

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 005 098**

51 Int. Cl.:

B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01)
B01J 35/39 (2014.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C03C 17/23 (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2013 PCT/JP2013/000575**
87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13114894**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2013 E 13743216 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2024 EP 2810924**

54 Título: **Artículo de vidrio provisto de una película fotocatalizadora**

30 Prioridad:

03.02.2012 JP 2012021905

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2025

73 Titular/es:

NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED
(100.00%)
5-27, Mita 3-chome, Minato-ku
Tokyo 108-6321, JP

72 Inventor/es:

YABUTA, TAKESHI;
KONDO, FUMIYOSHI y
KAWAZU, MITSUHIRO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 3 005 098 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

Artículo de vidrio provisto de una película fotocatalizadora

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de producción de un artículo de vidrio que incluye una lámina de vidrio y una película fotocatalizadora y un líquido de revestimiento para producir una película fotocatalizadora que tiene una función fotocatalítica y una función de reducción de la reflexión de la luz.

10 **Técnica anterior**

Las láminas de vidrio que utilizan la función fotocatalítica ejercida por las películas de óxido de titanio se fabrican y venden comercialmente como el llamado "vidrio autolimpiable". Como se sabe bien, la función fotocatalítica de las láminas de óxido de titanio provoca la descomposición de las sustancias orgánicas adheridas a las superficies de las láminas de vidrio y, de este modo, el debilitamiento de la adhesividad de las sustancias orgánicas, permitiendo así que las sustancias orgánicas sean arrastradas por el agua de lluvia o similares.

El índice de refracción del óxido de titanio (aproximadamente 2,5 en el caso del tipo anatasa) es superior al índice de refracción del vidrio. Por esta razón, la formación de una película de óxido de titanio en una superficie de una lámina de vidrio aumenta la reflectancia luminosa de la lámina de vidrio. Por lo tanto, en vista de los usos para los que no se desea aumentar la reflectancia de luz (p. ej., usos en células solares o invernaderos), se ha propuesto una película fotocatalizadora capaz de suprimir el aumento de la reflectancia de luz. En esta película fotocatalizadora, el índice de refracción de la película disminuye haciendo que la película contenga no sólo partículas de óxido de titanio, sino también partículas de óxido de silicio que tienen un índice de refracción inferior al del óxido de titanio. Una disminución suficiente del índice de refracción de la película fotocatalizadora permite una disminución de la reflectancia de la luz incidente sobre la lámina de vidrio.

El documento WO 2011/021383 A1 divulga un artículo de vidrio que incluye una lámina de vidrio y una película fotocatalizadora formada sobre una superficie de la lámina de vidrio, siendo el artículo de vidrio un artículo de vidrio mejorado adecuado para usar a largo plazo mediante la mejora de la resistencia de la película fotocatalizadora, manteniendo al mismo tiempo la función fotocatalítica y la función de reducción de la reflexión de la película fotocatalizadora.

Como se muestra en la FIG. 11, en una película fotocatalizadora 11 divulgada en el documento WO 2011/021383 A1, algunas partículas de óxido de silicio denotadas por 17 están situadas en la parte superior de la película y están conectadas a una lámina de vidrio 12 a través de partículas de óxido de silicio 16 situadas en la parte inferior. Las partículas de óxido de silicio 16 y 17 y la lámina de vidrio 12 se fijan firmemente entre sí mediante un material aglutinante. Las partículas de óxido de titanio 15 están situadas más abajo que las partes superiores de las partículas de óxido de silicio 17. Una estructura de película de este tipo es adecuada para aumentar la resistencia de la película y para mantener la función de la película fotocatalizadora impidiendo el desprendimiento del óxido de titanio.

De acuerdo con el documento JP 2001-295026 A, una película delgada hidrófuga que contiene flúor y que tiene un gradiente de composición con respecto al óxido de titanio y al dióxido de silicio, de modo que el índice de refracción disminuye con la distancia desde el sustrato en la dirección del espesor de la película delgada, se deposita mediante un método de pulverización catódica, y el flúor de la película se dopa introduciendo gas compuesto de flúor, tal como fluoruro de etileno, en un sistema de deposición de película al vacío, mientras que la deposición de la película fina se lleva a cabo mediante pulverización catódica.

Para revestir de forma rentable un sustrato con una película antirreflectante que reduce la reflectancia de la superficie del sustrato, El documento JP 2001-264509A enseña a mezclar una primera solución de tratamiento preparada como una solución sobresaturada de óxido de titanio que contiene titanofluoruro de amonio y una segunda solución de tratamiento preparada como una solución sobresaturada de dióxido de silicio que contiene silicofluoruro de amonio en una proporción adecuada, y se imparte un gradiente de composición a una película en la dirección del espesor utilizando la diferencia en las tasas de deposición entre el titanio en la primera solución de tratamiento y el silicio en la segunda solución de tratamiento añadiendo un agente quelante EDTA que forma selectivamente un compuesto quelato con titanio a la solución de tratamiento mezclada.

60 **Sumario de la invención****Problema técnico**

La película fotocatalizadora divulgada en el documento WO 2011/021383 A1 aumenta la transmitancia de la luz incidente gracias a su función de reducción de la reflexión. Sin embargo, la cantidad del aumento expresado por una transmitancia media en la región de longitud de onda de 400 a 1200 nm es solo inferior al 2,0 % (Ejemplos mostrados en las Tablas 1 y 2 del documento WO 2011/021383 A1). Todavía se puede mejorar un método de producción de un

artículo de vidrio que incluye una película fotocatalizadora que contiene partículas de óxido de silicio y partículas de óxido de titanio y que tiene por objeto obtener la transmitancia mediante una función de reducción de la reflexión, manteniendo al mismo tiempo la resistencia de la película fotocatalizadora y la función fotocatalítica ejercida por las partículas de óxido de titanio.

5

Solución al problema

La presente invención se define en las reivindicaciones y permite producir un artículo de vidrio que incluye una lámina de vidrio y una película fotocatalizadora formada sobre una superficie de la lámina de vidrio. La película fotocatalizadora contiene partículas de óxido de silicio, partículas de óxido de titanio, y un material aglutinante cuyo componente principal es el óxido de silicio. Las partículas de óxido de silicio están contenidas en una cantidad del 72 al 79 % en masa, las partículas de óxido de titanio están contenidas en una cantidad del 13 al 18 % en masa, y el material aglutinante está contenido en una cantidad del 8 al 14 % en masa, con respecto a una cantidad total de las partículas de óxido de silicio, las partículas de óxido de titanio y el material aglutinante. Las partículas de óxido de silicio tienen un diámetro promedio de partícula de 30 nm a 200 nm, las partículas de óxido de titanio tienen un diámetro promedio de partícula de 5 nm a 20 nm, y el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio es cinco veces o más que el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio. Suponiendo que la película de fotocatalizador tiene un espesor de película T, el 80 % o más de las partículas de óxido de titanio están presentes entre la superficie de la lámina de vidrio y una posición separada de la superficie en 0,6T hacia una superficie de la película fotocatalizadora en una dirección de espesor de la película fotocatalizadora.

Efectos ventajosos de la invención

Usando la presente invención en un artículo de vidrio que incluye una película fotocatalizadora que contiene partículas de óxido de silicio y partículas de óxido de titanio, se puede conseguir una excelente transmitancia manteniendo la resistencia de la película fotocatalizadora y la función fotocatalítica ejercida por las partículas de óxido de titanio.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en sección transversal que muestra un ejemplo de un artículo de vidrio producido de acuerdo con la presente invención.
La FIG. 2 es una vista en sección transversal que muestra otro ejemplo del artículo de vidrio producido de acuerdo con la presente invención.
La FIG. 3 es un diagrama de proceso que muestra un ejemplo de método de producción del artículo de vidrio de la presente invención, donde la FIG. 3(a) muestra un estado tras la aplicación de un líquido de revestimiento, la FIG. 3(b) muestra un estado durante la volatilización de un componente líquido del líquido de revestimiento, y la FIG. 3(c) muestra un estado después de la volatilización de todo el componente líquido.
La FIG. 4 es un diagrama de proceso que muestra un ejemplo de método de producción de un artículo de vidrio convencional, donde la FIG. 4(a) muestra un estado tras la aplicación de un líquido de revestimiento, la FIG. 4(b) muestra un estado durante la volatilización de un componente líquido del líquido de revestimiento, y la FIG. 4(c) muestra un estado después de la volatilización de todo el componente líquido.
La FIG. 5 muestra el estado de una película fotocatalizadora obtenida mediante el Ejemplo 1, observado con un microscopio electrónico de barrido (SEM).
La FIG. 6 muestra el estado de la película fotocatalizadora obtenida mediante el Ejemplo 1, observado con un microscopio de fuerza atómica (AFM).
La FIG. 7 muestra el estado de una película fotocatalizadora obtenida mediante el Ejemplo Comparativo 1, observado con un SEM.
La FIG. 8 muestra el estado de la película fotocatalizadora obtenida mediante el Ejemplo Comparativo 1, observado con un AFM.
La FIG. 9 muestra el estado de una película fotocatalizadora obtenida mediante el Ejemplo Comparativo 5, observado con un SEM.
La FIG. 10 muestra el estado de la película fotocatalizadora obtenida mediante el Ejemplo Comparativo 5, observado con un AFM.
La FIG. 11 es una vista en sección transversal que ilustra una película fotocatalizadora divulgada en el documento WO 2011/021383 A1.

