



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 569**

51 Int. Cl.:
C03C 17/245 (2006.01)
C03C 17/27 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01986965 .0**
86 Fecha de presentación : **31.08.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1315682**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2003**

54 Título: **Procedimientos para obtener revestimientos fotoactivos y/o fase anatasa cristalina de óxidos de titanio y artículos realizados de esta forma.**

30 Prioridad: **31.08.2000 US 229449 P**
30.08.2001 US 943163

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

72 Inventor/es: **Finley, James J.**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 301 569 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimientos para obtener revestimientos fotoactivos y/o fase anatasa cristalina de óxidos de titanio y artículos realizados de esta forma.

Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

Esta invención se refiere a revestimientos fotoactivos y a procedimientos para cambiar u obtener la fase de un material, por ejemplo una fase anatasa cristalina de óxido de titanio a partir de una fase amorfa de óxido de titanio o a partir de metal de titanio y, más particularmente, a procedimientos para obtener un revestimiento fotoactivamente hidrófilo y/o fotocatalítico, y/o a artículos realizados de esta forma.

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 enfoque puede requerir mucha mano de obra, tiempo y/o costos. Por consiguiente, se necesitan procedimientos para limpiar sustratos de vidrio que reduzcan la frecuencia y/o la necesidad de tales operaciones de limpieza manual.

Es conocido que ciertos óxidos de metales semiconductores proporcionan un revestimiento fotoactivo (en lo sucesivo "PA"). Los términos "fotoactivo" o "fotoactivamente" se refieren a la fotogeneración de un par hueco-electrón cuando es iluminado por radiación electromagnética de una frecuencia particular, típicamente luz ultravioleta ("UV"). Por encima de un cierto grosor mínimo, estos revestimientos PA son típicamente fotocatalíticos (en lo sucesivo "PC"). Por "fotocatalítico" se entiende un revestimiento que, a la exposición a cierta radiación electromagnética, tal como UV, interactúa con contaminantes orgánicos en la superficie del revestimiento para degradar o descomponer los contaminantes orgánicos. Con suficiente actividad PC, estos revestimientos PC también son autolimpiables. Por "autolimpiable" se entiende que tienen suficiente actividad PC para descomponer contaminantes orgánicos lo suficientemente rápidamente que no se requiere limpieza manual para eliminar los contaminantes orgánicos. Además, los revestimientos PC también son típicamente hidrófilos. Por "hidrófilo" se entiende que se humedecen con agua con un ángulo de contacto con agua de generalmente menos de 20 grados. La hidrofiliidad de los revestimientos PC ayuda reducir la neblina, es decir, la acumulación de gotitas de agua en el revestimiento, que puede disminuir la transmisión de luz visible y la visibilidad a través del sustrato recubierto.

Se sabe que los revestimientos de dióxido de titanio (TiO_2) tienen propiedades hidrófilas y/o de autolimpieza. Sin embargo, no todas las fases de dióxido de titanio son aceptables para proporcionar revestimientos autolimpiables y/o hidrófilos. En la actualidad se prefiere usar la fase anatasa cristalina en lugar de la fase amorfa o fase rutilo cristalina de dióxido de titanio para formar revestimientos PC.

El revestimiento por pulverización iónica de dióxido de titanio, por ejemplo, como revestimiento protector, se ha usado y descrito en la Patente de Estados Unidos n° 4.716.086. Una limitación del depósito por pulverización iónica convencionalmente de dióxido de titanio es que no se obtiene la fase anatasa cristalina. Otra limitación es que el depósito por pulverización iónica de una película de metal es más eficaz que depositar una película de óxido de metal. En el caso en el que se desee una película de óxido de metal, un procedimiento eficaz es depositar por pulverización iónica una película de metal sobre un sustrato, y después calentar la película de metal depositada en aire. En el caso de la película de metal de titanio depositada por pulverización iónica, la película de óxido formada después de calentar no es por lo general la fase anatasa, si no la fase rutilo de dióxido de titanio. Las publicaciones dirigidas a la formación de revestimientos de dióxido de titanio sobre un sustrato de vidrio incluyen las Patentes de Estados Unidos n° 5.595.813 y 6.027.766, y *Photooxidative Self-cleaning transparent Titanium Dioxide Films on Glass*, Paz y col., J. Mater. Res., Vol. 10, N° 11, pág. 2842 - 48 (Noviembre de 1995). El documento WO 00/15571 describe capas barrera metálicas amorfas de óxido de titanio, óxido de circonio y óxido de estaño/zinc como capas barrera de iones de metales alcalinos efectivas a espesores por debajo de 180 Angstroms. Las capas barrera de óxidos de metales amorfas son más eficaces cuando la densidad de las capas es igual o superior al 75% de la densidad cristalina.

Como se puede apreciar, sería ventajoso proporcionar un procedimiento para realizar un revestimiento fotocatalítico y/o hidrófilo depositado por pulverización iónica, por ejemplo calentando películas metálicas de titanio depositadas por pulverización iónica para convertir las películas en películas de dióxido de titanio que al menos estén en parte en fase anatasa.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de revestimiento de un sustrato, que comprende las etapas de:

5 - formar una primera capa de revestimiento que tiene una fase cristalina ortorrómbica o cúbica de óxido de circonio sobre al menos una parte de la superficie de un sustrato como una primera etapa de formación; y

10 - formar una segunda capa de revestimiento de un material fotoactivo seleccionado de al menos un óxido de metal u óxido de metal semiconductor sobre la primera capa de revestimiento definida como una segunda etapa de formación para proporcionar un sustrato revestido,

en el que en la segunda etapa de formación se forma un material que tiene una fase cristalina predeterminada y la primera capa de revestimiento potenciará el desarrollo de la fase de cristal predeterminada.

15 Además, la invención se refiere a un artículo que comprende:

- un sustrato;
- 20 - una primera capa de revestimiento que tiene fase cúbica u ortorrómbica de óxido de circonio sobre al menos una parte de la superficie del sustrato; y
- una segunda capa de revestimiento de un material fotoactivo seleccionado de al menos un óxido de metal u óxido de metal semiconductor sobre la primera capa de revestimiento.

25 En una realización de la invención, la película de óxido de titanio depositada está en la fase anatasa. En otra realización, una película de metal de titanio se deposita sobre una película de óxido de circonio en fase cúbica u ortorrómbica y la película de metal de titanio se calienta en presencia de oxígeno para proporcionar un óxido de titanio, por ejemplo, dióxido de titanio, estando la película al menos en parte en fase anatasa.

30 En otra realización de la invención, se proporcionan procedimientos para realizar un revestimiento fotoactivo, por ejemplo, fotoactivamente hidrófilo y/o fotocatalítico.

La invención también se refiere a artículos, por ejemplo ventanas para uso residencial y comercial, ventanas para vehículos por tierra, aire, mar, espacio y submarinos, realizadas usando sustratos revestidos de la invención. En una 35 realización, el artículo incluye un sustrato, una capa de óxido de circonio que tiene un espesor de 10 Å a 200 Å depositada sobre al menos una parte del sustrato, y una capa de óxido de titanio depositada sobre la capa de óxido de circonio.

Breve descripción de los dibujos

40 La Fig. 1 es una vista en sección, lateral fragmentada (no a escala) de un sustrato que tiene una pila de revestimiento que incorpora características de la invención;

La Fig. 2 es una vista en sección, lateral (no a escala) de una unidad de vidrio aislante que tiene una pila de 45 revestimiento de la invención;

La Fig. 3 es un gráfico que tiene curvas de espesor de la película frente a recuentos de altura de pico para la fase de óxido de circonio cúbica, fase de óxido de titanio rutilo y fase de óxido de titanio anatasa.

50 Las Fig. 4 - 11 son gráficos que muestran el ángulo de contacto de una gota de agua frente a minutos de exposición a la radiación ultravioleta para revestimientos de dióxido de titanio (Fig. 4 - 7) y diversos revestimientos que incorporan características de la invención (Figs. 8 - 11);

La Fig. 12 es un gráfico que muestra el ángulo de contacto frente a la temperatura de post - calentamiento para un 55 revestimiento similar al de la Fig. 10;

La Fig. 13 es un gráfico que muestra el ángulo de contacto frente a la temperatura de precalentamiento para un revestimiento similar al de la Fig. 10;

60 Las Fig. 14 - 21 son gráficos que muestran los resultados de las Pruebas de Condensación de Cleveland para revestimientos similares a los de las Fig. 4 - 11, respectivamente.

Las Fig. 22 - 24 son gráficos que muestran la reflectancia frente al tiempo de exposición de la Prueba de Condensación de Cleveland (CCC) para un revestimiento similar al de la Fig. 10 a temperaturas de precalentamiento de 250°F 65 (121°C), 300°F (149°C), y 370°F (188°C), respectivamente, y

La Fig. 25 es un gráfico que muestra los resultados de reflectancia de la CCC frente a temperaturas de precalentamiento para revestimientos similares al que se muestra en la Fig. 10.

Descripción detallada de la invención

Como se usa en la presente memoria descriptiva, 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 de los dibujos. Sin embargo, se ha de entender que la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, por consiguiente, tales términos no se han de considerar limitativos. Además, todos los números que expresan dimensiones, características físicas, parámetros de procesamiento, cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y similares usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones han de entenderse como que se modifican en todos los casos por el término “aproximadamente”. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos establecidos en la memoria descriptiva y reivindicaciones siguientes son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretendan obtener por medio de la presente invención. Por último, y no como un intento para limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada valor numérico debería al menos considerarse en vista del número de dígitos significativos reseñados y por medio de la aplicación de técnicas de redondeo habituales. Además, todos los intervalos descritos en la presente memoria descriptiva han de entenderse que incluyen los valores iniciales y finales y que abarcan cualquiera y todos los subintervalos subsumidos en ésta. Por ejemplo, un intervalo establecido de “1 a 10” debería considerarse que incluye cualquiera y todos los subintervalos entre (e incluidos) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; esto es, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o más y que finalizan con un valor máximo de 10 o menos, por ejemplo, 5,5 a 10. Además, como se usa en la presente memoria descriptiva, los términos “depositado sobre” o “dispuesto sobre” significan depositado o dispuesto en, pero no necesariamente en contacto con la superficie. Por ejemplo, un revestimiento “depositado sobre” un sustrato no excluye la presencia de una o más películas de revestimiento de la misma o diferente composición situadas entre el revestimiento depositado y el sustrato. Adicionalmente, todos los porcentajes descritos en la presente memoria descriptiva son “en peso” a no ser que se indique lo contrario. Todos los valores de actividad fotocatalítica explicados en la presente memoria descriptiva son los determinados por la prueba de ácido esteárico convencional descrita en la Patente de Estados Unidos número 6.027.766.

