



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 286 264**

⑤1 Int. Cl.:

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/245 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **02750008 .1**

⑧6 Fecha de presentación : **12.07.2002**

⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1417158**

⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2004**

⑤4 Título: **Recubrimiento fotoactivo, artículo recubierto y método para realizarlo.**

③0 Prioridad: **13.07.2001 US 305191 P**
11.07.2002 US 193447

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2007

⑦3 Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

⑦2 Inventor/es: **Johnson, Christopher;**
Harris, Caroline, S. y
Greenberg, Charles, B.

⑦4 Agente: **Ungría López, Javier**

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

Recubrimiento fotoactivo, artículo recubierto y método para realizarlo.

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos de depositar recubrimientos fotoactivos en un sustrato (por ejemplo, una hoja de vidrio o una cinta continua de vidrio flotante), a métodos de incrementar la fotoactividad de un recubrimiento, y a artículos manufacturados preparados según los métodos.

10

2. Consideraciones técnicas

Para muchos sustratos, por ejemplo, sustratos de vidrio tales como ventanas arquitectónicas, lunas transparentes para automóviles, y ventanas de avión, es deseable para la buena visibilidad que la superficie del sustrato esté sustancialmente libre de contaminantes superficiales, tales como contaminantes superficiales orgánicos e inorgánicos comunes, para que su duración sea lo más larga posible. Tradicionalmente, esto significa que dichas superficies se limpian frecuentemente. Esta operación de limpieza se lleva a cabo normalmente limpiando manualmente la superficie con o sin la ayuda de soluciones limpiadoras químicas. Este acercamiento puede requerir mucha mano de obra, tiempo y/o costos. Por consiguiente, se necesitan sustratos, en particular sustratos de vidrio, que tengan superficies que sean más fáciles de limpiar que los sustratos de vidrio existentes y que reduzca la necesidad o la frecuencia de dicha limpieza manual.

Es conocido que se puede incorporar algunos óxidos de metales semiconductores a un recubrimiento para proporcionar un recubrimiento fotoactivo (a continuación "PA"). Los términos "fotoactivo" o "fotoactivamente" se refieren a la fotogeneración de un par hueco-electrón cuando es iluminado por radiación de una frecuencia particular, generalmente luz ultravioleta ("UV"). Por encima de un cierto grosor mínimo, estos recubrimientos PA son típicamente fotocatalíticos (a continuación "PC"). Por "fotocatalítico" se entiende un recubrimiento que tiene propiedades de autolimpieza, es decir, un recubrimiento que, a la exposición a cierta radiación electromagnética, tal como UV, interactúa con contaminantes orgánicos en la superficie del recubrimiento para degradar o descomponer los contaminantes orgánicos. Además de sus propiedades de autolimpieza, estos recubrimientos PC también son típicamente hidrófilos, es decir, se humedecen con un ángulo de contacto con agua de generalmente menos de 20 grados. La hidrofiliidad de los recubrimientos PC ayuda reducir la neblina, es decir, la acumulación de gotitas de agua en el recubrimiento, que puede disminuir la transmisión de luz visible y la visibilidad a través del sustrato recubierto.

Generalmente, cuanto más gruesos son estos recubrimientos PC, mejor es la fotoactividad, es decir, más corto es el tiempo para romper al menos o descomponer contaminantes orgánicos en el recubrimiento. Con el fin de aumentar la actividad fotocatalítica del recubrimiento, se han incorporado en el recubrimiento cocatalizadores de mejora fotocatalítica, tal como el referido en la Patente de Estados Unidos número 6.603.363. Si estos cocatalizadores conocidos aumentan la actividad fotocatalítica de un recubrimiento típicamente depende, al menos en parte, de dónde esté situado el cocatalizador en la estructura de recubrimiento, es decir, la superficie del recubrimiento o en la masa del recubrimiento. A su vez, la posición del cocatalizador en el recubrimiento depende del método de depositar el recubrimiento. Por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos número 6.603.363, la actividad fotocatalítica de un recubrimiento de dióxido de titanio se incrementa cubriendo el recubrimiento de dióxido de titanio con una capa metálica fina de platino, rodio, plata o paladio. La Patente de Estados Unidos número 5.854.169 describe incrementar la actividad fotocatalítica de un recubrimiento de dióxido de titanio por la adición de cocatalizadores conteniendo paladio, platino, rodio, rutenio, tungsteno, molibdeno, oro, plata o cobre. Sin embargo, estos cocatalizadores se depositan típicamente cerca de la superficie del recubrimiento, no incorporado a la masa del recubrimiento, haciendo el proceso de deposición más difícil y lento.

Con el fin de lograr los niveles de grosor de recubrimiento previamente deseados, la actividad fotocatalítica, la aspereza superficial, y la porosidad de recubrimiento, muchos recubrimientos PC se han depositado por técnicas de sol-gel. En un proceso de sol-gel típico, se recubre una suspensión coloidal no cristalizada (la sol) sobre un sustrato a o aproximadamente a temperatura ambiente y forma un gel, que después se calienta para formar un recubrimiento cristalizado. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos número 6.013.372 describe un recubrimiento hidrófilo, fotocatalítico, de autolimpieza formado mezclando partículas de fotocatalizador en una capa de óxido metálico y aplicando la mezcla a un sustrato por un proceso de sol-gel.

Sin embargo, los métodos de recubrimiento de sol-gel convencionales no son económicamente o prácticamente compatibles con algunas condiciones de aplicación o sustratos. Por ejemplo, en un proceso de vidrio flotante convencional, la cinta de vidrio flotante en el baño de metal fundido puede estar demasiado caliente para recibir la sol debido a evaporación o reacción química del solvente usado en la sol. A la inversa, cuando la sol se aplica a sustratos que están por debajo de una temperatura específica para la formación de formas cristalinas del catalizador, los sustratos recubiertos con sol se recalientan a una temperatura suficiente para formar el fotocatalizador cristalizado. Tales operaciones de enfriamiento y calentamiento pueden requerir una inversión sustancial en el equipo, la energía, y los costos de manejo, y puede disminuir de forma significativa la eficiencia de la producción. Además, recalentar un sustrato conteniendo sodio, tal como vidrio de sosa-cal-sílice, a una temperatura suficiente para formar el fotocatalizador cristalizado incrementa la oportunidad de que los iones sodio en el sustrato migren al recubrimiento. Esta migración puede dar lugar a lo que convencionalmente se denomina "envenenamiento con iones sodio" del recubrimiento de-

positado. La presencia de estos iones sodio puede reducir o destruir la actividad fotocatalítica del recubrimiento PC. Además, el método de sol-gel produce típicamente recubrimientos gruesos, por ejemplo, de varias micras de grosor, que puede tener un efecto adverso en las propiedades ópticas y/o estéticas de los artículos recubiertos. Típicamente, a medida que aumenta el grosor del recubrimiento PC, la transmitancia de luz y la reflectancia del recubrimiento pasan por una serie de mínimos y máximos debido a efectos de interferencia óptica. El color reflejado y transmitido del recubrimiento también varía debido a estos efectos ópticos. Así, los recubrimientos suficientemente gruesos para proporcionar las propiedades de autolimpieza deseadas pueden tener características ópticas indeseables.

Por lo tanto, sería ventajoso proporcionar un método de depositar un recubrimiento PA con cocatalizadores fotocatalíticos mejorados que sea compatible con un proceso de vidrio flotante convencional y/o proporcionar un artículo hecho según el método, método y/o artículo que reducen o eliminan al menos algunos de los inconvenientes antes descritos.

Resumen de la invención

En un aspecto de la invención, un método de formar al menos un recubrimiento PA incluye depositar una composición precursora sobre al menos una porción de una superficie de sustrato. La composición precursora incluye un material precursor de recubrimiento fotoactivo, por ejemplo, un material precursor de óxido metálico u óxido metálico semiconductor. En una realización, el material precursor es un material precursor de titanio. La composición precursora también incluye al menos otro material precursor que tiene al menos un metal seleccionado de mejora de la fotoactividad. En una realización, el material de mejora de la fotoactividad es al menos un metal seleccionado de boro, estroncio, circonio, plomo, bario, calcio, hafnio, lantano, o cualesquiera mezclas o combinaciones de los mismos o cualesquiera materiales conteniendo uno o más de los metales anteriores. Se añade a la composición una cantidad suficiente del otro material precursor de tal manera que una relación molar del metal seleccionado a titanio en el recubrimiento fotocatalítico aplicado sea del rango de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05. El recubrimiento PA al menos es uno que da lugar a al menos hidrofiliidad, por ejemplo, hidrofiliidad fotoactiva, del recubrimiento en el sustrato y también puede dar lugar a actividad fotocatalítica suficiente para que sea un recubrimiento PC.

