



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 902**

51 Int. Cl.:

G02B 1/11 (2006.01)

G02B 5/08 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

C03C 17/245 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03807856 .4**

96 Fecha de presentación : **06.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1554611**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54

Título: **Artículo reflectante hidrófilo.**

30

Prioridad: **10.10.2002 FR 02 12820**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.06.2011

73

Titular/es: **AGC GLASS EUROPE**
chaussée de la Hulpe 166
1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort), BE

72

Inventor/es: **Aumercier, Laurent y**
Dreidemy, Pierre-André

74

Agente: **Ruo Null, Alessandro**

ES 2 360 902 T3

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

DESCRIPCIÓN

[0001] La presente invención se refiere a un artículo reflectante, en particular para los espejos retrovisores para vehículos a motor, que tiene propiedades hidrófilas y un factor de reflexión atenuado. La presente invención también se refiere a un proceso para la producción de dicho artículo.

5 **[0002]** Se conocen los espejos que comprenden una capa metálica (generalmente hecha de plata, aluminio o cromo) aplicada a la cara posterior de un sustrato transparente, es decir sobre la cara alejada del observador, o sobre la cara anterior del sustrato, por lo tanto la cara dirigida hacia el observador. Con una capa metálica de cromo que tiene un grosor del orden de 40 a 60 nm, se obtiene una reflexión de la luz de aproximadamente el 65%, que es perfectamente satisfactoria para su uso como un espejo retrovisor. Sin embargo, con reflexiones de la luz más significativas el espejo retrovisor tiene la desventaja de deslumbrar al conductor.

[0003] También se conocen espejos con una superficie, que se ha hecho hidrófila (véase los documentos EP 689 962, EP 1 022 588 o JP 2001033607, por ejemplo).

15 **[0004]** El carácter hidrófilo de una superficie aumenta su energía superficial, lo que permite que las gotas de agua se extiendan en una película en lugar de formar gotitas. En un espejo no hidrófilo la lluvia forma gotitas, lo que obstruye la visibilidad. En un espejo con una superficie hidrófila, el agua se extiende para formar una película para permitir una mejor visibilidad. Se conocen diversos materiales por sus propiedades hidrófilas inherentes, en particular óxido de titanio y óxido de silicio.

20 **[0005]** Además de sus propiedades hidrófilas, el óxido de titanio, particularmente cuando cristaliza en forma de anatasa, también se conoce bien por sus propiedades fotocatalíticas inherentes, es decir es capaz de degradar materia orgánica cuando se estimula mediante irradiación con luz o UV.

[0006] Las solicitudes de patente EP 978 494 y EP 1 099 671 describen espejos antiempañamiento que comprenden una capa metálica reflectante respectivamente sobre la cara posterior y anterior y un apilamiento de recubrimiento de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ en la cara anterior.

25 **[0007]** Dado que la capa de TiO_2 tiene un alto índice de refracción ($n = 2,4$), el factor de refracción del apilamiento de recubrimiento en el espectro visible es elevado, del orden del 80% para un apilamiento de coloración neutra. Para reducir el deslumbramiento, el grosor de la capas debe seleccionarse de modo que la longitud de onda de la luz reflejada tenga un máximo entre 400 y 510 nm, lo que da un color azul reflejado y una reflexión de la luz del orden del 60%. El documento EP 1 099 671 estipula que puede añadirse una capa de ajuste de la reflexión entre la película reflectante y la capa de TiO_2 para impedir una reducción excesiva de la reflexión de la luz.

30 **[0008]** Los apilamientos de recubrimiento con capas alternas de índice de refracción alto y bajo se usan habitualmente para aumentar la reflexión de la luz. Los documentos EP 456 488 y EP 1 040 963 describen espejos con alta reflexión de la luz (> 70%) que usan una capa metálica como capa reflectante, y una sucesión de capas de índice bajo (SiO_2) y capas de índice alto (TiO_2) para aumentar la reflexión.

