óptica da técnica anterior.

Os artigos de óptica preparados devem conservar excelentes propriedades de transparência, apresentar uma boa resistência a um tratamento mergulhado em um líquido na água quente seguido de uma solicitação mecânica de superfície, e serem isentos de defeitos ópticos.

Outro objetivo da invenção é um processo de preparação de artigos de óptica tais como acima, que sejam capazes de se integrar facilmente no processo clássico de fabricação dos artigos de óptica, e preferivelmente evitar um aquecimento do substrato.

Os presentes inventores encontraram que uma modificação do processo de formação da subcamada do revestimento anti-reflexo permitia atingir todos os objetivos fixados acima.

Os objetivos fixados acima consequentemente são atingidos de acordo com a invenção por um artigo de óptica com propriedades anti-reflexo, compreendendo um substrato que tem pelo menos uma superfície principal revestida de um revestimento anti-reflexo que compreende, partindo do substrato:

- uma subcamada que compreende duas camadas adjacentes, de preferência formadas do mesmo material, a soma das espessuras destas duas camadas adjacentes sendo superior ou igual a 75 nm; e

- um empilhamento anti-reflexo multicamada que compreende pelo menos uma camada de alto índice de refração e pelo menos uma camada de baixo índice de refração,

o depósito da primeira das referidas duas camadas adjacentes subcamada realizado sem assistência iônica e o depósito da segunda das referidas duas camadas adjacentes subcamada realizado sob assistência iônica.

A invenção se refere igualmente a um processo de fabricação de tal artigo de óptica com propriedades anti-reflexo, compreendendo pelo menos as etapas seguintes:

- fornecer um artigo de óptica que compreende um substrato que tem pelo menos uma superfície principal;

- depositar sobre uma superfície principal do substrato uma subcamada que tem uma superfície exposta, a referida subcamada que compreende duas camadas adjacentes, de preferência formadas do mesmo material, o depósito da primeira destas duas camadas adjacentes realizado sem assistência iônica, o depósito da segunda destas duas camadas adjacentes realizado sob assistência iônica, e a soma das espessuras destas duas camadas adjacentes superior ou igual a 75 nm;

- depositar sobre a referida superfície exposta da subcamada um empilhamento anti-reflexo multicamada que compreende pelo menos uma camada de alto índice de refração e pelo menos uma camada de baixo índice de refração,

- recuperar um artigo de óptica que compreende um substrato que tem uma superfície principal revestida de um revestimento anti-reflexo que compreende a referida subcamada e o referido empilhamento multicamada.

No presente pedido, quando um artigo de óptica compreende um ou vários revestimentos em sua superfície, a expressão “depositar uma

camada ou um revestimento sobre o artigo” significa que uma camada ou um revestimento é depositado sobre a superfície descoberta (exposta) do revestimento externo do artigo, ou seja, seu revestimento mais afastado do substrato.

Um revestimento que está “sobre” um substrato ou que foi depositado “sobre” um substrato é definido como um revestimento que (i) é posicionado acima do substrato, (ii) não está necessariamente em contato com o substrato, ou seja, que um ou vários revestimentos intermédios podem estar dispostos entre o substrato e o revestimento em questão, e (iii) não recobre necessariamente o substrato completamente.

Quando “uma camada 1 é localizada sob uma camada 2”, compreender-se-á que a camada 2 é mais afastada do substrato do que a camada 1.

Por “empilhamento anti-reflexo multicamada,” entende-se o empilhamento multicamada do revestimento anti-reflexo que é depositado sobre a subcamada do revestimento anti-reflexo. No resto do pedido, será simplesmente denominado “empilhamento multicamada.”

O artigo de óptica preparado de acordo com a invenção compreende um substrato, de preferência transparente, em vidro orgânico ou mineral, tendo faces principais anterior e posterior, uma pelo menos das referidas faces principais comportando um revestimento anti-reflexo que compreende uma sub-camada revestida de um empilhamento multicamada, de preferência as duas faces principais. O empilhamento multicamada está de preferência diretamente em contato com a subcamada.

Por face traseira (geralmente côncava) do substrato, entende-se a face que, durante a utilização do artigo, está mais próxima do olho do usuário. Inversamente, por face anterior (geralmente convexa) do substrato, entende-se a face que, durante a utilização do artigo, está mais afastada do olho do usuário.

Geralmente, a subcamada e o empilhamento multicamada do revestimento anti-reflexo do artigo de óptica de acordo com a invenção podem ser depositados sobre qualquer substrato, e de preferência sobre substratos de vidro orgânico, por exemplo, um material plástico termoplástico ou termoendurecível.

Entre os materiais termoplásticos que convêm para os substratos, pode-se citar os (co)polímeros (met)acrílicos, em particular o poli(metacrilato de metila) (PMMA), (co)polímeros tio(met)acrílicos, polivinilbutiral (PVB), policarbonatos (PCES), poliuretanos (PU), poli (tiouretanos), (co)polímeros de alilcarbonatos polióis, copolímeros termoplásticos etileno/acetato de vinila, poliésteres tais como poli(tereftalato de etileno) (PET) ou o poli (tereftalato de butileno) (PBT), os poliepissulfetos, os poliepóxidos, copolímeros policarbonatos/poliésteres, copolímeros cicloolefinas tais como os copolímeros etileno/norborneno ou etileno/ciclopentadieno e suas combinações.

Por (co)polímero, entende-se um copolímero ou um polímero. Por (met) acrilato, entende-se acrilato ou metacrilato.

Entre os substratos preferidos de acordo com a invenção, pode-se citar substratos obtidos por polimerização de (met)acrilatos de alquila, em particular (met)acrilatos de alquila em C_1C_4 , tais como o (met)acrilato de metila e o (met)acrilato de etila, (met)acrilatos aromáticos polietoxilados tais como os di(met)acrilatos de bisfenóis polietoxilados, derivados alílicos tais como os alilcarbonatos polióis alifáticos ou aromáticos, lineares ou ramificados, tio(met)acrilatos, epissulfetos e de misturas precursoras politióis/poliisocianatos (para a obtenção de politiouretanos).

Por policarbonato (PC), entende-se na acepção da presente invenção, tanto os homopolicarbonatos quanto os copolicarbonatos e os copolicarbonatos sequenciados. Os policarbonatos estão disponíveis no comércio, por exemplo, junto às empresas GENERAL ELECTRIC

COMPANY sob a marca LEXAN[®], TEIJIN sob a marca PANLITE[®], BAYER sob a marca BAYBLEND[®], MOBAY CHEMICAL Corp. sob a marca MAKROLON[®] e DOW CHEMICAL Co. sob a marca CALIBRE[®].

Como exemplos de (co)polímeros de alil carbonatos de polióis, pode-se citar os (co)polímeros de etilenoglicol bis (alil carbonato), dietilenoglicol bis 2-metila carbonato, dietilenoglicol bis (alil carbonato), etilenoglicol bis (2-cloro alil carbonato), trietilenoglicol bis (alil carbonato), 1,3-propanodiol bis (alil carbonato), propilenoglicol bis (2-etil alil carbonato), 1,3-butenodiol bis (alil carbonato), 1,4-butenodiol bis (2-bromo alil carbonato), dipropilenoglicol bis (alil carbonato), trimetilenoglicol bis (2-etil alil carbonato), pentametilenoglicol bis (alil carbonato), isopropileno bisfenol A bis (alil carbonato).

Os substratos particularmente recomendados são os substratos obtidos por (co)polimerização do bis alil carbonato do dietilenoglicol, vendido, por exemplo, sob a denominação comercial CR-39[®] pela empresa PPG Indústrias (lentes ORMA[®] ESSILOR).

Entre os substratos igualmente particularmente recomendados, pode citar os substratos obtidos por polimerização dos monômeros tio(met)acrílicos, tais como estes descritos no pedido de patente francesa FR 2734827.

