



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2005/01/07
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2005/08/04
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2015/04/28
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2006/07/05
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2005/050009
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2005/070540
(30) Priorité/Priority: 2004/01/07 (FR0400100)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *F21V 3/04* (2006.01),
C03C 17/23 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
GUENEAU, LETHICIA, FR;
BOUGEON, CHRISTIAN, FR;
TARIEL, HUGUES, FR;
RONDET, MAURICETTE, FR
(73) Propriétaire/Owner:
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE, FR
(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : DISPOSITIF D'ECLAIRAGE AUTONETTOYANT
(54) Title: SELF-CLEANING LIGHTING DEVICE

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un dispositif d'éclairage, comprenant : la préparation d'une composition liquide comprenant au moins un précurseur du matériau essentiellement minéral constituant la structure mésoporeuse de ladite couche et au moins un agent structurant organique; la précipitation du précurseur autour de l'agent structurant organique et la croissance de molécules dérivées du précurseur; l'ajout dans la composition liquide de nanoparticules ou de cristallites élémentaires d'oxyde de titane de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm; l'application de la composition sur la surface à revêtir; et l'élimination de l'agent structurant organique, les cristallites d'oxyde de titane étant incorporées dans la structure mésoporeuse tout en y préservant essentiellement leur intégrité. Dans le procédé, des températures supérieures à 250°C ne sont pas mises en oeuvre, de manière à préserver une trempe classique de verre.



ABRÉGÉ

L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un dispositif d'éclairage, comprenant : la préparation d'une composition liquide comprenant au moins un précurseur du matériau essentiellement minéral constituant la structure mésoporeuse de ladite couche et au moins un agent structurant organique; la précipitation du précurseur autour de l'agent structurant organique et la croissance de molécules dérivées du précurseur; l'ajout dans la composition liquide de nanoparticules ou de cristallites élémentaires d'oxyde de titane de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm; l'application de la composition sur la surface à revêtir; et l'élimination de l'agent structurant organique, les cristallites d'oxyde de titane étant incorporées dans la structure mésoporeuse tout en y préservant essentiellement leur intégrité. Dans le procédé, des températures supérieures à 250°C ne sont pas mises en œuvre, de manière à préserver une trempe classique de verre.

DISPOSITIF D'ECLAIRAGE AUTONETTOYANT

La présente invention concerne un dispositif d'éclairage du type soumis aux
5 pollutions atmosphériques, principalement organiques.

Le document EP 0 887 104 B1 décrit le principe général d'un revêtement de
TiO₂ sur le couvercle translucide de protection d'un dispositif d'éclairage ; TiO₂,
notamment sous forme cristallisée anatase, présente une activité
photocatalytique, c'est-à-dire une aptitude à catalyser des oxydations radicalaires
10 sous un rayonnement UV. Des résidus d'hydrocarbures provenant des gaz
d'échappement d'automobiles par exemple, peuvent être dégradés de la sorte en
particules plus petites, moins collantes et moins grasses que les hydrocarbures de
départ.

TiO₂ a d'autre part un caractère hydrophile : sur TiO₂, l'eau se dépose sous
15 forme d'un film susceptible de garantir la meilleure répartition, dissolution puis
élimination par effet hydrodynamique des produits de dégradation sus-
mentionnés.

Il y a donc, de manière connue de EP 850 204 B1 notamment, synergie
entre la catalyse d'oxydations radicalaires et l'hydrophilie de TiO₂, pour la
20 production d'un effet autonettoyant, très déterminant quand le substrat revêtu est
un vitrage, puisqu'ainsi est préservée durablement la meilleure qualité optique de
transparence.

EP 887 104 B1 cite des grandes familles de procédés pour la préparation
de TiO₂ ; de manière plus détaillée est cité le traitement thermique à 650-800°C
25 pendant 30 s. à 5 min – traitement de trempe classique d'une feuille de verre –
d'une solution d'alkoxyde de titane.

Un tel procédé vise à produire TiO₂ principalement sous forme cristallisée
anatase, en vue d'une application sur couvercles translucides de protection de
lampes de tunnel.