Descripción de realizaciones

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con referencia a los dibujos, de los cuales la Fig. 3 ilustra el método de la invención.

En el artículo mostrado en la FIG. 1, una película fotocatalizadora 1 formada sobre una lámina de vidrio 2 contiene partículas de óxido de titanio 5 y partículas de óxido de silicio 6. Las partículas de óxido de titanio 5 se añaden para expresar una función fotocatalítica, y las partículas de óxido de silicio 6 se añaden principalmente con el fin de disminuir el índice de refracción de la película. La lámina fotocatalizadora 1 tiene una función reductora de la reflexión de la luz incidente sobre la lámina de vidrio 2.

Aunque no se muestra en los dibujos, la película fotocatalizadora 1 contiene también un material aglutinante cuyo componente principal es el óxido de silicio. En la presente descripción, el "componente principal" es aquel cuyo contenido es el mayor en términos de masa. El material aglutinante está presente en la superficie de las partículas o en las zonas de contacto entre las propias partículas o entre las partículas y la lámina de vidrio, y sirve para aumentar la fuerza de unión entre las propias partículas o entre las partículas y la lámina de vidrio en las zonas de contacto.

Las partículas utilizadas convencionalmente para formar una película fotocatalizadora pueden usarse como partículas (partículas de óxido de titanio 5 y partículas de óxido de silicio 6) que constituyen la película fotocatalizadora 1 sin limitación particular. Las partículas 5 y 6 se seleccionan de modo que el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio 6 sea cinco veces o más, por ejemplo de 6 a 20 veces, o preferentemente de 6 a 10 veces del diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio 5. Cuando existe tal diferencia entre los diámetros promedio de partícula, las partículas de óxido de titanio 5 pueden entrar fácilmente en los huecos de la película 1, concretamente los huecos entre las partículas 6 y los huecos estrechos entre las partículas 6 y la lámina de vidrio 2.

Suponiendo que tres partículas de óxido de silicio que tienen la misma forma esférica perfecta están dispuestas en una sola capa en el empaquetamiento más próximo, de modo que cada partícula está en contacto con las otras dos en un plano, a continuación, el diámetro de partícula de las partículas de óxido de titanio que pueden entrar en los espacios entre estas tres partículas de óxido de silicio es de aproximadamente 0,155 veces el diámetro de partícula de las partículas de óxido de silicio (el diámetro de partícula de las partículas de óxido de silicio es de aproximadamente 6,5 veces el diámetro de partícula de las partículas de óxido de titanio). En realidad, sin embargo, no puede ser que las partículas de óxido de silicio 6 estén colocadas en el empaquetamiento más próximo. Por lo tanto, en la práctica, cuando la relación del diámetro promedio de partícula es al menos de aproximadamente 5, tal como se ha mencionado anteriormente, las partículas de óxido de titanio 5 pueden penetrar totalmente en los espacios entre las partículas de óxido de silicio 6 o en los espacios entre las partículas 6 y la lámina de vidrio 2, aunque, de hecho, es preferible que el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio 6 sea 6,5 veces o más que el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio 5.

El diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio 6 es igual o superior a 30 nm e igual o inferior a 200 nm, y preferentemente igual o superior a 50 nm e igual o inferior a 150 nm. Cuando el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio 6 es demasiado grande, puede ocurrir que disminuya la función de reducción de la reflexión y aumente excesivamente la proporción de neblina (turbidez) de la película fotocatalizadora 1. Por otro lado, cuando el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio 6 es demasiado pequeño, es difícil garantizar una relación grande en relación con el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio 5.

El diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio 5 es de 5 nm o más y de 20 nm o menos, y más preferentemente de 5 nm o más y de 15 nm o menos. Cuando el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio 5 es demasiado grande, es difícil permitir que la relación relativa al diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio 6 se sitúe dentro de un intervalo deseado. Además, cuando el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio 5 es demasiado grande, puede ocurrir que no se garantice una gran superficie por unidad de masa del óxido de titanio y disminuya la función fotocatalítica. Por otro lado, cuando el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio 5 es demasiado pequeño, puede ocurrir que las partículas de óxido de titanio se agreguen durante la preparación de un líquido de revestimiento para formar una película, y no se obtenga un líquido de revestimiento homogéneo.

En este punto, se describirá el método empleado en la presente descripción para calcular el diámetro promedio de partícula de las partículas de la película. El diámetro promedio de partícula de las partículas se determina observando una sección transversal de la película fotocatalizadora 1 con un SEM a un aumento de 50.000 a 500.000. Específicamente, se miden el diámetro más largo y el diámetro más corto de cada una de las 50 partículas seleccionadas arbitrariamente cuyo conjunto puede observarse, el valor promedio del diámetro más largo y del diámetro más corto se obtiene como el diámetro de partícula de la partícula, y el valor promedio de los diámetros de partícula así obtenidos de las 50 partículas se determina como el diámetro promedio de partícula.

Es deseable que tanto las partículas de óxido de titanio 5 como las partículas de óxido de silicio 6 tengan diámetros de partícula uniformes. Los diámetros de todas las partículas de óxido de titanio 5, expresados por los valores medidos basados en la observación SEM descrita anteriormente, están preferentemente en el intervalo de 2 nm a 50 nm y particularmente preferidas en el intervalo de 5 nm a 20 nm. Los diámetros de todas las partículas de óxido de silicio 6, tal como se expresan mediante valores de medición basados en la observación descrita anteriormente, están preferentemente en el intervalo de 20 nm a 250 nm y particularmente preferidas en el intervalo de 50 nm a 150 nm. Es preferible que todas las partículas de óxido de titanio 5 y las partículas de óxido de silicio 6 tengan una forma sustancialmente esférica. La forma sustancialmente esférica significa una forma en la que una relación (diámetro más largo / diámetro más corto) entre el diámetro más largo y el diámetro más corto, expresada por valores medidos basados en la observación descrita anteriormente, está en el intervalo de 1,0 a 1,5. El uso de partículas que tienen una forma sustancialmente esférica hace más fácil garantizar que haya huecos entre las partículas.

El valor exacto del espesor T de la película fotocatalizadora 1 puede determinarse observando una sección transversal de la película con un SEM, como en el caso del diámetro promedio de partícula de las partículas. Específicamente, se observa una sección transversal de la película fotocatalizadora 1 con un SEM a un aumento de 50.000, se miden los espesores de película en veinte posiciones separadas entre sí 100 nm en una dirección paralela a la superficie de la lámina de vidrio 2, y el valor promedio de los espesores medidos se determina como el espesor de película T. El espesor de película T está preferentemente en un intervalo de 70 nm a 280 nm. En un corte transversal real de la película, las partículas de óxido de silicio 6c están presentes detrás de los huecos 8 presentes entre las partículas de óxido de silicio 6b de la capa superior, aunque no todas las partículas de óxido de silicio 6c se muestran en la FIG. 1. Por lo tanto, la variación de los valores medidos de los espesores de las películas en las posiciones descritas anteriormente es considerablemente menor que la esperada sólo basándose en las partículas de óxido de silicio 6b mostradas en la FIG. 1.

En la película fotocatalizadora 1, el 80 % o más, preferentemente el 90 % o más, o más preferentemente el 95 % o más, de las partículas de óxido de titanio 5 están presentes entre la superficie de la lámina de vidrio 2 y una posición separada de la superficie 0,6T en la dirección del espesor de la lámina o, en otras palabras, en una región comprendida entre la superficie de la lámina de vidrio 2 y el 60 % del espesor T de la película fotocatalizadora 1. La proporción puede determinarse observando una sección transversal de la película con un SEM y contando el número de partículas. En una realización preferida de la película fotocatalizadora 1, el 80 % o más, preferentemente el 90 % o más, o más preferentemente el 95 % o más, de las partículas de óxido de titanio 5 están presentes entre la superficie de la lámina de vidrio y una posición separada de la superficie 0,5T en la dirección del espesor de la lámina.

