



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0314571-9 B1**

**(22) Data do Depósito: 06/10/2003**

**(45) Data de Concessão: 22/10/2019**



**(54) Título:** ARTIGO REFLETIVO HIDRÓFILO

**(51) Int.Cl.:** C03C 17/245; C03C 17/34; G02B 5/08.

**(52) CPC:** C03C 17/245; C03C 17/34; G02B 5/08.

**(30) Prioridade Unionista:** 10/10/2002 FR 02/12820.

**(73) Titular(es):** AGC FLAT GLASS EUROPE SA.

**(72) Inventor(es):** LAURENT AUMERCIER; PIERRE-ANDRÉ DREIDEMY.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2003050692 de 06/10/2003

**(87) Publicação PCT:** WO 2004/034105 de 22/04/2004

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 08/04/2005

**(57) Resumo:** "ARTIGO REFLETIVO HIDRÓFILO". Onde um artigo composto, em particular, um espelho retrovisor para um veículo motorizado, compreendendo um substrato (10), geralmente feito de vidro, tem uma camada refletiva (20) composta por um metal oxidado ou nitrado, possivelmente em um estado sub-estequiométrico, disposta na face frontal (fig. 1) ou na face posterior (fig. 2) ; o empilhamento de revestimentos na face frontal compreende uma camada (40) geralmente baseada em dióxido de titânio tendo propriedades foto-catalíticas, possivelmente recoberta por uma fina camada (50) hidrófila, em particular composta por óxido de silício ; o empilhamento de revestimentos possivelmente compreende uma sub-camada tipo barreira (30) ; e, o artigo de acordo com a invenção tem, vantajosamente, uma reflexão atenuada, que pode variar entre 40 e 75%.

**Artigo refletivo hidrófilo.**

A presente invenção refere-se a um artigo refletivo, em particular para os espelhos retrovisores para veículos motorizados, tendo propriedades hidrófilas e um fator de reflexão atenuado. A presente invenção refere-se também a um  
5 processo para a produção de tal artigo.

Espelhos compreendendo uma camada de metal (geralmente feita de prata, alumínio, ou cromo) aplicada tanto à face posterior de um substrato transparente, ou seja, sobre a face remota do observador, como à face frontal do substrato, então, face dirigida em direção ao observador, são conhecidos. Com uma  
10 camada metálica de cromo tendo uma espessura na ordem de 40 a 60nm, Obtém-se uma reflexão de luz de cerca de 65%, o que é perfeitamente satisfatório para uso como espelho retrovisor. Entretanto, com reflexões de luz mais significativa, o espelho retrovisor tem a desvantagem de causar ofuscamento do motorista.

Espelhos com uma superfície que foi tornada hidrófila também são conhecidos (veja EP 689 962, EP 1 022 588, ou JP 2001033607, como  
15 exemplo).

O caráter hidrófilo de uma superfície aumenta sua energia superficial, que possibilita as gotas de água esparramarem-se em um filme ao invés de formar gotículas. Sobre um espelho não-hidrófilo, a chuva forma gotículas que obstruem  
20 a visibilidade. Sobre um espelho com uma superfície hidrófila, a água esparrama-se para formar um filme para possibilitar melhor visibilidade. Vários materiais são conhecidos por suas inerentes propriedades hidrófilas, em particular o óxido de titânio e o óxido de silício.

Adicionalmente às suas propriedades hidrófilas, o óxido de titânio, particularmente quando cristalizado na forma de anatásio (octaedrita), é também  
25 bastante conhecido por suas inerentes propriedades foto-catalíticas, ou seja, é capaz de degradar matéria orgânica quando estimulado por luz ou irradiação UV.

As Patentes EP 978 494 e EP 1 099 671 descrevem espelhos antiembaçamento compreendendo um filme de metal refletivo respectivamente sobre a face posterior e frontal e um empilhamento de revestimento de  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SiO}_2$  sobre  
30 a face frontal.

Uma vez que a camada de  $\text{TiO}_2$  tem um alto índice de refração ( $n = 2,4$ ), o fator de reflexão do empilhamento de revestimento na faixa visível é elevado, na ordem de 80% para um empilhamento de coloração neutra. Para reduzir o ofuscamento, as espessuras das camadas devem ser selecionadas de modo que o  
35 comprimento de onda da luz refletida tenha um pico entre 400 e 510nm, as quais fornecem uma cor azul refletida e uma reflexão de luz na ordem de 60%.