Otro método de formar un recubrimiento fotoactivo incluye depositar una composición precursora por deposición química al vapor sobre al menos una porción de una cinta de vidrio flotante en un baño de metal fundido. La composición precursora incluye un material precursor de recubrimiento fotoactivo y al menos otro material precursor incluyendo un dopante que incrementa la fotoactividad del recubrimiento fotoactivo sobre la del recubrimiento fotoactivo sin el dopante.

Otro método de formar al menos un recubrimiento PA incluye depositar una composición precursora sobre al menos una porción de una superficie de sustrato. La composición precursora incluye al menos un material precursor de titanio. En una realización, el material precursor de titanio incluye titanio y oxígeno, por ejemplo, al menos un alcóxido de titanio, tal como, aunque sin limitación, metóxido de titanio, etóxido de titanio, propóxido de titanio, butóxido de titanio, y análogos o sus isómeros, tal como, aunque sin limitación, isopropóxido de titanio. En otra realización, el material precursor de titanio incluye tetracloruro de titanio. En una realización, la composición precursora también incluye al menos otro material precursor organometálico que tiene al menos un metal seleccionado de boro, estroncio, circonio, plomo, bario, calcio, hafnio, lantano, o sus mezclas o combinaciones. En una realización, el otro material precursor puede ser un óxido, alcóxido, o su mezcla. Los materiales precursores organometálicos ejemplares incluyen, aunque sin limitación, borato de trietilplomo, alcóxido de estroncio, alquilplomo, alquilalcóxido de circonio, alcóxido de lantano, etóxido de estroncio, estroncio-2-etilhexanoato, hexafluoroacetilacetato de estroncio, isopropóxido de estroncio, metóxido de estroncio, estroncio etóxido de tántalo, isopropóxido de titanio estroncio, borato de trietilo (también denominado trietoxiborano o trietiléster de ácido fólico), otros boratos tal como tri-n-butil borato, triisopropilborato, tetra-n-butilplomo, circonio-2-metil-2-butóxido, e isopropóxido de lantano, y sus mezclas.

Otro método de depositar un recubrimiento fotoactivo, por ejemplo, fotocatalítico y/o fotoactivamente hidrófilo, sobre un sustrato incluye colocar un dispositivo de recubrimiento por deposición química al vapor sobre una cinta de vidrio flotante en una cámara flotante y dirigir una composición precursora del dispositivo de recubrimiento sobre la cinta. La composición precursora incluye un material precursor de titanio y al menos otro material precursor que tiene al menos un metal seleccionado de boro, estroncio, plomo, bario, calcio, hafnio, lantano, o cualesquiera de sus mezclas o combinaciones. Se añade otro material precursor suficiente a la composición de tal manera que una relación molar del metal seleccionado a titanio en el recubrimiento fotocatalítico aplicado sea del rango de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05. El sustrato se calienta a una temperatura suficiente para descomponer los materiales precursores para formar el recubrimiento fotoactivo.

Se facilita un método para incrementar la actividad fotocatalítica de un recubrimiento de titanio. El método incluye añadir al recubrimiento de titanio al menos un metal seleccionado de boro, estroncio, circonio, plomo, bario, calcio, hafnio, y lantano, de tal manera que una relación molar del metal seleccionado a titanio en el recubrimiento fotocatalítico sea del rango de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05.

Un método para formar un recubrimiento fotocatalítico incluye depositar una composición precursora sobre al menos una porción de un sustrato. La composición precursora incluye tetracloruro de titanio, una fuente de oxígeno orgánico, y un material precursor conteniendo boro.

Un artículo de la invención incluye un sustrato que tiene al menos una superficie y un recubrimiento fotocatalítico depositado sobre al menos una porción de la superficie de sustrato. El recubrimiento fotocatalítico incluye titanio y al menos un material adicional incluyendo al menos un metal seleccionado de boro, estroncio, circonio, plomo, bario, calcio, hafnio, lantano, y cualesquiera de sus mezclas o combinaciones. El material adicional está presente en el recubrimiento en una cantidad tal que una relación molar del metal seleccionado a titanio en el recubrimiento fotocatalítico sea del rango de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05.

Descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección (no a escala) de una porción de un sustrato que tiene un recubrimiento fotoactivo de la invención depositado encima.

La figura 2 es una vista lateral (no a escala) de un proceso de recubrimiento para aplicar un recubrimiento de óxido metálico fotoactivo de la invención sobre una cinta de vidrio en un baño de metal fundido para un proceso de vidrio flotante.

Y la figura 3 es una vista lateral (no a escala) de una unidad de vidrio aislante que incorpora características de la invención.

Descripción de la invención

En el sentido en que se usan aquí, los términos espaciales o direccionales, tales como “interior”, “exterior”, “arriba”, “abajo”, “superior”, “inferior”, y análogos, se refieren a la invención como se representa en las figuras del dibujo. Sin embargo, se ha de entender que la invención puede asumir varias orientaciones alternativas y, consiguientemente, tales términos no se han de considerar limitativos. Además, en el sentido en que se usa aquí, los términos “depositado” o “dispuesto sobre” significan depositado o dispuesto en, pero no necesariamente en contacto con, la superficie. Por ejemplo, un recubrimiento “depositado sobre” un sustrato no excluye la presencia de una o más películas de recubrimiento de la misma o diferente composición situadas entre el recubrimiento depositado y el sustrato. Adicionalmente, todos los porcentajes aquí descritos son “en peso” a no ser que se indique lo contrario. Todos los valores de actividad fotocatalítica aquí explicados son los determinados por la prueba de ácido esteárico convencional descrita en la Patente de Estados Unidos número 6.027.766. Todos los valores de aspereza eficaz son los determinables por microscopía de fuerza atómica por medición de la aspereza eficaz (RMS) en un área superficial de una micra cuadrada. Adicionalmente, todas las referencias “incorporado por referencia” aquí se han de entender como incorporadas en su totalidad.

Con referencia ahora a la figura 1, se representa un artículo 20 que tiene características de la presente invención. El artículo 20 incluye un sustrato 22 que tiene una primera superficie 21 y una segunda superficie 60. El sustrato 22 no limita la invención y puede ser de cualquier material deseado que tenga cualesquiera características deseadas, tal como sustratos opacos o transparentes. Por “transparente” se entiende que tiene una transmitancia de luz visible superior a 0% a 100%. Por “opaco” se entiende que tiene una transmitancia de luz visible de 0%. Por “luz visible” se entiende energía electromagnética que tiene una longitud de onda en el rango de 400 nanómetros (nm) a 800 nm. Los ejemplos de sustratos adecuados incluyen, aunque sin limitación, sustratos de plástico (tal como poliacrilatos, policarbonatos, y polietilentereftalato (PET)); sustratos de metal; sustratos esmaltados o de cerámica; sustratos de vidrio; o sus mezclas o combinaciones. Por ejemplo, el sustrato 22 puede ser vidrio de sosa-cal-sílice convencional, es decir “vidrio claro”, o puede ser vidrio tintado o de otro color, vidrio de borosilicato, vidrio de plomo, templado, no templado, recocido, o vidrio termorreforzado. El vidrio puede ser de cualquier tipo, tal como vidrio flotante convencional, vidrio plano, o una cinta de vidrio flotante, y puede ser de cualquier composición que tenga cualesquiera propiedades ópticas, por ejemplo, cualquier valor de transmisión visible, transmisión ultravioleta, transmisión infrarroja, y/o transmisión total de energía solar. Se describen tipos de vidrio adecuados para la práctica de la invención, por ejemplo, pero no se han de considerar limitativos, en las Patentes de Estados Unidos números 4.746.347, 4.792.536, 5.240.886, 5.385.872 y 5.393.593. Por ejemplo, el sustrato 22 puede ser una cinta de vidrio flotante, una hoja de vidrio de una ventana arquitectónica, una claraboya, una hoja de una unidad de vidrio aislante, un espejo, una mampara de ducha, mueble de vidrio (por ejemplo, encimera de vidrio o armario de vidrio), o una capa para un parabrisas convencional de automóvil, ventana lateral o trasera, techo solar, o una luna transparente para aviones, para nombrar solamente unos pocos.