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 24 y una superficie opuesta o segunda 26. El sustrato 22 no limita la invención y puede ser de cualquier material deseado que tenga cualquier característica deseada, tal como sustratos opacos, translúcidos, transparentes o sustancialmente transparentes. Por “sustancialmente transparente” se entiende que tiene una transmitancia de luz visible del 60% o superior. Por “translúcido” se entiende que tiene una transmitancia de luz visible superior al 0% hasta menos del 60%. Por “opaco” se entiende que tiene una transmitancia de luz visible del 0%. De forma adicional, el sustrato 22 puede ser de cualquier forma deseada, tal como lisa o curvada. Ejemplos de sustratos adecuados incluyen, pero no se limitan a, sustratos de plástico (tales como poliacrilatos, policarbonatos, y polietilentereftalato (PET); sustratos de metal; sustratos de cerámica; sustratos de vidrio; o sus mezclas o combinaciones. Por ejemplo, el sustrato puede ser vidrio de sosa-cal-sílice no tintado convencional, es decir “vidrio claro”, o puede ser vidrio tintado o de otro color, vidrio de borosilicato, vidrio de plomo, y/o 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 cualquier propiedad óptica, 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 hoja de vidrio de una ventana arquitectónica, una claraboya, una hoja de una unidad de vidrio aislante, o una capa para un parabrisas convencional de automóvil, ventana lateral o trasera, techo solar, o una luna transparente para aviones, por nombrar solamente unos pocos.

El sustrato 22 puede tener una pila de revestimiento o revestimiento 28 de la invención depositado sobre todo o al menos una parte del sustrato 22, por ejemplo, sobre toda o una parte de la superficie 24 para realizar un artículo sustancialmente transparente, un artículo sustancialmente translúcido, o un artículo sustancialmente opaco. Como se usa en la presente memoria descriptiva, los términos “revestimiento” o “pila de revestimiento” incluyen una o más películas o capas de revestimiento. Los términos “capa” o “película” se refieren a una región del revestimiento que tiene una composición de revestimiento seleccionada o deseada. El revestimiento 28 puede ser fotocatalítico, fotoactivamente hidrófilo, o ambos. Por “fotoactivamente hidrófilo” se entiende un revestimiento en el que el ángulo de contacto de una gota de agua sobre el revestimiento disminuye con el tiempo como resultado de la exposición del revestimiento a la radiación electromagnética dentro de la banda de fotoabsorción del revestimiento. Si es fotoactivamente hidrófilo, el revestimiento 28 puede no ser necesariamente fotocatalítico.

El revestimiento ilustrativo 28 de la invención representado en la Fig. 1 incluye una primera película 30 depositada sobre, por ejemplo, en, al menos una parte de la superficie 24 del sustrato 22 y una segunda película 32 depositada sobre, por ejemplo, en, al menos una parte de la primera película 30. En este revestimiento ilustrativo 28, las películas primera y segunda 30, 32 son capas de revestimiento discreto, es decir, el revestimiento 28 no es una mezcla de los materiales de las películas primera y segunda 30, 32. En una realización, la primera película 30 incluye un material que potencia la fotoactividad, por ejemplo, actividad hidrófilamente fotoactiva y/o fotocatalítica, de la segunda película 32 sobre la de la segunda película 32 sola. En otra realización, la primera película 30 incluye un material que facilita o potencia el desarrollo de una fase cristalina particular de la segunda película 32. La primera película 30 puede ser la misma película (es decir, puede ser del mismo material) para conseguir los dos objetivos o se pueden usar materiales diferentes.

La primera película 30 es óxido de circonio (ZrO_2). La película de óxido de circonio debería ser lo suficientemente espesa para que se consiga uno o más de los objetivos arriba descritos. En una realización, la primera capa 30 de óxido de circonio puede tener un espesor superior a 0 Å, tal como superior a o igual a 15 Å, tal como superior a o igual a 25 Å, tal como en el intervalo de 25 Å a 500 Å. Por ejemplo, la película de óxido de circonio 30 puede tener un espesor en los intervalos de 25 Å a 150 Å; 40 Å a 80 Å; y/o 60 Å a 70 Å. En otra realización ilustrativa, la película de óxido de circonio 30 puede tener un espesor superior a o igual a 100 Å, por ejemplo, en el intervalo de 100 Å a 500 Å, por ejemplo, 120 Å a 200 Å, por ejemplo, 140 Å a 160 Å.

La segunda película 32 incluye un material fotoactivo. El material fotoactivo puede incluir al menos un óxido de metal, tal como pero no limitado a, uno o más óxidos de metales u óxidos de metales semiconductores. Los óxidos de metales adecuados incluyen óxidos de titanio, óxidos de silicio, óxidos de hierro, óxidos de tungsteno, óxidos de zinc, óxidos de estaño, óxidos de zinc - estaño, óxidos de calcio de titanio, óxidos de molibdeno, óxidos de niobio, y mezclas de los mismos, sólo por nombrar algunos. La segunda película 32 puede ser cristalina o al menos parcialmente cristalina. Sin embargo, la cristalinidad no es necesariamente necesaria para conseguir la hidrofilicidad fotoactiva.

En un revestimiento ilustrativo 28 de la invención, el material de revestimiento fotoactivo de la segunda película 32 es dióxido de titanio (TiO_2). El dióxido de titanio puede existir en una forma amorfa o una de las tres formas cristalinas, es decir, las formas cristalinas anatasa, rutilo y brookita. El dióxido de titanio en fase anatasa es particularmente útil porque presenta una fotoactividad fuerte, mientras que también posee una resistencia excelente al ataque químico y durabilidad física excelente. La segunda película 32 puede tener cualquier espesor deseado. En una realización ilustrativa, una segunda película de dióxido de titanio tiene un espesor superior o igual a 100 Å, por ejemplo, superior o igual a 200 Å, por ejemplo en el intervalo de 100 Å a 500 Å, por ejemplo 300 Å a 400 Å.

Las películas primera y segunda 30, 32 del revestimiento 28 debería ser suficientemente espesas para proporcionar un nivel aceptable de fotoactividad, por ejemplo actividad fotocatalítica y/o hidrofilicidad fotoactiva, para una finalidad deseada. No hay ningún valor absoluto que haga el revestimiento 28 “aceptable” o “inaceptable” porque si el revestimiento 28 tiene un nivel aceptable de fotoactividad varía dependiendo en gran parte de la finalidad y condiciones bajo las que el artículo revestido está siendo usado y los estándares de rendimiento seleccionados para alcanzar dicha finalidad. Sin embargo, el espesor del revestimiento 28 para lograr hidrofilicidad fotoactiva puede ser mucho menor del necesario para lograr un nivel comercialmente aceptable de actividad fotocatalítica. Por ejemplo, el revestimiento de óxido de titanio/óxido de circonio descrito anteriormente puede tener cualquier espesor deseado. Sin embargo, para la mayor parte de los usos de automóviles, el revestimiento 28 no debería ser tan grueso que no se pudiera ver a través. Por ejemplo, el revestimiento 28 puede tener un espesor total de 50 Å a 5.000 Å. A medida que el espesor del revestimiento disminuye en tales intervalos como 50 Å a 3.000 Å, por ejemplo, 100 Å a 1.000 Å, por ejemplo, 200 Å a 600 Å, por ejemplo, 200 Å a 300 Å, la actividad fotocatalítica puede ser muy baja o incluso inmensurable por medio de la prueba de ácido esteárico convencional, pero la hidrofilicidad fotoactiva todavía puede estar presente en presencia de radiación electromagnética dentro de la banda de fotoabsorción del material fotoactivo.

El revestimiento 28 puede ser un revestimiento exterior o extremo de una pila multi - capa de revestimientos presentes sobre el sustrato 22 o el revestimiento 28 puede estar incrustado como uno de los revestimientos distinto al revestimiento extremo dentro de dicha pila multi - capa. Por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, un material protector o película protectora 36 capaz de retirarse o temporal opcional se puede aplicar sobre todo o una parte del revestimiento 28. La película protectora 36 puede incluir, por ejemplo, un material orgánico de tal forma que tras la exposición del sustrato revestido 22 a energía electromagnética dentro de la banda de fotoabsorción del material fotoactivo de la segunda película 32, la película protectora 36 se retirará fotocatalíticamente de la superficie del revestimiento 28. Esta película protectora 36 se puede aplicar para formar un patrón deseado sobre el revestimiento 28 y puede ser transparente, translúcida u opaca.