A EP 1 099 671 provê para que uma camada de ajuste de reflexão possa ser adicionada entre o filme refletivo e a camada de  $\text{TiO}_2$  para evitar

excessiva redução da reflexão da luz.

Empilhamentos de revestimento com camadas alternantes de alto e baixo índice de refração são comumente usados para aumentar a reflexão da luz. Os Documentos EP 456 488 e EP 1 040 963 descrevem espelhos com alta reflexão de luz ( $> 70\%$ ) usando uma camada de metal como camada refletiva, e uma sucessão de camadas de índice baixo ( $\text{SiO}_2$ ) e camadas de índice alto ( $\text{TiO}_2$ ) para aumentar a reflexão.

HÁ uma necessidade de prover um artigo refletivo com um efeito foto-catalítico e hidrófilo para possibilitar boa visibilidade no caso de chuva, enquanto mantendo um fator de reflexão moderado para diminuir o ofuscamento. Deve ser possível de uma maneira simples prover tal artigo com reflexão moderada em tons refletidos neutros assim como em tons coloridos, por exemplo na faixa do azul.

O objetivo da invenção é o de corrigir as desvantagens acima descritas. Em particular, um objetivo da presente invenção é o de prover um artigo refletivo, que tem propriedades hidrófilas e foto-catalíticas, e uma reflexão de luz, a qual é mantida em um nível de reflexão tal que não é excessivo mesmo com uma coloração neutra.

O objeto da presente invenção é um artigo composto compreendendo um substrato, uma camada refletiva (geralmente referida como refletor) composta de um metal oxidado ou nitrado, possivelmente em um estado sub-estequiométrico, possivelmente coberta com uma camada tipo barreira, então uma camada baseada em óxido de titânio com propriedades foto-catalíticas, então possivelmente uma fina camada hidrófila porosa composta em particular de óxido de silício. Esta camada de superfície pode ser descontínua.

Em particular, a camada refletiva é de um  $\text{Cr}_x \text{N}_y$  onde  $x$  está compreendido entre 0,67 e 0,9, preferentemente entre 0,7 e 0,8, e  $y$  está compreendido entre 0,1 e 0,33, preferentemente entre 0,2 e 0,3.

De acordo com uma configuração vantajosa mostrada na Figura 1, as camadas estão dispostas sobre o mesmo lado do substrato. Entretanto também é possível dispor a camada refletiva sobre a face posterior, ou seja, sobre a face remota ao observador, e a camada foto-catalítica sobre a face frontal, como mostra a Figura 2.

A espessura da camada foto-catalítica pode estar na faixa entre 20 e 120nm e preferentemente entre 40 e 75nm. A espessura de camada de superfície é, ela própria, geralmente da faixa entre 2 e 10nm e preferentemente entre 3 e 8nm. Esta última possibilita o caráter hidrófilo da superfície a ser preservado para durar além de quando a irradiação da luz é cessada. A espessura muito fina desta camada externa possibilita o efeito foto-catalítico da camada de  $\text{TiO}_2$  ser preservado por algum

tempo.

Quando a camada de tipo barreira está disposta entre a camada refletiva e a camada foto-catalítica, esta camada de tipo barreira é vantajosamente composta de óxido de silício. Sua espessura pode ficar entre 10 e 80nm e preferentemente entre 20 e 60nm. Como resultado desta camada de barreira, a migração de constituintes alcalinos do vidro, em particular íons de  $\text{Na}^+$ , em direção da camada de óxido de titânio pode ser reduzida ou evitada, e também a camada de óxido de titânio pode ser separada do refletor.

O metal da camada refletiva pode ser selecionado entre o titânio, cromo, alumínio, silício, zircônio e ligas desses metais. Vantajosamente, a camada refletiva é composta de cromo parcialmente oxidado ou nitrado. Sua espessura pode ficar entre 20 e 150nm, preferentemente entre 40 e 120nm.

É vantajoso se o artigo refletivo supra descrito tiver uma reflexão de luz (integrada na faixa visível inteira) da faixa entre 40 e 75% e preferentemente entre 45 e 70% da luz visível incidente.