Se puede depositar un recubrimiento fotoactivamente mejorado (a continuación “PE”) 24 de la invención sobre al menos una porción del sustrato 22, por ejemplo, sobre toda o una porción de una superficie principal del sustrato 22, tal como sobre toda o una porción de la superficie 21 o la superficie 60. En la realización ilustrada, el recubrimiento PE 24 se representa depositado en la superficie 21. En el sentido en que se usa aquí, el término “fotoactivamente mejorado” se refiere a un material o recubrimiento que es fotoactivo y que incluye al menos un cocatalizador o dopante que sirve para aumentar la fotoactividad del recubrimiento sobre la del recubrimiento sin el cocatalizador. El recubrimiento PE 24 puede ser fotocatalítico, fotoactivamente hidrófilo, o ambos. Por “fotoactivamente hidrófilo” se entiende un recubrimiento en el que el ángulo de contacto de una gota de agua en el recubrimiento disminuye con el tiempo como resultado de la exposición del recubrimiento a radiación electromagnética. Por ejemplo, el ángulo de contacto puede disminuir a un valor inferior a 15°, tal como inferior a 10°, y puede ser superhidrófilo, por ejemplo, disminuye a menos de 5°, después de sesenta minutos de exposición a radiación ultravioleta de una fuente de luz comercializada bajo la denominación comercial UVA 340 de la Q-Panel Company de Cleveland, Ohio, que tiene una intensidad de 24 W/m² en la superficie del recubrimiento PE. Aunque es fotoactivo, el recubrimiento 24 puede

no ser necesariamente fotocatalítico en la medida en que es de autolimpieza, es decir, puede no ser suficientemente fotocatalítico para descomponer material orgánico como mugre en la superficie del recubrimiento en un período de tiempo razonable o económicamente útil.

5 Como se ha descrito anteriormente, el recubrimiento PE 24 incluye (1) un material de recubrimiento fotoactivo y (2) un cocatalizador o dopante mejorador de fotoactividad. El material de recubrimiento fotoactivo (1) puede incluir al menos un óxido metálico, tal como, aunque sin limitación, uno o más óxidos de metal u óxidos de metales semiconductores, tal como óxidos de titanio, óxidos de silicio, óxidos de aluminio, óxidos de hierro, óxidos de plata, óxidos de cobalto, óxidos de cromo, óxidos de cobre, óxidos de tungsteno, óxidos de zinc, óxidos de zinc-estaño, 10 titanato de estroncio, y sus mezclas. El óxido metálico puede incluir óxidos, superóxidos o subóxidos del metal. En una realización, el óxido metálico es cristalino o al menos parcialmente cristalino. En un recubrimiento ejemplar de la invención, el material de recubrimiento fotoactivo es dióxido de titanio. El dióxido de titanio existe en una forma amorfa y tres formas cristalinas, es decir, las formas de anatasa, rutilo y brooquita. El dióxido de titanio de fase anatasa es especialmente útil porque exhibe fuerte fotoactividad mientras que también posee excelente resistencia a ataque 15 químico y excelente durabilidad física. Sin embargo, la fase rutilo o combinaciones de las fases anatasa y/o rutilo con las fases brooquita y/o amorfa también son aceptables para la presente invención.

El cocatalizador mejorador de fotoactividad (2) puede ser cualquier material que incremente la fotoactividad, por ejemplo, la actividad fotocatalítica y/o la hidrofiliidad fotoactiva, del recubrimiento resultante sobre la del recubrimiento sin el cocatalizador. En una realización ejemplar, el cocatalizador incluye al menos un material que tiene al menos un componente seleccionado de boro, estroncio, circonio, plomo, bario, calcio, hafnio, lantano y/o sus mezclas o combinaciones. El cocatalizador está presente en el recubrimiento PE 24 en una cantidad suficiente para aumentar la fotoactividad, por ejemplo, la actividad fotocatalítica y/o la hidrofiliidad fotoactiva del recubrimiento, sin impactar adversamente en el rendimiento deseado del recubrimiento, por ejemplo, la reflectividad, la transmitancia, el color, 25 etc. Por ejemplo, en un recubrimiento PE 24 incluyendo primariamente dióxido de titanio anatasa, el cocatalizador puede estar presente en una cantidad tal que una relación molar del cocatalizador seleccionado (por ejemplo, el metal del cocatalizador) a titanio en el recubrimiento PE 24 sea del rango de 0,001 a 0,05, por ejemplo, 0,005 a 0,03, por ejemplo, $0,01 \pm 0,005$. Adicionalmente, en la práctica de la invención, el cocatalizador no tiene necesariamente que estar concentrado en o cerca de la superficie del recubrimiento 21 sino que, más bien, puede estar depositado de tal 30 manera que esté dispersado o incorporado en la masa del recubrimiento 24.

El recubrimiento PE 24 deberá ser suficientemente grueso para proporcionar un nivel aceptable de fotoactividad, por ejemplo, actividad fotocatalítica y/o hidrofiliidad fotoactiva, para una finalidad deseada. No hay ningún valor absoluto que haga el recubrimiento PE 24 “aceptable” o “inaceptable” porque si un recubrimiento PE 24 tiene un nivel aceptable de fotoactividad varía dependiendo en gran parte de la finalidad y condiciones bajo las que el artículo recubierto PE está siendo usado y los estándares de rendimiento seleccionados para dicha finalidad. Sin embargo, el grosor del recubrimiento PE 24 para lograr hidrofiliidad fotoactiva puede ser mucho menor del necesario para lograr un nivel comercialmente aceptable de actividad de autolimpieza fotocatalítica. Por ejemplo, en una realización, el recubrimiento PE 24 puede tener un grosor en el rango de 10 Å a 5000 Å, donde los recubrimientos más gruesos en 40 este rango pueden tener actividad de autolimpieza fotocatalítica durante al menos algún período de tiempo así como hidrofiliidad. Cuando los recubrimientos se hacen más finos en este rango, la actividad de autolimpieza fotocatalítica disminuye típicamente en relación al rendimiento y/o la duración. Cuando el grosor de recubrimiento disminuye en rangos de 50 Å a 3000 Å, por ejemplo, 100 Å a 1000 Å, por ejemplo, 200 Å a 600 Å, por ejemplo, 200 Å a 300 Å, la actividad de autolimpieza fotocatalítica puede no ser mensurable, pero la hidrofiliidad fotoactiva todavía puede estar 45 presente en presencia de radiación electromagnética seleccionada.

En otro aspecto de la invención, la superficie exterior 25 del recubrimiento PE 24 (es decir la superficie que mira en dirección contraria al sustrato) puede ser mucho más suave que los recubrimientos de autolimpieza previamente conocidos manteniendo al mismo tiempo la hidrofiliidad fotoactiva y/o la actividad fotocatalítica. Por ejemplo, el 50 recubrimiento PE 24, en particular la superficie superior o exterior 25 del recubrimiento, puede tener una aspereza superficial RMS inferior a 5 nm incluso para recubrimientos finos en los rangos anteriores, tal como 200 Å a 300 Å, por ejemplo, menos de 4,9 nm, por ejemplo, menos de 4 nm, por ejemplo, menos de 3 nm, por ejemplo, menos de 2 nm, por ejemplo, menos de 1 nm, por ejemplo, de 0,3 nm a 0,7 nm.

55 En otro aspecto de la invención, el recubrimiento PE 24 se puede hacer más denso que los recubrimientos de autolimpieza hidrófilos previamente conocidos. Por ejemplo, el recubrimiento PE 24 puede ser sustancialmente no poroso. Por “sustancialmente no poroso” se entiende que el recubrimiento es suficientemente denso para que el recubrimiento pueda resistir una prueba de ácido fluorhídrico convencional en el que una gota de 0,5% en peso (% p.) de solución acuosa de ácido fluorhídrico (HF) se coloca en el recubrimiento y cubre con un vidrio de reloj durante 8 minutos 60 (mins) a temperatura ambiente. El HF se enjuaga posteriormente y se examina visualmente si el recubrimiento tiene daño. Una prueba de inmersión en HF alternativa se describe en *Industrial Engineering Chemistry & Research*, Vol. 40, N° 1, página 26, 2001 por Charles Greenberg, aquí incorporado por referencia. El recubrimiento PE más denso 24 de la invención proporciona más protección al sustrato subyacente contra el ataque químico que los recubrimientos de autolimpieza más porosos anteriores y también es más duro y más resistente al rayado que los recubrimientos de 65 autolimpieza aplicados con sol-gel anteriores.

El recubrimiento PE 24 se puede depositar directamente sobre, es decir, en contacto superficial con, la superficie 21 del sustrato 22 como se representa en la figura 1. Incluso con un sustrato conteniendo sodio, tal como vidrio de sosa-

cal-sílice, los recubrimientos PE finos 24 de la invención, por ejemplo, de menos de 1000 Å, no deberán hacerse no fotoactivos por el sodio del sustrato cuando el recubrimiento se aplique por el método en baño descrito más adelante. Por lo tanto, se puede hacer un vidrio de sosa-cal-sílice más fácil de limpiar sin una capa barrera al sodio entre el vidrio y el recubrimiento PE 24 de la invención. Opcionalmente, se podría utilizar dicha capa barrera al sodio convencional.