El revestimiento 28 se puede depositar directamente sobre, es decir, en contacto superficial con, la superficie 24 del sustrato 22. De forma alternativa, uno o más revestimientos funcionales opcionales 38 se pueden interponer entre el revestimiento 28 y el sustrato 22. Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término “revestimiento funcional” se refiere a un revestimiento que modifica una o más propiedades físicas del sustrato en el que se deposita, por ejemplo, propiedades ópticas, térmicas, químicas o mecánicas, y no pretende retirar del sustrato durante el procesamiento posterior. El revestimiento funcional 38 puede tener una o más películas de revestimiento funcional de la misma o diferente composición o funcionalidad. El revestimiento funcional 38 puede ser un revestimiento conductor eléctrico, tal como, por ejemplo, un revestimiento de ventana calentada conductor eléctrico como se describe en las Patentes de Estados Unidos números 5.653.903 y 5.028.759, o un revestimiento de película única o de película múltiple. Igualmente, el revestimiento funcional 38 puede ser un revestimiento de control solar, por ejemplo, un revestimiento de reflectancia o absorción de energía visible, infrarroja o ultravioleta. Se encuentran ejemplos de revestimientos 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. De forma similar, el revestimiento funcional 38 puede ser un revestimiento de baja emisividad. Los “revestimientos de baja emisividad” permiten transmitir energía de longitud de onda visible, por ejemplo, de 400 nm hasta aproximadamente 800 nm (por ejemplo hasta aproximadamente 780 nm), a través del revestimiento, 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, preferiblemente, inferior a 0,3, más pre-

feriblemente inferior a 0,2. Se encuentran ejemplos de revestimientos 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 revestimiento funcional 38 puede ser un revestimiento de una sola capa o de múltiples capas y puede comprender uno o más metales, no metales, semimetales, semiconductores, y/o aleaciones, compuestos, composiciones, combinaciones, o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el revestimiento funcional 38 puede ser un revestimiento de óxido de metal de una sola capa, un revestimiento de óxido de metal de múltiples capas, un revestimiento de óxido no metálico, o un revestimiento de múltiples capas. El revestimiento funcional 38 puede incluir uno o más óxidos conductores transparentes (tales como óxido de estaño de indio u óxido de estaño) u óxidos de metal impurificado (tales como óxido de estaño impurificado con flúor o antimonio). Además, el revestimiento funcional 38 puede incluir uno o más nitruros (tales como nitruro de titanio, nitruro de silicio, o nitruro de circonio), boruros (tales como diboruro de titanio), o carburos (tales como carburo de titanio). De forma adicional o alternativa, otro revestimiento funcional 40 opcional se puede depositar sobre todo o parte de la segunda superficie 26.

Ejemplos de revestimientos funcionales adecuados para uso con la invención están disponibles en el mercado de PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pensilvania bajo las familias de revestimientos SUNGATE® y SOLARBAN®. Tales revestimientos funcionales incluyen típicamente una o más películas de revestimiento antirreflector que comprenden materiales dieléctricos o antirreflectores, tales como óxidos de metal u óxidos de aleaciones de metales, que son preferiblemente transparentes o sustancialmente transparentes a luz visible. El (los) revestimiento(s) funcional(es) también puede(n) incluir películas reflectoras infrarrojas que comprenden un reflector de metal, por ejemplo, un metal noble tal como oro, cobre o plata, o combinaciones o aleaciones de los mismos, y puede comprender 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.

Un artículo ilustrativo de fabricación de la invención se representa en la figura 2 en forma de una unidad de vidrio aislante (IG) 42. La unidad de vidrio aislante tiene una primera hoja 44 espaciada de una segunda hoja 46 por un conjunto espaciador (no representado) y mantenida en posición por un sistema sellante para formar una cámara entre las dos hojas 44, 46. La primera hoja 44 tiene una primera superficie 48 (superficie número 1) y una segunda superficie 50 (superficie número 2). La segunda hoja 46 tiene una primera superficie 52 (superficie número 3) y una segunda superficie 54 (superficie número 4). La primera superficie 48 puede ser la superficie exterior de la unidad IG 42, es decir, la superficie expuesta al entorno, y la segunda superficie 54 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., incorporadas en la presente memoria descriptiva mediante referencia. Un revestimiento 28 de la invención se puede depositar sobre una o más de las superficies (una cualquiera o más de las superficies número 1 - número 4). En la realización no limitante representada en la Fig. 2, el revestimiento 28 se coloca sobre la superficie 48 número 1. El revestimiento 28 reduce la formación de neblina y hace la unidad IG 42 más fácil de limpiar y mantener. Se puede depositar uno o más revestimientos funcionales opcionales 62 como se ha descrito anteriormente sobre una o más de las superficies (número 1 - número 4), por ejemplo, las superficies número 2, número 3 o número 4.

Una o ambas de las películas 30, 32 del revestimiento 28 de la invención se puede formar en el sustrato 22 por medio de cualquier procedimiento convencional, tal como, pero no limitado a pirólisis por pulverización, deposición química al vapor (CVD), o deposición al vapor por pulverización por magnetron (MSVD). Por ejemplo, ambas películas 30, 32 se pueden depositar por medio del mismo procedimiento o una película se puede depositar por medio de un procedimiento y una o más de las otras películas del revestimiento 28 se pueden depositar por medio de uno o más de otros procedimientos. Cada uno de los procedimientos tiene ventajas y limitaciones dependiendo de las características deseadas del revestimiento 28 y el tipo de proceso de fabricación del vidrio. Por ejemplo, para un proceso de vidrio flotante convencional, los procedimientos de CVD y pirólisis por pulverización pueden ser preferibles al procedimiento MSVD porque son más compatibles con sustratos de revestimiento continuo, tal como cintas de vidrio flotante, a temperaturas elevadas. Se describen procedimientos ilustrativos de revestimiento 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, 5.536.718; 5.464.657; 5.714.199; 5.599.387; y 4.971.843.

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 procedimientos de MSVD para recubrir por pulverización iónica películas con revestimiento de óxido de metal en un sustrato, incluyendo un sustrato de vidrio. El procedimiento MSVD es aceptable para depositar una o más películas de revestimiento 30, 32 en el sustrato 22, por ejemplo, una hoja de vidrio. En una realización, el sustrato 22 se puede calentar antes de la deposición de una o más de las películas de revestimiento, por ejemplo, películas 30 y/o 32. De forma alternativa o además de esto, el sustrato 22 se puede calentar durante el propio proceso de pulverización.

En una realización, el revestimiento 28 se puede depositar por pulverización iónica sobre la primera superficie 24 del sustrato 22 y depositar el revestimiento funcional 40 sobre la segunda superficie 26 en el mismo revestidor. La publicación internacional WO 00/37377, describe un procedimiento de pulverización iónica que es adecuado para esta realización. Como se apreciará, ya que la pulverización iónica tiene lugar en un vacío, el sustrato 22 puede estar en cualquier orientación durante el proceso de pulverización iónica de esta realización de la invención, siempre que las dianas para la deposición del revestimiento 28 y el revestimiento funcional 40 estén en lados opuestos del sustrato 22.

Ahora se describirá un procedimiento ilustrativo para proporcionar un revestimiento 28 por medio de un proceso MSVD. Un sustrato 22, tal como un sustrato de vidrio, se puede precalentar antes de la deposición del revestimiento 28. Por ejemplo, el sustrato se puede calentar a una temperatura superior o igual a 100°F (38°C), tal como en el intervalo de aproximadamente 100°F a 1000°F (38°C a 537°C), tal como superior o igual a 150°F (65°C), 200°F a 500°F (93°C a 260°C), tal como 300°F a 400°F (149°C a 204°C), antes de la deposición del revestimiento 28 (es decir, la temperatura del sustrato al principio del proceso de revestimiento está dentro de uno de estos intervalos de temperatura. Después el sustrato calentado se puede colocar en un dispositivo de revestimiento de MSDV convencional que tiene una atmósfera de argón/oxígeno, por ejemplo, oxígeno del 5% vol. al 100% vol., por ejemplo, oxígeno del 5% vol. al 50% vol., oxígeno al 20% vol., a una presión de 5 a 10 millitorr. Para depositar una primera película 30 de óxido de circonio, se puede pulverizar una diana que contiene circonio de una manera convencional para formar una primera película 30 de óxido de circonio de un espesor deseado. La diana que contiene circonio preferiblemente incluye 50% en peso o más circonio, por ejemplo 80% en peso o más circonio. Sin embargo, la diana de circonio también puede incluir uno o más de otros metales o estabilizantes, tales como boro, estroncio, titanio, plomo, bario, silicio, calcio, hafnio, lantano, cromo, vanadio, manganeso, cobre, hierro, magnesio, escandio, itrio, niobio, molibdeno, rutenio, tántalo, tungsteno, plata, níquel, renio, aluminio, o mezclas de los mismos, o la diana de circonio puede ser una diana de óxido de circonio.

Una diana que contiene titanio se puede usar después para formar una segunda película 32 de óxido de titanio (por ejemplo, dióxido de titanio) sobre la primera película 30 de óxido de circonio. Si el revestimiento no se cristaliza, el sustrato revestido se puede retirar del revestidor y calentar a una temperatura suficiente para formar un revestimiento cristalino. Por ejemplo, el sustrato revestido se puede calentar a una temperatura en el intervalo de 100°C (212°F) a 650°C (1200°F), tal como 400°C (752°F) a 650°C (1200°F), durante un periodo de tiempo suficiente para promover la formación de una forma cristalina de dióxido de titanio. Por lo general, es suficiente menos de una hora a una temperatura en el intervalo de 100°C (212°F) a 600°C (1112°F). Cuando el sustrato 22 es una hoja de vidrio cortada de una cinta de vidrio flotante, el revestimiento 28 se puede depositar por pulverización en la parte del aire y/o en la parte de estaño del vidrio. De forma alternativa, el sustrato 22 se puede revestir sin precalentar el sustrato 22 antes del revestimiento.

El sustrato 22 que tiene el revestimiento 28 depositado por medio de los procedimientos de CVD, pirólisis por pulverización o MSVD puede someterse subsiguientemente a una o más operaciones de calentamiento post - revestimiento, tales como hibridación o atemperación. Como se puede apreciar, el tiempo y las temperaturas del post - calentamiento se pueden ver afectados por varios factores, incluyendo la preparación del sustrato 22, la preparación del revestimiento 28, el espesor del revestimiento 28, y si el revestimiento 28 está directamente en contacto con el sustrato 22 o es una sola capa de una pila multicapa en el sustrato 22. De manera alternativa, en una realización ilustrativa de la invención descrita a continuación bajo el título de Característica 2, se puede formar un revestimiento 28 hidrófilo fotoactivo por medio de la práctica de la invención sin la necesidad de cualquier etapa de post - calentamiento.

En la realización descrita inmediatamente antes, las películas de revestimiento 30, 32 se pulverizaron en una atmósfera que contiene oxígeno para formar un revestimiento 28 que contiene óxido de metal. Sin embargo, ha de entenderse que la película primera 30 y/o segunda 32 se pueden pulverizar como películas de metal en una atmósfera no reactiva, o en una atmósfera activa por debajo del punto de conmutación del material, como se define en la Patente de Estados Unidos n° 5.830.252 y Solicitud de Patente de Estados Unidos n° 09/156.730, para oxidar las películas de metal a películas de óxido de metal.