35 **[0009]** Existe una necesidad de proporcionar un artículo reflectante con un efecto fotocatalítico e hidrófilo para permitir una buena visibilidad en caso de lluvia, mientras se mantiene un factor de reflexión moderado para disminuir el deslumbramiento. Debe ser posible de manera sencilla proporcionar dicho artículo con reflexión moderada tanto en tonos reflejados neutros como en tonos de colores, por ejemplo, en el espectro del azul.

40 **[0010]** El propósito de la invención es remediar las desventajas descritas anteriormente. En particular, un objeto de la presente invención es proporcionar un artículo reflectante, que tiene propiedades hidrófilas y fotocatalíticas, y una reflexión de la luz, que se mantiene a un nivel de reflexión que no sea excesivo incluso con una coloración neutra.

45 **[0011]** El objeto de la presente invención es un artículo compuesto que comprende un sustrato, una capa reflectante (denominada generalmente como reflector) compuesta por un metal oxidado o nitrurado, posiblemente en un estado sub-estequiométrico, posiblemente cubierto por una capa barrera, a continuación una capa a base de dióxido de titanio con propiedades fotocatalíticas, a continuación posiblemente una fina capa hidrófila porosa compuesta en particular por óxido de silicio. Esta capa de superficie puede ser discontinua.

[0012] En particular, la capa reflectante es una Cr_xN_y en la que x está comprendido entre 0,67 y 0,9, preferiblemente entre 0,7-0,8 e y está comprendido entre 0,1-0,33, preferiblemente entre 0,2-0,3.

50 **[0013]** De acuerdo con la realización mostrada en la figura 1, las capas están dispuestas sobre la misma cara del sustrato. En un ejemplo comparativo, la capa reflectante se dispone sobre la cara posterior, es decir sobre la cara alejada del observador, y la capa fotocatalítica sobre la cara anterior, como se muestra en la figura 2.

55 **[0014]** El grosor de la capa fotocatalítica puede estar en el intervalo de entre 20 y 120 nm y preferiblemente entre 40 y 75 nm. Este grosor de la capa de superficie está, a su vez, generalmente en el intervalo de entre 2 y 10 nm y preferiblemente entre 3 y 8 nm. Esto último permite que el carácter hidrófilo de la superficie se conserve más tiempo después de que haya cesado la irradiación de luz. El grosor muy fino de esta capa externa permite que el efecto fotocatalítico de la capa de TiO_2 se conserve en cierta medida.