Quando a cor refletida do artigo de acordo com a invenção é neutra (ou seja, quando os coeficientes  $a^*$  e  $b^*$  do sistema Lab ficam entre -5 e 5), é vantajoso se o fator de reflexão ficar entre 55 e 75% preferentemente entre 60 e 70%, e quando a cor refletida está dentro da faixa do azul (ou seja,  $a^*$  fica entre -10 e 0 e  $b^*$  é menor que -10), é vantajoso se o fator de reflexão ficar entre 40 e 55%, preferentemente entre 40 e 50%. Os coeficientes  $a^*$  e  $b^*$  são medidos com o iluminante D65 em um ângulo de incidência de  $2^\circ$ .

A transmissão de luz do artigo deve ser muito baixa e preferentemente menor que 3%, realmente menor que 2%.

A presente invenção também refere-se a um processo para a produção de um artigo refletivo e hidrófilo, o qual compreende as seguintes etapas:

- depósito de uma camada de metal (20) ligeiramente oxidado ou nitrado sobre a face frontal ou posterior de um suporte por borrfio de magnetron catódico em uma atmosfera reativa controlada com um alvo de metal;

- possivelmente o depósito de uma camada de tipo barreira de  $\text{Si O}_2$  sobre a face frontal do suporte pelo borrfio de magnetron catódico em uma atmosfera reativa com um alvo de Si;

- depósito de uma camada de  $\text{TiO}_2$  sobre a face frontal por borrfio de magnetron catódico, por exemplo, em uma atmosfera reativa com um alvo de Ti;

- tratamento térmico em uma temperatura na faixa entre 300 e 500°C, por um período que pode variar entre 15 minutos a 6 horas, em particular, de 30 min a 4 horas, o que possibilita o  $\text{TiO}_2$  cristalizar-se na forma de anatásio enquanto evita o fissuramento do  $\text{TiO}_2$  e o obscurecimento que dele pode resultar.

Em particular, um processo de acordo com a invenção também compreende uma etapa de depósito de uma camada fina de superfície de  $\text{SiO}_2$  por borrfio de magnetron em uma atmosfera reativa com um alvo de Si.

Quando a camada refletiva é depositada sobre a face posterior, esta é vantajosamente depositada em primeiro lugar. As camadas de tipo barreira e foto-catalítica e a camada de superfície são então depositadas sobre a face oposta. O substrato inteiro coberto pode então ser submetido a um tratamento térmico.

A presente invenção é descrita abaixo por exemplos práticos não restritivos.

Exemplo 1:

Um empilhamento de revestimentos compreendendo vidro /  $\text{Cr}_x\text{O}_y$ ,  $\text{SiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SiO}_2$  de coloração neutra, como mostra a fig. 1, é formado em um vidro claro (10) de soda e cal com uma espessura de 2mm por borrfio de magnetron catódico.

As condições do depósito das diferentes camadas formando o empilhamento são as seguintes:

Um primeira camada (20) de cromo ligeiramente oxidado é depositada sobre o substrato (10) desde um alvo de metal de cromo em uma atmosfera de 80% em massa de argônio e 20% em massa de oxigênio. A espessura da camada é da ordem de 45nm.

Uma camada de barreira (30) de  $\text{SiO}_2$  é depositada sobre a primeira camada desde um alvo de metal de Si em uma atmosfera de 75% em massa de argônio e 25% em massa de oxigênio. A espessura da camada é da ordem de 40nm.

Uma camada de  $\text{TiO}_2$  é depositada sobre a camada de barreira desde um alvo de titânio oxidado em uma atmosfera de 75% em massa de argônio e 25% em massa de oxigênio. A espessura da camada é da ordem de 60nm.

Uma última camada muito fina de  $\text{SiO}_2$  é então depositada sobre o empilhamento de revestimentos. O depósito é realizado desde um alvo de metal de Si em uma atmosfera de 75% em massa de argônio e 25% em massa de oxigênio. A espessura da camada é da ordem de 5nm.

O substrato recoberto é então submetido a um tratamento térmico por 1 hora a 400°C. O aumento de temperatura ocorre rapidamente mas o resfriamento é conduzido muito progressivamente (aproximadamente 3°C. por minuto).