Los revestimientos 28 de la presente invención son preferiblemente fotoactivos, por ejemplo, fotocatalíticos y/o fotoactivamente hidrófilos, tras la exposición a la radiación en el intervalo ultravioleta, por ejemplo, 300 nm a 400 nm, y/o el intervalo visible, por ejemplo, 400 nm a 700 nm, del espectro electromagnético. Las fuentes de radiación ultravioleta incluyen fuentes naturales, por ejemplo, radiación solar, y fuentes artificiales tales como una fuente de luz negra o una luz ultravioleta tal como una fuente de luz UVA-340 disponible en el mercado de Q-Panel Comany of Cleveland, Ohio.

La presente invención proporciona varias características que la hacen ventajosa para usar en diversos campos industriales. Ahora se explicarán cuatro de estas características (selección de fase cristalina, hidrofiliidad, durabilidad química y actividad fotocatalítica).

Característica 1

Selección de fase cristalina

Lo siguiente está dirigido a técnicas o procedimientos para alterar o cambiar la fase de una película. El término “fase” se usa para describir la cristalinidad o no cristalinidad de la película. Por ejemplo, el término “fase amorfa” significa que la película es totalmente o parcialmente amorfa, esto es, no presenta una intensidad detectable cuando se mide en recuentos de un máximo de difracción para la fase amorfa cuando se mide por medio de difracción de rayos X convencional (XRD). El término “fase rutilo” significa que la película o revestimiento tiene totalmente o sustancialmente una estructura de cristal de rutilo (es decir, presenta una intensidad detectable cuando se mide en recuentos de un máximo de difracción para la fase rutilo cuando se mide por XRD) y el término “fase anatasa” significa que la película o revestimiento tiene totalmente o sustancialmente una estructura de cristal de anatasa (es

decir, presenta una intensidad detectable cuando se mide en recuentos de un máximo de difracción para la fase anatasa cuando se mide por XRD). Un aspecto adicional de la invención está dirigido a cambiar la fase de una película de óxido de titanio, por ejemplo, cambiar la(s) fase(s) de una película depositada por pulverización de la fase amorfa a una película que incluye la(s) fase(s) anatasa y/o rutilo. Este aspecto de la invención se apreciará a partir del siguiente estudio.

En el siguiente estudio, a menos que se indique lo contrario, se aplican las siguientes condiciones. Los sustratos eran piezas de cristal transparente cuadradas de 12 pulgadas (30 centímetros ("cm")) o 6 pulgadas por 12 pulgadas (15 cm por 30 cm) con un espesor de aproximadamente 0,088 pulgadas (2,3 milímetros ("mm")) realizadas por medio del proceso de flotación. La parte aérea de las piezas de vidrio se recubrieron. La parte aérea de vidrio realizada por medio del proceso de flotación es la parte opuesta a la parte flotante del baño de metal fundido a medida que la cinta de vidrio se mueve a través de la cámara de formación. Se puede hacer referencia a las Patentes de Estados Unidos n° 6.027.766 y 4.091.156 para un estudio sobre la formación de una cinta de vidrio plano. Las piezas de vidrio se cortaron a partir de hojas de vidrio cortadas a partir de una cinta de vidrio. Como se puede apreciar, la composición, tipo, configuración, y dimensiones de los sustratos no limitan la invención y se puede usar cualquier tipo de sustrato, por ejemplo, vidrio coloreado, plásticos, metal, cerámica, y madera por nombrar unos pocos tipos de materiales que se pueden usar. Cada una de las piezas de vidrio se revistieron por pulverización en un revestidor de vapor por pulverización por magnetron Airco ILS 1600. Como se puede apreciar, la invención no está limitada al tipo de pulverización o al aparato usado. Por ejemplo, se pueden usar todos los tipos de técnicas de pulverización iónica. Una película de metal de titanio se depositó por pulverización iónica sobre una pieza de vidrio o sustrato por medio de la alimentación de una diana de metal de titanio contenida en una cámara con una atmósfera de gas argón al 100%; una película de metal de circonio se depositó por pulverización iónica sobre una pieza de vidrio o sustrato por medio de la alimentación de una diana de metal de circonio contenida en una cámara con una atmósfera de gas argón al 100%. Una película de óxido de titanio se depositó sobre una pieza de vidrio o sustrato por medio de la alimentación de una diana de titanio contenida en una cámara con una atmósfera de aproximadamente gas argón al 50% y oxígeno al 50%. El término "óxido de titanio" usado en la presente memoria descriptiva cuando se hace referencia a la fase anatasa, fase rutilo y fase amorfa, incluye una película que tiene dióxido de titanio y/o sub-óxidos y/o súper-óxidos de titanio. Una película óxido de circonio se depositó sobre una pieza de vidrio o sustrato por medio de la alimentación de una diana de metal de circonio contenida en una cámara con una atmósfera de aproximadamente gas de argón al 50% y oxígeno al 50%. Los porcentajes de oxígeno y argón en la cámara cuando se depositaron por pulverización las películas de óxido de titanio y óxido de circonio estaban basados en el flujo combinado de gases de argón y oxígeno en la cámara. Una película de nitruro de titanio se depositó sobre una pieza de vidrio o sustrato por medio de la alimentación de una diana de metal de titanio contenida en una cámara con una atmósfera de aproximadamente gas de nitrógeno al 100%. La presión de gas operativo de todas las atmósferas fue de 4 micrómetros. Antes de rellenar la cámara con la atmósfera deseada, la cámara se vació por bombeo, es decir, evacuando la atmósfera de la cámara hasta un valor dentro del intervalo de aproximadamente $5 \text{ a } 9 \times 10^{-6}$ Torr.

La Tabla I, a continuación, muestra la potencia en kilovatios y el número de pasadas de las muestras realizadas a una velocidad lineal de 120 pulgadas (304, 8 cm) por minuto. Los sustratos revestidos por pulverización iónica se cortaron en piezas cuadradas de 4 pulgadas (10,2 cm) y se calentaron en un horno. Las piezas se movieron en el conjunto de horno a una temperatura de aproximadamente 1300°F (704,4°C) y se calentaron durante un periodo de aproximadamente 2 - 1/2 minutos. La temperatura del horno se calculó usando una pieza de vidrio no revestido de tamaño similar a las piezas revestidas. La temperatura se midió usando un termopar que estaba en contacto con la superficie de la pieza del cálculo; la temperatura medida era de aproximadamente 1216°F (657,8°C) después de aproximadamente 2 - 1/2 minutos. Después del calentamiento, las piezas se retiraron y se colocaron en un horno calentado a aproximadamente 275°F (135°C) durante aproximadamente 4 minutos y se retiraron. Las piezas se colocaron en el horno para hibridar las piezas de vidrio para evitar la fracturación de las piezas de vidrio y para facilitar el corte. Las fases cristalinas de las películas depositadas por pulverización iónica de metal de titanio, óxido de titanio, nitruro de titanio y oxinitruro de titanio, y óxido de circonio y metal de circonio se midieron usando una difracción de rayos X (XRD). Las muestras medidas eran un cuadrado de aproximadamente una pulgada (2,54 cm) cortado de las piezas cuadradas de cuatro pulgadas (10,2 cm). El análisis de difracción de rayos X se realizó usando un Philips X-Pert MPD usando el procedimiento de ángulo rasante y comparando los picos con tarjetas de identificación por difracción de rayos X (tarjetas PDF) disponibles en el mercado de JCPDS International Center for Diffraction Data. El patrón o curva generado tiene en el eje "x" 2-Theta (grado) y en el eje "y" intensidad en recuentos. Para el óxido de circonio en la fase cúbica, el plano (1,1,1) tiene un máximo en un 2-Theta de aproximadamente 30,484 grados (PDF # 27-0997). Aunque el óxido de circonio ortorrómbico tiene un pico en un 2-Theta de 30,537 (PDF # 34-1084), se piensa que los picos observados en la presente invención eran para óxido de circonio cúbico en lugar de ortorrómbico. Sin embargo, el óxido de circonio ortorrómbico podría estar presente. De forma alternativa, en otra realización el óxido de circonio puede estar en la estructura de baddeleyita (PDF # 37-1484). Para el óxido de titanio en la fase rutilo, el plano (1,1,0) tiene un máximo en un 2-Theta de aproximadamente 27,446 grados y para el óxido de titanio en la fase anatasa, el plano (1,0,1) tiene un máximo en un 2-Theta de aproximadamente 25,281 grados. El óxido de titanio amorfo y el óxido de circonio amorfo no muestran picos cuando se analizan usando difracción de rayos X. El recuento de intensidad para detectar los picos se determinó o bien usando software que es parte del equipo Philips o bien por estimación de la altura de los picos. El recuento de picos indica la presencia de una fase: cuanto más alto es el recuento, más dominante es la presencia de la fase. Se realizó un recuento cada 10 segundos o equivalente a un recuento de 10 segundos. Los valores presentados en la presente memoria descriptiva, a menos que se indique otra cosa, son valores relativos uno a otro ya que el equipo no se calculó usando un patrón antes de que se realizaran las medidas. Cuando se estima el máximo, se usa el juicio del operario para determinar el intervalo del recuento, más particularmente, el operario selec-

ES 2 301 569 T3

ciona un punto en la curva o patrón como el punto de partida y otro punto en la curva como el punto de finalización del máximo e interpola la altura de las partes de la curva entre los puntos de partida y de finalización. Aunque está implicado el juicio del operario, el objeto es identificar la presencia de fase cristalina anatasa y la cantidad relativa. A efectos de apreciación de la invención, la técnica de difracción de rayos X es aceptable para determinar la presencia de fases diferentes de óxido de circonio y óxido de titanio. Usando esta técnica para determinar la presencia, tipo, e intensidad de las fases presentes, debe apreciarse que la ausencia de un máximo no es una indicación de que el óxido es amorfo. Para determinar si hay cristales presentes, se necesita una técnica más sensible, por ejemplo, difracción de electrones.