- 5 **[0015]** Cuando una capa barrera se dispone entre la capa reflectante y la capa fotocatalítica, esta capa barrera está compuesta ventajosamente por óxido de silicio. Su grosor puede estar entre 10 y 80 nm y preferiblemente entre 20 y 60 nm. Como resultado de esta capa barrera, la migración de constituyentes alcalinos del vidrio, en particular iones Na^+ , hacia la capa de óxido de titanio puede reducirse e impedirse, y también la capa de óxido de titanio puede separarse del reflector.
- [0016]** La capa reflectante está compuesta por cromo parcialmente oxidado o nitrurado. Su grosor puede estar entre 20 y 150 nm, preferiblemente entre 40 y 120 nm.
- 10 **[0017]** De acuerdo con la invención, el artículo reflectante descrito anteriormente tiene una reflexión de la luz (integrada en todo el espectro visible) en el intervalo de entre el 40 y el 75% y preferiblemente entre el 45 y el 70% de la luz visible incidente.
- 15 **[0018]** Cuando el color reflejado del artículo de acuerdo con la invención es neutro (es decir cuando los coeficientes a^* y b^* del sistema Lab están entre -5 y 5), es ventajoso que el factor de reflexión esté entre el 55 y el 75%, preferiblemente entre el 60 y el 70%, y cuando el color reflejado está en el espectro del azul (es decir a^* está entre -10 y 0 y b^* es menor de -10), es ventajoso que el factor de reflexión esté entre el 40 y el 55%, preferiblemente entre el 40 y el 50%. Los coeficientes a^* y b^* se miden con el iluminante D65 a un ángulo de incidencia de 2° .
- [0019]** De acuerdo con la invención, la transmisión de la luz del artículo debe ser muy baja y preferiblemente inferior al 3%, de hecho inferior al 2%.
- [0020]** La presente invención también se refiere a un proceso para la producción de un artículo reflectante e hidrófilo, que comprende las siguientes etapas:
- 20 el depósito de una capa metálica ligeramente oxidada o nitrurada (20) sobre la cara anterior o posterior de un soporte mediante pulverización catódica con magnetrón en una atmósfera reactiva controlada con un objetivo metálico;
- posiblemente el depósito de una capa barrera de SiO_2 sobre la cara anterior del soporte mediante pulverización catódica con magnetrón en una atmósfera reactiva con un objetivo de Si;
- 25 el depósito de una capa de TiO_2 sobre la cara anterior mediante pulverización catódica con magnetrón, por ejemplo en una atmósfera reactiva con un objetivo de Ti;
- tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de entre 300 y 500°C , en particular entre 350 y 450°C , durante un periodo que puede variar entre 15 minutos y 6 horas, en particular entre 30 minutos y 4 horas, lo que permite que el TiO_2 cristalice en forma de anatasa mientras impide la formación de microfisuras del TiO_2 y el enturbiamiento que resultaría de ésta.
- 30 **[0021]** En particular, un proceso de acuerdo con la invención también comprende una etapa de depositar una fina capa de superficie de SiO_2 mediante pulverización con magnetrón en una atmósfera reactiva con un objetivo de Si.
- [0022]** Cuando la capa reflectante se deposita sobre la cara posterior, ésta se deposita ventajosamente en primer lugar. Las capas barrera y fotocatalítica y la capa de superficie se depositan a continuación sobre la cara opuesta. Todo el sustrato cubierto puede someterse a continuación a un tratamiento térmico.
- 35 **[0023]** La presente invención se describe a continuación mediante ejemplos prácticos no restrictivos.
- Ejemplo 1:**
- [0024]** Un apilamiento de recubrimiento que comprende vidrio/ $\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ de coloración neutra, como se muestra en la figura 1, se forma sobre un vidrio sódico-cálcico transparente (10) con un grosor de 2 mm mediante pulverización catódica con magnetrón.
- 40 **[0025]** Las condiciones de depósito de las diferentes capas que forman el apilamiento son las siguientes:
- [0026]** Una primera capa (20) de cromo ligeramente oxidado se deposita sobre el sustrato (10) a partir de un objetivo metálico de cromo en una atmósfera del 80% en masa de argón y el 20% en masa de oxígeno. El grosor de la capa es del orden de 45 nm.
- 45 **[0027]** Una capa barrera (30) de SiO_2 se deposita sobre la primera capa aproximadamente de un objetivo metálico de Si en una atmósfera del 75% en masa de argón y el 25% en masa de oxígeno. El grosor de la capa es del orden de 40 nm.
- [0028]** Una capa de TiO_2 (40) se deposita sobre la capa barrera a partir de un objetivo de titanio oxidado en una atmósfera del 75% en masa de argón y el 25% en masa de oxígeno. El grosor de la capa es del orden de 60 nm.
- 50 **[0029]** Una última capa muy fina de SiO_2 (50) se deposita a continuación sobre el apilamiento de recubrimiento. El depósito se realiza a partir de un objetivo metálico de Si en una atmósfera del 75% en masa de argón y el 25% en masa de oxígeno. El grosor de la capa es del orden de 5 nm.

[0030] El sustrato recubierto se somete a continuación a un tratamiento térmico durante 1 hora a 400°C. El aumento de temperatura se produce rápidamente pero el enfriamiento se realiza de forma muy progresiva (aproximadamente 3°C por minuto).

5 **[0031]** El factor de reflexión de la luz (LR) integrado en todo el espectro visible se mide de acuerdo con el estándar SAE J 964 con un fotómetro de integración. El sustrato recubierto de acuerdo con el Ejemplo 1 tiene un LR del 65%, mientras que el mismo apilamiento de SiO₂/TiO₂/SiO₂ sobre una capa metálica de cromo del mismo grosor habría producido un LR del 80% y habría producido, por lo tanto, demasiado deslumbramiento para su uso como un espejo retrovisor (véase la figura 3).