Una parte muy importante de las partículas de óxido de titanio 5 está presente localmente en la parte inferior de la película fotocatalizadora 1. En virtud de esta distribución característica, se puede mejorar la función de reducción de la reflexión de la película fotocatalizadora 1 y, de este modo, aumentar aún más la transmitancia. Se cree que el hecho de que el índice de refracción de la película fotocatalizadora 1 en la dirección del espesor de la película sea alto en la parte inferior de la película y bajo en la parte superior de la película contribuye al aumento de la transmitancia. Además, la estructura en la que las partículas de óxido de titanio 5 están localizadas en la parte inferior de la película fotocatalizadora 1 es ventajosa también para reducir la irregularidad del color de la luz reflejada por la película fotocatalizadora 1.

La presencia local de las partículas de óxido de titanio 5 en la parte inferior de la película fotocatalizadora 1 permite que la parte superior de la película fotocatalizadora 1 funcione como una capa de bajo índice de refracción. El índice de refracción de esta capa es aún menor que el índice de refracción del óxido de silicio debido a la presencia de los huecos 8 entre las partículas de óxido de silicio 6. Esta capa de bajo índice de refracción contribuye a reducir la reflectancia de la luz visible de la película fotocatalizadora en comparación con la de una película en la que las partículas de óxido de titanio 5 están distribuidas aleatoriamente en la dirección del espesor de la película.

El efecto óptico de disminución de la reflectancia de la luz visible, que proporciona la presencia de la capa de baja refracción, no disminuye aunque esté presente una ligera cantidad de partículas de óxido de titanio 5b en la parte superior de la película. Por lo tanto, para mejoras de las propiedades ópticas tales como la eliminación de las desigualdades de color, no es necesario que las posiciones de todas las partículas de óxido de titanio estén estrictamente controladas, pero es suficiente que se ajusten las posiciones de una gran proporción (80 % o más) de las partículas de óxido de titanio.

En la película fotocatalizadora 1 de la presente realización, las partículas de óxido de silicio 6 están dispuestas en dos capas. El número de capas de las partículas de óxido de silicio 6 no está particularmente limitado, pero es preferentemente de 1 a 5, y de forma particularmente preferente de 2 a 3. El número de capas mencionado en el presente documento es un valor numérico determinado por la relación entre el espesor T de la película fotocatalizadora y el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio 6.

En la película fotocatalizadora 1 de la presente realización, la primera capa en contacto con la lámina de vidrio 2 funciona como una capa de alto índice de refracción que contiene partículas de óxido de silicio 6a y las partículas de óxido de titanio 5, mientras que la segunda capa, que es la superior, está constituida sustancialmente por las partículas de óxido de silicio 6b y los huecos 8 presentes entre las partículas 6b, y funciona como una capa de bajo índice de refracción que contiene una pequeña cantidad de partículas de óxido de titanio. Naturalmente, entre la primera capa y la segunda capa puede haber una o dos o más capas intermedias, de modo que la película fotocatalizadora 1 esté compuesta por tres o más capas.

Las partículas de óxido de silicio 6b que constituyen la segunda capa no están en contacto directo con la lámina de vidrio 2, y se fijan a la lámina de vidrio 2 a través de las partículas de óxido de silicio 6a que constituyen la(s) capa(s) inferior(es) (la primera capa sola en la FIG. 1). Aunque las partículas de óxido de titanio 5 están presentes entre la lámina de vidrio 2 y una proporción muy pequeña de las partículas de óxido de silicio 6a que constituyen la primera capa, una gran proporción de las partículas de óxido de silicio 6a están en contacto con la superficie de la lámina de vidrio 2. El material aglutinante está presente entre las partículas de óxido de silicio 6a y 6b y entre las partículas de óxido de silicio 6a y la lámina de vidrio 2, y refuerza el armazón (armazón de óxido de silicio) de la película que está

constituida por estas partículas 6a y 6b.

Las partículas de óxido de titanio 5, que son relativamente pequeñas, entran y residen en los huecos internos de la estructura de la película formada por las partículas de óxido de silicio 6 que son relativamente grandes. Por tanto, una gran proporción de las partículas de óxido de titanio 5 se distribuyen en la estructura de la película compuesta por las partículas de óxido de silicio 6 en posiciones menos sometidas directamente a las tensiones aplicadas externamente a la película. En la película fotocatalizadora 1, el 50 % o más de las partículas de óxido de titanio 5 entran y residen en los huecos entre las partículas de óxido de silicio 6a que constituyen la primera capa o entre las partículas 6a y la lámina de vidrio 2. Al estar las partículas de óxido de titanio 5 presentes en los huecos del interior de la película, toda la estructura de la película fotocatalizadora 1 se hace densa. Cuando la película se densifica, aumenta la durabilidad frente a las tensiones externas y tiende a reducirse la irregularidad del color de la película. Por otra parte, las partículas finas de óxido de titanio 5 pueden agregarse y, por tanto, es más probable que expresen su función fotocatalítica.

Un artículo de vidrio mostrado en la FIG. 2 tiene un espesor de la película 1 determinado por la medición de espesores que incluye las partículas de óxido de silicio 6c presentes en la parte posterior de la sección transversal de la película, siendo dicho espesor de la película fotocatalizadora 1 menor que en el artículo mostrado en la FIG. 1, y el número de capas de óxido de silicio es mucho menor que 2. En el artículo de vidrio producido de acuerdo con la presente invención, la película fotocatalizadora 1 puede tener una parte más gruesa como en la FIG. 1, y tener una parte más delgada como en la FIG. 2.

El óxido de silicio es adecuado como material aglutinante de la película fotocatalizadora 1. En particular, un aglutinante hecho de óxido de silicio es altamente compatible con las partículas de óxido de silicio 6 y la lámina de vidrio 2, y es adecuado para reforzar la estructura de la película compuesta por las partículas de óxido de silicio. Además, un aglutinante de óxido de silicio tiene un índice de refracción bajo, por lo que resulta ventajoso para la expresión de la función de reducción de la reflexión por parte de la película fotocatalizadora 1.

Se recomienda utilizar un compuesto de silicona hidrolizable como el alcóxido de silicio como fuente del aglutinante de óxido de silicio. Entre los ejemplos de alcóxido de silicio se incluye tetrametóxido de silicio, tetraetóxido de silicio y tetraisopropóxido de silicio. Cualquier compuesto conocido capaz de formar óxido de silicio mediante un proceso sol-gel puede usarse como fuente de aglutinante sin limitaciones particulares.

En la cantidad total de las partículas de óxido de silicio, las partículas de óxido de titanio, y el material aglutinante en la película fotocatalizadora 1, la proporción de las partículas de óxido de silicio puede ser del 72 al 79 % en masa, la proporción de las partículas de óxido de titanio puede ser del 13 al 18 % en masa, y la proporción del material aglutinante puede ser del 8 al 14 % en masa.

La proporción de las partículas de óxido de silicio es preferentemente del 73 al 78 % en masa. La proporción de las partículas de óxido de titanio es preferentemente del 14 al 18 % en masa. La proporción del material aglutinante es preferentemente del 8 al 13 % en masa.

Cuando la cantidad de partículas de óxido de silicio es demasiado grande, la función fotocatalítica disminuye debido a la insuficiencia de las partículas de óxido de titanio o la resistencia de la película disminuye debido a la insuficiencia del material aglutinante. Cuando la cantidad de partículas de óxido de silicio es demasiado pequeña, disminuye la resistencia de la película o la función reductora de la reflexión. Cuando la cantidad de partículas de óxido de titanio es demasiado grande, disminuye la función de reducción de la reflexión o disminuye la resistencia de la película. Cuando la cantidad de partículas de óxido de titanio es demasiado pequeña, no se obtiene una función fotocatalítica suficiente. Cuando la cantidad de material aglutinante es demasiado grande, puede ocurrir que el material aglutinante cubra una parte en la que las partículas de óxido de titanio están agregadas en forma porosa, disminuyendo así la función fotocatalítica. Cuando la cantidad de material aglutinante es demasiado pequeña, no se obtiene una resistencia suficiente de la película.