Alternativamente, se puede interponer una o más capas o recubrimientos entre el recubrimiento PE 24 y el sustrato 22. Por ejemplo, el recubrimiento PE 24 puede ser una capa exterior o la capa exterior de una pila de recubrimientos multicapa presente en el sustrato 22 o el recubrimiento PE 24 puede estar incrustado como una de las capas de la pila distinta de la capa exterior dentro de dicha pila multicapa. Por “una capa exterior” se entiende una capa que recibe suficiente radiación electromagnética de excitación, por ejemplo, radiación ultravioleta, para proporcionar al recubrimiento suficiente fotoactividad de manera que sea al menos fotoactivamente hidrófilo si no necesariamente fotocatalítico. En una realización, el recubrimiento PE 24 es el recubrimiento exterior en el sustrato 22.

Un recubrimiento PE 24 de la invención se puede formar en el sustrato 22 por cualquier método convencional, tal como por uno o más de pirólisis por pulverización, deposición química al vapor (CVD), o deposición en vacío pulverizada por magnetron (MSVD). En el método de pirólisis por pulverización, una composición precursora orgánica o conteniendo que tiene (1) un material precursor de óxido metálico, por ejemplo, un material precursor de titanía, y (2) al menos un material de mejora de la fotoactividad precursor, es decir, un material cocatalizador, tal como un material precursor organometálico, se soporta en una suspensión acuosa, por ejemplo, una solución acuosa, y se dirige hacia la superficie del sustrato 22 mientras el sustrato 22 está a una temperatura suficientemente alta para hacer que la composición precursora descomponga y forme un recubrimiento PE 24 en el sustrato 22. En un método CVD, la composición precursora se soporta en un gas vector, por ejemplo, gas nitrógeno, y dirige hacia el sustrato 22. En el método MSVD, uno o más blancos de cátodo conteniendo metal son pulverizados bajo una presión reducida en una atmósfera inerte o conteniendo oxígeno para depositar un recubrimiento de pulverización sobre el sustrato 22. El sustrato 22 se puede calentar durante o después del recubrimiento para hacer que la cristalización del recubrimiento de pulverización forme el recubrimiento PE 24. Por ejemplo, se puede pulverizar un cátodo para obtener el material precursor de óxido metálico (1) y se puede pulverizar otro cátodo para obtener el material cocatalizador (2). Alternativamente, se puede pulverizar un solo cátodo ya dopado con el cocatalizador deseado para formar el recubrimiento PE 24.

Cada uno de los métodos tiene ventajas y limitaciones dependiendo de las características deseadas del recubrimiento PE 24 y el tipo de proceso de fabricación de vidrio. Por ejemplo, en un proceso de vidrio flotante convencional se vierte vidrio fundido sobre un depósito de metal fundido, por ejemplo, estaño, en un baño de metal fundido (estaño) para formar una cinta continua de vidrio flotante. Las temperaturas de la cinta de vidrio flotante en el baño de estaño son generalmente del rango de 1203°C (2200°F) en el extremo de suministro del baño a 592°C (1100°F) en el extremo de salida del baño. La cinta de vidrio flotante se saca del baño de estaño y recuece, es decir, se enfría de forma controlable, en un horno antes de cortarla en hojas de vidrio de la longitud y anchura deseadas. La temperatura de la cinta de vidrio flotante entre el baño de estaño y el horno de recocido es generalmente del rango de 480°C (896°F) a 580°C (1076°F) y la temperatura de la cinta de vidrio flotante en el horno de recocido es generalmente del rango de 204°C (400°F) a 557°C (1035°F) máximo. Las Patentes de Estados Unidos números 4.466.562 y 4.671.155 proporcionan una explicación del proceso de vidrio flotante.

Los métodos de CVD y pirólisis por pulverización pueden ser preferibles al método MSVD en un proceso de vidrio flotante porque son más compatibles con sustratos de recubrimiento continuo, tal como cintas de vidrio flotante, a temperaturas elevadas. Se describen métodos ejemplares de recubrimiento por CVD y pirólisis por pulverización en las Patentes de Estados Unidos números 4.344.986, 4.393.095, 4.400.412, 4.719.126, 4.853.257, y 4.971.843.

En la práctica de la invención, se puede emplear uno o más aparatos de recubrimiento CVD en varios puntos en el proceso de fabricación de cinta de vidrio flotante. Por ejemplo, se puede emplear un aparato de recubrimiento CVD cuando la cinta de vidrio flotante avanza a través del baño de estaño, después de salir del baño de estaño, antes de entrar en el horno de recocido, cuando avanza a través del horno de recocido, o después de salir del horno de recocido. Dado que el método CVD puede recubrir una cinta de vidrio flotante móvil resistiendo los entornos duros asociados con la fabricación de la cinta de vidrio flotante, el método CVD es especialmente adecuado para proporcionar el recubrimiento PE 24 en la cinta de vidrio flotante en el baño de estaño fundido. Las Patentes de Estados Unidos números 4.853.257, 4.971.843, 5.536.718, 5.464.657, 5.714.199, y 5.599.387, describen aparatos y métodos de recubrimiento CVD que pueden ser usados en la práctica de la invención para recubrir una cinta de vidrio flotante en un baño de estaño fundido.

Por ejemplo, como se representa en la figura 2, uno o más recubridoras CVD 50 pueden estar situadas en el baño de estaño 52 encima del baño de estaño fundido 54. Cuando la cinta de vidrio flotante 56 se desplaza a través del baño de estaño 52, la composición precursora vaporizada (es decir, el material precursor de recubrimiento fotoactivo (1), por ejemplo, material precursor de óxido metálico, y el material cocatalizador mejorador de fotoactividad (2), por ejemplo, material precursor organometálico), se puede añadir a un gas vector y dirigir sobre la superficie superior 21 de la cinta 56. La composición precursora se descompone para formar un recubrimiento PE 24 de la invención. El material cocatalizador (2) puede ser al menos parcialmente soluble en el material precursor del recubrimiento (1), tal como completamente soluble en el material precursor del recubrimiento (1) en las condiciones de deposición deseadas. Cualquier cantidad deseada del material cocatalizador (2) para lograr una cantidad deseada de fotoactividad, por ejemplo, hidrofiliidad fotoactiva y/o actividad fotocatalítica, puede ser añadida, mezclada o solubilizada en el material precursor del recubrimiento (1). Por ejemplo, el material cocatalizador puede ser un material organometálico,

tal como un material de alcóxido (por ejemplo, un alcóxido de metales de transición) que tiene un punto de ebullición inferior a 200°C. Alternativamente, los dos precursores separados pueden ser vaporizados y combinados por separado.

Los materiales precursores de recubrimiento ejemplares (1) (por ejemplo, materiales precursores de titania) que pueden ser usados en la práctica de la presente invención para formar recubrimientos PE de dióxido de titanio 24 por el método CVD incluyen, aunque sin limitación, óxidos, subóxidos, o superóxidos de titanio. En una realización, el material precursor (1) puede ser uno o más alcóxidos de titanio, tal como, aunque sin limitación, metóxido de titanio, etóxido de titanio, propóxido de titanio, butóxido de titanio, y análogos o sus isómeros. Los materiales precursores ejemplares adecuados para la práctica de la invención incluyen, aunque sin limitación, tetraisopropóxido de titanio (Ti(OC₃H₇)₄) (a continuación "TTIP") y tetraetóxido de titanio (Ti(OC₂H₅)₄) (a continuación "TTET"). Alternativamente, el material precursor de titania (1) puede ser tetracloruro de titanio.

El material cocatalizador (por ejemplo, dopante) puede ser cualquier material que mejore o afecte a la fotoactividad, por ejemplo, actividad fotocatalítica y/o hidrofiliidad fotoactiva, del recubrimiento resultante de manera deseada. El material cocatalizador puede incluir uno o más de boro, estroncio, circonio, plomo, bario, calcio, hafnio, lantano y/o cualesquiera de sus mezclas o combinaciones. Por ejemplo, el material cocatalizador puede incluir uno o más de borato de triálquilo, alcóxido de estroncio, alquilplomo, alquilalcóxido de circonio, alcóxido de lantano, etóxido de estroncio, estroncio-2-etilhexanoato, hexafluoroacetilacetato de estroncio, isopropóxido de estroncio, metóxido de estroncio, estroncio etóxido de tántalo, isopropóxido de titanio estroncio, borato de trietilo (también denominado trietoxiborano o trietilo éster de ácido bórico), otros boratos tal como borato de tri-n-butilo, triisopropil borato, tetra-n-butil plomo, circonio-2-metil-2-butóxido, isopropóxido de lantano, y/o cualesquiera de sus mezclas o combinaciones. Los gases vehículo ejemplares que pueden ser usados en el método CVD de la invención incluyen, aunque sin limitación, aire, nitrógeno, oxígeno, amoníaco, y sus mezclas. La concentración de la composición precursora en el gas vector puede variar dependiendo de la composición precursora específica usada. Sin embargo, se anticipa que para recubrimientos que tienen un grosor de aproximadamente 200 Å, la concentración de composición precursora en el gas vector estará típicamente en el rango de 0,01% en volumen a 0,1% en volumen, por ejemplo, 0,01% en volumen a 0,06% en volumen, por ejemplo, 0,015% en volumen a 0,06% en volumen; por ejemplo, 0,019% en volumen a 0,054% en volumen.