Obviamente, os substratos podem ser obtidos por polimerização de misturas dos monômeros acima, ou podem ainda compreender misturas destes polímeros e (co)polímeros.

Os substratos orgânicos preferidos no quadro da invenção são estes que apresentam um coeficiente de dilatação térmica de 50.10^{-6}C^{-1} a $180.10^{-6} \text{C}^{-1}$ e de preferência de $100.10^{-6} \text{C}^{-1}$ a $180.10^{-6} \text{C}^{-1}$.

Antes do depósito da subcamada sobre o substrato eventualmente revestido, por exemplo, de uma camada anti-abrasão e/ou anti-arranhões, é corrente submeter a superfície do referido substrato,

eventualmente revestida, a um tratamento de ativação físico ou químico, destinado a aumentar a adesão da subcamada. Este pré-tratamento é conduzido geralmente a vácuo. Pode tratar-se de um bombardeamento com espécies energéticas, por exemplo, um feixe de íons (“Ion Pre-Cleaning” ou “IPC”) ou um feixe de elétrons, de um tratamento por descarga corona, por descarga luminescente, de um tratamento UV, ou de um tratamento por plasma a vácuo, geralmente um plasma de oxigênio ou de argônio. Pode igualmente tratar-se de um tratamento de superfície ácido ou básico e/ou por solventes (água ou solvente orgânico). Vários destes tratamentos podem ser combinados. Graças a estes tratamentos de limpeza, a limpeza da superfície do substrato é otimizada.

Por espécies energéticas, entende-se notadamente espécies iônicas que têm uma energia que vai de 1 a 300 eV, de preferência de 1 a 150 eV, melhor de 10 a 150 eV, e melhor ainda de 40 a 150 eV. As espécies energéticas podem ser espécies químicas tais como íons, radicais, ou espécies tais como fótons ou elétrons. O pré-tratamento preferido da superfície do substrato é um tratamento por bombardeamento iônico, efetuado através de um canhão a íons, os íons sendo partículas constituídas de átomos de gases das quais se extraiu um ou vários elétron(s). Utiliza-se de preferência como gás ionizado o argônio (íons Ar^+), mas igualmente o oxigênio, ou suas misturas, sob uma tensão de aceleração que vai geralmente de 50 a 200 V, uma densidade de corrente geralmente compreendida entre 10 e 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sobre a superfície ativada, e geralmente sob uma pressão residual no recinto a vácuo que pode variar de 8.10^{-5} mbar a 2.10^{-4} mbar.

De acordo com a presente invenção, subcamada é utilizada em combinação com um empilhamento multicamada que compreende pelo menos uma camada de alto índice de refração e pelo menos uma camada de baixo índice de refração.

Por subcamada, ou camada de adesão, entende-se um revestimento que é depositado sobre o substrato (nu ou revestido) antes do depósito de empilhamento multicamada da invenção. A subcamada deve ter uma espessura suficiente para promover a resistência à abrasão do revestimento anti-reflexo, mas de preferência não muito grande para não se ter muitas resistências totais e arriscar problemas de aderência.

Levando em conta sua espessura relativamente grande, a subcamada não participa geralmente na função óptica anti-reflexiva, em particular se possuir um índice de refração próximo do substrato nu, se a subcamada for depositada sobre o substrato nu, ou do revestimento se a subcamada for depositada sobre um substrato revestido.

A subcamada da invenção é uma subcamada multicamada (laminada), de preferência de duas camadas. Neste último caso, ela não contém outras camadas além das duas camadas adjacentes de preferência formadas do mesmo material e cuja soma das espessuras é superior ou igual a 75 nm.

A soma destas espessuras é de preferência superior ou igual a 80 nm, melhor superior ou igual a 100 nm e ainda melhor superior ou igual a 150 nm. A soma das espessuras destas duas camadas adjacentes é geralmente inferior a 250 nm, melhor inferior a 200 nm.

A subcamada do revestimento anti-reflexo da invenção compreende duas camadas adjacentes de preferência de mesma natureza química, mas que apresenta características diferentes obtidas utilizando duas técnicas de depósito diferentes.

Assim, a segunda destas duas camadas adjacentes a ser depositada apresenta uma densidade superior a esta da primeira pelo fato de que foi formada sob assistência iônica enquanto que a primeira destas duas camadas adjacentes a ser depositada não foi formada sob assistência iônica. No que segue, a primeira destas duas camadas adjacentes a ser depositada

poderá ser qualificada “de camada inferior” da subcamada, enquanto que a segunda destas duas camadas adjacentes a ser depositada poderá ser qualificada “de camada superior” da subcamada.

Estas duas camadas adjacentes da subcamada de preferência são formadas do mesmo material, o que significa então, no quadro do presente pedido, que foram formadas a partir do mesmo material, por exemplo, por evaporação do mesmo composto (ou da mesma mistura de compostos).

A camada inferior e a camada superior da subcamada são de preferência camadas a base de SiO_2 . Elas podem compreender, além da sílica, um ou vários outros materiais convencionalmente utilizados para a fabricação de subcamadas, por exemplo, um ou vários materiais escolhidos entre os materiais dielétricos descritos precedente e posteriormente na presente descrição. São de preferência camadas a base de SiO_2 isentas de Al_2O_3 , e melhor, elas consistem em camadas de SiO_2 .

A camada inferior e a camada superior da subcamada da presente invenção compreendem de preferência pelo menos 70% em massa de SiO_2 , melhor pelo menos 80% em massa e melhor ainda pelo menos 90% em massa de SiO_2 . Como foi dito, em uma realização ótima, elas compreendem cada uma 100% em massa de sílica.

A relação espessura da camada inferior subcamada/espessura da camada superior da subcamada varia de preferência de 9:1 a 1: 9, melhor de 4:6 a 6:4. De acordo com o modo de realização apresentado na parte experimental, esta relação é de 1:1. As espessuras mencionadas no presente pedido são espessuras físicas, salvo indicação contrária.

Quando são formadas do mesmo material, a camada inferior e a camada superior subcamada podem ser distinguidas, notadamente por análise por microscopia eletrônica por transmissão, por análise por feixe de íons (RBS) ou dependendo do caso disso destacada por divulgação de um material colorido, em função de suas porosidades diferentes.

A subcamada de acordo com a invenção comporta pelo menos as duas camadas adjacentes pré-citadas. Ela pode comportar outras camadas, de preferência no máximo três outras camadas, melhor no máximo duas outras camadas, intercaladas entre o substrato eventualmente revestido e as referidas duas camadas adjacentes, em particular se o substrato eventualmente revestido apresenta um índice de refração elevado. Estas camadas adicionais são de preferência camadas finas, cuja função é limitar as reflexões à interface substrato/subcamada (ou revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões/subcamada, de acordo com o caso).

Assim, quando o substrato possui um índice de refração elevado (termo pelo qual se entende um índice de refração superior ou igual a 1,55, de preferência superior ou igual a 1,57) e que a subcamada é depositada diretamente sobre o substrato ou que o substrato é revestido de um revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões de índice de refração elevado (ou seja, superior ou igual a 1,55, de preferência superior ou igual a 1,57), de preferência à base de epoxissilanos, e que a subcamada é depositada diretamente sobre este revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões, a subcamada compreende de preferência, além das duas camadas adjacentes de preferência formadas do mesmo material e cuja soma das espessuras é superior ou igual a 75 nm, uma camada de índice de refração elevado e de espessura inferior ou igual a 80 nm, melhor inferior ou igual a 50 nm e melhor ainda inferior ou igual a 30 nm. Esta camada de índice de refração elevado está diretamente em contato com o substrato de índice elevado ou o revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões de índice elevado. Naturalmente, este modo de realização pode ser utilizado mesmo que o substrato (ou o revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões) possuía um índice de refração inferior a 1,55

Em alternativa, a subcamada compreende, além das duas camadas adjacentes de preferência formadas do mesmo material e cuja soma

das espessuras é superior ou igual a 75 nm e a camada de índice de refração elevada pré-citada, uma camada de material de baixo índice de refração (ou seja, inferior ou igual a 1,55, de preferência inferior ou igual a 1,52, melhor inferior ou igual a 1,50) a base de SiO_2 , isenta ou não de Al_2O_3 , de espessura inferior ou igual a 80 nm, melhor inferior ou igual a 50 nm e melhor ainda inferior ou igual a 30 nm, sobre a qual é depositada a referida camada de índice de refração elevado.