La película fotocatalizadora 1 puede formarse mediante un proceso sol-gel utilizando una solución de formación (líquido de revestimiento) que contenga partículas de óxido de silicio, partículas de óxido de titanio, y una fuente de aglutinante.

Al líquido de revestimiento se le añade un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición igual o superior a 190 °C y es miscible con agua (disolvente orgánico acuoso de alto punto de ebullición). Este disolvente permanece sobre la lámina de vidrio 2 durante mucho tiempo en el curso de la volatilización del componente líquido del líquido de revestimiento aplicado sobre la lámina de vidrio 2. Por lo tanto, se garantiza fácilmente el tiempo necesario para que las partículas de óxido de titanio 5 se asienten en una parte inferior del líquido de revestimiento aplicado. Es preferible que la presión de vapor del disolvente orgánico acuoso de alto punto de ebullición a temperatura ordinaria sea baja. La presión de vapor preferida es inferior a 10 Pa a 20 °C. Algunos ejemplos de disolventes orgánicos de alto punto de ebullición que cumplen este requisito incluyen etilenglicol (punto de ebullición: 190 °C, presión de vapor: 7 Pa (20 °C)). En algunos casos convencionales, propilenglicol (punto de ebullición: 188 °C, presión de vapor: 11 Pa (20 °C)) se añade a un líquido de revestimiento con el fin de impedir que la película se desprenda tras su formación. Sin embargo, la adición de propilenglicol no permite que las partículas de óxido de titanio 5 sedimenten suficientemente.

Otro material preferentemente añadido es un tensioactivo. La adición de un tensioactivo facilita la entrada de las partículas de óxido de titanio en los huecos de la película. Los tensioactivos preferidos son los tensioactivos de silicona y los tensioactivos de flúor. Son particularmente preferidos los tensioactivos de silicona.

La concentración del disolvente orgánico acuoso de alto punto de ebullición en el líquido de revestimiento es de aproximadamente el 5 al 15 % y, en particular, de aproximadamente el 10 al 15 % en términos de masa. La concentración preferida del tensioactivo en el líquido de revestimiento es de aproximadamente el 0,001 al 0,03 % y, en particular, de aproximadamente el 0,0025 al 0,02 %.

La relación entre la volatilización del componente líquido del líquido de revestimiento y la estructura de la película se describirá haciendo referencia a la FIG. 3 y la FIG. 4. Un líquido de revestimiento 31 o 32 aplicado incluye las partículas de óxido de titanio 5, las partículas de óxido de silicio 6, y un componente líquido 4 que contiene una fuente de aglutinante (FIG. 3(a)), FIG. 4(a)). Junto con la volatilización del componente líquido por calentamiento, las partículas de óxido de silicio 6 que son relativamente grandes entran en contacto entre sí, de modo que comienza a formarse el armazón de la película (FIG. 3(b), FIG. 4(b)). Cuando la volatilización del componente líquido 4 procede rápidamente, las partículas de óxido de titanio 5 se adhieren a las superficies de las partículas de óxido de silicio 6 presentes en las inmediaciones porque no hay tiempo suficiente para que las partículas de óxido de titanio 5 se asienten en el componente líquido 4 (FIG. 4(b)). En consecuencia, se forma una película en la que las partículas de óxido de titanio 5 se distribuyen aleatoriamente en la dirección del espesor de la película (FIG. 4(c)). Por otro lado, cuando la volatilización del componente líquido 4 se produce lentamente, las partículas de óxido de titanio 5 pueden depositarse en las proximidades de la lámina de vidrio 2 en el componente líquido 4 (FIG. 3(b)). En consecuencia, se forma una película en la que las partículas de óxido de titanio 5 se distribuyen localmente en la parte inferior de la película (FIG. 3(c)).

En la práctica, es difícil que las partículas de óxido de titanio 5 se depositen en la parte inferior de la película sólo controlando la temperatura y el tiempo de calentamiento. Se cree que esta dificultad está asociada al hecho de que la capacidad calorífica del líquido de revestimiento aplicado en capa fina es considerablemente menor que la capacidad calorífica que posee la lámina de vidrio 2.

Los productos comúnmente conocidos que se han usado hasta ahora pueden usarse como lámina de vidrio 2 sin limitaciones particulares. La lámina de vidrio 2 puede ser una lámina de vidrio que tiene una superficie plana y lisa, como por ejemplo el vidrio flotado, o puede ser una lámina de vidrio que tiene una superficie provista de salientes y depresiones, como por ejemplo el vidrio tallado. También puede usarse una lámina de vidrio que tenga salientes y depresiones proporcionadas por grabado o similares de una superficie plana y lisa.

Cuando la lámina de vidrio 2 tiene una superficie irregular que tiene salientes y depresiones y la película fotocatalizadora 1 se forma sobre la superficie irregular utilizando el líquido de revestimiento anterior, el grosor de la película puede variar entre las zonas deprimidas y las zonas salientes (normalmente, la película es gruesa en las zonas deprimidas y fina en las zonas salientes). Sin embargo, con el uso del líquido de revestimiento anterior, el 80 % o una proporción mayor de las partículas de óxido de titanio 5 puede distribuirse localmente en la parte inferior de la película (la región hasta 0,6T) con respecto a los respectivos espesores de película T de las zonas deprimidas y las zonas salientes.

Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá con mayor detalle con referencia a ejemplos. En primer lugar, se describirán los detalles de las pruebas realizadas para evaluar las propiedades de los artículos de vidrio (láminas de vidrio revestidas de película fotocatalizadora) fabricados en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

<Evaluación de las propiedades ópticas>

La transmitancia de luz y la reflectancia luminosa de cada artículo de vidrio se midieron con un espectrofotómetro (UV-3100, Shimadzu Corporation). La superficie que tiene la película de fotocatalizador formada sobre ella se sometió a la medición de la reflectancia, y la reflectancia se midió permitiendo que la luz incidiera sobre la superficie de medición en una dirección normal e introduciendo en una esfera integradora la luz reflejada directamente con un ángulo de 8°. En este momento, la superficie de no medición (superficie que no tiene película fotocatalizadora formada sobre ella) opuesta a la superficie de medición se coloreó de negro mediante revestimiento por pulverización para eliminar la luz reflejada de la superficie de no medición. La transmitancia se midió dejando incidir la luz sobre la superficie de medición e introduciendo la luz transmitida en una esfera integradora, sin que la superficie de no medición se coloree de negro. A partir de los espectros de transmisión y reflexión así obtenidos, la transmitancia media y la reflectancia media se calcularon promediando en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 1200 nm. Por otra parte, se calculó el cambio en la transmitancia media causado por la formación de la película de fotocatalizador. Específicamente, se midió la transmitancia media de una lámina de vidrio que no tiene formada ninguna película fotocatalizadora de la misma manera que en el caso anterior, y se calculó el cambio en la transmitancia media causado por la formación de la

película fotocatalizadora. Por otra parte, se observó visualmente el aspecto de las películas fotocatalizadoras y se evaluó su irregularidad cromática. El aspecto sin irregularidades de color se calificó de "Bueno", el aspecto que tiene una ligera irregularidad de color se calificó como "Regular", y el aspecto que tiene una irregularidad de color evidente se calificó como "Malo".

5

<Prueba de adherencia>

Se secó una lámina de vidrio aplicada con líquido de revestimiento y se sometió a evaluación la película de revestimiento antes de sinterizarla. La película de revestimiento se frotó suavemente con un dedo para observar si la película de revestimiento se desprendía de la interfaz entre la película de revestimiento y la lámina de vidrio. Una película de revestimiento que se desprendió de la interfaz se calificó como "Mala", y una película de revestimiento que no se desprendió de la interfaz se calificó como "Buena". Cuando la adherencia es buena, la manipulación de una lámina de vidrio revestida con película durante el proceso de producción es sencilla. Sólo se realizó esta prueba antes de sinterizar la película, y las demás pruebas y la evaluación se llevaron a cabo después de sinterizar la película.

10

15

<Prueba de abrasión recíproca>

La prueba de abrasión recíproca (prueba de abrasión basada en la norma EN) se realizó de acuerdo con la prueba de abrasión especificada en las normas EN 1096-2: 2001. Es decir, utilizando un abrasímetro plano (DAIEI KAGAKU SEIKIMFG. co., ltd.) producido para adaptarse a las condiciones de medición especificadas en la norma EN-1096-2, un fieltro girado a 6 rpm se presionó contra la superficie de la película fotocatalizadora con una fuerza de 4N y se hizo girar 500 veces a una velocidad media de 7,2 m/minuto. Después de esta prueba, se comprobó visualmente el desprendimiento de la película. El caso en el que no se desprendió la película se evaluó como "a", mientras que el caso en el que se desprendió una parte de la película se evaluó como "b".