30 Les inventeurs ont également étudié ce domaine d'application, et réalisé
que l'efficacité d'un revêtement autonettoyant sur lampes de tunnel dépend
notamment de la position dans le tunnel (éloignement des extrémités du tunnel) et

de la nature de la source lumineuse, en particulier du fait que cette source a ou n'a pas de composante UVA (longueur d'onde de 315-400 nm).

En effet, ce sont essentiellement ces longueurs d'ondes qui sont aptes à activer TiO_2 cristallisé anatase.

5 A proximité d'une extrémité du tunnel, la quantité d'UVA résiduel peut être suffisante en vue de l'activation photocatalytique de TiO_2 . D'autre part, la source d'illumination de la lampe elle-même peut avoir une composante UVA, dont une partie suffisante pour activer TiO_2 soit transmissible à travers le couvercle translucide, jusqu'à sa surface en contact avec l'atmosphère du tunnel ; c'est le
10 cas des lampes du type fluorescentes.

Par contre, quand la distance aux deux extrémités du tunnel est importante et que la lumière émise par la lampe n'a pas ou peu de composante UVA, ce qui est le cas des lampes au sodium par exemple, le procédé de préparation de TiO_2 précité ne permet pas d'obtenir un produit à activité photocatalytique suffisamment
15 élevée pour que l'effet autonettoyant désiré et utilisable soit constaté, à moins que des conditions opératoires particulières et non divulguées de ce procédé de préparation ne le permettent.

Pour résoudre ce problème, l'invention a pour objet un dispositif d'éclairage comprenant une source de lumière et une paroi laissant passer une partie au
20 moins du rayonnement émis par ladite source, ladite paroi étant revêtue sur une partie au moins d'une au moins de ses deux faces, d'une couche photocatalytiquement active, caractérisé en ce que dans les conditions de plus faible illumination, l'activité photocatalytique de ladite couche est suffisamment élevée pour dégrader et réduire les salissures organiques en particules aisément
25 éliminables, qui n'adhèrent pas à ladite couche, et/ou pour conférer à ladite couche un caractère hydrophile.

Les conditions de plus faible illumination font ici référence au fait que la couche photocatalytiquement active ne reçoit d'UVA ni de l'atmosphère extérieure au dispositif d'éclairage, ni de la source d'éclairage qui ne comporte pas ou peu
30 de composante UVA.

Les inventeurs mettent ainsi à disposition des lampes munies, sur leur surface en contact avec l'atmosphère ambiante en particulier, d'une couche à activité photocatalytique si haute que, même sous faible illumination à longueurs

d'ondes autres que UVA, telles que lumière visible, UVB, elles ont la propriété de dégrader les vapeurs d'hydrocarbures grasses et collantes en fines particules, poussières non adhérentes, éliminables par effet aérodynamique (très faible courant d'air) ou hydrodynamique (aspersion de liquide).

5 Cette très haute activité photocatalytique se manifeste aussi par un caractère hydrophile marqué : cette propriété également appelée mouillabilité, observée dans le cadre de l'invention, traduit aussi le fait que les salissures éventuellement présentes sont moins grasses, et sont des produits de dégradation radicalaire des salissures présentes sur une lampe non revêtue de la couche
10 active.

La paroi du système d'éclairage prend des formes habituelles : sensiblement plane, plus ou moins bombée voire avec angles vifs, selon ce que permettent les matériaux et les procédés de fabrication employés.

15 Selon un critère d'activité photocatalytique minimale, bien supérieure à celle présentée par la plupart des couches de TiO_2 photocatalytique connues, la couche selon l'invention comprend de préférence TiO_2 , et son activité photocatalytique sous un rayonnement de longueurs d'ondes centrées sur 365 nm et de puissance 50 W/m^2 , induit une vitesse de disparition d'acide palmitique déposé sur ladite couche, déterminée par mesure du flou et rapportée à la quantité de TiO_2 , d'au
20 moins $10 \text{ nm.h}^{-1}.\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$.

Dans une première variante principale de l'invention, la paroi revêtue du dispositif d'éclairage est essentiellement constituée de verre, notamment trempé de telle sorte qu'une surface de $50 \times 50 \text{ mm}$ se casse en 40 morceaux au moins (norme R 43 pour verre trempé automobile), notamment plus de 60 morceaux. Ce
25 choix garantit une transmission maximale de la lumière émise, ainsi que la sécurité du public en cas de bris. Cette sécurité serait affectée par un bris en un petit nombre de morceaux, allant alors de pair de manière connue, avec une forme plus tranchante des bords de ceux-ci.