10 **[0032]** El color reflejado del apilamiento de recubrimiento se determina mediante las coordenadas colorimétricas L*, a*, b* en base al iluminante D65 con un ángulo de incidencia de 2°. Los valores obtenidos se recopilan en la tabla a continuación. Los valores muy bajos para a* y b* muestran que el apilamiento de recubrimiento no tiene ningún color reflejado significativo.

[0033] La transmisión de la luz (LT) integrada en el espectro visible es del 0,9%.

Ejemplo 2:

15 **[0034]** Un apilamiento de recubrimiento que comprende vidrio/Cr_xN_y/SiO₂/TiO₂/SiO₂ de coloración azul, como también se muestra en la figura 1, se forma sobre un vidrio sódico-cálcico transparente (10) con un grosor de 2 mm mediante pulverización catódica con magnetrón.

[0035] Las condiciones de depósito de las diferentes capas que forman el apilamiento son las siguientes:

20 **[0036]** Una primera capa (20) de cromo ligeramente nitrurado se deposita sobre el sustrato a partir de un objetivo metálico de cromo en una atmósfera del 50% en masa de argón y el 50% en masa de nitrógeno. El grosor de la capa es del orden de 45 nm.

[0037] Una capa barrera (30) de SiO₂ con un grosor del orden de 25 nm, a continuación una capa de TiO₂ (40) con un grosor del orden de 40 nm, y a continuación una última capa de SiO₂ (50) con un grosor del orden de 5 nm se depositan sucesivamente en las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 1.

25 **[0038]** El sustrato recubierto se somete a continuación a un tratamiento térmico en las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 1.

30 **[0039]** El factor de reflexión de la luz (LR) integrado en todo el espectro visible se mide de acuerdo con el estándar SAE J 964 con un fotómetro de integración. El sustrato recubierto de acuerdo con el Ejemplo 2 tiene un LR del 43%, mientras que el mismo apilamiento de recubrimiento de SiO₂/TiO₂/SiO₂ sobre una capa metálica de cromo del mismo grosor habría producido un LR del 56% (véase la figura 4).

[0040] El color reflejado del apilamiento de recubrimiento se determina mediante las coordenadas colorimétricas L*, a*, b* en base al iluminante D65. Los valores obtenidos se recopilan en la tabla a continuación. Los valores negativos para b* y los valores muy ligeramente negativos para a* muestran que el apilamiento de recubrimiento tiene un color azul reflejado ligeramente verdoso.

35 **[0041]** La transmisión de la luz (LT) integrada en el espectro visible es del 1,5%.

Ejemplo 3:

[0042] Un apilamiento de recubrimiento que comprende vidrio/Cr_xN_y/SiO₂/TiO₂/SiO₂ de color neutro, como también se muestra en la figura 1, se forma sobre un vidrio sódico-cálcico transparente (10) con un grosor de 2 mm mediante pulverización catódica con magnetrón en las mismas condiciones que en el ejemplo 2.

40 **[0043]** Los grosores de las capas son: 75 nm para la capa de Cr_xN_y (20), 55 nm para la capa barrera de SiO₂ (30), 50 nm para la capa de TiO₂ (40) y aproximadamente 5 nm para la capa superior de SiO₂ (50).

[0044] El sustrato recubierto se somete a continuación a un tratamiento térmico en las mismas condiciones que las descritas en el Ejemplo 1.

[0045] Se analizó el nivel de nitruración de la capa de Cr_xN_y. El índice x se evalúa en 0,7 e y en 0,3.

45 **[0046]** El sustrato recubierto de acuerdo con el Ejemplo 3 tiene un LR del 68%, mientras que el mismo apilamiento de recubrimiento de SiO₂/TiO₂/SiO₂ sobre una capa metálica de cromo del mismo grosor habría producido un LR del 76% (véase la figura 5).

[0047] Las coordenadas colorimétricas L*, a*, b* del color reflejado se recopilan en la tabla a continuación. Los valores muy bajos para a* y b* muestran que el apilamiento de recubrimiento no tiene ningún color reflejado significativo.