Tipicamente, neste caso, a subcamada compreende, depositados nesta ordem a partir do substrato, uma camada de 25 nm de SiO_2 , uma camada de 10 nm de ZrO_2 , a camada dita “inferior” da subcamada e a camada dita “superior” da subcamada.

As diferentes camadas da subcamada são depositadas de preferência por evaporação a vácuo.

A operação de IAD que sofre a camada superior da subcamada pode ser efetuada através de um canhão a íons, os íons sendo partículas constituídas de átomos de gases das quais se extraiu um ou vários elétron(s). Ela consiste de preferência em um bombardeamento da superfície a tratar pelos íons oxigênio, de uma densidade de corrente geralmente compreendida entre 10 e 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, de preferência entre 30 e 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sobre a superfície ativada e geralmente sob uma pressão residual no recinto a vácuo que pode variar de $6 \cdot 10^{-5}$ mbar a $2 \cdot 10^{-4}$ mbar, de preferência de $8 \cdot 10^{-5}$ mbar a $2 \cdot 10^{-4}$ mbar. Outros gases ionizados podem ser empregados em combinação ou não com o oxigênio, como por exemplo, o argônio, o nitrogênio, notadamente uma mistura de O_2 e de argônio em uma relação 2:1 a 1:2.

Recomenda-se que a camada inferior da subcamada não seja depositada sob assistência iônica. Caso contrário, isto volta a depositar uma subcamada que compreende somente uma camada de espessura superior ou igual a 75 nm e de densidade elevada, o que acarreta uma diminuição da adesão de certas camadas do revestimento anti-reflexo.

Sem querer ser limitados por qualquer teoria, os inventores pensam que o depósito de uma subcamada de espessura superior ou igual a 75 nm sob assistência iônica conduz a uma subcamada mais densa, o que pode conduzir a uma colocação sob pressão (compressão) muito forte do revestimento anti-reflexo e consequentemente a uma diminuição de suas propriedades de adesão. O fato de realizar o depósito da subcamada de acordo com o processo da invenção permite aumentar a resistência à abrasão do artigo final limitando ao mesmo tempo o aumento da pressão em compressão de forma a evitar um enfraquecimento da estrutura do revestimento anti-reflexo.

A subcamada da invenção tem uma espessura total superior ou igual a 75 nm, de preferência superior ou igual a 80 nm, melhor superior ou igual a 100 nm e ainda melhor superior ou igual a 150 nm. Sua espessura é geralmente inferior a 250 nm, melhor inferior a 200 nm.

O empilhamento multicamada do revestimento anti-reflexo é de preferência depositado diretamente sobre a superfície exposta da subcamada, ou seja, diretamente sobre a superfície exposta da camada superior subcamada.

De maneira opcional, a superfície exposta da subcamada pode ser submetida, antes do depósito da primeira camada do empilhamento multicamada, a um tratamento de ativação física ou química que pode ser escolhida entre os pré-tratamentos aos quais o substrato pode ser submetido antes do depósito da subcamada e que já foram apresentados acima. O pré-tratamento preferido é um bombardeamento iônico. Habitualmente conduzido a vácuo, utilizando, por exemplo, um feixe de íons argônio gerado através de um canhão a íons, permite geralmente, por um lado, melhorar as propriedades de resistência à abrasão do revestimento anti-reflexo, e por outro lado, aumentar suas propriedades de adesão, em particular a adesão do empilhamento multicamada na subcamada.

Tais tratamentos de ativação física ou química podem igualmente ser realizados sobre a superfície de uma ou várias camadas do empilhamento multicamada, em particular sobre a superfície anterior da última camada deste empilhamento.

- 5 No presente pedido, uma camada do empilhamento multicamada do revestimento anti-reflexo (AR) é dita camada de alto índice de refração (HI) quando seu índice de refração é superior a 1,55, de preferência superior ou igual a 1,6, preferivelmente ainda superior ou igual a 1,7, melhor superior ou igual a 1,8 e ainda melhor superior ou igual a 1,9.
- 10 Uma camada de empilhamento multicamada do revestimento anti-reflexo é dita camada de baixo índice de refração (BI) quando seu índice de refração é inferior ou igual a 1,55, de preferência inferior ou igual a 1,52, melhor inferior ou igual a 1,50.

- Salvo indicação contrária, os índices de refração aos quais é
- 15 feito referência no presente pedido são expressos a 25°C para um comprimento de onda de 550 nm.

- As camadas HI são camadas de alto índice de refração clássicos, bem conhecidas na técnica. Elas compreendem geralmente um ou vários óxidos minerais tais como, sem limitação, o zircônio (ZrO_2), o óxido
- 20 de titânio (TiO_2), o pentóxido de tântalo (Ta_2O_5), o óxido de neodímio (Nd_2O_3), o óxido praseodímio (Pr_2O_3), titanato de praseodímio ($PrTiO_3$), La_2O_3 , Dy_2O_3 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 . Eventualmente, as camadas de alto índice podem conter igualmente sílica ou alumina, desde que seu índice de refração seja superior a 1,55, de preferência superior ou igual a 1,6, melhor superior ou
- 25 igual a 1,7 e ainda melhor superior ou igual a 1,9. Os materiais preferidos são TiO_2 , $PrTiO_3$, ZrO_2 e as suas misturas.

De acordo com um modo de realização particular da invenção, pelo menos uma camada HI do empilhamento multicamada é uma camada a base de TiO_2 , cujo índice de refração elevado é particularmente interessante.

Ela é, de preferência, depositada sob assistência iônica (IAD), o que aumenta a compressão desta camada e por isso seu índice de refração.

De acordo com um outro modo de realização particular da invenção, pelo menos uma camada HI do empilhamento multicamada é uma camada a base de PrTiO_3 , cuja resistência térmica elevada é particularmente interessante.

As camadas BI são igualmente bem conhecidas e podem compreender, sem limitação, SiO_2 , MgF_2 , ZrF_4 , a alumina (Al_2O_3), AlF_3 , criolita ($\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$), criolita ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), e suas misturas, de preferência SiO_2 ou SiO_2 dopado com a alumina, o qual contribui para aumentar a resistência térmica do revestimento anti-reflexo. Pode-se igualmente utilizar camadas SiOF (SiO_2 dopado ao flúor). Obviamente, as misturas destes compostos com opcionalmente um ou vários outros materiais escolhidos entre os materiais dielétricos descritos precedentemente na presente descrição são tais que o índice de refração da camada resultante é tal como definido acima ($\leq 1,55$).

Quando uma camada BI que compreende uma mistura de SiO_2 e de Al_2O_3 é utilizada, ela compreende de preferência de 1 a 10%, melhor de 1 a 8% e ainda melhor de 1 a 5% em massa de Al_2O_3 em relação à massa total de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ nesta camada. Uma proporção demasiado grande de alumina pode ser desfavorável para a adesão do revestimento AR.

Por exemplo, SiO_2 dopado com 4% ou menos de Al_2O_3 em massa, ou SiO_2 dopado com 8% de Al_2O_3 pode ser empregado. Misturas $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ disponíveis no comércio podem ser utilizadas, tais como o LIMA[®] comercializado por Umicore Materials AG (índice de refração $n = 1,48-1,50$ a 550 nm), ou a substância L5[®] comercializada por Merck KGaA (índice de refração $n = 1,48$ a 500 nm).