El área bajo la curva entre los puntos de partida y finalización proporciona el tamaño del cristal para un instrumento calibrado. En el presente caso, el área bajo la curva proporciona el tamaño relativo. El interés en esta investigación era determinar la presencia de la fase anatasa y, por lo tanto, la altura de los picos era de principal interés. La Tabla I enumera la altura de los picos en recuentos para muestras con sus patrones de difracción de rayos X analizados usando el software. La altura de los picos para las otras muestras no se realizaron usando el software sino que se estimaron a partir de una curva de difracción de rayos X. La estimación para esas muestras se proporciona en el estudio de las muestras y se identifica como una estimación por medio de un signo de verificación “√” en la Tabla I.

La Tabla I enumera el material diana; la atmósfera (gas) en la cámara durante el revestimiento; la potencia en kilovatios; el número de pasadas; el espesor de la película depositada por pulverización después del revestimiento; el espesor de las películas de metal depositadas por pulverización después del calentamiento; y la altura de los picos en recuentos de 10 segundos para cada una de las fases que se identificaron como que estaban presentes, cuando la altura del máximo se determinó por parte de un operario el valor se proporciona en el estudio de la muestra y se muestra como un signo de verificación “√” en la Tabla I. El valor determinado usando el software se proporciona en valor numérico en la Tabla I. Los espesores reseñados de los revestimientos y/o películas depositadas por pulverización iónica (excepto para las muestras 19 y 25) se midieron por medio de medidas convencionales de fluorescencia de rayos X y perfilómetro de aguja. Los espesores reseñados para las muestras 19 y 25 se estimaron usando curvas desarrolladas a partir de realizaciones de revestidores anteriores.

Cuando no se observaron picos para las películas de óxido de circonio y óxido de titanio, se pone un signo de verificación “√” en la columna amorfo. Cuando se hace referencia a la presencia de picos, es la presencia de picos en los ángulos 2-Theta. Además, las muestras no se realizaron en el orden presentado. Las muestras se presentan para comparar como revestimientos cuando son prácticas.

Muestra 1

(Referencia)

Una película de óxido de circonio con un espesor de aproximadamente 68 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. El patrón de difracción de rayos X de la película de óxido de circonio después del calentamiento mostró la fase cúbica. Se estima que la altura del pico en recuentos varía entre aproximadamente 250 y 350 recuentos.

Muestra 2

(Referencia)

Una película de óxido de circonio con un espesor de aproximadamente 187 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. El patrón de difracción de rayos X del óxido de circonio después del calentamiento mostró la fase cúbica. Se estima que la altura del pico en recuentos varía entre aproximadamente 1000 y 1100 recuentos.

Muestra 3

(Referencia)

Una película de metal de circonio con un espesor de 177 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio; el sustrato de vidrio revestido se calentó. La película de óxido de circonio formada durante el calentamiento tenía un espesor de aproximadamente 256 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X de la película de óxido de circonio mostró la fase cúbica. Se estima que la altura del pico en recuentos varía entre aproximadamente 250 y 350 recuentos. Se observó un pico adicional a aproximadamente 28,5 2-Theta grados. El pico o su causa no se han identificado; sin embargo, el pico no estaba presente en la curva de difracción de rayos X para la muestra 2.

Se realizaron las muestras 1 - 3, y las películas se analizaron para determinar si el metal de circonio y/u óxido de metal de circonio tienen un pico en el mismo valor 2-Theta como un pico de anatasa para el óxido de titanio. Las películas de óxido de circonio no presentaron ningún pico en el valor 2-Theta.

ES 2 301 569 T3

Muestra 4

(Comparativa)

5 Una película de óxido de titanio con un espesor de 218 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. Después del calentamiento, la película se analizó por difracción de rayos X. No se observaron picos.

Muestra 5

10

(Comparativa)

15 Una película de titanio con un espesor de 109 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y el sustrato de vidrio revestido se calentó. El espesor de la película después del calentamiento fue de 207 Angstroms. La película de óxido de titanio se analizó por difracción de rayos X. No se observaron picos.

Muestra 6

20

(Comparativa)

25 Una película de óxido de circonio con un espesor de 20 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de óxido de titanio con un espesor de 220 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X no mostró picos para la película de óxido de circonio ni para la película de óxido de titanio. Ningún pico indicó que la película de óxido de circonio ni la película de óxido de titanio eran amorfas.

Muestra 7

30

(Comparativa)

35 La muestra 7 fue una repetición de la muestra 6 y se confirmó que ni la película de óxido de circonio ni la película de óxido de titanio tenían picos.

Muestra 8

(Comparativa)

40 Una película de óxido de circonio con un espesor de 31 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de óxido de titanio con un espesor de 221 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. Después del calentamiento, el sustrato revestido se analizó por difracción de rayos X. La película de óxido de circonio no tenía picos para indicar la presencia de circonio cúbico. El óxido de titanio tenía la fase rutilo con una altura de los picos de aproximadamente 94 recuentos. No se observó anatasa.

45

Muestra 9

(Comparativa)

50

55 Una película de óxido de circonio con un espesor de 45 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de óxido de titanio con un espesor de 215 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. Después del calentamiento, el sustrato revestido se analizó por difracción de rayos X. No se observaron picos de óxido de circonio cúbico. El óxido de titanio tenía una altura de pico de rutilo de 171 recuentos y una altura de picos de anatasa de 310 recuentos.

Muestra 10

60 (Comparativa)

65 Una película de óxido de circonio con un espesor de 45 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de óxido de titanio con un espesor de 215 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X del sustrato calentado no tenía ningún pico de óxido de circonio cúbico. El patrón mostró un pico de rutilo del óxido de titanio con una altura de picos de 235 recuentos y una altura de picos de anatasa de 475 recuentos. Las muestras 9 y 10 son similares y las diferencias en el valor entre los recuentos picos están dentro de las variaciones esperadas.

ES 2 301 569 T3

Muestra 11

Una película de óxido de circonio con un espesor de 65 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de óxido de titanio con un espesor de 215 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos medida para el óxido de circonio cúbico de 283 recuentos y una altura de picos medida para la fase rutilo de óxido de titanio de 158 recuentos y para la fase anatasa de 665 recuentos.

Muestra 12

Una película de óxido de circonio con un espesor de 91 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de óxido de titanio con un espesor de 217 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos medida para el óxido de circonio cúbico de 416 recuentos y una altura de picos medida para la fase rutilo de óxido de titanio de 210 recuentos y una altura de picos medida para la fase anatasa de óxido de titanio de 258 recuentos.

Muestra 13

Una película de óxido de circonio con un espesor de 105 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de óxido de titanio con un espesor de 221 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de titanio. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos medida para el óxido de circonio cúbico de 548 recuentos, una altura de picos medida para la fase rutilo de óxido de titanio de 171 recuentos y una altura de picos medida para la fase anatasa de óxido de titanio de 62 recuentos.

Muestra 14

Una película de óxido de circonio con un espesor de 153 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de óxido de titanio con un espesor de 221 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos medida para el óxido de circonio cúbico de 555 recuentos y una altura de picos medida para el óxido de titanio rutilo de 85 recuentos. No se observó ningún pico de óxido de titanio anatasa que se pueda medir.

Muestra 15

Una película de óxido de circonio con un espesor de 190 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de óxido de titanio con un espesor de 215 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos medida para el óxido de circonio cúbico de 690 recuentos y una altura de picos medida para el óxido de titanio rutilo de 19 recuentos. No se observó ningún pico de óxido de titanio anatasa que se pueda medir.

Muestra 16

La muestra 16 fue una repetición de la muestra 15. La altura de picos medida para el máximo de óxido de circonio cúbico fue de 687 recuentos y la altura de picos medida para el óxido de titanio rutilo fue de 206 recuentos. No se observó ningún pico de óxido de titanio anatasa. Aunque existe una diferencia en los recuentos de la altura de picos para el óxido de titanio rutilo en las muestras 15 y 16, el interés aquí es que no se observó ningún pico de anatasa en las muestras 15 y 16.

Muestra 17

Una película de óxido de circonio con un espesor de 184 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y una película de metal de titanio con un espesor de 106 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. Después del calentamiento, la película de óxido de titanio tenía un espesor de 205 Angstroms. Se esperaba por patrón de difracción de rayos X que el óxido de circonio cúbico tuviera una altura de picos entre 1000 y 1100 recuentos. No se observó ningún pico para rutilo y anatasa.

Muestra 18

Una película de metal de circonio con un espesor de 64 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. Una película de óxido de titanio se depositó sobre la película de metal de circonio y tenía un espesor de 220 Angstroms. Después del calentamiento, el óxido de circonio tenía un espesor de 93 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X

ES 2 301 569 T3

tenía una altura de picos medida para el óxido de circonio cúbico de 208 recuentos, y una altura de picos medida para la fase rutilo de óxido de titanio de 146 recuentos. No se observó ningún pico de óxido de titanio anatasa que se pueda medir.

5

Muestra 19

(Comparativa)

10

Una película de metal de circonio con un espesor de 148 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. Una película de óxido de titanio con un espesor de 215 Angstroms se depositó sobre la película de metal de circonio. Después del calentamiento, el óxido de circonio tenía un espesor de 264 Angstroms. En la curva de difracción de rayos X no se observó ningún pico de óxido de circonio cúbico, u óxido de titanio rutilo o anatasa.

15

Muestra 20

Una película de metal de circonio con un espesor de 87 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. Una película de óxido de titanio con un espesor de 225 Angstroms se depositó sobre la película de metal de circonio. La película de óxido de circonio después del calentamiento tenía un espesor de 126 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura medida para el óxido de circonio cúbico de 259 recuentos, una altura de picos medida para el óxido de titanio rutilo de 146 recuentos y una altura de picos medida para óxidos anatasa de 80 recuentos.

25

Muestra 21

(Comparativa)

30

Una película de metal de circonio con un espesor de 182 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio, y una película de metal de titanio con un espesor de 113 Angstroms se depositó sobre la película de metal de circonio. Después del calentamiento, la película de óxido de circonio tenía un espesor de 263 Angstroms, y la película de óxido de titanio tenía un espesor de 214 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X no muestra picos que se puedan medir para el óxido de circonio cúbico y óxido de titanio anatasa. Se esperaba por el patrón de difracción de rayos X que el óxido de titanio rutilo tuviera una altura de picos entre 900 y 1000 recuentos.