Tabla 1:

	LR	L*	a*	b*
Ejemplo 1	65	85,8	-3,8	-1,4
Ejemplo 2	43	75,1	-6,4	-16,4
Ejemplo 3	68	76	-3,73	-2,36

REIVINDICACIONES

- 5 1. Artículo reflectante que comprende un sustrato (10), una capa fotocatalítica a base de dióxido de titanio (40) dispuesta sobre la cara anterior del artículo reflectante y una capa reflectante (20) dispuesta entre la capa fotocatalítica y el sustrato o dispuesta sobre la cara posterior del sustrato, estando dicho artículo **caracterizado por que** la capa reflectante (20) está compuesta por un cromo oxidado o nitrurado en un estado subestequiométrico de modo que la reflexión total de la luz integrada en todo el espectro visible del artículo reflectante está en el intervalo de entre el 40 y el 75%, y de modo que la transmisión de la luz es inferior al 3%.
- 10 2. Artículo reflectante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las capas se disponen sobre la misma cara del sustrato.
- 10 3. Artículo reflectante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la capa reflectante (20) se dispone sobre la cara posterior y la capa fotocatalítica (40) sobre la cara anterior.
- 15 4. Artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** comprende una capa barrera (30) entre la capa fotocatalítica (40) y el sustrato (10).
- 15 5. Artículo reflectante de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la capa barrera (30) está compuesta por óxido de silicio.
6. Artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** comprende una capa de superficie (50) sobre la cara anterior.
7. Artículo reflectante de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la capa de superficie (50) está compuesta por óxido de silicio.
- 20 8. Artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grosor de la capa reflectante (20) está en el intervalo de entre 20 y 100 nm y preferiblemente entre 30 y 60 nm.
9. Artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grosor de la capa fotocatalítica (40) está en el intervalo de entre 20 y 120 nm y preferiblemente entre 40 y 75 nm.
- 25 10. Artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grosor de la capa de superficie (50) está en el intervalo de entre 2 y 10 nm y preferiblemente entre 3 y 6 nm.
11. Artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grosor de la capa barrera (30) está en el intervalo de entre 10 y 80 nm y preferiblemente entre 20 y 60 nm.
12. Artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la reflexión de la luz integrada en todo el espectro visible está entre el 45 y el 70%.
- 30 13. Artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que cuando el color reflejado es neutro (es decir cuando los coeficientes a^* y b^* del sistema Lab están entre -5 y 5), el factor de reflexión está entre el 55 y el 75%, preferiblemente entre el 60 y el 72%, y cuando el color reflejado está en el espectro del azul, es decir a^* está entre -10 y 0 y b^* es inferior a -10, el factor de reflexión está entre el 40 y el 55%, preferiblemente entre el 40 y el 50%.
- 35 14. Proceso para preparar un artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
 - depósito de una capa de cromo ligeramente oxidado o nitrurado (20) para formar una capa reflectante sobre una u otra de las caras de un soporte (10), mediante pulverización catódica con magnetrón en una atmósfera reactiva controlada;
 - 40 • depósito de una capa fotocatalítica (40) sobre la cara anterior del soporte, mediante pulverización catódica con magnetrón;
 - tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de entre 300 y 500°C, en particular entre 350 y 450°C, durante un periodo que puede variar entre 15 minutos y 6 horas.
- 45 15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado por que comprende una etapa de depositar una capa barrera de SiO₂ (30), mediante pulverización catódica antes de depositar la capa fotocatalítica (40).
16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, caracterizado por que comprende una etapa de depositar una fina capa de superficie hidrófila (50), mediante pulverización catódica con magnetrón.
17. Uso del artículo reflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, como espejo retrovisor de un vehículo a motor.