Para el método CVD (así como el método de pirólisis por pulverización explicado más adelante), la temperatura del sustrato 22 (tal como una cinta de vidrio flotante 56) durante la formación del recubrimiento PE 24 deberá estar dentro del rango que haga que la composición precursora conteniendo metal se descomponga y forme un recubrimiento que tiene una cantidad deseada de fotoactividad, por ejemplo, actividad fotocatalítica, hidrofiliidad fotoactiva, o ambas. El límite inferior de este rango de temperatura está afectado en gran parte por la temperatura de descomposición de la composición precursora seleccionada. Para los precursores conteniendo titanio antes enumerados, el límite de temperatura inferior del sustrato 22 para proporcionar suficiente descomposición de la composición precursora es generalmente del rango de 400°C (752°F) a 500°C (932°F). El límite superior de este rango de temperatura puede estar afectado por el método de recubrir el sustrato. Por ejemplo, donde el sustrato 22 es una cinta de vidrio flotante 56 y el recubrimiento PE 24 se aplica a la cinta de vidrio flotante 56 en el baño de estaño fundido 52 durante la fabricación de la cinta de vidrio flotante 56, la cinta de vidrio flotante 56 puede alcanzar temperaturas superiores a 1000°C (1832°F). La cinta de vidrio flotante 56 puede ser atenuada o dimensionada (por ejemplo estirada o comprimida) a temperaturas superiores a 800°C (1472°F). Si el recubrimiento PE 24 se aplica a la cinta de vidrio flotante 56 antes o durante la atenuación, el recubrimiento PE 24 se puede fisurar u ondular cuando la cinta de vidrio flotante 56 es estirada o comprimida respectivamente. Por lo tanto, el recubrimiento PE 24 puede ser aplicado cuando la cinta de vidrio flotante 56 es dimensionalmente estable (a excepción de la contracción térmica con el enfriamiento), por ejemplo, por debajo de 800°C (1472°F) para vidrio de sosa-cal-sílice, y la cinta de vidrio flotante 56 está a una temperatura para descomponer el precursor conteniendo metal, por ejemplo, superior a 400°C (752°F).

Para pirólisis por pulverización, las Patentes de Estados Unidos números 4.719.126, 4.719.127, 4.111.150 y 3.660.061 describen aparatos y métodos de pirólisis por pulverización que pueden ser usados con un proceso convencional de fabricación de cinta de vidrio flotante. Aunque el método de pirólisis por pulverización como el método CVD es bien adecuado para recubrir una cinta de vidrio flotante móvil, la pirólisis por pulverización tiene equipo más complejo que el equipo CVD y generalmente se emplea entre el extremo de salida del baño de estaño y el extremo de entrada del horno de recocido.

Composiciones precursoras conteniendo metal ejemplares que pueden ser usadas en la práctica de la invención para formar recubrimientos PE por el método de pirólisis por pulverización incluyen reactivos organometálicos relativamente insolubles en agua, específicamente compuestos de acetilacetato de metal, que se muelen a chorro o en húmedo a un tamaño de partícula de menos de 10 micras y suspenden en un medio acuoso por el uso de un agente químico de humectación. Un material precursor de acetilacetato de metal adecuado para formar un recubrimiento PE conteniendo dióxido de titanio es acetilacetato de titanilo (TiO(C₅H₇O₂)₂). Un cocatalizador de mejora de la fotoactividad, tal como el descrito anteriormente, puede ser mezclado con o solubilizado con el material precursor de acetilacetato. En una realización, la concentración relativa del acetilacetato de metal y materiales precursores cocatalizadores en la suspensión acuosa es del rango de 5 a 40% en peso de la suspensión acuosa. El agente de humectación puede ser cualquier surfactante de formación de espuma relativamente baja, incluyendo composiciones aniónicas, iniónicas o catiónicas. En una realización, el surfactante es iniónico. El agente de humectación se añade típicamente a 0,24% por peso, pero puede ser del rango de 0,01% a 1% o más. El medio acuoso puede ser agua destilada o desionizada. Se describen suspensiones acuosas para deposición pirolítica de películas conteniendo metal en la Patente de Estados Unidos número 4.719.127, en particular en la columna 2, línea 16, a la columna 4, línea 48.

Como apreciarán los expertos en la técnica, la superficie inferior 60 de la cinta de vidrio flotante que descansa directamente en el estaño fundido (comúnmente denominado el “lado de estaño”) tiene en la superficie estaño difundido que proporciona al lado de estaño una configuración de absorción de estaño que es diferente de la superficie opuesta 21 no en contacto con el estaño fundido (comúnmente denominado “el lado de aire”). El recubrimiento PE de la invención se puede formar en el lado de aire de la cinta de vidrio flotante mientras se soporta en el estaño por el método CVD como se ha descrito anteriormente, en el lado de aire de la cinta de vidrio flotante después de salir del baño de estaño por los métodos de CVD o pirólisis por pulverización, y/o en el lado de estaño de la cinta de vidrio flotante después de salir del baño de estaño por el método CVD.

Como alternativa a incluir oxígeno en la atmósfera del baño de estaño para formar recubrimientos de óxido, la composición precursora puede incluir una o más fuentes de oxígeno orgánico. El oxígeno orgánico puede ser, por ejemplo, un éster o éster carboxilato, tal como un alquil éster que tiene un grupo alquilo con una β -hidrógeno. Los ésteres adecuados pueden ser alquil ésteres que tienen un grupo alquilo de C_2 a C_{10} . Se describen ésteres ejemplares que se pueden usar en la práctica de la invención en WO 00/75087, incorporada aquí por referencia.

Con respecto a MSVD, las Patentes de Estados Unidos números 4.379.040, 4.861.669, 4.900.633, 4.920.006, 4.938.857, 5.328.768, y 5.492.750, describen aparatos y métodos de MSVD para recubrir por pulverización películas de óxido metálico en un sustrato, incluyendo un sustrato de vidrio. El proceso MSVD no es generalmente compatible con proporcionar un recubrimiento PE sobre una cinta de vidrio flotante durante su fabricación porque, entre otras cosas, el proceso MSVD requiere presión reducida durante la operación de deposición catódica, que es difícil de formar sobre una cinta continua de vidrio flotante móvil. Sin embargo, el método MSVD es aceptable para depositar el recubrimiento PE 24 en el sustrato 22, por ejemplo, una hoja de vidrio. El sustrato 22 puede ser calentado a temperaturas en el rango de 400°C (752°F) a 500°C (932°F) de modo que el recubrimiento pulverizado MSVD en el sustrato cristalice durante el proceso de deposición, eliminando por ello una posterior operación de calentamiento. En general, no se prefiere calentar el sustrato durante la deposición catódica porque la operación de calentamiento adicional durante la deposición catódica puede disminuir la producción. Alternativamente, el recubrimiento por deposición catódica puede ser cristalizado dentro del aparato de recubrimiento MSVD directamente y sin post-tratamiento de calor usando un plasma de alta energía, pero de nuevo a causa de su tendencia a reducir la producción a través de una recubridora MSVD, puede no ser preferible.

Un método ejemplar de proporcionar un recubrimiento PE (especialmente un recubrimiento PE de 300 Å o menos y que tiene una aspereza superficial RMS de 2 nm o menos) usando el método MSVD es depositar catódicamente un recubrimiento conteniendo cocatalizador en el sustrato, quitar el recubierto sustrato de la recubridora MSVD, y a continuación tratar por calor el sustrato recubierto para cristalizar el recubrimiento depositado catódicamente. Por ejemplo, aunque sin limitar la invención, en una realización se puede depositar catódicamente un blanco de metal titanio dopado con al menos un material cocatalizador mejorador de fotoactividad seleccionado de boro, estroncio, circonio, plomo, bario, calcio, hafnio, lantano, y/o sus mezclas, en una atmósfera de argón/oxígeno que tiene 5-50%, tal como 20% de oxígeno, a una presión de 5-10 millitorr para depositar catódicamente un recubrimiento de dióxido de titanio dopado de un grosor deseado en el sustrato 22. El recubrimiento depositado no se cristaliza. El sustrato recubierto se saca de la recubridora y calienta a una temperatura del rango de 400°C (752°F) a 600°C (1112°F) durante un período de tiempo suficiente para promover la formación de la forma cristalina de dióxido de titanio para dar fotoactividad. Generalmente es suficiente al menos una hora a una temperatura en el rango de 400°C (752°F) a 600°C (1112°F). Donde el sustrato 22 es una hoja de vidrio cortada de una cinta de vidrio flotante, el recubrimiento PE 24 puede ser depositado catódicamente en el lado de aire y/o el lado de estaño.