Dans cette première variante, le problème de migration des alcalins du
30 verre (notamment Na) à sa surface, susceptible de se produire en cas d'échauffement – par exemple dû à la source d'éclairage, doit être pris en considération. Comme traité dans le document EP 850 204 B1, les alcalins affectent l'activité photocatalytique d'un revêtement de TiO_2 . Un premier moyen

pour y remédier, selon l'invention, consiste en ce qu'au moins dans une zone de sa surface orientée vers ladite couche photocatalytiquement active, ladite paroi en verre ne comporte pas d'oxydes alcalins et alcalino-terreux en proportion totale excédant 15 % en poids, ni d'oxyde de sodium en proportion excédant 10 % en poids.

Du verre silicosodocalcique ainsi désalcalinisé est obtenu par des traitements mettant en œuvre des techniques variées, notamment électriques telles que décharge couronne, comme décrit dans les documents WO 94/07806-A1 et WO 94/07807-A1.

Dans la seconde variante principale de l'invention, ladite paroi est essentiellement constituée d'une matière plastique transparente ou de plusieurs en association. De telles matières plastiques qui conviennent sont par exemple les polycarbonate, polyméthacrylate de méthyle, polypropylène, polyuréthane, polyvinylbutyral, poly(téréphtalate d'éthylène), poly(téréphtalate de butylène), résine ionomère telle que copolymère éthylène/acide (méth)acrylique neutralisé par une polyamine, copolymère cyclooléfinique tel qu'éthylène/norbormène ou éthylène/cyclopentadiène, copolymère polycarbonate/polyester, copolymère éthylène/acétate de vinyle et similaires, seuls ou en mélanges.

Bien entendu, des températures de préparation de la couche photocatalytique de l'ordre de 650 °C ou plus sont incompatibles avec un dépôt sur ces matières plastiques. La couche hautement active conforme à l'invention peut au contraire être préparée à température plus modérée, n'excédant pas 250 °C par exemple, voire à température ambiante, il est donc possible d'en revêtir les matières plastiques sans les affecter aucunement.

Dans chacune des deux variantes principales précitées, une couche notamment à base de silicium est avantageusement intercalée entre ladite paroi et ladite couche photocatalytiquement active ; il s'agit

- quand la paroi est en verre, d'une couche barrière à la diffusion des alcalins du verre, constituant une seconde solution au problème sus-mentionné : couche intercalaire en silice et dérivés tels qu'oxycarbure ou oxynitrure de silicium, SiO_x avec $x < 2$ préparé par CVD thermique sur ruban de verre flotté supporté par le bain d'étain fondu, par technique sous vide telle que magnétron, par voie sol-gel, etc ;

- quand la paroi est en matière plastique, d'une couche antirayures indispensable dans ce cas : couche intercalaire SiOCH (N) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE CVD), évaporation par faisceau d'électrons, pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (magnétron), CVD assisté ioniquement, CVD par source ionique, etc.

L'effet antisalissure étant corrélé, de manière connue, à l'épaisseur de la couche active pour une composition photocatalytiquement active fixée, cette épaisseur est avantageusement comprise entre 100 et 1000 nm, et la densité surfacique de la couche en TiO_2 entre 1 et 100 ; de préférence 2 et $65 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Pour bénéficier au mieux de la synergie entre l'aptitude à catalyser les oxydations radicalaires et le caractère hydrophile, le dispositif d'éclairage de l'invention comprend avantageusement un moyen d'aspersion de liquide sur la couche active, ce qui est d'ailleurs déjà prévu sur les phares de certains véhicules automobiles, par exemple, en l'absence de couche photocatalytique.

De préférence, la paroi translucide du dispositif d'éclairage est revêtue au moins sur sa face opposée à ladite source de lumière, de la couche photocatalytiquement active. C'est en effet le problème de la pollution des surfaces extérieures du dispositif d'éclairage qui est le plus important (pollution atmosphérique) et que l'on entend résoudre de manière privilégiée dans le cadre de l'invention.