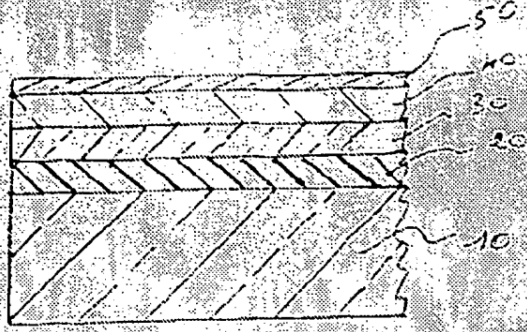


Fig 1

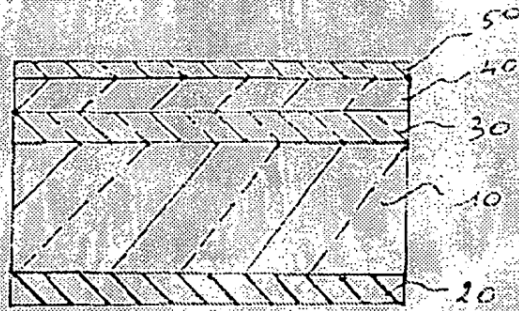


Fig 2

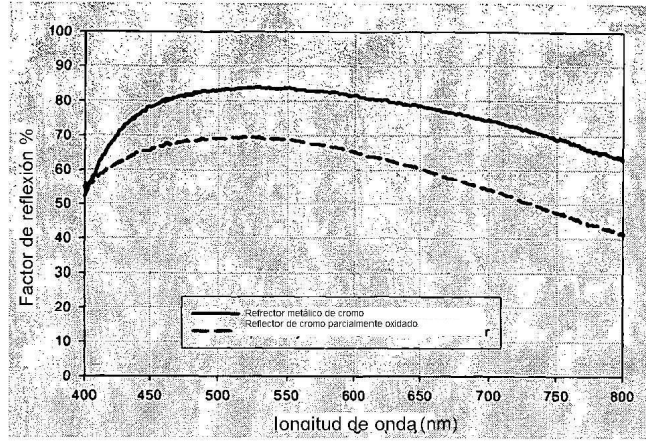


Fig. 3

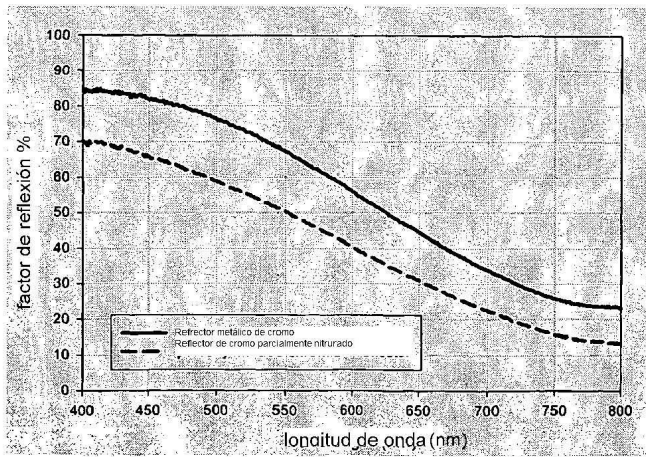


Fig. 4

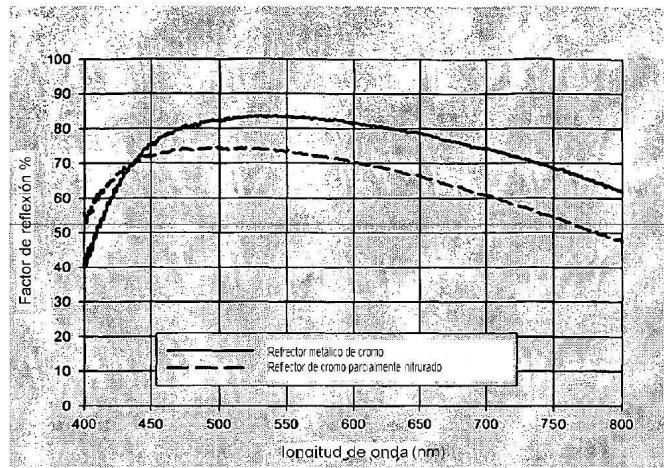


Fig. 5

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- EP 689962 A [0003]
- EP 1022588 A [0003]
- JP 2001033607 B [0003]
- 10 • EP 978494 A [0006]
- EP 1099671 A [0006] [0007]
- EP 456488 A [0008]
- EP 1040963 A [0008]