El sustrato 22 que tiene el recubrimiento PE 24 depositado por los métodos de CVD, pirólisis por pulverización o MSVD, se puede someter posteriormente a una o más operaciones de recocido post-recubrimiento. Como se puede apreciar, el tiempo y las temperaturas del recocido pueden quedar afectados por varios factores, incluyendo la constitución del sustrato 22, la formación del recubrimiento PE 24, el grosor del recubrimiento PE 24, y si el recubrimiento PE 24 está directamente en contacto con el sustrato 22 o es una capa de una pila multicapa en el sustrato 22.

Si el recubrimiento PE 24 se realiza por el proceso CVD, el proceso de pirólisis por pulverización, o el proceso MSVD, donde el sustrato 22 incluye iones sodio que pueden migrar del sustrato 22 al recubrimiento PE 24 depositado en el sustrato 22, los iones sodio pueden inhibir o destruir la fotoactividad, por ejemplo, la actividad fotocatalítica y/o la hidrofiliidad fotoactiva, del recubrimiento PE 24 formando compuestos inactivos consumiendo al mismo tiempo titanio, por ejemplo, formando titanatos de sodio o produciendo la recombinación de cargas fotoexcitadas. Por lo tanto, se puede depositar una capa barrera a la difusión de iones sodio (SIDB) convencional sobre el sustrato antes de la deposición del recubrimiento PE 24. Una capa SIDS adecuada se explica con detalle en la Patente de Estados Unidos número 6.027.766, aquí incorporada por referencia, y no se explicará aquí con detalle. Con el calentamiento post-recubrimiento se puede utilizar capa barrera al sodio para sustratos conteniendo sodio, tal como vidrio de sosa-silíce. Para aplicar el recubrimiento PE 24 de la invención en un baño de metal fundido, la capa barrera al sodio es opcional.

Los recubrimientos PE 24 de la presente invención pueden ser fotoactivos, por ejemplo, fotocatalíticos y/o fotoactivamente hidrófilos, a la exposición a radiación electromagnética dentro de la banda de fotoabsorción del recubrimiento. Por “banda de fotoabsorción” se entiende el rango de radiación electromagnética absorbido por un material para obtener el material fotoactivo. En una realización, el recubrimiento 24 es fotoactivo cuando se expone a radiación

electromagnética en el rango ultravioleta, por ejemplo, 300 nm a 400 nm, del espectro electromagnético. Las fuentes de radiación ultravioleta incluyen fuentes naturales, por ejemplo, radiación solar, y fuentes artificiales tales como una luz negra o una fuente de luz ultravioleta tal como la fuente de luz UVA-340.

Como se representa en la figura 1, además del recubrimiento PE 24 de la invención, se puede depositar uno o más recubrimientos funcionales 46 en o sobre el sustrato 22. Por ejemplo, se puede depositar un recubrimiento funcional 46 sobre la superficie principal 60 del sustrato 22 que está enfrente de la superficie 21. En el sentido en que se usa aquí, el término “recubrimiento funcional” se refiere a un recubrimiento que modifica una o más propiedades físicas del sustrato en el que se deposita, por ejemplo, propiedades ópticas, térmicas, químicas o mecánicas, y no se sacará del sustrato durante el procesamiento posterior. El recubrimiento funcional 46 puede tener una o más películas de recubrimiento funcional de la misma o diferente composición o funcionalidad. En el sentido en que se usa aquí, los términos “capa” o “película” se refieren a una región de recubrimiento de una composición de recubrimiento deseada o seleccionada. La película puede ser homogénea, no homogénea, o tener un cambio composicional graduado. Una película es “homogénea” cuando la superficie o porción exterior (es decir, la superficie o porción más alejada del sustrato), la superficie o porción interior (es decir, la superficie o porción más próxima al sustrato) y la porción entre las superficies exterior e interior tienen sustancialmente la misma composición. Una película está “graduada” cuando la película tiene una fracción sustancialmente creciente de uno o más componentes y una fracción sustancialmente decreciente de uno o más componentes al pasar de la superficie interior a la superficie exterior o viceversa. Una película es “no homogénea” cuando la película no es homogénea ni graduada. Un “recubrimiento” se compone de una o más “películas”.

El recubrimiento funcional 46 puede ser un recubrimiento conductor eléctrico, tal como, por ejemplo, un recubrimiento de ventana calentada conductor eléctrico como se describe en las Patentes de Estados Unidos números 5.653.903 y 5.028.759, o un recubrimiento de película única o de película múltiple capaz de funcionar como una antena. Igualmente, el recubrimiento funcional 46 puede ser un recubrimiento de control solar, por ejemplo, un recubrimiento de reflexión o absorción de energía visible, infrarroja o ultravioleta. Se encuentran ejemplos de recubrimientos de control solar adecuados, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos números 4.898.789, 5.821.001, 4.716.086, 4.610.771, 4.902.580, 4.716.086, 4.806.220, 4.898.790, 4.834.857, 4.948.677, 5.059.295, y 5.028.759, y también en la Solicitud de Patente de Estados Unidos número 09/058.440. Igualmente, el recubrimiento funcional 46 puede ser un recubrimiento de baja emisividad. Los “recubrimientos de baja emisividad” permiten transmitir energía de longitud de onda visible, por ejemplo, de 400 nm a 780 nm, a través del recubrimiento, pero reflejan energía infrarroja solar de longitud de onda más larga y/o energía infrarroja térmica y se han previsto típicamente para mejorar las propiedades de aislamiento térmico de acristalamientos arquitectónicos. Por “baja emisividad” se entiende emisividad inferior a 0,4, tal como inferior a 0,3, por ejemplo, inferior a 0,2. Se encuentran ejemplos de recubrimientos de baja emisividad, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos números 4.952.423 y 4.504.109 y la referencia británica GB 2.302.102. El recubrimiento funcional 46 puede ser un recubrimiento de una sola capa o de múltiples capas y puede incluir uno o más metales, no metales, semimetales, semiconductores, y/o aleaciones, compuestos, combinaciones, o sus mezclas. Por ejemplo, el recubrimiento funcional 46 puede ser un recubrimiento de óxido de metal de una sola capa, un recubrimiento de óxido metálico de múltiples capas, un recubrimiento de óxido no metálico, o un recubrimiento de múltiples capas.

Ejemplos de recubrimientos funcionales adecuados para uso con la invención se pueden obtener en el mercado de PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pennsylvania bajo las familias de recubrimientos SUNGATE® y SOLARBAN®. Tales recubrimientos funcionales incluyen típicamente una o más películas de recubrimiento antirreflector incluyendo materiales dieléctricos o antirreflectores, tales como óxidos de metal u óxidos de aleaciones de metales, que son típicamente transparentes a luz visible. El recubrimiento funcional 46 también puede incluir películas reflectoras infrarrojas incluyendo un reflector de metal, por ejemplo, un metal noble tal como oro, cobre o plata, o combinaciones o sus aleaciones, y puede incluir además una primera película o película barrera, tal como titanio, como es conocido en la técnica, situada sobre y/o debajo de la capa metálica reflectora.

El recubrimiento funcional 46 se puede depositar de manera convencional, tal como, aunque sin limitación, deposición al vapor por pulverización por magnetron (MSVD), deposición química al vapor (CVD), pirólisis por pulverización (es decir, deposición pirolítica), CVD a presión atmosférica (APCVD), CVD a baja presión (LPCVD), CVD mejorada por plasma (PEVCD), CVD asistida por plasma (PACVD), evaporación térmica o de haz de electrones, deposición por arco catódico, deposición por pulverización de plasma, y deposición química en húmedo (por ejemplo, sol-gel, plateado especular, etc). Por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos números 4.584.206, 4.900.110, y 5.714.199 describen métodos y aparatos para depositar una película conteniendo metal en la superficie inferior de una cinta de vidrio por deposición química al vapor. Tal aparato conocido puede estar situado hacia abajo del baño de estaño fundido en el proceso de vidrio flotante para proporcionar un recubrimiento funcional en el lado inferior de la cinta de vidrio, es decir, el lado opuesto al recubrimiento PE de la invención. Alternativamente, una o más recubridoras CVD pueden estar situadas en el baño de estaño para depositar un recubrimiento funcional por encima o por debajo del recubrimiento PE 24 en la cinta de vidrio flotante. En una realización cuando el recubrimiento funcional se aplica en el lado del recubrimiento PE del sustrato, el recubrimiento funcional se aplica en el baño de estaño antes del recubrimiento PE. Cuando el recubrimiento funcional está en el lado opuesto al recubrimiento PE, el recubrimiento funcional puede ser aplicado después del baño de estaño en el proceso flotante como se ha explicado anteriormente, por ejemplo, en el lado de estaño del sustrato 22 por CVD o MSVD. En otra realización, el recubrimiento PE 24 puede ser depositado sobre toda o una porción de la superficie 60 y el recubrimiento funcional 46 puede ser depositado sobre toda o una porción de la superficie 21.