Cependant, dans la mesure où la source de lumière est protégée dans une enceinte qui peut n'être pas étanche, la face de ladite paroi orientée vers cette source de lumière peut être accessible à une certaine pollution organique. Il n'est donc pas exclu de revêtir cette face d'une couche photocatalytiquement active. Dans ce cas, la proportion du rayonnement de la source de lumière susceptible d'activer la couche est beaucoup plus importante que pour une couche sur la face opposée, une proportion plus ou moins importante du rayonnement n'étant pas transmise à travers la paroi.

Des résultats excellents sont obtenus tout particulièrement avec une couche active comprenant TiO_2 dopé par Fe, Nb, Ta, Pt, Rh, Ag, Pd, Sn, Cd, W, Ce, Zr, Cu, Ru, Mo, Al, Bi, V, Co et/ou Ni, éventuellement leurs oxydes et/ou sels,

notamment sous forme particulière de dimensions plus petites que celles des particules de TiO_2 et en mélange intime ou alliage avec celles-ci.

Le dopage amplifie le phénomène photocatalytique dû à l'oxyde de titane, en augmentant sa bande d'absorption et/ou en augmentant le nombre de porteurs
5 de charges et/ou en augmentant le rendement et la cinétique des réactions photocatalytiques.

L'élément dopant peut consister en petites particules intercalées entre les cristallites d'oxyde de titane agrégées en nanoparticules, c'est-à-dire intégrées à celles-ci, ou en petites particules réparties à la surface extérieure des
10 nanoparticules de TiO_2 , voire en couche fine nappant la couche photocatalytiquement active.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication du dispositif d'éclairage décrit précédemment, dans lequel ladite couche photocatalytiquement active est formée par voie sol-gel, par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
15 thermique ou assisté par plasma à pression atmosphérique (APPECVD), ou sous vide ou à pression réduite notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique (magnétron).

Les procédés sol-gel sont particulièrement bien adaptés à des dépôts sur paroi de formes complexes.

20 Selon un procédé préféré de préparation de la couche à haute activité photocatalytique, celle-ci est formée en structure mésoporeuse par voie sol-gel comprenant :

- la préparation d'une composition liquide comprenant au moins un précurseur du matériau essentiellement minéral constituant la structure
25 mésoporeuse de ladite couche et au moins un agent structurant organique,
- la précipitation du précurseur autour de l'agent structurant organique et la croissance de molécules dérivées du précurseur,
- l'ajout dans la composition liquide de nanoparticules ou de cristallites
30 élémentaires d'oxyde de titane éventuellement dopé, de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm,
- l'application de la composition sur la surface à revêtir,

- l'élimination de l'agent structurant organique, les cristallites d'oxyde de titane étant incorporées dans la structure mésoporeuse tout en y préservant essentiellement leur intégrité, plusieurs d'entre elles pouvant y être agrégées en nanoparticules.

5 De préférence, la température n'excède pas 250 °C dans la mise en œuvre de ce procédé, de manière à préserver une trempe classique de verre. Ainsi, l'étape d'élimination de l'agent structurant peut consister en un chauffage à 250 °C pendant 2 heures, ou bien une irradiation aux UVA à température ambiante.

D'autres objets de l'invention sont :

- 10 - une paroi à base de verre ou de matière plastique destinée au dispositif d'éclairage décrit précédemment, et
- l'application du dispositif d'éclairage ci-dessus à l'éclairage d'un tunnel, l'éclairage public, des pistes d'aéroport, ou à des phares ou feux de signalisation de véhicules de transport terrestres, aquatiques ou
- 15 aériens, notamment de véhicules automobiles, ainsi qu'à l'éclairage d'intérieur.

L'invention est illustrée par l'exemple ci-dessous.