20

25

<Evaluación de la hidrofiliicidad fotoinducida>

Se midió el cambio en el ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie de la película fotocatalizadora mediante irradiación ultravioleta. La irradiación ultravioleta se realizó mediante irradiación con luz negra (longitud de onda principal: 352 nm, 1 mW/cm²) durante 20 horas. El ángulo de contacto de una gota de agua se midió con DropMaster 300 (fabricado por Kyowa Interface Science Co, Ltd.). Por adelantado, la superficie de la película antes de someterla a la irradiación ultravioleta se limpió ligeramente con etanol.

30

(Ejemplo 1)

35

Una cantidad de 22,5 g de éter etílico de etilenglicol (disolvente orgánico, fabricado por Sigma-Aldrich Co, LLC.), 1,1 g de tetraetoxisilano (fuente de aglutinante, KBE'4 fabricado por ShhrEtsu Chemical Co, Ltd.), 12,7 g de un líquido con partículas finas de sílice coloidal dispersadas (PL-7 fabricado por FUSO CHEMICAL CO., LTD., concentración de contenido sólido: 22,9 %, diámetro de las partículas primarias (diámetro promedio de partícula): 75 nm, medio de dispersión: agua), 2,2 g de un líquido con partículas finas de óxido de titanio dispersadas (concentración de contenido sólido: 30 %, diámetro de las partículas primarias (diámetro promedio de partícula): 10 nm, medio de dispersión: agua), y 0,4 g de ácido clorhídrico 1 N (catalizador de la hidrólisis), se pesaron y se pusieron en un recipiente de vidrio. La mezcla se agitó en un horno mantenido a 40 °C durante 8 horas para obtener una solución de alta concentración. La concentración de contenido sólido en la solución de alta concentración era del 10 %, y la relación entre la masa de las partículas de óxido de silicio (partículas finas de sílice coloidal), la masa de las partículas finas de óxido de titanio, y la masa del material aglutinante en términos de SiO₂ era de 75:17:8. A continuación, 234,8 g de alcohol isopropílico, 26,1 g de etilenglicol, 0,06 g de un tensioactivo de silicona (CS 3505 fabricado por Momentive Performance Materials Inc.) y 39,0 g de la solución de alta concentración se mezclaron para preparar una solución de revestimiento (solución para formar una película). La concentración de sólidos en la solución de revestimiento era del 1,3 %.

40

45

50

Posteriormente, el líquido de revestimiento se aplicó por pulverización sobre una superficie irregular de una lámina de vidrio lavado (vidrio tallado fabricado por Nippon Sheet Glass Co. Ltd, tamaño: 300 mm x 100 mm, espesor: 3 mm). El vidrio tallado utilizado tiene una composición de silicato sódico-cálcico, su superficie irregular tiene un perfil representado por una rugosidad media aritmética Ra de 0,8 µm, una altura máxima Ry de 4,5 µm, y una separación media Sm de 1100 µm, y la reflectancia media evaluada por el método como se ha descrito anteriormente es del 4,54 %. El líquido de revestimiento se agitó continuamente hasta justo antes de la aplicación. La lámina de vidrio a la que se aplicó el líquido de revestimiento se secó en un horno a 400 °C, seguido de sinterización en un horno eléctrico a 760 °C durante 5 minutos. Se evaluaron las propiedades descritas anteriormente de la lámina de vidrio revestida de fotocatalizador así obtenida. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1. Las cantidades añadidas de los materiales utilizados para producir la solución de alta concentración y el líquido de revestimiento, la concentración de contenido sólido de la solución de alta concentración, y la concentración de contenido sólido del líquido de revestimiento, se muestran en la Tabla 1. Además, el estado de la película fotocatalizadora formada observada con un SEM se muestra en la FIG. 5, mientras que el estado de la película fotocatalizadora formada observada con un AFM se muestra en la FIG. 6.

55

60

65

(Ejemplos 2 a 8 y Ejemplos Comparativos 1 a 7)

Las láminas de vidrio revestidas de película fotocatalizadora se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo que las cantidades de los componentes del líquido de revestimiento se modificaron como se indica en la Tabla 1. En algunos Ejemplos Comparativos, se añadió propilenglicol o 3-metoxibutanol a los líquidos de revestimiento. Los resultados de la evaluación de las propiedades descritas anteriormente se muestran en la Tabla 1. Además, los estados de las películas fotocatalizadoras formadas observadas con un SEM se muestran en la FIG. 7 (Ejemplo Comparativo 1) y en la FIG. 9 (Ejemplo Comparativo 5), mientras que los estados de las películas fotocatalizadoras formadas observadas con un AFM se muestran en la FIG. 8 (Ejemplo Comparativo 1) y en la FIG. 10 (Ejemplo Comparativo 5).

Por observación SEM de una sección transversal de la lámina de vidrio revestida de película fotocatalizadora obtenida en cada Ejemplo, se confirmó que, en la película fotocatalizadora, el 80 % o más de las partículas de óxido de titanio se localizaron en la región inferior del 60 % del espesor de la película T (una región desde la superficie de la lámina de vidrio hasta 0,6T). Por observación SEM similar de secciones transversales de las láminas de vidrio revestidas con película fotocatalizadora obtenidas en los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 5, se encontró que en cada película de fotocatalizador, la proporción de las partículas de óxido de titanio presentes en la región inferior del 60 % de la película era inferior al 80 %.

Como se muestra en la Tabla 1, en cada Ejemplo, AT, que representa la cantidad de aumento de la transmitancia desde la transmitancia de la lámina de vidrio sola, no fue inferior al 2,0 % (en realidad, no inferior al 2,2 %). En cada Ejemplo, la resistencia de la película fotocatalizadora se mantuvo bien (tanto la adherencia como la resistencia a la abrasión fueron buenas), y la función fotocatalítica ejercida por las partículas de óxido de titanio también se mantuvo bien (el ángulo de contacto del agua no fue superior a 5,0°). Además, la película fotocatalizadora de cada Ejemplo no presentaba irregularidades de color y tenía buen aspecto.

Por otro lado, en los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 5, la cantidad de aumento de transmitancia AT fue inferior al 2,0 % porque no se localizó una cantidad suficiente de partículas de óxido de titanio en la parte inferior de la película (véanse las FIGS. 7 a 10). En estos Ejemplos Comparativos, se añadió propilenglicol (punto de ebullición: 188 °C) o 3-metoxibutanol (punto de ebullición: 161 °C). Sin embargo, estos disolventes no fueron capaces de proporcionar el mismo nivel de efecto que el obtenido mediante la adición de un disolvente de alto punto de ebullición, tal como el etilenglicol, que tiene un alto punto de ebullición y una presión de vapor suficientemente baja a una temperatura ordinaria. En los Ejemplos Comparativos 3 y 6,

la resistencia de la película era insuficiente debido a la cantidad demasiado pequeña de material aglutinante. En los Ejemplos Comparativos 4, 6 y 7, debido a la cantidad demasiado pequeña de partículas de óxido de titanio, la función fotocatalítica de la película era insuficiente y el ángulo de contacto del agua no disminuía. En los Ejemplos Comparativos 3, 4, 6 y 7, aunque la cantidad de aumento de transmitancia ΔT fue superior al 2,0 %, la resistencia de la película y/o la función fotocatalítica no eran suficientes. En cuanto al aspecto, se observaron más o menos irregularidades de color en las láminas de vidrio revestidas de película fotocatalizadora de los Ejemplos Comparativos.