35

Muestra 22

40

(Comparativa)

Una película de metal de circonio con un espesor de 87 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio, y una película de metal de titanio con un espesor de 115 Angstroms se depositó sobre la película de metal de circonio. Después del calentamiento, la película de óxido de circonio tenía un espesor de 126 Angstroms, y la película de óxido de titanio tenía un espesor de 217 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X no tenía máximos que se puedan observar para el óxido de circonio cúbico y óxido de titanio rutilo y anatasa.

45

Muestra 23

50

(Comparativa)

Una película de óxido de titanio con un espesor de 218 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio, y una película de metal de titanio con un espesor de 110 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de titanio. Después del calentamiento, la película de metal de titanio tenía un espesor de 208 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X no tenía picos que se pudieran observar para el óxido de titanio rutilo y anatasa.

55

Muestra 24

60

(Comparativa)

Una película de metal de titanio con un espesor de 58 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio; después del calentamiento, era una película de óxido de titanio con un espesor de 110 Angstroms. Una película de óxido de titanio con un espesor de 223 Angstroms se depositó sobre la película de metal de titanio. El patrón de difracción de rayos X no tenía picos que se pudieran observar para el óxido de titanio rutilo y anatasa.

65

ES 2 301 569 T3

Muestra 25

(Comparativa)

- 5 Una película de metal de titanio con un espesor de 119 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio; la película después del calentamiento era una película de óxido de titanio con un espesor de 249 Angstroms. Una película de óxido de titanio con un espesor de 215 Angstroms se depositó sobre la película de metal de titanio. El patrón de difracción de rayos X no tenía picos que se pudieran medir para el óxido de titanio rutilo y anatasa.

10

Muestra 26

(Comparativa)

- 15 Una película de nitruro de titanio con un espesor de 216 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. El espesor de la película después del calentamiento era 384 Angstroms. No se analizó la composición de la película. Se esperaba que durante el calentamiento la película se oxidara pero no se determinó en qué grado; por lo tanto, la película puede incluir nitruro de titanio, oxinitruro de titanio u óxido de titanio. Una película de titanio con un espesor de 119 Angstroms se depositó sobre la película de nitruro de titanio. Después del calentamiento, la película de óxido de titanio tenía un espesor de 223 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X mostró un máximo de rutilo. No se sabe si el pico era de la película de titanio rutilo calentada o de la película de metal de titanio calentada o combinaciones de las mismas. Se esperaba que el rutilo tuviera una altura de picos entre 100 - 250 recuentos. No se observó ningún pico de anatasa.

25 Muestra 27

- Una película de óxido de circonio con un espesor de 190 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. Una película de nitruro de titanio con un espesor desconocido se depositó sobre la película de óxido de circonio. La película de nitruro de titanio después del calentamiento tenía un espesor de 364 Å. Véase la discusión de la muestra 26 con relación a la composición de la película de nitruro de titanio calentada. Se esperaba por el patrón de difracción de rayos X que el óxido de circonio cúbico tuviera una altura de picos entre 900 - 1000. El rutilo de la película de nitruro de titanio calentada tendría una altura de picos entre 250 - 300 recuentos.

35 Muestra 28

(Comparativa)

- 40 Una pieza cuadrada de 4 pulgadas (10,2 cm) de la muestra 2 se calentó y una película de óxido de titanio con un espesor de 220 Angstroms se depositó sobre el revestimiento calentado de la muestra 2. La muestra no se calentó después de depositar la película de óxido de titanio. El pico para el óxido de circonio cúbico se observó como se explica en la muestra 2. No se observaron picos para los óxidos de titanio anatasa o rutilo.

45 Muestra 29

(Referencia)

- 50 Una pieza cuadrada de 4 pulgadas (10,2 cm) de la muestra 1 se calentó y una película de óxido de titanio con un espesor de 220 Angstroms se depositó sobre el revestimiento calentado de la muestra 1. Después de enfriar, la pieza revestida no se calentó. El pico para el óxido de circonio cúbico se observó como se explica en la muestra 1. No se observaron picos para los óxidos de titanio anatasa o rutilo.

55 Muestra 30

- 60 La muestra 30 fue una repetición de la muestra 28, salvo que después de que se depositara la película de óxido de titanio, la muestra revestida se calentó por segunda vez. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos de óxido de circonio cúbico de 1036 recuentos, y una altura de picos de óxido de titanio rutilo de 167 recuentos. No se observó ningún pico de anatasa.

Muestra 31

- 65 La muestra 31 fue una repetición de la muestra 29, salvo que después de que se depositara la película de óxido de titanio, el vidrio revestido se calentó por segunda vez. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos de óxido de circonio cúbico de 285 recuentos, y una altura de picos de óxido de titanio rutilo de 246 recuentos. No se observó ningún pico de anatasa.

ES 2 301 569 T3

Muestra 32

(Referencia)

5 Una película de óxido de circonio con un espesor de 173 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. El sustrato de vidrio se calentó después de lo cual una película de metal de titanio con un espesor de 115 Angstroms se depositó sobre el sustrato de vidrio revestido con óxido de circonio calentado. El sustrato de vidrio revestido se calentó, y la película de óxido de titanio tenía un espesor de 217 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos de óxido de circonio cúbico de 932 recuentos, y una altura de picos de óxido de titanio rutilo de 246 recuentos. No se observaron picos para los óxidos de titanio anatasa o rutilo.

Muestra 33

15 (Referencia)

Una película de óxido de circonio con un espesor de 65 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio y un metal de titanio de 115 Angstroms de espesor se depositó sobre el óxido de circonio. El sustrato de vidrio se calentó. Después del calentamiento, una película de óxido de titanio con un espesor de 217 Angstroms se depositó sobre el sustrato de vidrio revestido con óxido de circonio calentado. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos de óxido de circonio cúbico de 288 recuentos. No se observaron picos para los óxidos de titanio anatasa o rutilo.

25 Un estudio de las muestras 1 - 33 muestra que la altura de los picos para la fase del óxido de titanio anatasa y la fase de óxido de titanio rutilo de las muestras 6 - 16 sigue una curva aproximada con forma de campana (Véase Fig. 3) cuando se representa gráficamente como una función del espesor de la capa de óxido de circonio. La Tabla II a continuación muestra los recuentos de los picos para la fase de óxido de circonio cúbico y la fase de óxido de titanio rutilo y anatasa para las muestras 6 - 16. La primera capa para cada una de las muestras 6 - 16 es óxido de circonio y la segunda capa para cada una de las muestras 6 - 16 es dióxido de titanio. Debería apreciarse que el espesor de la capa de óxido de titanio para las muestras 6 - 16 es el mismo. Esto es inesperado porque la curva con forma de campana para la altura de los picos es un resultado del cambio en el espesor de la capa de óxido de circonio, no el espesor de la capa de óxido de titanio. El respaldo para esta conclusión es el hecho de que la forma del aumento en la altura de los picos para la fase de óxido de circonio no tiene forma de campana.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

TABLA I										
Muestra n.º	Capas	Material diana	Atmósfera Cámara	Potencia KW	N.º de pasadas	Espesor revestimiento (Angstroms)		Amorfo	Recuento de picos	
						Después revestimiento	Después calentamiento		Rutílo	Óxido de Titanio Anatasa
1	1	Zr	O ₂	3,7	3	68				✓
2	1	Zr	O ₂	5,2	6	187				✓
3	1	Zr	Ar	2,3	1	177	256			✓
4	1	Ti	O ₂	6,0	14	218		✓		
5	1	Ti	Ar	2,8	1	109	207	✓		
6	1	Zr	O ₂	3,7	1	20		✓		
	2	Ti	O ₂	6	14	216		✓		
7	1	Zr	O ₂	3,7	1	20		✓		
	2	Ti	O ₂	6	14	220		✓		
8	1	Zr	O ₂	5,2	1	31		✓		
	2	Ti	O ₂	6	14	221			94	
9	1	Zr	O ₂	3,7	2	45		✓		241
	2	Ti	O ₂	6,0	14	215			171	310
10	1	Zr	O ₂	3,7	2	45		✓		
	2	Ti	O ₂	6	14	215			235	475
11	1	Zr	O ₂	3,7	3	65				
	2	Ti	O ₂	6	14	219			158	665
12	1	Zr	O ₂	3,7	4	91				283
	2	Ti	O ₂	6	14	217			210	416
13	1	Zr	O ₂	3,7	5	105			258	548

TABLA I (continuación)											
Muestra n.º	Capas	Material diana	Atmósfera Cámara	Potencia KW	N.º de pasadas	Espesor revestimiento (Angstroms)		Amorfo	Recuento de picos		
						Después revestimiento	Después calentamiento		Óxido de Titanio	Rutilo	Anatasa
14	2	Ti	O ₂	6	14	221			171	62	
	1	Zr	O ₂	3,7	7	153					555
15	2	Ti	O ₂	6	14	221			85		
	1	Zr	O ₂	5,2	6	190					690
16	2	Ti	O ₂	6	14	215			19		
	1	Zr	O ₂	5,2	6	181					687
17	2	Ti	O ₂	6,0	14	223			206		
	1	Zr	O ₂	5,2	6	184					✓
18	2	Ti	Ar	2,8	1	106		✓			
	1	Zr	Ar	0,5	1	64	205				
19	2	Ti	O ₂	6	14	220					208
	1	Zr	Ar	2,3	1	148	264	✓	146		
20	2	Ti	O ₂	6	14	215		✓			
	1	Zr	Ar	0,8	1	87	126				259
21	2	Ti	O ₂	6	14	225			146	80	
	1	Zr	Ar	2,3	1	182	263	✓			
22	2	Ti	Ar	2,8	1	113	214		✓		
	1	Zr	Ar	0,8	1	87	126	✓			
23	2	Ti	Ar	2,8	1	115	217	✓			
	1	Ti	O ₂	6,0	14	218		✓			
	2	Ti	Ar	2,8	1	110	208	✓			