O fator de reflexão da luz (LR) integrada sobre a faixa inteira da visível é medido de acordo com o padrão SAE J 964 com um fotômetro integrador. O substrato revestido de acordo com o exemplo 1 tem um LR de 65%, enquanto o mesmo empilhamento de  $\text{SiO}_2$  /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SiO}_2$  sobre uma camada de metal de cromo da mesma espessura forneceu um LR de 80% e forneceu assim muito ofuscamento para uso como

espelho retrovisor - fig. 3.

A cor refletida do empilhamento de revestimento é determinada pelas coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  com base no iluminante D65 com um ângulo de incidência de  $2^\circ$ . Os valores obtidos são registrados na tabela abaixo.

- 5 Os valores muito baixos de  $a^*$  e  $b^*$  mostram que o empilhamento de revestimento não tem qualquer cor refletida significativa.

A transmissão de luz (LT) integrada sobre a faixa da visível é 0,9%.

Exemplo 2 :

- 10 Um empilhamento de revestimentos compreendendo vidro /  $Cr_x N_y$ ,  $Si O_2$  /  $TiO_2$  /  $Si O_2$  de coloração azul, como também mostrado na fig. 1, é formado em um vidro claro (10) de soda e cal com uma espessura de 2mm por borrfio de magnetron catódico.

- 15 As condições do depósito das diferentes camadas formando o empilhamento são as seguintes:

Uma primeira camada (20) de cromo ligeiramente nitrado é depositada sobre o substrato desde um alvo de metal de cromo em uma atmosfera de 50% em massa de argônio e 50% em massa de nitrogênio. A espessura da camada é da ordem de 45nm.

- 20 Uma camada de barreira (30) de  $Si O_2$  com uma espessura da ordem de 25 nm, então uma camada (40) de  $TiO_2$  com uma espessura da ordem de 40nm, e então uma última camada de  $Si O_2$  (50) com uma espessura da ordem de 5nm são sucessivamente depositadas nas mesmas condições como descritas no exemplo 1.

- 25 O substrato recoberto é então submetido a um tratamento térmico sob as mesmas condições como descritas no exemplo 1.

- 30 O fator de reflexão da luz (LR) integrada sobre a faixa inteira da visível é medido de acordo com o padrão SAE J 964 com um fotômetro integrador. O substrato revestido de acordo com o exemplo 2 tem um LR de 43%, enquanto o mesmo empilhamento de  $Si O_2$  /  $TiO_2$  /  $Si O_2$  sobre uma camada de metal de cromo da mesma espessura forneceu um LR de 56% - fig.4.

- 35 A cor refletida do empilhamento de revestimento é determinada pelas coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  com base no iluminante D65. Os valores obtidos são registrados na tabela abaixo. Os valores negativos para  $b^*$  e os valores muito ligeiramente negativos para  $a^*$  mostram que o empilhamento de revestimento tem uma cor azul refletida ligeiramente esverdeada.

A transmissão de luz (LT) integrada sobre a faixa da visível é 1,5%.

Exemplo 3 :

Um empilhamento de revestimentos compreendendo vidro /  $\text{Cr}_x \text{N}_y$  ,  $\text{Si O}_2$  /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{Si O}_2$  de coloração neutra, como também mostrado na fig. 1, é formado em um vidro claro (10) de soda e cal com uma espessura de 2mm por borrfio de magnetron catódico nas mesmas condições como do exemplo 2.

5 As espessuras das camadas são : 75nm para a camada (20) de  $\text{Cr}_x \text{N}_y$  , 55nm para a camada de barreira (30) de  $\text{Si O}_2$ , 50nm para a camada (40) de  $\text{TiO}_2$  e ao redor de 5nm para a camada do topo (50) de  $\text{Si O}_2$  .

O substrato recoberto é então submetido a um tratamento térmico sob as mesmas condições como descritas no exemplo 1.

10 O nível da nitrção da camada de  $\text{Cr}_x \text{N}_y$  foi analisada . O índice x é avaliado em 0,7 e y em 0,3.

O substrato revestido de acordo com o exemplo 3 tem um LR de 68%, enquanto que o mesmo empilhamento de  $\text{Si O}_2$  /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{Si O}_2$  sobre uma camada de metal de cromo da mesma espessura forneceu um LR de 76% fig. 5.