Por observación SEM, se confirmó que los diámetros de las partículas de todas las partículas de óxido de titanio estaban en el intervalo de 5 nm a 20 nm, los diámetros de partículas de todas las partículas de óxido de silicio estaban en el intervalo de 50 nm a 150 nm, y todas las partículas de óxido de titanio y las partículas de óxido de silicio tenían una forma sustancialmente esférica. También se confirmó que el espesor T de la película de fotocatalizador en cada Ejemplo estaba en el intervalo de 70 nm a 280 nm.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Partículas de SiO ₂ (partes en masa)	75	73	73	73	72	79	74	74
Partículas de TiO ₂ (partes en masa)	17	17	17	17	16	13	18	15
Material aglutinante (partes en masa)	8	10	10	10	12	8	8	11
Concentración de contenido sólido (% en masa)	1,3	1,3	1,1	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Etilenglicol (% en masa)	10	10	10	10	8	10	12	10
Propilenglicol (% en masa)	0	0	0	0	0	0	0	0
3-metoxibutanol (% en masa)	0	0	0	0	0	0	0	0
Tensioactivo	CS3505	CS3505	CS3505	CS3505	CS3505	CS3505	CS3505	CS3505
		Concentración (% en masa)	0,02	0,003	0,02	0,02	0,02	0,02
Transmitancia promedio (%: 400-1200 nm)	93,97	93,72	94,05	94,05	93,58	94,01	93,75	93,72
Diferencia de transmitancia ΔT de la lámina de vidrio (%)	2,36	2,32	2,37	2,30	2,13	2,39	2,28	2,25
Reflectancia promedio (%: 400-1200 nm)	2,13	2,26	2,16	2,19	2,34	2,04	2,22	2,24
Ángulo de contacto del agua (°)	3,6	4,9	4,5	4,3	4,5	5,0	3,5	4,7
Adherencia	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Desigualdad de aspecto tras la sinterización	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Resistencia a la abrasión (prueba de abrasión basada en la norma EN)	a	a	a	a	a	a	a	a

• Adherencia/ Buena: Sin desprendimiento - Aspecto desigual/ Bueno: Sin irregularidades de color, Promedio: Ligeros irregularidades de color, Deficiente: Desigualdad de color evidente

• Resistencia a la abrasión/ a: Sin desprendimiento de la película, b: Desprendimiento parcial

Tabla 2]

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7
Partículas de SiO ₂ (partes en masa)	73	73	77	85	70	85	80
Partículas de TiO ₂ (partes en masa)	17	17	18	5	15	10	10
Material aglutinante (partes en masa)	10	10	5	10	15	5	10
Concentración de contenido sólido (% en masa)	1,3	1,5	1,5	1,3	1,5	1,3	1,3
Etilenglicol (% en masa)	0	0	0	10	0	0	0
Propilenglicol (% en masa)	0	5	5	0	5	5	5
3-metoxibutanol (% en masa)	10	0	0	0	0	0	0
Tensioactivo	CS3505	CS3505	-	-	CS3505	-	-
Concentración (% en masa)	0,02	0,05	0	0	0,05	0	0
Transmitancia promedio (%; 400-1200 nm)	93,06	92,86	94,12	94,13	92,83	94,25	93,98
Diferencia de transmitancia ΔT de la lámina de vidrio (%)	1,43	1,23	2,41	2,45	1,13	2,48	2,20
Reflectancia promedio (%; 400-1200 nm)	2,95	3,07	2,05	2,03	3,03	1,98	2,35
Ángulo de contacto del agua (°)	3,0	2,8	2,5	13,5	2,8	5,2	10,5
Adherencia	Buena	Buena	Deficiente	Buena	Buena	Deficiente	Buena
Desigualdad de aspecto tras la sinterización	Promedio	Promedio	Deficiente	Deficiente	Deficiente	Deficiente	Deficiente
Resistencia a la abrasión (prueba de abrasión basada en la norma EN)	a	a	b	a	a	b	a

- Adherencia/ Buena: Sin desprendimiento. Deficiente: Con desprendimiento - Aspecto desigual/ Bueno: Sin irregularidades de color, Promedio: Ligeras irregularidades de color, Deficiente: Desigualdad de color evidente
- Resistencia a la abrasión/ a: Sin desprendimiento de la película. b: Desprendimiento parcial

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un artículo de vidrio que comprende una lámina de vidrio (2) y una película fotocatalizadora (1) formada sobre una superficie de la lámina de vidrio (2) con un espesor de película T de la película fotocatalizadora (1) en un intervalo de 70 nm a 280 nm como valor promedio de los espesores medidos en veinte posiciones separadas entre sí 100 nm en una dirección paralela a la superficie de la lámina de vidrio (2) en una observación con un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 50.000, conteniendo la película fotocatalizadora (1) partículas de óxido de silicio, partículas de óxido de titanio, y un material aglutinante cuyo componente principal es el óxido de silicio, estando contenidas las partículas de óxido de silicio (6) en una cantidad del 72 al 79 % en masa, estando contenidas las partículas de óxido de titanio (5) en una cantidad del 13 al 18 % en masa, estando contenido el material aglutinante en una cantidad del 8 al 14 % en masa, con respecto a una cantidad total de las partículas de óxido de silicio, las partículas de óxido de titanio, y el material aglutinante en la película fotocatalizadora (1), teniendo las partículas de óxido de silicio (6) un diámetro promedio de partícula de 30 nm a 200 nm, teniendo las partículas de óxido de titanio (5) un diámetro promedio de partícula de 5 nm a 20 nm, y siendo el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio (6) cinco veces o más el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio, en donde el 80 % o más de las partículas de óxido de titanio (5) están presentes entre la superficie de la lámina de vidrio (2) y una posición separada de la superficie en 0,6T hacia una superficie de la película fotocatalizadora (1) en una dirección de espesor de la película fotocatalizadora (1), comprendiendo el método

aplicar un líquido de revestimiento a la lámina de vidrio (2) para formar una película de revestimiento sobre la lámina de vidrio (2), y
secar la lámina de vidrio (2) a la que se aplica el líquido de revestimiento, y sinterizar la película de revestimiento, en donde
el líquido de revestimiento contiene las partículas de óxido de silicio, las partículas de óxido de titanio, y una fuente de aglutinante como fuente del material aglutinante,
la fuente de aglutinante es alcóxido de silicio,
el líquido de revestimiento incluye un disolvente orgánico acuoso de alto punto de ebullición que es un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición igual o superior a 190 °C y es miscible con agua, y
una concentración del disolvente orgánico acuoso de alto punto de ebullición en el líquido de revestimiento es del 5 al 15 % en términos de masa.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el líquido de revestimiento incluye un tensioactivo.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el disolvente acuoso-orgánico de alto punto de ebullición es etilenglicol.

4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las partículas de óxido de silicio (6) están contenidas en una cantidad del 73 al 78 % en masa, las partículas de óxido de titanio (5) están contenidas en una cantidad del 14 al 18 % en masa, y el material aglutinante está contenido en una cantidad del 8 al 13 % en masa, con respecto a la cantidad total de las partículas de óxido de silicio, las partículas de óxido de titanio y el material aglutinante.

5. Un líquido de revestimiento para producir una película fotocatalizadora (1) sobre una lámina de vidrio (2) con un espesor de película T de la película fotocatalizadora (1) en un intervalo de 70 nm a 280 nm como valor promedio de los espesores medidos en veinte posiciones separadas entre sí 100 nm en una dirección paralela a la superficie de la lámina de vidrio (2) en una observación con un microscopio electrónico de barrido con un aumento de 50.000 y que contiene partículas de óxido de silicio, partículas de óxido de titanio, y un material aglutinante cuyo componente principal es el óxido de silicio, estando contenidas las partículas de óxido de silicio (6) en una cantidad del 72 al 79 % en masa, estando contenidas las partículas de óxido de titanio (5) en una cantidad del 13 al 18 % en masa, estando contenido el material aglutinante en una cantidad del 8 al 14 % en masa, con respecto a una cantidad total de las partículas de óxido de silicio, las partículas de óxido de titanio, y el material aglutinante en la película fotocatalizadora (1), teniendo las partículas de óxido de silicio (6) un diámetro promedio de partícula de 30 nm a 200 nm, teniendo las partículas de óxido de titanio (5) un diámetro promedio de partícula de 5 nm a 20 nm, y siendo el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de silicio (6) cinco veces o más el diámetro promedio de partícula de las partículas de óxido de titanio, el 80 % o más de las partículas de óxido de titanio (5) están presentes entre una primera superficie de la película fotocatalizadora (1) y una posición separada de la primera superficie en 0,6T hacia una segunda superficie de la película fotocatalizadora (1) en una dirección de espesor de la película fotocatalizadora (1),

en donde el líquido de revestimiento incluye las partículas de óxido de silicio, las partículas de óxido de titanio, y una fuente de aglutinante como fuente del material aglutinante,
la fuente de aglutinante es alcóxido de silicio,
el líquido de revestimiento incluye un disolvente orgánico acuoso de alto punto de ebullición que es un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición igual o superior a 190 °C y es miscible con agua, y
una concentración del disolvente orgánico acuoso de alto punto de ebullición en el líquido de revestimiento es del 5 al 15 % en términos de masa.