EXEMPLE

On dépose sur le verre sous forme encore d'un ruban de verre float , une

20 sous-couche à base d'oxycarbure de silicium noté par commodité SiOC (sans préjuger du taux réel d'oxygène et de carbone dans le revêtement). Cette sous-couche est déposée par CVD à partir de précurseurs Si, en particulier d'un mélange de SiH₄ et d'éthylène en dilution dans de l'azote, à l'aide d'une buse disposée au-dessus et transversalement au ruban de verre float d'une ligne de

25 production de verre plat, dans l'enceinte float, quand le verre est encore à une température d'environ 550 à 600°C. Le revêtement obtenu a une épaisseur d'environ 50 nm et un indice de réfraction d'environ 1,55. On découpe des échantillons de verre float muni de sa sous-couche SiOC barrière aux alcalins ainsi obtenu aux dimensions d'un couvercle de lampe de tunnel ; ces échantillons

30 sont lavés, rincés, séchés et soumis à un traitement UV ozone pendant 45 min.

Lorsque le verre est soumis à un bombage/trempe, une alternative à la sous-couche SiOC par CVD dans le float, est une couche SiO₂ par sol-gel en

reprise, sur verre bombé/trempe, pratiquement à froid ou à température n'excédant pas 250 °C permettant de garder le bénéfice de la trempe.

Cette couche est en effet équivalente à SiOC par CVD dans la fonction barrière à la diffusion des alcalins.

5 On forme sur la sous-couche un revêtement à structure mésoporeuse.

La composition liquide de traitement est obtenue en mélangeant dans une première étape 22,3 ml de tétraéthoxysilane, 22,1 ml d'éthanol absolu, 9 ml de HCl dans de l'eau déminéralisée (pH 1,25) jusqu'à ce que la solution devienne limpide, puis en plaçant le ballon au bain marie à 60°C pendant 1h.

10 Dans une deuxième étape, on ajoute au sol obtenu précédemment une solution d'un copolymère blocs polyoxyéthylène-polyoxypropylène commercialisé par la société BASF sous la marque enregistrée Pluronic PE6800 (masse molaire 8000), en proportions telles que le rapport molaire PE6800/Si = 0,01. Ceci est obtenu en mélangeant 3,78 g de PE6800, 50 ml d'éthanol et 25 ml du sol.

15 Les nanoparticules de TiO₂ cristallisées anatase et de taille 50 nm environ sont ajoutées à la composition liquide ainsi obtenue, juste avant le dépôt sur échantillon. Le dépôt se fait par spin coating en quantité de départ de 3 ml par échantillon. (D'autres techniques de dépôt équivalentes sont le dip coating, la pulvérisation, l'enduction laminaire, le roll coating, le flow coating...)

20 Les échantillons sont ensuite chauffés à 250 °C pendant 2 heures.

Les pores du revêtement ainsi formé ont une taille de 4-5 nm.

On vérifie par analyse SIMS du revêtement à structure mésoporeuse que le rapport atomique Ti/Si est exactement identique à celui de la composition liquide de départ. L'analyse SIMS permet également de vérifier que les nanoparticules
25 sont réparties de façon homogène dans les trois dimensions du revêtement.

L'épaisseur E des revêtements en nm est mesurée à partir de profils SIMS et de clichés MEB.

La quantité de TiO₂ en µg/cm² est évaluée par fluorescence X.

On mesure l'activité photocatalytique de la façon suivante :

- 30 1. - test réalisé sur environ 15 cm² de revêtement ;
2. - pesée de l'échantillon et mesure de l'épaisseur du substrat, de la transmission lumineuse T_L et du flou T_d (tous deux en %) ;

3. - dépôt par spray d'une solution d'acide palmitique (8 grammes d'acide pour 1 l de chloroforme), avec une distance verre/spray de 20 cm, sur substrat vertical, et 3 à 4 passages successifs ;
4. - pesée de l'échantillon après dépôt de l'acide palmitique pour évaluer l'épaisseur d'acide palmitique déposée en nanomètres ;
5. - mesure de la transmission lumineuse T_L et du flou T_d après dépôt ;
6. - mesure de la variation du flou en fonction du temps d'irradiation sous UVA d'intensité environ 50W/m^2 ;
7. - détermination graphique du temps au bout duquel le flou a diminué de 50% : temps appelé $T_{1/2}$ (disparition) ;
8. - évaluation de l'activité photocatalytique du revêtement en vitesse de disparition de l'acide palmitique v (en nm/h) , qui est définie de la façon suivante :

$$v(\text{nm/h}) = (\text{épaisseur d'acide palmitique (nm)}) / (2 \times T_{1/2} \text{ (disparition (h))})$$

- 15 On mesure également la valeur de l'activité photocatalytique ramenée à la quantité de TiO_2 dans le revêtement. Enfin, on indique les propriétés optiques de réflexion lumineuse R_l et de flou T_d (en %).