De acordo com um modo de realização preferencial, pelo menos uma camada BI de empilhamento multicamada compreende uma mistura de SiO_2 e de Al_2O_3 , de preferência consiste em uma mistura de SiO_2 e

de Al_2O_3 . De acordo com um outro modo de realização preferencial, todas as camadas BI de empilhamento multicamada compreendem uma mistura de SiO_2 e de Al_2O_3 , de preferência consistem em uma mistura de SiO_2 e de Al_2O_3 . Neste último caso, é particularmente preferível que a camada superior e a camada inferior subcamada sejam camadas a base de SiO_2 isentas de Al_2O_3 .

Geralmente, as camadas HI têm uma espessura física que varia de 10 a 120 nm, e as camadas BI têm uma espessura física que varia de 10 a 100 nm.

De preferência, a espessura total do revestimento anti-reflexo é inferior a 1 micrômetro, melhor inferior ou igual a 800 nm e melhor ainda inferior ou igual a 500 nm. A espessura total do revestimento anti-reflexo é geralmente superior a 100 nm, de preferência superior a 150 nm.

Preferivelmente ainda, o empilhamento multicamada compreende pelo menos duas camadas de baixo índice de refração (B1) e pelo menos duas camadas de alto índice de refração (H1). De preferência, o número total de camadas de empilhamento multicamada é inferior ou igual a 8, melhor inferior ou igual a 6.

Não é necessário que as camadas H1 e BI sejam alternadas no empilhamento, embora elas possam ser de acordo com um modo de realização da invenção. Duas camadas H1 (ou mais) podem ser depositadas uma sobre a outra, da mesma maneira que duas camadas BI (ou mais) podem ser depositadas uma sobre a outra. Assim, é interessante em termos de resistência à abrasão empilhar uma sobre a outra, por exemplo, uma camada H1 de ZrO_2 e uma camada H1 de TiO_2 melhor utilizar uma camada de TiO_2 no lugar destas duas camadas H1 adjacentes.

Preferivelmente, a subcamada é adjacente a uma camada de alto índice de refração (H1) do empilhamento multicamada.

De acordo com outra preferência, a camada externa do empilhamento multicamada, ou seja, sua camada mais afastada do substrato, é uma camada que compreende uma mistura de óxido silício e de óxido de alumínio, em proporções preferenciais tais como estas descritas precedentemente.

As diferentes camadas do empilhamento multicamada, ditas “camadas ópticas”, são depositadas de preferência por depósito a vácuo de acordo com uma das técnicas seguintes: i) por evaporação, eventualmente assistida por feixe iônico; ii) por pulverização por feixe de íon; iii) por pulverização catódica; iv) por depósito químico em fase vapor assistido por plasma. Estas diferentes técnicas são descritas nas obras “Thin Film Processes” and “Thin Film Processes II”, Vossen & Kern, Ed., Academic Press, 1978 e 1991 respectivamente. Uma técnica particularmente recomendada é a técnica de evaporação a vácuo.

Preferivelmente, o depósito de cada uma das camadas do revestimento anti-reflexo é realizado por evaporação a vácuo. Tal processo apresenta a vantagem de evitar aquecer o substrato, o que é particularmente interessante no caso dos vidros orgânicos.

É possível realizar uma etapa de tratamento com espécies energéticas tais como definidas precedentemente, de maneira concomitante ao depósito de uma ou várias das diferentes camadas de empilhamento multicamada. Em particular, o recurso a uma assistência iônica, de preferência por íons oxigênio, permite compactar as referidas camadas durante o momento em que são formadas.

De maneira opcional, o depósito de uma ou várias camadas do empilhamento multicamada e/ou da subcamada é efetuado em um recinto a vácuo com aumento de gases durante a etapa de depósito. Concretamente, um gás tal como, sem limitação, o argônio, oxigênio ou suas misturas, é

introduzido no recinto de depósito a vácuo durante o depósito de uma camada.

Esta modificação do processo de depósito desta camada permite geralmente limitar a pressão no revestimento anti-reflexo e reforçar a adesão das camadas que o compõe. Quando esta técnica de depósito, nomeada depósito sob regulação de pressão de gases, é empregada, prefere-se empregar uma atmosfera de oxigênio (oxigênio dito “passivo”).

É conhecido que os artigos de óptica têm tendência a se carregar em eletricidade estática, particularmente quando são limpos em condições secas por fricção de sua superfície através de um pano, um pedaço de espuma sintética ou poliéster. Eles são então capazes de atrair e fixar as pequenas partículas que se encontram na proximidade tais como as poeiras, e isto durante todo o tempo onde a carga permanece sobre o artigo. É bem conhecido no estado da técnica que um artigo pode adquirir propriedades antiestáticas graças à presença em sua superfície de uma camada eletricamente condutora. Esta técnica foi aplicada no pedido internacional WO 01/55752 e na patente EP 0834092. Esta camada permite uma dissipação rápida da carga.

“Por antiestático”, entende-se a propriedade de não reter e/ou desenvolver uma carga eletrostática apreciável. Um artigo é considerado geralmente como tendo propriedades antiestáticas aceitáveis, quando não atrai e não fixa a poeira e as pequenas partículas após uma de suas superfícies ter sido friccionada através de um pano apropriado.

Existem diferentes técnicas para quantificar as propriedades antiestáticas de um material.

Uma destas técnicas consiste em levar em conta o potencial estático do material. Quando o potencial estático do material (medido enquanto que o artigo não foi carregado) é de 0 KV + 0,1 KV (em valor absoluto), o material é antiestático, em contrapartida quando seu potencial

estático é diferente de 0 KV + 0,1 KV (em valor absoluto), o material é dito estático.

De acordo com outra técnica, a capacidade de um vidro de evacuar uma carga estática obtida após fricção por um tecido ou qualquer outro processo de geração de uma carga eletrostática (carga aplicada por corona...) pode ser quantificada por uma medida do tempo de dissipação da referida carga. Assim, os vidros antiestáticos possuem um tempo de descarga da ordem de algumas centenas de milissegundos, de preferência 200 ms ou menos, enquanto que é da ordem de várias dezenas de segundos para um vidro estático.

O artigo da invenção pode ser tornado antiestático graças a incorporação de pelo menos uma camada eletricamente condutora no empilhamento multicamada. A camada eletricamente condutora pode ser localizada em diferentes lugares do revestimento anti-reflexo, desde que suas propriedades anti-reflexivas não sejam perturbadas. Ela pode, por exemplo, ser depositada sobre a subcamada da invenção e constituir a primeira camada do empilhamento multicamada. Ela está, de preferência, localizada entre duas camadas dielétricas do empilhamento multicamada, e/ou sob uma camada de baixo índice de refração do empilhamento multicamada.

A camada eletricamente condutora deve ser suficientemente fina para não alterar a transparência do revestimento anti-reflexo. Geralmente, sua espessura varia de 0,1 a 150 nm, melhor de 0,1 a 50 nm, de acordo com sua natureza. Uma espessura inferior a 0,1 nm não permite geralmente obter uma condutividade elétrica suficiente, enquanto que uma espessura superior a 150 nm não permite geralmente obter as características de transparência e de baixa absorção requeridas.

A camada eletricamente condutora é de preferência fabricada a partir de um material eletricamente condutor e altamente transparente. Neste caso, sua espessura varia preferivelmente de 0,1 a 30 nm, melhor de 1 a 20

nm e ainda melhor de 1 a 15 nm. A camada eletricamente condutora compreende de preferência um óxido metálico escolhido entre os óxidos de índio, estanho, zinco e suas misturas. O óxido de estanho-índio (In_2O_3 : Sn, óxido de índio dopado ao estanho) e o óxido de estanho (In_2O_3) são preferidos. De acordo com um modo de realização ótimo, a camada eletricamente condutora e ópticamente transparente é uma camada de óxido de estanho-índio, referenciada camada de ITO.