TABLA I (continuación)											
Muestra n.º	Capas	Material diana	Atmósfera Cámara	Potencia KW	N.º de pasadas	Espesor revestimiento (Angstroms)		Amorfo	Recuento de picos		
						Después revestimiento	Después calentamiento		Rutilo	Anatasa	Óxido de circonio Cúbico
24	1	Ti	Ar	1,4	1	58	110	✓			
	2	Ti	O ₂	6,0	14	223		✓			
25	1	Ti	Ar	2,8	1	119	249	✓			
	2	Ti	O ₂	6,0	14	215		✓			
26	1	Ti	N ₂	4,4	5	UK	384		✓		
	2	Ti	Ar	2,8	1	UK	223		✓		
27	1	Zr	O ₂	5,2	6	190					✓
	2	Ti	N ₂	4,4	5	UK	364	✓	✓		
28	1	Muestra 2 calentada									✓
	2	Ti	O ₂	6	14	220					
29	1	Muestra 1 calentada									
	2	Ti	O ₂	6	14	220		✓			
30	1	Muestra 2 repetida calentada									1036
	2	Ti	O ₂	6	14	220			167		
31	1	Muestra 1 repetida calentada									285
	2	Ti	O ₂	6	14	220			246		

TABLA I (continuación)										
Muestra n.º	Capas	Material diana	Atmósfera Cámara	Potencia KW	N.º de pasadas	Espesor revestimiento (Angstroms)		Recuento de picos		
						Después revestimiento	Después calentamiento	Amorfo	Óxido de Titanio	
									Rutilo	Anatasa
32	1	Zr	O ₂	5,2	6	173				932
	2	Ti	Ar	2,8	1	115	217	✓		
33	1	Zr	O ₂	3,7	3	65				288
	2	Ti	Ar	2,8	1	115	217	✓		

TABLA II

	<u>Espesor Angstroms</u>		<u>Recuento</u>		
<u>Muestra</u> <u>n.º</u>	<u>Capa 1</u>	<u>Capa 2</u>	<u>Rutilo</u>	<u>Anatasa</u>	<u>Cúbico</u>
6	20	216	0	0	0
7	20	220	0	0	0
8	31	221	94	0	0
9	45	215	171	310	0
10	45	215	235	475	0
11	65	219	158	665	283
12	91	217	210	258	416
13	105	221	171	62	548
14	153	221	85	0	555
15	190	215	19	0	690
16	181	223	206	0	687

Además debería apreciarse que el valor para la muestra 16 no se representó gráficamente en las curvas mostradas en la Fig. 3 ya que el recuento del pico para la fase de óxido de titanio rutilo era excepcionalmente mayor que la altura del pico para la fase de óxido de titanio rutilo de la muestra 15 y no sigue el patrón de forma de campana. Las curvas de la Fig. 3 y los datos de la Tabla II muestran un aumento del recuento del pico para la fase de óxido de titanio anatasa en un espesor de óxido de circonio de aproximadamente 65 - 75 Angstroms y después de eso disminuye el recuento de la altura del pico de la fase de óxido de titanio anatasa. La fase de óxido de titanio rutilo tiene un incremento en el recuento para la altura del pico en óxido de circonio hasta un espesor que varía entre 51 - 102 Angstroms y después de eso disminuye el recuento para la altura de picos.

En las muestras siguientes 34 - 37, se controlaron los parámetros de deposición para intentar depositar revestimientos con un espesor cada uno de las capas de óxido de circonio de aproximadamente 65 - 75 Angstroms que parecieron proporcionar el recuento máximo de altura de pico para la fase de óxido de titanio anatasa (véase Tabla II). Los parámetros de deposición para las muestras 34 - 45 se muestran en la Tabla III a continuación. En la muestra 38 siguiente, el espesor de la capa de óxido de titanio era similar al espesor de óxido de titanio de las muestras 34 - 37 con el espesor de la capa de óxido de circonio aumentado. En las muestras 39 - 43 siguientes, el espesor de la capa de óxido de circonio y la primera del óxido de titanio se mantuvieron constantes y el espesor de la segunda capa de óxido de titanio varió. En las muestras 44 y 45 siguientes, se varió el espesor de las capas de óxido de circonio y de óxido de titanio. Las muestras 38 - 45 se revistieron como se ha explicado anteriormente salvo que las muestras 34 - 45 se calentaron y después del calentamiento las muestras se retiraron del horno y se dejaron enfriar a temperatura ambiente en lugar de colocarse en un horno.

Muestra 34

Una película de óxido de circonio con un espesor de 71 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio, depositándose después una película de óxido de titanio con un espesor de 130 Angstroms sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos medida para la fase de óxido de circonio cúbico de 241 recuentos y para la fase de óxido de titanio rutilo de 164 recuentos. No se observó ningún pico de óxido de titanio anatasa.

ES 2 301 569 T3

Muestra 35

Una película de óxido de circonio con un espesor de 65 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio, depositándose después una película de óxido de titanio con un espesor de película de 65 Angstroms sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos medida para la fase de óxido de circonio cúbico de 267 recuentos. No se observó ningún pico de la fase de óxido de titanio anatasa ni rutilo.

(Nota: para las muestras 36 y 37 el recuento para la altura de picos se realizó usando un tubo de rayos X diferente al tubo de rayos X usado para las muestras. El recuento para los picos es significativamente superior y debería tenerse en cuenta cuando se realizan comparaciones).

Muestra 36

Una película de óxido de circonio con un espesor de 65 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio, depositándose después una película de óxido de titanio con un espesor de 177 Angstroms sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos medida para la fase de óxido de circonio cúbico de 1136 y para la fase de óxido de titanio rutilo de 1169. Se observó un indicio del pico de óxido de titanio anatasa.

Muestra 37

Una película de óxido de circonio con un espesor de 62 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio, depositándose después una película de óxido de titanio con un espesor de 192 Angstroms sobre la película de óxido de circonio. El patrón de difracción de rayos X tenía una altura de picos medida para la fase de óxido de circonio cúbico de 1315, para la fase de óxido de titanio rutilo de 845, y para la fase de óxido de titanio anatasa de 2284.

Muestra 38

Una película de óxido de circonio con un espesor de 173 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio. Una película de óxido de titanio con un espesor de 114 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de circonio. Se realizó un patrón de difracción de rayos X; sin embargo, la altura de los picos no se estimó o calculó. A partir del patrón de difracción de rayos X, se observó un pico para la fase de óxido de circonio cúbico y lo que parece ser un pico desplazado para la fase de óxido de titanio rutilo. La fase de óxido de circonio se apreciaba más que la fase de óxido de titanio rutilo. No se observó ningún pico para la fase de óxido de titanio anatasa.

Muestra 39

La muestra 39 es similar a la muestra 34 excepto que antes de calentar el sustrato revestido con película de óxido de circonio y óxido de titanio, se depositó una película de metal de titanio adicional con un espesor de 48 Angstroms sobre la película de óxido de titanio. El sustrato revestido se calentó y la película de metal de titanio calentada se oxidó y la película de óxido de titanio resultante tenía un espesor de 90 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X mostró una fase de óxido de circonio cúbico con un recuento de picos de 240, una fase de óxido de titanio rutilo con un recuento de picos de 178, y una fase de óxido de titanio anatasa con un recuento de picos de 187 recuentos.

Muestra 40

La muestra 40 es similar a la muestra 35 excepto que una película de metal de titanio con un espesor de 80 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de titanio. El sustrato revestido se calentó y la película de metal de titanio calentada se oxidó y la película de óxido de titanio resultante tenía un espesor de 151 Angstroms. El patrón de difracción de rayos X tenía un recuento de picos de 241 para una fase de óxido de circonio cúbico. No se observó ningún pico de óxido de titanio anatasa o rutilo.

Muestra 41

La muestra 41 es similar a la muestra 35 excepto que un metal de titanio con un espesor de 25 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de titanio. El sustrato revestido se calentó y la película de metal de titanio calentada se oxidó y la película de óxido de titanio resultante tenía un espesor de 47 Angstroms. Se calculó un patrón de difracción de rayos X; sin embargo, no se estimó o realizó la altura de los picos. A partir del patrón de difracción de rayos X se observó un pico para la fase óxido de circonio cúbico. No se observó ningún pico para las fases de óxido de titanio anatasa o rutilo.

ES 2 301 569 T3

Muestra 42

Una película de óxido de circonio con un espesor de 62 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio, una película de óxido de titanio con un espesor de 98 Angstroms se depositó sobre el óxido de circonio, y una película de metal de titanio con un espesor de 46 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de titanio. El sustrato revestido se calentó y se calculó que el espesor del óxido de titanio a partir de la oxidación del metal de titanio era de 87 Angstroms. Se calculó un patrón de difracción de rayos X; sin embargo, no se estimó o realizó la altura de los picos. A partir del patrón de difracción de rayos X se observó un pico para la fase óxido de circonio cúbico y para la fase de óxido de titanio rutilo. No se observó ningún pico ni ligero indicio para la fase de óxido de titanio anatasa.

Muestra 43

La muestra 43 es similar a la muestra 42 excepto que un metal de titanio con un espesor de 61 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de titanio. El espesor calculado de la película de óxido de titanio a partir de la oxidación de la película de metal de titanio era 116 Angstroms. Se calculó un patrón de difracción de rayos X; sin embargo, no se estimó o realizó la altura de los picos. A partir del patrón de difracción de rayos X se observó un pico para la fase óxido de circonio y la fase de óxido de titanio rutilo. No se observó ningún pico para la fase de óxido de titanio anatasa.

Muestra 44

Una película de óxido de circonio con un espesor de 57 Angstroms se depositó sobre un sustrato de vidrio; un metal de titanio con un espesor de 25 Angstroms se depositó sobre el óxido de circonio, y una película de óxido de titanio con un espesor de 65 Angstroms se depositó sobre el metal de titanio. El sustrato revestido se calentó en aire y el espesor calculado de la película de óxido de titanio a partir de la oxidación del metal de titanio era 47 Angstroms. Se realizó un patrón de difracción de rayos X; sin embargo, no se estimó o calculó la altura de los picos. A partir del patrón de difracción de rayos X se observó un pico para la fase óxido de circonio cúbico. No se observó ningún pico para las fases de óxido de titanio anatasa o rutilo.