Le rapport Ti/Si est égal à 1.

On obtient :

- 20 $E = 454 \text{ nm}$
- $\text{TiO}_2 = 33,3 \mu\text{g/cm}^2$
- $V = 620 \text{ nm/h}$
- $V/\text{TiO}_2 = 18 \text{ nm.h}^{-1}.\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$
- $R_l = 9,7 \%$
- 25 $T_d = 0,3 \%$

Deux lampes de tunnel au sodium, ne rayonnant pratiquement pas d'UVA, et deux du type fluorescentes, sont équipées d'un couvercle en verre traité selon l'exemple.

- 30 Deux lampes de chaque type précité sont équipées d'un couvercle en verre float non traité.

On place séparément pendant 84 jours une lampe de chaque type avec couvercle en verre traité, et une avec couvercle en verre non traité en zone

d'entrée de tunnel d'une part, en zone centrale de tunnel recevant quasiment pas ou très peu d'UVA de l'atmosphère extérieure.

On veille lors du démontage que les verres traités ne soient pas exposés aux UVA non présents dans le tunnel.

- 5 Les lampes ne sont pas mises sous tension en permanence, le tunnel étant rarement éclairé à 100 %, mais 9 h 30 par jour en moyenne.

Les verres traités sont parfaitement mouillants à l'installation.

Les couvercles sont examinés de la façon suivante :

- observations visuelles de la pollution ;
- 10 • relevé sur un chiffon des poussières déposées sur une surface de 5 cm² : révélateur de l'état d'encrassement, et permet d'appréhender la facilité de nettoyage (fonction « easy to clean ») ;
- évaluation de l'hydrophilie en déposant quelques gouttes d'eau désionisée à la surface du verre.

- 15 Les résultats sont consignés dans les tableaux ci-dessous :

Zone d'entrée	Lampe fluo		Lampe sodium	
	Traité	Non traité	Traité	Non traité
Observations visuelles	Peu de poussières	Présence de poussières qui génèrent un voile	Peu de poussières	Présence de poussières qui génèrent un voile
Test au chiffon	Peu sale	Sale	Peu sale	Sale
Hydrophilie	Mouillant	Non mouillant	Mouillant	Mouillant

Tableau 1 : Expertise en zone d'entrée pour les 2 types de lampes

Zone centrale	Lampe fluo		Lampe sodium	
	Traité	Non traité	Traité	Non traité
Observations visuelles	Présence de poussières qui génèrent un voile	Présence de poussières qui génèrent un voile + important que sur verres traités	Présence de poussières qui génèrent un voile Pas de différence très nette entre les 2 verres	
Test au chiffon	Très sale, mais poussières « faciles à décoller »	Très sale, mais impression de « gras »	Très sale dans les 2 cas Pas de différence très nette entre les 2 verres	
Hydrophilie	Mouillant	Non mouillant	Mouillant	Non mouillant

Tableau 2 : Expertise en zone centrale pour les 2 types de lampes

- 5 La différence de comportement dans la zone d'entrée peut s'expliquer par :
- la présence d'UVA qui entrent dans le tunnel, et permettent à la couche TiO_2 d'être plus performante
 - des pollutions moins confinées qu'en zone centrale

10 Dans la partie centrale, on observe une pollution des verres, même traités, et un caractère hydrophile maintenu pour les verres traités. Par contre, pour les luminaires traités contenant les lampes fluo (émission d'UVA et donc activation de la couche), la pollution se présente sous forme de poussières sèches qui se détachent très facilement de la surface. Sur les verres non traités on observe une adhésion forte avec la présence de pollutions grasses.