6. El líquido de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el líquido de revestimiento incluye un

tensioactivo.

7. El líquido de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en donde el disolvente acuoso-orgánico de alto punto de ebullición es etilenglicol.

5

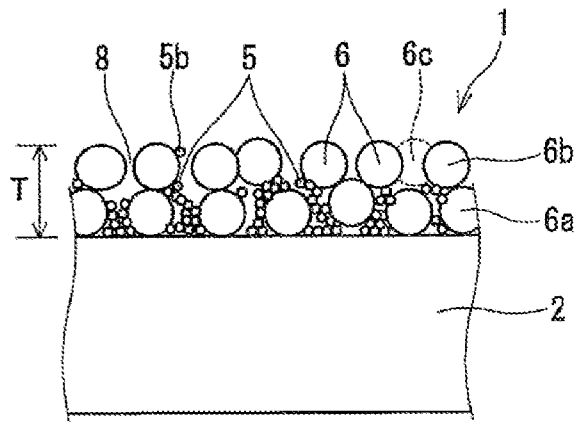


FIG.1

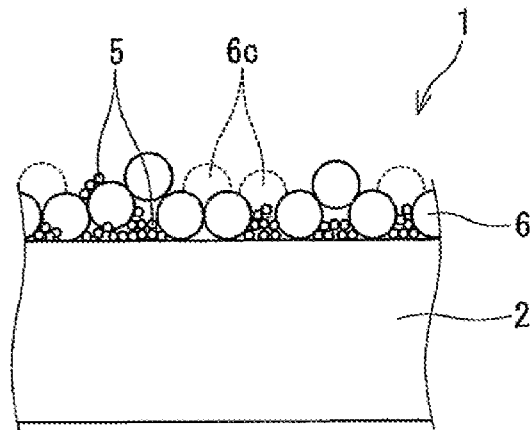


FIG.2

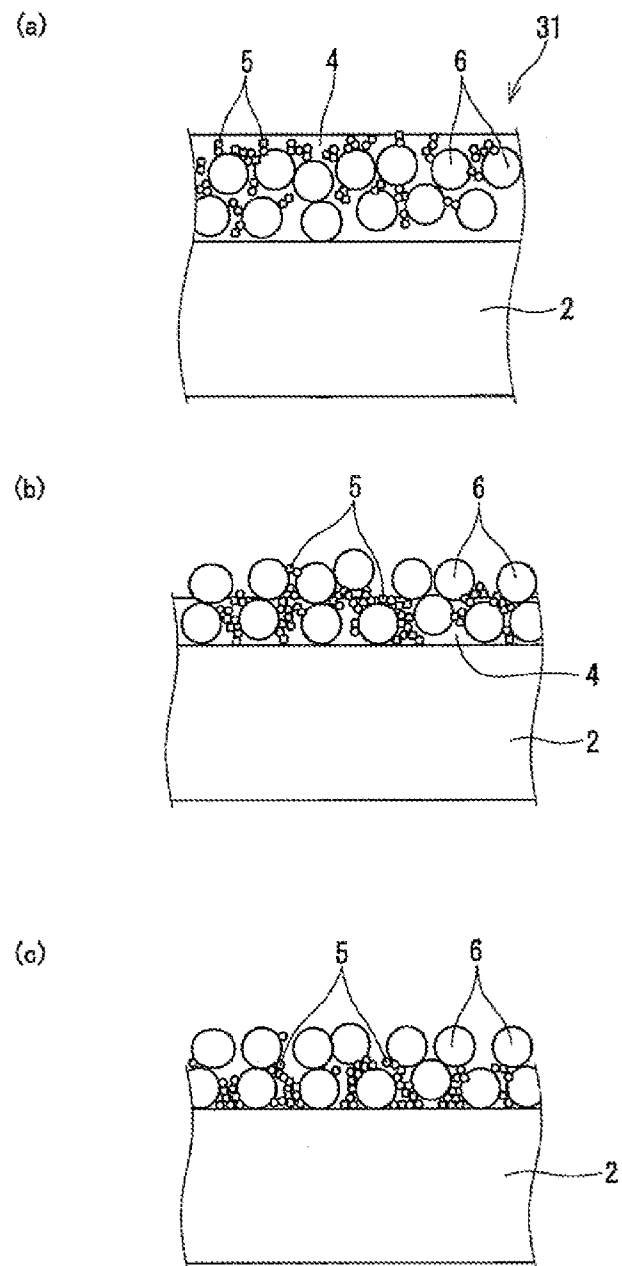