Geralmente, a camada eletricamente condutora contribui para a obtenção de propriedades anti-reflexivas e constitui uma camada de alto índice de refração no revestimento anti-reflexo. É o caso de camadas fabricadas a partir de um material eletricamente condutor e altamente transparente tais como as camadas de ITO.

A camada eletricamente condutora pode igualmente ser uma camada de um metal nobre (Ag, Au Pt etc.) de espessura bastante fina, tipicamente com menos de 1 nm de espessura, melhor menos de 0,5 nm.

De maneira particularmente vantajosa, o empilhamento multicamada do revestimento anti-reflexo compreende pelo menos quatro camadas dielétricas, de preferência quatro ou cinco, e eventualmente uma camada eletricamente condutora que confere propriedades antiestáticas ao artigo.

De acordo com um modo de realização preferido, o revestimento anti-reflexo da invenção compreende, na ordem de depósito sobre a superfície do substrato, uma subcamada de duas camadas de SiO_2 de espessura superior ou igual a 75 nm de acordo com a invenção, uma camada de ZrO_2 , geralmente de 10 a 40 nm de espessura e de preferência de 15 a 35 nm, uma camada de SiO_2 ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, de preferência $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, geralmente de 10 a 40 nm de espessura e de preferência de 15 a 35 nm, uma camada de TiO_2 , geralmente de 40 a 150 nm de espessura, de preferência de 50 a 120 nm, uma camada de ZrO_2 , geralmente de 8 a 30 nm de espessura e

de preferência de 10 a 25 nm, eventualmente uma camada eletricamente condutora, de preferência uma camada de ITO, geralmente de 0,1 a 30 nm de espessura, de preferência de 1 a 20 nm, e uma camada de SiO_2 ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, de preferência $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, geralmente de 40 a 150 nm de espessura, de preferência de 50 a 100 nm.

É preferível que empilhamento multicamada da invenção compreenda uma camada eletricamente condutora, e melhor, que o artigo da invenção compreenda um empilhamento $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ /camada eletricamente condutora, a primeira camada citada estando mais próxima do substrato.

De acordo com um modo de realização particularmente preferido, são depositadas sucessivamente, desde a superfície do substrato eventualmente revestido de um ou vários revestimentos funcionais, uma subcamada de acordo com a invenção de SiO_2 de espessura superior ou igual a 120 nm que consiste em duas camadas adjacentes formadas de preferência do mesmo material, uma camada de ZrO_2 de 20 a 30 nm de espessura, uma camada de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20 a 30 nm de espessura, uma camada de TiO_2 de 75 a 110 nm de espessura, uma camada de ZrO_2 de 10 a 20 nm de espessura, uma camada de ITO de 2 a 18 nm de espessura, e uma camada de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60 a 90 nm de espessura.

A camada eletricamente condutora, que é geralmente uma camada de alto índice de refração empilhamento anti-reflexo, pode ser depositada de acordo com qualquer técnica apropriada, por exemplo, por depósito a vácuo por evaporação, de preferência assistida por feixe iônico (IAD), ou ainda por uma técnica de pulverização catódica ou por feixe de íon.

Quando estão presentes, as três camadas sucessivas $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ /camada eletricamente condutora (preferivelmente ITO) são todas, de preferência, depositadas sob assistência iônica (IAD), preferivelmente sob assistência de íons oxigênio.

A subcamada e o empilhamento multicamada podem ser depositados diretamente sobre um substrato nu. Em certas aplicações, é preferível que a superfície principal do substrato seja revestida de um ou vários revestimentos funcionais previamente ao depósito do revestimento anti-reflexo da invenção. Estes revestimentos funcionais classicamente utilizados em óptica podem ser, sem limitação, uma camada de primário anti-choque, um revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões, um revestimento polarizado, um revestimento fotocromático, um revestimento antiestático ou um revestimento colorido.

A subcamada e o empilhamento multicamada são de preferência depositados sobre um revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões. O revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões pode ser qualquer camada classicamente utilizada como revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões no domínio das lentes oftálmicas.

Os revestimentos que se opõem à abrasão e/ou arranhões são de preferência revestimento duros a base de poli(met)acrilatos ou silanos que compreendem geralmente uma ou várias cargas minerais destinadas a aumentar a dureza e/ou o índice de refração do revestimento uma vez endurecido

Os revestimentos duros anti-abrasão e/ou anti-arranhões são de preferência elaborados a partir de composições que compreendem pelo menos um alcoxissilano e/ou um hidrolisado deste último, obtido, por exemplo, por hidrólise com uma solução de ácido clorídrico. Após a etapa de hidrólise, cuja duração é compreendida geralmente entre 1 h e 24h, de preferência entre 2h e 6h, catalisadores de condensação e/ou de endurecimento podem opcionalmente serem acrescentados. Um composto tensoativo é de preferência igualmente acrescentado a fim de favorecer a qualidade óptica do depósito.

Entre os revestimentos recomendados na presente invenção, pode-se citar os revestimentos a base de hidrolisados de epoxissilanos tais como os descritos nas patentes FR 2702486 (EP 0614957), US 4,21 1, 823 e US 5,015,523.

5 Numerosos exemplos de catalisadores de condensação e/ou de endurecimento utilizáveis são dados nas obras “Chemistry and Technology of the Epoxi Resins”, B. Ellis (Ed.) Chapman Hall, New York, 1993 e “Epoxy Resins Chemistry and Technology” 2a edição, C. A. May (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988.

10 Uma composição para revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões preferida é esta divulgada na patente FR 2702486, em nome do depositante. Ela compreende um hidrolisado de epóxi trialcoxissilano e diaquil dialcoxissilano, a sílica coloidal e uma quantidade catalítica de catalisador de endurecimento a base de alumínio tal como o acetilacetonato de
15 alumínio, o resto sendo constituído essencialmente por solventes classicamente utilizados para a formulação de tais composições. De preferência, o hidrolisado utilizado é um hidrolisado de γ -glicidoxipropiltrimetoxissilano (GLYMO) e de dimetildietoxissilano (DMDES).

20 A composição de revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões pode ser depositada sobre a superfície principal do substrato por têmpera ou centrifugação. Ela é, em seguida, endurecida pela via apropriada (de preferência térmica, ou UV).

25 A espessura do revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões varia geralmente de 2 a 10 μm , de preferência de 3 a 5 μm .

 Precedentemente ao depósito do revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões, é possível depositar sobre o substrato um revestimento de primário que melhora a resistência aos choques e/ou a adesão das camadas posteriores no produto final.

Este revestimento pode ser qualquer camada de primário anti-choque classicamente utilizada para os artigos de material polímero transparente, tais como lentes oftálmicas.

Entre as composições de primário preferidas, pode-se citar as composições a base de poliuretanos termoplásticos, tais como estas descritas nas patentes japonesas JP 63-141001 e JP 63-87223, as composições de primário poli(met)acrílicas, tais como estas descritas na patente US 5,015,523, as composições a base de poliuretanos termoendurecíveis, tais como estas descrita na patente EP 0404111 e as composições a base de látex poli(met) acrílicos ou látices de tipo poliuretano, tais como estas descrita nas patentes US 5,316,791 e EP 0680492.

As composições de primário preferidas são as composições a base de poliuretanos e as composições a base de látex, em particular os látices de poliuretano.

Os látices poli(met)acrílicos são látices de copolímeros constituídos principalmente por um (met)acrilato, tal como por exemplo, o (met)acrilato de etila, butila, metoxietila ou etoxietila, com uma proporção geralmente menor de pelo menos um outro co-monômero, tal como por exemplo do estireno.