15 Ainsi les inventeurs mettent-ils à disposition des lampes durablement propres et/ou faciles à nettoyer dans les conditions d'illumination les plus faibles, et de pollution les plus fortes.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un dispositif d'éclairage comprenant une source de lumière et une paroi laissant passer une partie au moins du rayonnement émis par ladite source, ladite paroi étant essentiellement constituée de verre trempé de telle sorte qu'une surface de 50 x 50 mm se casse en 40 morceaux au moins, et étant revêtue sur une partie au moins d'une au moins de ses deux faces d'une couche photocatalytiquement active comprenant TiO_2 laquelle est formée en structure mésoporeuse par voie sol-gel, le dit procédé comprenant :

- la préparation d'une composition liquide comprenant au moins un précurseur du matériau essentiellement minéral constituant la structure mésoporeuse de ladite couche et au moins un agent structurant organique;
- la précipitation du précurseur autour de l'agent structurant organique et la croissance de molécules dérivées du précurseur;
- l'ajout dans la composition liquide de nanoparticules ou de cristallites élémentaires d'oxyde de titane, de diamètres compris entre 0,5 et 100 nm;
- l'application de la composition sur la surface à revêtir; et
- l'élimination de l'agent structurant organique, les cristallites d'oxyde de titane étant incorporées dans la structure mésoporeuse tout en y préservant essentiellement leur intégrité,

ledit procédé étant tel que ne sont pas mises en oeuvre des températures supérieures à 250°C, de manière à préserver une trempe classique de verre.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'oxyde de titane est dopé.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel plusieurs des cristallites d'oxyde sont agrégées en nanoparticules.

4. Dispositif d'éclairage obtenu par le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 3.
5. Dispositif d'éclairage selon la revendication 4, dans lequel le verre de la paroi est trempé de telle sorte qu'une surface de 50 x 50 mm se casse en plus de 60 morceaux.
6. Dispositif d'éclairage selon la revendication 4 ou 5, dans lequel au moins dans une zone de sa surface orientée vers ladite couche photocatalytiquement active, ladite paroi en verre ne comporte pas d'oxydes alcalins et alcalino-terreux en proportion totale excédant 15% en poids, ni d'oxyde de sodium en proportion excédant 10% en poids.
7. Dispositif d'éclairage selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans lequel entre ladite paroi et ladite couche photocatalytiquement active est intercalée une couche barrière à la diffusion des alcalins du verre, ou anti-rayures.
8. Dispositif selon la revendication 7, dans lequel la couche barrière est à base de silicium.
9. Dispositif d'éclairage selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel ladite couche photocatalytiquement active a une épaisseur comprise entre 100 et 1000 nm, et contient 1 à 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de TiO_2 .
10. Dispositif d'éclairage selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel ladite couche photocatalytiquement active a une épaisseur comprise entre 100 et 1000 nm, et contient 2 à 65 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de TiO_2 .
11. Dispositif d'éclairage selon l'une quelconque des revendications 4 à 10, comprenant un moyen d'aspersion de liquide sur ladite couche photocatalytiquement active.
12. Dispositif d'éclairage selon l'une quelconque des revendications 4 à 11, dans lequel ladite paroi est revêtue au moins sur sa face opposée à ladite source de lumière de ladite couche photocatalytiquement active.

13. Dispositif d'éclairage selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, dans lequel ladite couche comprend TiO_2 dopé par Fe, Nb, Ta, Pt, Rh, Ag, Pd, Sn, Cd, W, Ce, Zr, Cu, Ru, Mo, Al, Bi, V, Co et/ou Ni.
14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, dans lequel ladite couche comprend TiO_2 dopé par un oxyde et/ou sel de Fe, Nb, Ta, Pt, Rh, Ag, Pd, Sn, Cd, W, Ce, Zr, Cu, Ru, Mo, Al, Bi, V, Co et/ou Ni, sous forme particulaire de dimensions plus petites que celles des particules de TiO_2 et en mélange intime ou alliage avec celles-ci.
15. Application du dispositif d'éclairage tel que défini à l'une quelconque des revendications 4 à 14, à l'éclairage d'un tunnel, l'éclairage public, des pistes d'aéroport, ou à des phares ou feux de signalisation de véhicules de transport terrestre, aquatique ou aérien, ainsi qu'à l'éclairage d'intérieur.
16. Application selon la revendication 15, dans laquelle les véhicules sont des véhicules automobiles.