ES 2 286 264 T3

Un artículo manufacturado ejemplar de la invención se representa en la figura 3 en forma de una unidad de vidrio aislante (IG) 30. La unidad de vidrio aislante tiene una primera hoja 32 espaciada de una segunda hoja 34 por un conjunto espaciador (no representado) y mantenida en posición por un sistema sellante para formar una cámara entre las dos hojas 32, 34. La primera hoja 32 tiene una primera superficie 36 (superficie número 1) y una segunda superficie 38 (superficie número 2). La segunda hoja 34 tiene una primera superficie 40 (superficie número 3) y una segunda superficie 42 (superficie número 4). La primera superficie 36 puede ser la superficie exterior de la unidad IG, es decir, la superficie expuesta al entorno, y la segunda superficie 42 puede ser la superficie interior, es decir la superficie que forma el interior de la estructura. Ejemplos de unidades IG se describen en las Patentes de Estados Unidos números 4.193.236, 4.464.874, 5.088.258, y 5.106.663. En una realización representada en la figura 3, el recubrimiento PE 24 se puede colocar en las superficies número 1 o número 4, tal como en la superficie número 1. El recubrimiento PE 24 reduce la formación de neblina y hace la unidad IG 30 más fácil de limpiar y mantener. En esta realización, se puede depositar uno o más recubrimientos funcionales opcionales 46 como se ha descrito anteriormente sobre al menos una porción de las superficies número 2, número 3 o número 4.

Las ventajas de la presente invención sobre el método de sol-gel de formar recubrimientos de autolimpieza incluyen la capacidad de formar una película de PE fina densa en un sustrato en contraposición a los recubrimientos de autolimpieza generalmente espesantes, porosos, obtenido con el método de recubrimiento de sol-gel. Dado que los recubrimientos PE de la presente invención pueden ser finos, por ejemplo, de menos de 1000 Å, tal como menos de 600 Å, son estéticamente aceptables para uso como un recubrimiento transparente en sustratos de vidrio. Otra ventaja adicional es que el método de proporcionar un recubrimiento PE según la presente invención evita la necesidad de recalentar el sustrato después de la aplicación del recubrimiento o el recubrimiento precursor como se requiere en el método solgel actualmente disponible. Esto no solamente hace que el método presente sea menos costoso y más eficiente, por ejemplo, tiene menos costos de equipo, menos costos de energía, y menos tiempo de producción, sino que también se reduce de forma significativa la posibilidad de migración de iones sodio y a su vez el envenenamiento por iones sodio del recubrimiento PE 24 de la presente invención. Además todavía, el método de la presente invención está fácilmente adaptado a la formación de recubrimientos PE en sustratos móviles continuos, tal como una cinta de vidrio flotante, mientras que los métodos de sol-gel actualmente disponibles no son así fácilmente adaptables.

El ejemplo siguiente de la presente invención se presenta para ilustración y la invención no se limita a él.

Ejemplo

Se prepararon recubrimientos PE de dióxido de titanio y dopantes seleccionados por CVD como se describe a continuación con el fin de evaluar el efecto de los dopantes en la fotoactividad del recubrimiento PE.

Se depositaron recubrimientos PE de aproximadamente 600 Å de grosor sobre cupones de vidrio claro flotante de 3,3 mm de grosor a una temperatura de 1250°F (676°C) a presión atmosférica con una recubridora CVD que tiene un horno Sierratherm CVD el comercialmente disponible. En un conjunto de pruebas (ensayo A) los recubrimientos PE se depositaron directamente sobre los cupones de vidrio. En otro conjunto de pruebas (ensayo B), los recubrimientos PE se depositaron en una capa de óxido de estaño de 700 Å de grosor previamente depositada sobre el cupón.

En cada ensayo, el material precursor de dióxido de titanio era isopropóxido de titanio y el gas vector era nitrógeno. Los materiales precursores dopantes ejemplares eran los siguientes:

<u>Metal dopante</u>	<u>Material precursor dopante</u>
Boro	Borato de trietilo
Estroncio	Isopropóxido de estroncio
Plomo	Tetra-n-butil plomo
Circonio	Circonio-2-metil-2-butóxido

Los materiales precursores dopante se añadieron para formar recubrimientos PE resultantes en los que la relación molar del metal dopante a titanio era 0,001, 0,01, y 0,05. La concentración de la composición precursora (por ejemplo, isopropóxido de titanio y material precursor dopante) en el gas vector se mantuvo a 0,17% en volumen para cada ensayo.

Como señala la referencia, se depositó un recubrimiento de titania no dopado (600 Å de grosor) directamente sobre un cupón de vidrio flotante (referencia 1) y sobre un cupón que tiene una capa de óxido de estaño de 700 Å (referencia 2). Se comprobó la actividad fotocatalítica de estos recubrimientos según la prueba de ácido esteárico convencional descrita en la Patente de Estados Unidos número 6.027.766. Se determinaron los niveles de actividad fotocatalítica siguientes (los niveles de "actividad" se expresa en unidades de 10^{-3} centímetro⁻¹/minuto (cm⁻¹/min))

Referencia númeroActividad

1

14

2

5

La tabla I siguiente muestra las actividades de los recubrimientos PE depositados directamente en los cupones de vidrio y depositados en la capa de óxido de estaño. Todos los valores son en unidades de 10^{-3} centímetro⁻¹/minuto. Se halló por difracción por rayos X que la estructura cristalina del recubrimiento de titanio depositado directamente en el vidrio era anatasa. Se halló que la estructura cristalina del recubrimiento depositado en la capa de óxido de estaño contenía titanio de anatasa y rutilo.

TABLA I

Dopante	Sustrato	Relación molar 0,001 dopante/Ti	Relación molar 0,01 dopante/Ti	Relación molar 0,05 dopante/Ti
B	Vidrio	22	29	7
B	Vidrio/SnO ₂	10	12	7
Pb	Vidrio	23	18	12
Pb	Vidrio/SnO ₂	25	22	17
Sr	Vidrio	16	21	17
Sr	Vidrio/SnO ₂	3	14	8
Zr	Vidrio	23	22	15
Zr	Vidrio/SnO ₂	7	8	0
Ta	Vidrio	13	10	1
Ta	Vidrio/SnO ₂	8	4	2
W	Vidrio	12	6	2
W	Vidrio/SnO ₂	8	5	2

Como se puede ver en la tabla I, los dopantes B, Zr, Pb y Sr incrementaron la actividad fotocatalítica de los recubrimientos depositados directamente en el vidrio con relación a la referencia 1 a las relaciones molares de dopante/Ti de 0,001 y 0,01. El nivel de actividad fotocatalítica cayó de la relación molar de dopante/Ti de 0,01 a 0,05.

Por otra parte, W y Ta mostraron niveles de actividad más bajos en cada relación molar de dopante/Ti comprobada en función de la referencia 1.

Como también se expone en la tabla I, con la excepción de Pb, todas las muestras mostraron niveles de actividad más bajos cuando se depositaron en la capa de óxido de estaño. Parece que la capacidad de Pb de mejorar la actividad fotocatalítica en la presencia de titanio rutilo sugiere un mecanismo de mejora diferente que con los otros dopantes.

Por la tendencia descrita, se da por supuesto que dopar la titanio con agujeros incrementa la actividad fotocatalítica. Esto se puede ver por el hecho de que Sr, Zr, y B tienen un efecto positivo (aumentar la actividad fotocatalítica) mientras que Ta y W tienen un efecto negativo (disminuir la actividad fotocatalítica). Un metal que tiene menos electrones de valencia que Ti, y hallado en los lugares Ti dentro del retículo de cristal, dopará la titanio con huecos.