Os látices poli(met)acrílicos preferidos são os látices de copolímeros acrilato-estireno. Tais látices de copolímeros acrilato-estireno estão comercialmente disponíveis junto à empresa ZENECA RESINS sob a denominação NEOCRYL[®].

Os látices de poliuretano são conhecidos igualmente e disponíveis no comércio. A título de exemplo, podem-se citar os látices de poliuretano que contêm motivos poliésteres. Tais látices são comercializados igualmente pela empresa ZENECA RESINS sob a denominação NEOREZ[®] e pela empresa BAXENDEN CHEMICALS sob a denominação WITCOBOND[®].

Entre as composições de primário comerciais que convêm à invenção, podem-se citar as composições Witcobond[®] 232, Witcobond[®] 234, Witcobond[®] 240, Witcobond[®] 242, Neorez[®] R 962, Neorez[®] R-972, Neorez[®] R-986 e Neorez[®] R-9603.

5 Pode-se igualmente utilizar nas composições de primário misturas destes látices, em particular de látex de poliuretano e látex poli(met)acrílico.

Estas composições de revestimento primário podem ser depositadas sobre as faces do artigo através d3 têmpera ou centrifugação e
10 depois secas a uma temperatura pelo menos de 70°C e podendo ir até a 100°C, de preferência da ordem de 90°C, durante uma duração de 2 minutos a 2 horas, em geral aproximadamente 15 minutos, para formar camadas de primário que têm espessuras, após cocção, de 0,2 a 2,5 µm, de preferência de 0,5 a 1,5 µm.

15 O artigo de óptica de acordo com a invenção pode igualmente comportar revestimentos formados sobre o revestimento anti-reflexo e capaz de modificar suas propriedades de superfície, tais como revestimentos hidrófobos e/ou oleóforos (top coat anti-manchas). Estes revestimentos são de preferência depositados sobre a camada externa do revestimento anti-reflexo.
20 Sua espessura é em geral inferior ou igual a 10 nm, de preferência de 1 a 10 nm, melhor de 1 a 5 nm.

Trata-se geralmente de revestimentos de tipo fluorossilano ou de fluorossilazano. Eles podem ser obtidos por depósito de um fluorossilano ou fluorossilazano precursor, compreendendo de preferência pelo menos dois
25 grupos hidrolisáveis por molécula. Os fluorossilanos precursores contêm melhor de preferência grupamentos fluoropoliéteres e grupamentos perfluoropoliéteres. Estes fluorossilanos são bem conhecidos e são descritos, entre outros, nas patentes US 5.081.192, US 5.763.061, US 6.183.872, US 5.739.639, US 5.922.787, US 6.337.235, US 6.277.485 e EP 0933377.

Uma composição de revestimento hidrófobo e/ou oleófobo preferida é comercializada por Shin-Etsu Chemical sob a denominação KP 801 M[®]. Uma outra composição de revestimento hidrófobo e/ou oleófobo preferida é comercializados por Daikin Industries sob a denominação OPTOOL DSX[®]. Trata-se de uma resina fluorada que compreende grupos perfluoropropileno.

Tipicamente, um artigo de óptica de acordo com a invenção compreende um substrato sucessivamente revestido de uma camada de primário anti-choque, de uma camada anti-abrasão e/ou anti-arranhões, de uma subcamada de acordo com a invenção, de um empilhamento anti-reflexo multicamada e de um revestimento hidrófobo e/ou oleófobo. O artigo de acordo com a invenção é de preferência uma lente óptica, melhor uma lente oftálmica para óculos, ou um esboço de lente óptica ou oftálmica. A lente pode ser uma lente polarizada ou uma lente fotocrômica.

Graças a sua subcamada obtida em conformidade com o processo da invenção, o artigo de óptica de acordo com a invenção possui propriedades de resistência à abrasão aumentadas em relação ao mesmo artigo cuja subcamada foi depositada de maneira clássica. Estas propriedades anti-abrasão podem ser avaliadas através do teste BAYER ASTM, descrito na parte experimental.

Os artigos de óptica de acordo com a invenção apresentam de preferência um valor BAYER ASTM superior ou igual a 4,5 de acordo com a norma ASTM F 735.81, melhor superior ou igual e ainda melhor o superior ou igual a 5,2.

As diferentes camadas do revestimento anti-reflexo apresentam boas propriedades de adesão, em particular à interface com o substrato. As propriedades de adesão do conjunto do revestimento anti-reflexo ao substrato foram verificadas através do teste normalmente denominado

“nx10 golpes”, seguindo o procedimento descrito no pedido internacional WO 99/49097.

O artigo de óptica de acordo com a invenção possui uma resistência térmica elevada, medida pela sua temperatura crítica, definida como sendo esta a partir da qual se observa o aparecimento de quebradiços no revestimento anti-reflexo. A temperatura crítica de um artigo de acordo com a invenção é de preferência superior ou igual a 80°C, melhor superior ou igual a 85°C e melhor ainda superior ou igual a 90°C.

O artigo de óptica de acordo com a invenção não absorve no visível ou absorve pouco no visível, o que significa, na acepção do presente pedido, que seu fator de transmissão no visível τ_v , ainda nomeado fator relativo de transmissão no visível, é superior a 90%, melhor superior a 95%, melhor ainda superior a 96% e de maneira ótima superior a 97%.

O fator τ_v responde a uma definição internacional normalizada (norma ISO 13666:1998) e é medido em conformidade com a norma ISO 8980-3. Ele é definido na gama de comprimento de onda que vai de 380 a 780 nm.

Preferivelmente, a absorção luminosa do artigo revestido de acordo com a invenção é inferior ou igual a 1%. Ainda preferivelmente, o fator médio de reflexão no domínio visível (400-700 nm) de um artigo revestido de um revestimento anti-reflexo de acordo com a invenção, notado R_m , é inferior a 2,5% por face, melhor inferior a 2% por face e ainda melhor inferior a 1% por face do artigo. Em um modo de realização ótimo, o artigo compreende um substrato cujas duas superfícies principais são revestidas de um revestimento anti-reflexo de acordo com a invenção e apresenta um valor de R_m total (acumulação de reflexão devida às duas faces) inferior a 1%, de preferência compreendida entre 0,7 e 0,8%. Os meios para chegar a tais valores de R_m são bem conhecidos do especialista.

No presente pedido, “o fator médio de reflexão” como é definido na norma ISO 13666:1998, e medido em conformidade com a norma ISO 8980-4, ou seja que se trata da média da reflexão espectral sobre o conjunto do espectro visível entre 400 e 700 nm.

5 Os exemplos seguintes ilustram a invenção de maneira mais detalhada, mas não limitativa.

EXEMPLOS

1. Procedimentos gerais

Os artigos de óptica empregados nos exemplos compreendem
10 um substrato de lente ORMA[®] ESSILOR de 65 mm de diâmetro, potência - 2,00 dioptrias e espessura 1,2 mm, revestidos (exceto exemplo C2) de um revestimento de primário anti-choque a base de um látex poliuretano que contém motivos poliéster, endurecidos a 90°C durante 1 hora (Witcobond[®] 234 de BAXENDEN CHEMICALS modificado por diluição a fim de
15 diminuir sua viscosidade, depósito centrífugo a 1500 rpm durante 10 a 15 segundos) e depois do revestimento anti-abrasão e anti-arranhões (hard coat) divulgados no exemplo 3 da patente EP 0614957 (de índice de refração igual a 1,50), a base de um hidrolisado de GLIMO e de DMDES, de sílica coloidal e de acetilacetonato de alumínio, de um revestimento anti-reflexo e por fim de
20 um revestimento anti-manchas.