FIG.3

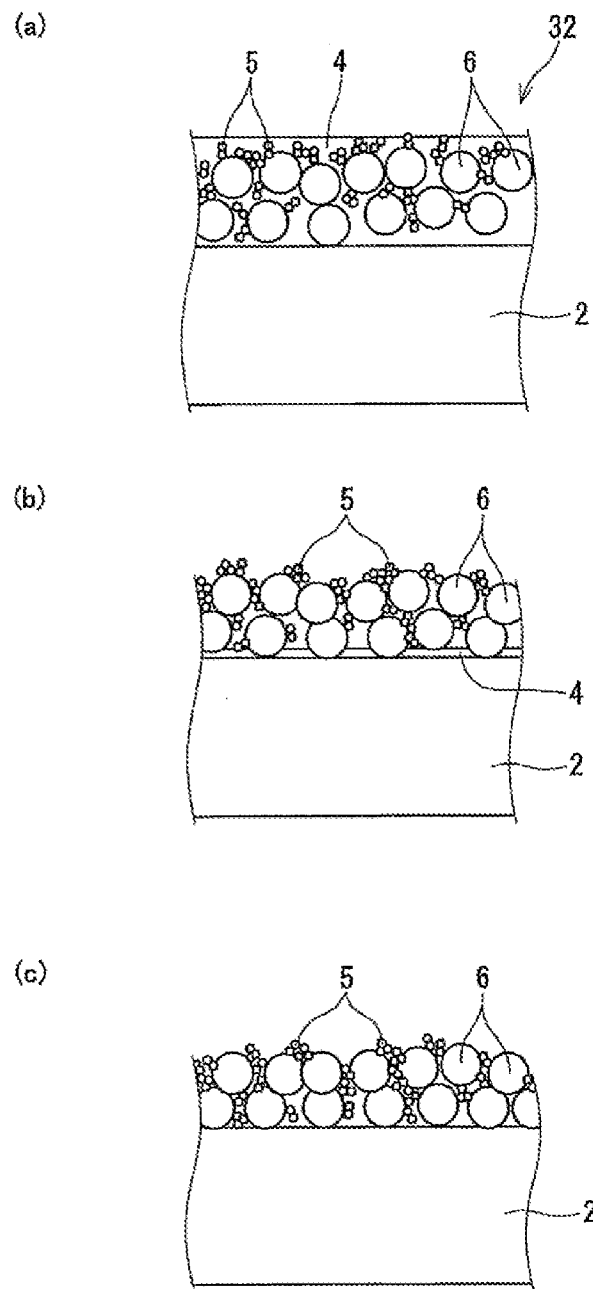


FIG.4

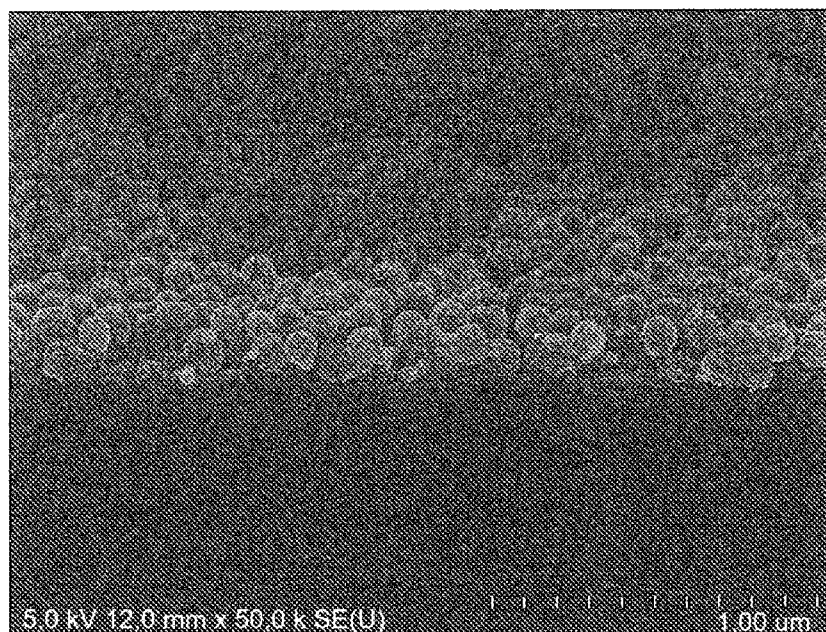


FIG.5

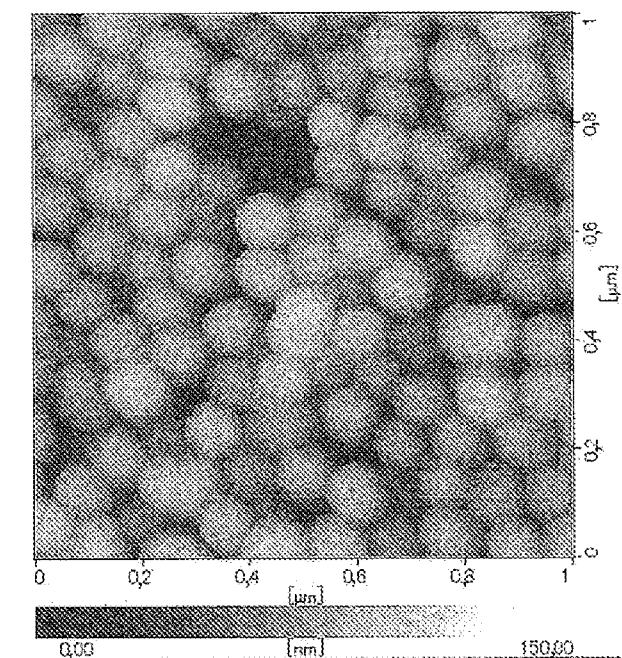


FIG.6

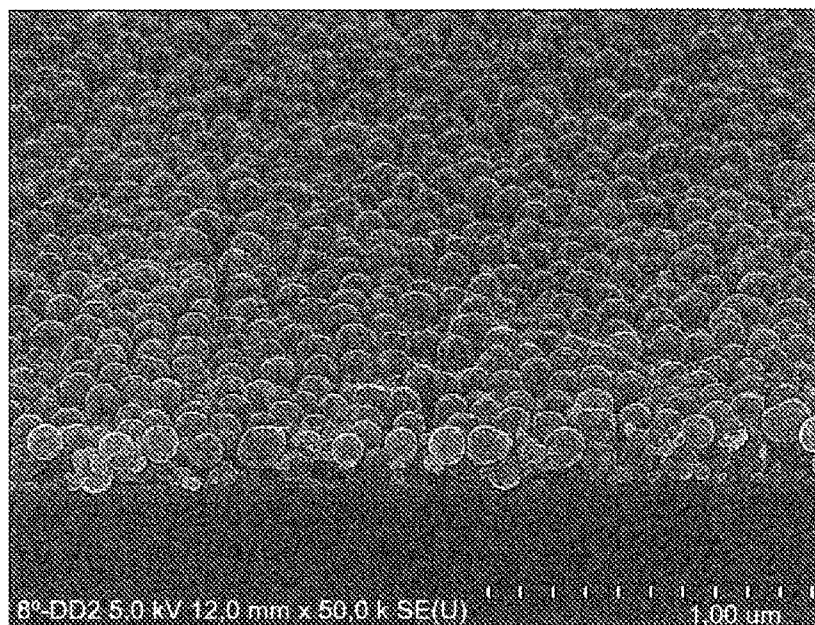


FIG.7

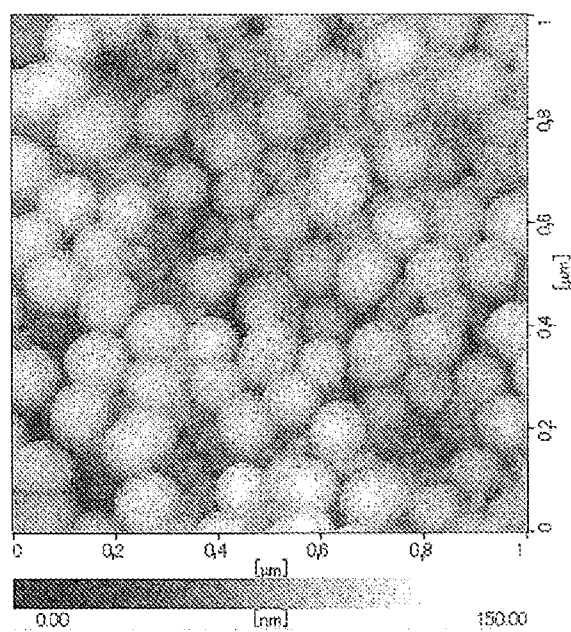


FIG.8

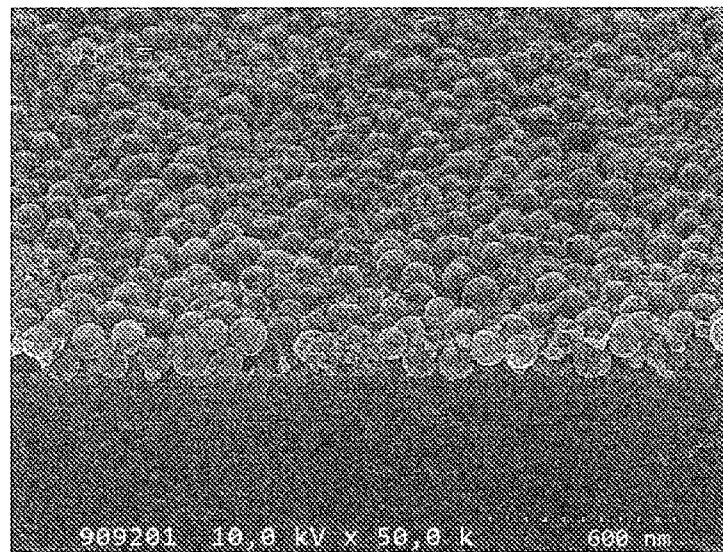


FIG.9

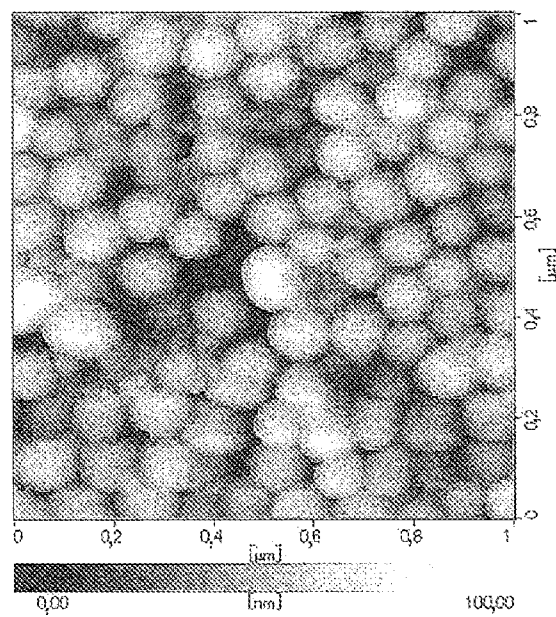


FIG.10

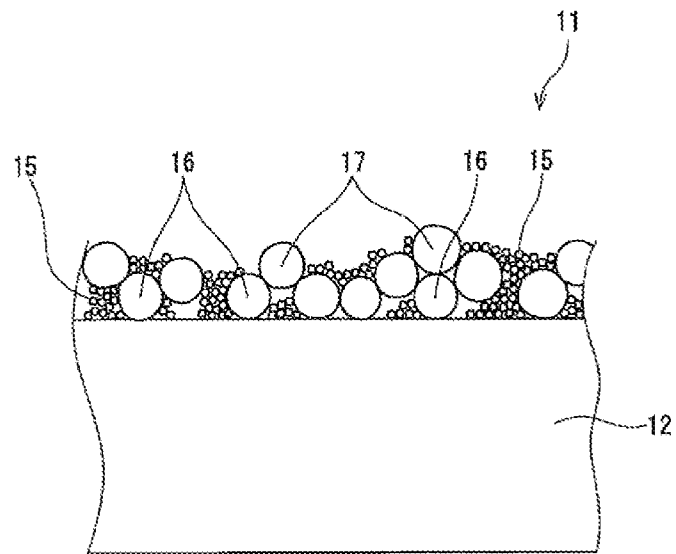


FIG.11