15 As coordenadas colorimétricas  $L^*$  ,  $a^*$  e  $b^*$  da cor refletida são registrados na tabela abaixo. Os valores muito baixos para  $a^*$  e  $b^*$  mostram que o empilhamento de revestimento não tem qualquer cor refletida significativa.

Tabela 1 :

|    |           | LR | $L^*$ | $a^*$ | $b^*$ |
|----|-----------|----|-------|-------|-------|
| 20 | Exemplo 1 | 65 | 85,8  | -3,8  | -1,4  |
|    | Exemplo 2 | 43 | 75,1  | -6,4  | -16,4 |
|    | Exemplo 3 | 68 | 76    | -3,73 | -2,36 |

### Reivindicações

1. Artigo refletivo compreendendo um substrato (10), uma camada refletiva (20) e uma camada foto-catalítica (40) disposta na face frontal da camada refletora (20) disposta entre a camada fotocatalítica e o substrato ou disposta na face traseira do substrato, dito artigo sendo **caracterizado** pelo fato da camada refletiva (20) ser composta por cromo em estado sub-estequiométrico oxidado ou nitrado, de tal modo que a reflexão total da luz integrada do artigo composto, em relação à faixa visível inteira, está na faixa entre 40 e 75% e tal que a transmissão de luz seja inferior a 3%.

2. Artigo refletivo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato das camadas estarem dispostas sobre a mesma face do substrato.

3. Artigo refletivo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato da camada refletiva (20) estar disposta sobre a face posterior e a camada foto-catalítica (40) sobre a face frontal.

4. Artigo refletivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de compreender uma camada de tipo barreira (30) entre a camada foto-catalítica (40) e o substrato (10).

5. Artigo refletivo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato da camada de tipo barreira (30) ser composta de óxido de silício.

6. Artigo refletivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de compreender uma camada de superfície (50) sobre a face frontal.

7. Artigo refletivo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato da camada de superfície (50) ser composta de óxido de silício.

8. Artigo refletivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado** pelo fato da espessura da camada refletiva (20) estar na faixa entre 20 e 100 nm e preferentemente entre 30 e 60 nm.

9. Artigo refletivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado** pelo fato da espessura da camada foto-catalítica (40) estar na faixa entre 20 e 120nm e preferentemente entre 40 e 75nm.

10. Artigo refletivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado** pelo fato da espessura da camada de superfície (50) estar na faixa entre 2 e 10nm e preferentemente entre 3 e 6nm.

11. Artigo refletivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado** pelo fato da espessura da camada de tipo barreira (30) estar na faixa entre 10 e 80nm e preferentemente entre 20 e 60nm.

12. Artigo refletivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1

a 11, **caracterizado** pelo fato da reflexão de luz integrada em relação à faixa visível inteira estar na faixa entre 40 e 75%.

13. Artigo refletivo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de quando a cor refletida é neutra, ou seja, quando os coeficientes ( $a^*$ ) e ( $b^*$ ) do sistema Lab estão entre (-5) e (5), o fator de reflexão estar entre 55 e 75%, preferentemente entre 60 e 72%, e quando a cor refletida está dentro da faixa do "azul", ou seja, ( $a^*$ ) está entre (-10) e (0) e ( $b^*$ ) é menor que (-10), o fator de reflexão estar entre 40 e 55%, preferentemente entre 40 e 50%.

14. Processo para preparar um artigo refletivo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores **caracterizado** pelo fato de compreender as seguintes etapas:

- depósito de uma ligeira camada (20) de cromo oxidado ou nitrado para formar uma camada refletiva sobre uma ou outra das faces de um suporte (10) por borrfio de magnetron catódico em uma atmosfera reativa controlada;
- depósito de uma camada foto-catalítica (40) sobre a face frontal do suporte por borrfio de magnetron catódico;
- tratamento térmico em uma temperatura na faixa entre 300 e 500°C, em particular entre 350 e 450°C, por um período que pode variar de 15min há 6 horas.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de compreender uma etapa de depósito de uma camada tipo barreira (30) de  $\text{SiO}_2$  por borrfio catódico antes do depósito da camada foto-catalítica (40).