O referido revestimento anti-abrasão e anti-arranhões foi obtido por depósito e endurecimento de uma composição que compreende em massa, 224 partes de GLIMO, 80,5 partes de HCl 0,1 N, 120 partes de DMDES, 718 partes de sílica coloidal a 30% mássico no metanol, 15 partes
25 de acetilacetonato de alumínio e 44 partes de etilcelossolve. A composição comporta igualmente 0,1% de tensoativo FLUORAD[™] FC-430[®] de 3M em massa em relação à massa total da composição.

As camadas da subcamada e do empilhamento multicamada do revestimento anti-reflexo foram depositadas sem aquecimento dos substratos

por evaporação a vácuo, eventualmente, quando necessário, assistido por feixe iônico e/ou com aumento de oxigênio durante o depósito (fonte de evaporação: canhão a elétrons).

5 A mistura $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizada nos exemplos é a substância L5[®] comercializada por Merck KGaA. As camadas antiestáticas são formadas de óxido de estanho-índio (ITO) fornecido por Optron Inc.

O revestimento anti-manchas foi obtido por evaporação a vácuo do composto OF110 fornecido pela empresa Optron Inc. (espessura: 2-5 nm)

10 A estrutura de depósito é uma máquina Leybold 1104 equipado de um canhão a elétrons ESV14 (8kV) para a evaporação dos óxidos, de um cadinho com efeito Joule para o depósito do top coat e um canhão a íons tipo End-Hall (KRI para os exemplos 1, 2 e C1, Commonwealth Mark II para o exemplo C2) para a fase preliminar de
15 preparação da superfície do substrato por íons argônio (IPC) e eventualmente esta da subcamada (apenas exemplo C1), bem como para os depósitos de camadas sob assistência iônica.

A espessura das camadas é controlada através de uma microbalança a quartzo.

20 2. Modos operacionais

O processo de preparação dos artigos de óptica compreende a introdução do substrato revestido de um revestimento de primário (exceto exemplo C2) e de um revestimento anti-abrasão em um recinto de depósito a vácuo, uma etapa de bombeamento até a obtenção de um vazio secundário,
25 uma etapa de ativação da superfície do substrato por um feixe de íons argônio (IPC: 2 minutos, $18 \text{ cm}^3/\text{min}$, 3 A para os exemplos 1, 2 e C1; 2 minutos, 13 sccm, 2,5 A para o exemplo C2), a parada da irradiação iônica, a evaporação sucessiva do número requerido de camadas do revestimento anti-reflexo, uma

etapa de depósito do revestimento anti-manchas (top coat) e por fim uma etapa de ventilação.

Formação do revestimento anti-reflexo de acordo com o processo da invenção (exemplos 1 e 2)

5 A formação do revestimento anti-reflexo da invenção compreende:

- o depósito de uma subcamada bicamada em SiO_2 que compreende: i) o depósito sobre o substrato revestido de uma primeira camada de SiO_2 com uma velocidade de 1 nm/s (sem assistência iônica) até a
10 obtenção de uma espessura de 75 nm (controle por microbalança a quartzo). O obturador do canhão a elétrons é fechado e a evaporação parada; ii) o depósito sobre esta primeira camada de uma segunda camada de SiO_2 com uma velocidade de 1 nm/s sob assistência de íons oxigênio (correspondendo a 15 cm^3/min - 2 A). O depósito desta segunda camada é realizado detonando o
15 canhão a íons, de preferência com a vazão de oxigênio escolhido. Uma vez o feixe de íons criado e estabilizado, os granulados de sílica são novamente pré-aquecidos com o canhão a elétrons, e o obturador do canhão a elétrons é aberto para depositar uma espessura de sílica de 75 nm, com bombardeamento iônico simultâneo. O obturador do canhão a elétrons é fechado, e a
20 evaporação e o bombardeamento iônico são parados.

- o depósito de um empilhamento anti-reflexo multicamada que compreende o depósito da 1ª camada HI (ZrO_2) com uma velocidade de 0,3 nm/s, o depósito da 1ª camada BI ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) com uma velocidade de 0,7 nm/s, o depósito do 2ª camada HI (TiO_2 , a partir de granulados pré-
25 fundidos) com uma velocidade de 0,3-0,5 nm/s e uma assistência de íons oxigênio (que correspondem a 15 cm^3/min - 2 A para o exemplo 1 e 18 cm^3/min - 3 A para o exemplo 2), o depósito da 3ª camada HI (ZrO_2) com uma velocidade de 0,30 nm/s e uma assistência de íons oxigênio (que correspondem a 15 cm^3/min - 2 A), o depósito de uma camada de ITO com

uma velocidade de 0,2-0,5 nm/s e uma assistência de íons oxigênio (que correspondem a 15 cm³/min - 2 A), e por fim o depósito da 2ª camada BI (SiO₂/Al₂O₃) com uma velocidade de 1 nm/s.

Formação do revestimento anti-reflexo nos exemplos comparativos C1 e C2

5 A formação do revestimento anti-reflexo compreende uma etapa de depósito sobre o substrato revestido da subcamada em SiO₂ com uma velocidade de 1 nm/s, sob atmosfera O₂ a uma pressão de 1,5.10⁻⁴ mbar (apenas exemplo C1), opcionalmente uma etapa de ativação da superfície da subcamada através de um feixe de íons argônio (tratamento idêntico a este do

10 IPC já operado diretamente sobre o substrato, unicamente exemplo C1), a parada da irradiação iônica, o depósito da 1ª camada HI (ZrO₂) com uma velocidade de 0,3 nm/s, o depósito da 1ª camada BI (SiO₂/Al₂O₃) com uma velocidade de 0,7 nm/s, o depósito da 2ª camada HI (TiO₂, a partir de granulados pré-fundidos) com uma velocidade de 0,3-0,5 nm/s, uma

15 assistência de íons oxigênio (correspondendo a 18 cm³/min - 3 A para C1 e 2,5 A - 120 V para C2), e opcionalmente sob atmosfera de O₂ (a uma pressão de 1.10⁻⁴ mbar, apenas exemplo C2), o depósito de uma 3ª camada HI (ZrO₂) com uma velocidade de 0,3 nm/s e opcionalmente uma assistência de íons oxigênio (que correspondem a 15 cm³/min - 2 A, apenas exemplo C1), o

20 depósito de uma camada de ITO com uma velocidade de 0,2-0,5 nm/s e uma assistência de íons oxigênio (que correspondem a 15 cm³/min - 2 A para C1 e 2,5 A - 120 V para C2), e por fim o depósito da 2ª camada BI (SiO₂/Al₂O₃) com uma velocidade de 1 nm/s.

25 A constituição dos artigos de óptica obtidos de acordo com os exemplos 1, 2 e com os exemplos comparativos C1 e C2 são detalhados abaixo:

Exemplos 1 e 2	
Substrato+ primário+ hard coat (a)	
SiO ₂	75 nm
SiO ₂ (c)	75 nm
ZrO ₂	24 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	23 nm
TiO ₂ (c)	90 nm
ZrO ₂ (c)	15 nm
ITO (c)	13 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	77 nm
Revestimento anti-manchas	

Ar

Exemplos comparativo 1 (C1)	
Substrato+ primário+ hard coat (a)	
SiO ₂ (a,b)	150 nm
ZrO ₂	24 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30 nm
TiO ₂ (c)	101 nm
ZrO ₂ (c)	12 nm
ITO (c)	7 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	78 nm
Revestimento anti-manchas	

Ar

Exemplos comparativo 2 (C2)	
Substrato+ hard coat (a)	
SiO ₂ (a,b)	150 nm
ZrO ₂	24 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	30 nm
TiO ₂ (b,c)	101 nm
ZrO ₂ (c)	12 nm
ITO (c)	7 nm
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	78 nm
Revestimento anti-manchas	

Ar

A subcamada aparece em acinzentado.