ES 2 286 264 T3

El boro puede estar presente en los lugares de oxígeno, lo que también tendría el efecto de dopar estos lugares como huecos positivos. El inverso parece cierto con respecto a los dopantes con más electrones de valencia. El circonio, que tiene el mismo número de electrones de valencia que Ti, todavía es menos electronegativo que Ti y, por lo tanto, deberá tener un efecto positivo a causa de la capacidad de extraer electrones del oxígeno. Dopar el retículo con huecos puede hacer más fácil que los huecos o electrones, creados a la absorción de radiación electromagnética, se desplacen a la superficie del recubrimiento y reaccionen con un contaminante. En esta hipótesis, otros dopantes que deberán mejorar la actividad fotocatalítica deberá ser La, Ba, Ca, y Hf (Hf tiene el mismo número de electrones de valencia que Zr, pero es aún menos electronegativo).

Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que se puede hacer modificaciones en la invención sin apartarse de los conceptos descritos en la descripción anterior. Consiguientemente, las realizaciones particulares aquí descritas en detalle son ilustrativas solamente y no limitan el alcance de la invención, a la que se ha de dar el pleno alcance de las reivindicaciones anexas y todos y cada uno de sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un método de formar un recubrimiento fotoactivo, incluyendo el paso de:

5 depositar una composición precursora sobre al menos una porción de una superficie de sustrato, incluyendo la composición precursora:

un material precursor de recubrimiento fotoactivo; y

10 al menos otro material precursor incluyendo un dopante que incrementa la fotoactividad del recubrimiento fotoactivo sobre la del recubrimiento fotoactivo sin el dopante.

2. El método de la reivindicación 1, incluyendo depositar el recubrimiento fotoactivo por un proceso seleccionado de deposición química al vapor, deposición en vacío pulverizada por magnetrón, y pirólisis por pulverización.

3. El método de la reivindicación 1, donde la composición precursora es depositada por deposición química al vapor sobre al menos una porción de una cinta de vidrio flotante en un baño de metal fundido.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el material precursor de recubrimiento fotoactivo incluye un material precursor de titania.

5. El método de la reivindicación 4, donde el material precursor de titania se selecciona de alcóxido de titanio, tetracloruro de titanio, y sus mezclas.

6. El método de la reivindicación 5, donde el alcóxido de titanio se selecciona de metóxido de titanio, etóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, propóxido de titanio, butóxido de titanio, sus isómeros, y sus mezclas.

7. El método de la reivindicación 1, donde el al menos otro material precursor incluye un alcóxido organometálico.

8. El método de la reivindicación 7, donde el al menos otro material precursor incluye al menos un alcóxido de metales de transición que tiene un punto de ebullición inferior a 200°C.

9. El método de la reivindicación 7 o 8, donde el alcóxido organometálico se selecciona del grupo que consta de alcóxidos de boro, estroncio, circonio, plomo, bario, calcio, hafnio, lantano, y sus mezclas.

10. El método de la reivindicación 1, donde el al menos otro material precursor se selecciona de borato de trietilo, alcóxido de estroncio, alquilplomo, alquilalcóxido de circonio, alcóxido de lantano, etóxido de estroncio, estroncio-2-etilhexanoato, hexafluoroacetilacetato de estroncio, isopropóxido de estroncio, metóxido de estroncio, estroncio etóxido de tántalo, isopropóxido de titanio estroncio, borato de trietilo, tetra-n-butil plomo, circonio-2-metil-2-butóxido, isopropóxido de lantano, y sus mezclas.

11. El método de la reivindicación 4, incluyendo añadir otro material precursor suficiente de tal manera que una relación molar del dopante a titanio en el recubrimiento fotoactivo aplicado sea del rango de aproximadamente 0,001 a 0,05.

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4-11, incluyendo:

calentar el material precursor de titania y el otro material precursor a una temperatura suficiente para vaporizar los materiales precursores: e

introducir la composición precursora vaporizada a un gas vector de tal manera que una relación de los materiales precursores vaporizados al gas vector sea del rango de 0,01% en volumen a 0,06% en volumen.

13. El método de la reivindicación 1, incluyendo la composición precursora tetracloruro de titanio, una fuente de oxígeno orgánico, y un material precursor conteniendo boro.

14. El método de la reivindicación 13, donde la fuente de oxígeno orgánico es un alquil éster que tiene un grupo alquilo de C₂ a C₁₀.

15. El método de la reivindicación 13, donde el material precursor incluye borato de trietilo.

16. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, incluyendo depositar suficiente composición precursora de tal manera que el recubrimiento fotocatalítico tenga un grosor en el rango de aproximadamente 50 Å a aproximadamente 2000 Å.

17. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, incluyendo depositar el recubrimiento fotocatalítico directamente sobre la superficie de sustrato.

ES 2 286 264 T3

18. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-16, incluyendo depositar un recubrimiento intermedio entre la superficie de sustrato y el recubrimiento fotoactivo.

19. El método de la reivindicación 18, donde la capa intermedia es una capa antirreflectante.

20. El método de la reivindicación 19, donde la capa antirreflectante incluye al menos uno de óxido de aluminio, óxido de estaño, óxido de indio, óxido de silicio, oxcarburo de silicio, y oxinitruro de silicio.

21. El método de la reivindicación 18, donde la capa intermedia es una capa barrera a la difusión de iones sodio.

22. El método de la reivindicación 21, donde la capa barrera incluye al menos uno de óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, oxcarburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de aluminio dopado con flúor, y nitruro de aluminio.

23. El método de la reivindicación 18, donde el recubrimiento intermedio incluye al menos uno de óxido de estaño, óxido de aluminio, y óxido de circonio.

24. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el recubrimiento fotoactivo es fotocatalítico.

25. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-23, donde el recubrimiento fotoactivo es fotoactivamente hidrófilo.

26. Un artículo, incluyendo:

un sustrato que tiene al menos una superficie; y

un recubrimiento fotocatalítico depositado sobre al menos una porción de la superficie de sustrato,

donde el recubrimiento fotocatalítico incluye titanía y al menos un material adicional incluyendo al menos un metal seleccionado de boro, estroncio, circonio, plomo, bario, calcio, hafnio, y lantano, y donde el material adicional está presente en el recubrimiento en una cantidad de tal manera que una relación molar del metal seleccionado a titanio en el recubrimiento fotocatalítico sea del rango de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,05.

27. El artículo de la reivindicación 26, donde el sustrato se selecciona de vidrio, plástico y cerámica.

28. El artículo de la reivindicación 26, donde el artículo es monolítico.

29. El artículo de la reivindicación 26, donde el artículo es laminado.

30. El artículo de la reivindicación 26, donde el artículo es una unidad de vidrio aislante y el sustrato es al menos una de las hojas de la unidad de vidrio aislante.

31. El artículo de la reivindicación 26, donde el sustrato se selecciona de vidrio recocido, vidrio templado, y vidrio termorreforzado.

32. El artículo de la reivindicación 26, donde el artículo es un panel transparente arquitectónico.

33. El artículo de la reivindicación 26, donde el recubrimiento fotocatalítico es depositado directamente sobre la superficie de sustrato.

34. El artículo de la reivindicación 26, donde el recubrimiento fotocatalítico incluye titanía al menos parcialmente en la fase anatasa.

35. El artículo de la reivindicación 26, donde el recubrimiento fotocatalítico incluye titanía al menos parcialmente en la fase rutilo.

36. El artículo de la reivindicación 26, donde el recubrimiento fotocatalítico es depositado por un proceso seleccionado de deposición química al vapor, deposición en vacío pulverizada por magnetrón, y pirólisis por pulverización.

37. El artículo de la reivindicación 26, donde el sustrato incluye al menos una superficie que tiene estaño difundido en ella.

38. El artículo de la reivindicación 26, donde el recubrimiento fotocatalítico tiene un grosor de aproximadamente 50 Å a aproximadamente 2000 Å.

ES 2 286 264 T3

39. El artículo de la reivindicación 26, donde el sustrato es una cinta de vidrio flotante y el proceso se selecciona de deposición química al vapor y pirólisis por pulverización.

5 40. El artículo de la reivindicación 26, incluyendo al menos una capa intermedia situada entre la superficie de sustrato y el recubrimiento fotocatalítico.

41. El artículo de la reivindicación 40, donde la capa intermedia es una capa antirreflectante.

10 42. El artículo de la reivindicación 40, donde la capa intermedia es una capa barrera a la difusión de iones sodio.

43. El artículo de la reivindicación 41, donde la capa antirreflectante incluye al menos uno de óxido de aluminio, óxido de estaño, óxido de indio, óxido de silicio, oxicarbonuro de silicio, y oxinitruro de silicio.

15 44. El artículo de la reivindicación 42, donde la capa barrera incluye al menos uno de óxido de estaño, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de estaño dopado con flúor, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de cobalto, óxido de cromo, óxido de hierro, y sus mezclas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