16. Processo, de acordo com a reivindicação 14 ou 15, **caracterizado** pelo fato de compreender uma etapa de depósito de uma fina camada de superfície hidrófila (50) por borrfio de magnetron catódico. 17. Uso do artigo refletivo **caracterizado** por estar de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, ou por ser produzido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 14 a 16, como espelho retrovisor em um veículo motorizado.

17. Uso do artigo **caracterizado** por estar de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 14, ou por ser produzido de acordo com qualquer uma das reivindicações de 14 a 16, como espelho retrovisor em um veículo motorizado.

1/3

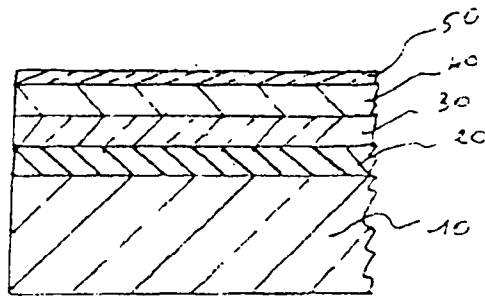


FIG. 1

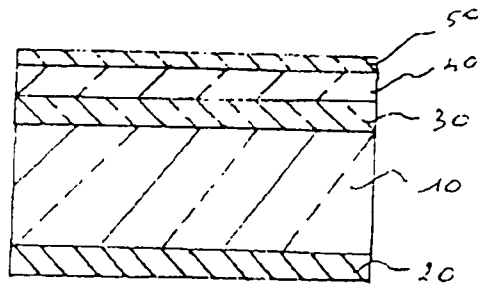


FIG. 2

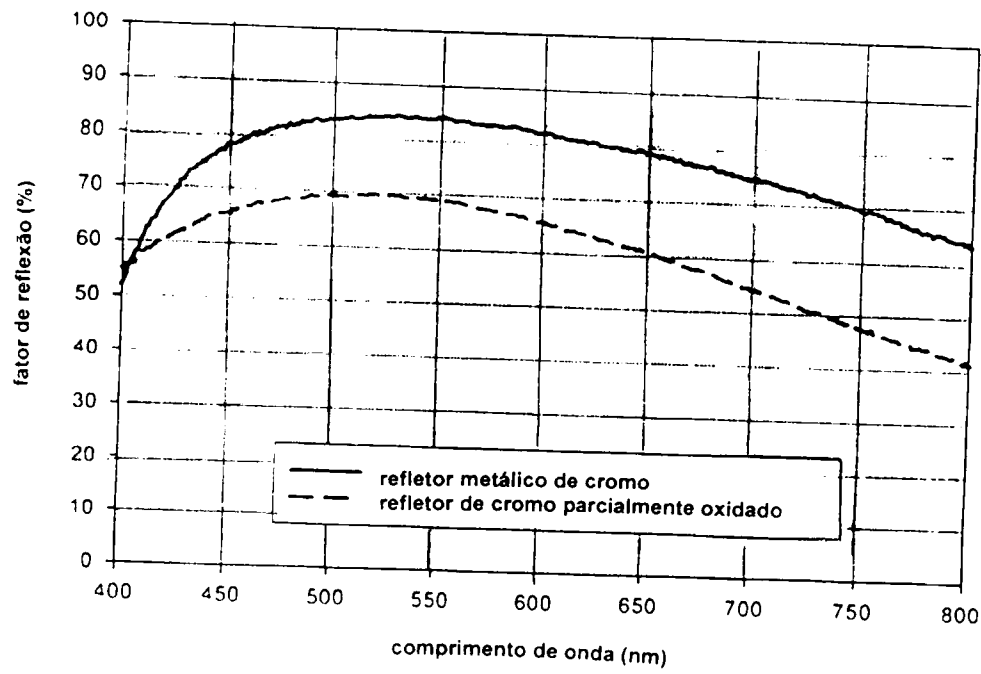


Fig. 3

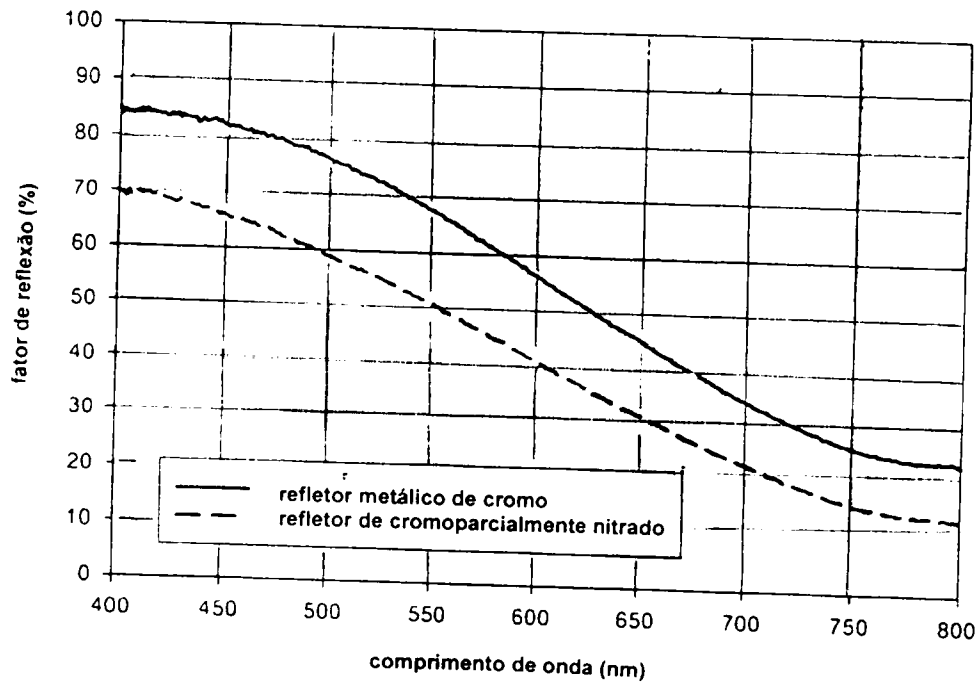


Fig. 4

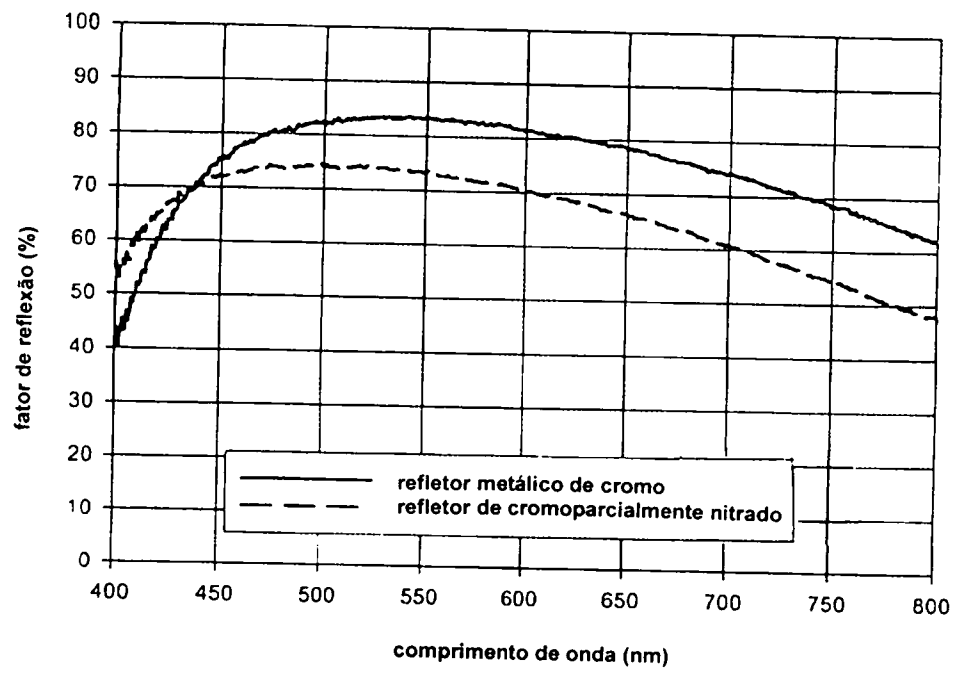


Fig. 5