- 5 (a) Tratamento de bombardeamento iônico da superfície da camada antes do depósito da camada posterior.
- (b) Aumento de oxigênio durante o depósito.
- (c) Depósito da camada sob assistência iônica.

3. Caracterização da resistência à abrasão

- 10 A resistência à abrasão dos artigos preparados foi avaliada por determinação de valores BAYER realizando o teste BAYER ASTM (Bayer areia) em conformidade com a norma ASTM F 735.81. Um valor elevado ao teste BAYER ASTM indica um grau elevado de resistência à abrasão. O valor

Bayer areia é qualificado de bom quando R é compreendido entre 3,4 e 4,5, e de excelente para valores de 4,5 e mais.

Este teste consiste em agitar simultaneamente um vidro amostra e um vidro padrão com um movimento alternativo determinado em uma bacia que contém um pó abrasivo (aproximadamente 500 g de areia) de granulometria definida a uma frequência de 100 ciclos/minuto durante 2 minutos. A medida de difusão H “antes/após” do vidro amostra é comparada a esta de um vidro padrão, na ocorrência um vidro nu a base de CR-39®, para o qual o valor BAYER é fixado em 1. O valor Bayer areia é $R = H \text{ padrão} / H \text{ vidro amostra}$.

As medidas de difusão foram efetuadas utilizando um sistema Hazeguard modelo XL- 21 1 produzido por Pacific Scientific.

4. Resultados

Os resultados das medidas de resistência à abrasão são agrupados na tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Exemplo	Teste Bayer ASTM (BAYER AREIA)
1	6,0
2	5,4
Comparativo 1	4,7
Comparativo 2	4,8

As lentes dos exemplos 1 e 2 possuem uma melhor resistência à abrasão do que estas dos exemplos comparativos.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo de óptica com propriedades anti-reflexo, compreendendo um substrato que tem pelo menos uma superfície principal revestida de um revestimento anti-reflexo que compreende, partindo do substrato:

- uma subcamada que compreende duas camadas adjacentes, de preferência formadas do mesmo material, a soma das espessuras destas duas camadas adjacentes superiores ou iguais a 75 nm; e

- um empilhamento anti-reflexo multicamada que compreende pelo menos uma camada de alto índice de refração e pelo menos uma camada de baixo índice de refração,

caracterizado pelo fato de que o depósito da primeira das referidas duas camadas adjacentes subcamada foi realizado sem assistência iônica e pelo fato de que o depósito da segunda das referidas duas camadas adjacentes subcamada foi realizado sob assistência iônica.

2. Artigo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a proporção de espessura das referidas duas camadas adjacentes subcamada varia de 9:1 a 1: 9, de preferência de 4:6 a 6:4.

3. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a soma das espessuras das referidas duas camadas adjacentes é superior ou igual a 80 nm, de preferência superior ou igual a 100 nm e melhor superior ou igual a 150 nm.

4. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que as referidos duas camadas adjacentes da subcamada são camadas a base de SiO_2 , de preferência isentas de Al_2O_3 , melhor consistindo em camadas de SiO_2 .

5. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a subcamada compreende, além das referidas duas camadas adjacentes, no máximo três camadas intercaladas

entre o substrato e as referidas duas camadas adjacentes.

6. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que apresenta um valor BAYER ASTM superior ou igual a 4,5 de acordo com a norma ASTM F 735.81, de preferência superior ou igual a 5 e melhor superior ou igual a 5,2.

7. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que todas as camadas de baixo índice de refração de empilhamento multicamadas compreendem uma mistura de SiO_2 e de Al_2O_3 , de preferência consiste em uma mistura de SiO_2 e de Al_2O_3 .

8. Artigo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que as camadas que compreendem uma mistura de SiO_2 e de Al_2O_3 compreendem de 1 a 10%, de preferência de 1 a 5% em massa de Al_2O_3 em relação à massa total de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ nestas camadas.

9. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que as camadas de elevado índice de refração de empilhamento multicamadas compreendem pelo menos um material escolhido dentre TiO_2 , PrTiO_3 , ZrO_2 e suas misturas.

10. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o empilhamento multicamadas compreende pelo menos uma camada eletricamente condutora.

11. Artigo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a camada eletricamente condutora compreende um óxido metálico escolhido entre os óxidos de índio, estanho, zinco e suas misturas, de preferência o óxido de estanho-índio.

12. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o revestimento anti-reflexo compreende uma subcamada de SiO_2 de espessura superior ou igual a 120 nm que consiste em duas camadas adjacentes formadas do mesmo material, uma camada de ZrO_2 de 20 a 30 nm de espessura, uma camada de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de

20 a 30 nm de espessura, uma camada de TiO_2 de 75 a 110 nm de espessura, uma camada de ZrO_2 de 10 a 20 nm de espessura, uma camada de óxido de estanho-índio de 2 a 18 nm de espessura, e uma camada de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 60 a 90 nm de espessura.

5 13. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o substrato é um vidro orgânico ou mineral.

10 14. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a superfície principal do substrato é revestida por uma camada de primário anti-choque, um revestimento anti-abrasão e/ou anti-arranhões, ou uma camada de primário anti-choque revestida por uma camada anti-abrasão e/ou anti-arranhões.

15 15. Artigo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que é uma lente óptica, de preferência uma lente oftálmica.

16. Processo de fabricação de um artigo de óptica com propriedades anti-reflexo, compreendendo pelo menos as seguintes etapas: -

20 - fornecer um artigo de óptica que compreende um substrato que tem pelo menos uma superfície principal;

 - depositar sobre uma superfície principal do substrato subcamada que tem uma superfície exposta, a referida subcamada que compreende duas camadas adjacentes, de preferência formadas pelo mesmo material, a soma das espessuras destas duas camadas adjacentes sendo superior ou igual a 75 nm;

25 - depositar sobre a referida superfície exposta da subcamada um empilhamento anti-reflexo multicamada que compreende pelo menos uma camada de elevado índice de refração e pelo menos uma camada de baixo índice de refração,

- recuperar um artigo de óptica que compreende um substrato

que tem uma superfície principal revestida de um revestimento anti-reflexo que compreende a referida subcamada e o referido empilhamento multicamada,

caracterizado pelo fato de que o depósito da primeira das referidas duas camadas adjacentes subcamada é realizado sem assistência iônica e pelo fato de que o depósito da segunda das referidas duas camadas adjacentes subcamada é realizado sob assistência iônica.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a soma das espessuras das referidas duas camadas adjacentes é superior ou igual a 80 nm, de preferência superior ou igual a 100 nm e melhor superior ou igual a 150 nm.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que as referidas duas camadas adjacentes subcamada são camadas à base de SiO_2 , de preferência isentas de Al_2O_3 , melhor consistindo em camadas de SiO_2 .

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 18, caracterizado pelo fato de que o depósito de cada uma das camadas do revestimento anti-reflexo é realizado por evaporação a vácuo.

20. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 19, caracterizado pelo fato de que a superfície do substrato é submetido antes do depósito da subcamada a um tratamento de ativação físico ou químico escolhido entre um bombardeamento com espécies energéticas, de preferência um feixe de íons ou um feixe de elétrons, um tratamento por descarga corona, por fissão, por UV, por plasma a vácuo, um tratamento ácido ou básico e/ou por solventes, ou uma combinação destes tratamentos, de preferência um tratamento por bombardeamento iônico.

21. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 20, caracterizado pelo fato de que o depósito de uma ou várias camadas de empilhamento anti-reflexo multicamada é realizado sob assistência iônica.

22. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 21, caracterizado pelo fato de que o depósito sob assistência iônica é depósito sob assistência de íons oxigênio.

5 23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 22, caracterizado pelo fato de que a proporção de espessura das referidas duas camadas adjacentes subcamada varia de 9:1 a 1: 9, de preferência de 4:6 a 6:4.