Muestra 45

La muestra 45 es similar a la muestra 38 excepto que un metal de titanio con un espesor de 48 Angstroms se depositó sobre la película de óxido de titanio. La película de óxido de titanio después de calentar la película de metal de titanio tenía un espesor calculado de 91 Angstroms. Se realizó un patrón de difracción de rayos X; sin embargo, no se estimó o calculó la altura de los picos. A partir del patrón de difracción de rayos X se observó un pico para la fase óxido de circonio cúbico y lo que parece ser un pico desplazado para la fase de óxido de titanio rutilo. No se observó ningún pico para la fase de óxido de titanio anatasa.

A partir de los resultados de las muestras 34 - 37, se observa que la fase de óxido de titanio anatasa se desarrolló en películas de óxido de titanio con un espesor de aproximadamente 169 Angstroms. Como se puede apreciar, el espesor al que se puede desarrollar el óxido de titanio anatasa se puede disminuir. La muestra 38 respalda la conclusión de la Tabla II de que una primera capa de óxido de circonio gruesa no es eficaz para el desarrollo de la fase de óxido de titanio anatasa para la fase de dióxido de titanio en este intervalo de espesor de la curva de la Fig. 3. Esto podría depender del espesor de la película de dióxido de titanio. A partir de los resultados de las muestras 37 - 45, se llega a la conclusión de que una fase de óxido de titanio anatasa se puede desarrollar a partir de una película de metal de titanio (véase muestra 39). Sin embargo, si la película de óxido de circonio se aumenta, la eficacia para desarrollar una fase de óxido de titanio parece que disminuye de forma significativa (véase muestra 45).

La invención se puede poner en práctica para proporcionar una película autolimpiante de óxido de titanio rutilo y/o anatasa para ventanas para uso residencial y comercial, lunas transparentes para automóviles, por ejemplo ventanas laterales, ventanas traseras, parabrisas, techos solares, puertas de horno, espejos, etc.

TABLA III											
Muestra n.º	Capas	Material diana	Atmósfera Cámara	Potencia KW	N.º de pasadas	Espesor revestimiento (Angstroms)		Recuento de picos			
						Después revestimiento	Después calentamiento	Amorfo	Óxido de Titanio		Óxido de circonio Cúbico
34	1	Zr	O ₂	3,7	3	71					241
	2	Ti	O ₂	6,0	8	130			164		
35	1	Zr	O ₂	3,7	3	65					267
	2	Ti	O ₂	6,0	4	65		✓			
36	1	Zr	O ₂	3,7	3	65					1136*
	2	Ti	O ₂	6,0	11	177			1169*		
37	1	Zr	O ₂	3,7	3	62					1315*
	2	Ti	O ₂	6,2	12	192					
38	1	Zr	O ₂	5,2	6	173				2284*	✓
	2	Ti	O ₂	6,0	8	114			✓		
39	1	Zr	O ₂	3,7	3	68					240
	2	Ti	O ₂	6,0	8	130					
40	3	Ti	Ar	1,2	1	48		90	178	187	
	1	Zr	O ₂	3,7	3	68					241
	2	Ti	O ₂	6,0	4	65					
	3	Ti	Ar	2,0	1	80		151			
41	1	Zr	O ₂	3,7	3	62				✓	
	2	Ti	O ₂	6,0	4	65					✓
	3	Ti	Ar	0,8	1	25		47		✓	
	1	Zr	O ₂	3,7	3	62					✓

TABLA III (continuación)										
						Espesor revestimiento (Angstroms)		Recuento de picos		
<u>Muestra n.º</u>	<u>Capas</u>	<u>Material diana</u>	<u>Atmósfera Cámara</u>	<u>Potencia KW</u>	<u>N.º de pasadas</u>	<u>Después revestimiento</u>	<u>Después calentamiento</u>	<u>Amorfo</u>	<u>Óxido de Titanio</u>	<u>Óxido de circonio Cúbico</u>
	2	Ti	O ₂	6,0	6	98				
	3	Ti	Ar	1,2	1	48	87			
43	1	Zr	O ₂	3,7	3	62			✓	✓
	2	Ti	O ₂	6,0	6	98				
	3	Ti	Ar	1,6	1	61	116		✓	
44	1	Zr	O ₂	3,7	3	57				✓
	2	Ti	Ar	0,8	1	25	47			
	3	Ti	O ₂	6,0	4	65		✓		
45	1	Zr	O ₂	5,2	6	184				✓
	2	Ti	O ₂	6,0	8	130				
	3	Ti	Ar	1,2	1	48	91		✓	
Tubo de rayos-X modificado										

ES 2 301 569 T3

Se revistieron sustratos de vidrio adicionales con óxido de titanio, óxido de circonio y revestimientos de la invención con un revestimiento de óxido de titanio depositado sobre óxido de circonio (muestras 54 - 68 mostradas en la Tabla IV). Los parámetros de deposición y medidas de intensidad para estas muestras 54 - 68 se muestran en la Tabla IV.

Las muestras 54 - 57 muestran la influencia del espesor de la capa de óxido de circonio sobre el pico de anatasa para la capa de óxido de titanio. El comportamiento es similar al de las muestras explicadas anteriormente y que se muestran en la Fig. 3. Sin embargo, las muestras 54 - 57 se post - calentaron a temperaturas inferiores a las de las muestras anteriores 1 - 45.

Las muestras 58 - 62 muestran la influencia del espesor de la capa de óxido de circonio (70 \AA - 166 \AA) con el espesor de la capa de óxido de titanio (382 \AA - 441 \AA). La capa de óxido de circonio más espesa no disminuye la intensidad de la intensidad del pico de anatasa (1,0,1).

Las muestras 63 y 64 son ejemplos comparativos de dióxido de titanio. En comparación con las muestras 58 - 62, las muestras 58 - 62 de la invención muestran una intensidad de pico de anatasa (1,0,1) notablemente superior.

Las muestras 65 - 68 son revestimientos de óxido de circonio y muestran la intensidad del pico de óxido de circonio en la fase cúbica (1,1,1), muestran claramente una distinción entre las posiciones de los picos para las fases cúbica, rutilo y anatasa para películas finas.

La Tabla IV también muestra la presencia de rutilo, aunque de intensidad significativamente más baja.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla IV

Intensidades de XRD (Cuentas)																				
		TiO2										ZrO2								
		Anatasa (1,0,1)					Rutilo (1,1,0)					Cúbico (1,1,1)								
Muestra n.º	Capas	Material diana	Gas (%)		Energ. KW	N.º de pasadas	Espesor (Å)	Temp. precal. (°F)	Temp. post-calent. (°C)			Temp. post-calent. (°C)			Temp. post-calent. (°C)			Ruido		
			Ar	O2					328	524	598	636	382	524	598	636	382		524	598
54	1	Zr	50	50	3,7	2	48	Amb.	110	333	360	317	0	0	0	0	0	0	0	26
	2	Ti	50	50	5,9	11	183													
55	1	Zr	50	50	3,7	4	93	Amb.	0	42	64	64	0	42	56	64	0	148	158	30
	2	Ti	50	50	5,9	11	183													
56	1	Zr	80	20	3,2	3	70	Amb.	194	286	264	279	0	0	0	0	0	65	94	30
	2	Ti	50	50	5,9	11	186													
57	1	Zr	80	20	3,6	6	158	Amb.	0	0	0	0	0	38	38	38	54	371	412	31
	2	Ti	50	50	5,9	11	185													
58	1	Zr	50	50	3,7	3	70	Amb.	258	500	524	453	28	40	62	83	0	40	83	31
	2	Ti	80	20	5,9	11	382													
59	1	Zr	50	50	3,7	6	127	Amb.	387	387	561	491	0	40	44	60	0	157	72	32
	2	Ti	80	20	5,9	11	391													
60	1	Zr	50	50	3,7	6	132	Amb.	65	507	648	552	0	49	49	49	0	184	213	36
	2	Ti	80	20	5,9	11	427													
61	1	Zr	80	20	3,2	3	65	Amb.	120	584	592	598	0	0	0	0	0	0	73	30
	2	Ti	80	20	5,9	11	399													
62	1	Zr	80	20	3,7	6	166	Amb.	261	532	554	554	0	0	0	0	0	336	358	36
	2	Ti	80	20	5,9	11	441													
63	1	Ti	80	20	5,9	11	347	Amb.	0	83	159	82	0	0	0	0	0	0	0	30
	1	Ti	80	20	5,9	11	392	Amb.	0	59	67	92	0	0	0	0	0	0	0	34

Tabla IV

															Intensidad de XRD (Cuentas)														
												TiO2						ZrO2											
												Anatasa (1,0,1)						Rutilo (1,1,0)						Cúbico (1,1,1)					
Muestra n.º	Capas	Ma- terial diana	Gas (%)		Energ. KW	N.º de pasadas	Espesor (Å)	Temp. preca- lent. (ºF)	Temp. post-calent. (ºC)						Temp. post-calent. (ºC)						Ruido								
			Ar	O2					328	524	598	636	382	524	598	636	382	524	598	636									
65	1	Zr	80	20	3,7	6	144	Amb.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	52	418	469	435	23						
66	1	Zr	50	50	3,7	6	135	Amb.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	289	291	333	26						
67	1	Zr	80	20	3,7	3	82	Amb.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	162	177	177	21						
68	1	Zr	50	50	3,7	3	73	Amb.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	81	81	95	26						

Característica 2

Hidrofilicidad

5 Los revestimientos de la invención se compararon a los revestimientos de dióxido de titanio convencionales en diversas condiciones para determinar el impacto de la invención sobre la hidrofilicidad del revestimiento.

10 Los sustratos de vidrio transparente con un espesor de 2,3 nm se revistieron usando un revestidor de vapor por pulverización iónica por magnetron Airco ILS 1600 disponible en el mercado. Las muestras 46 - 49 se revistieron solamente con un revestimiento de titanio como muestras comparativas. Las muestras 50 - 53 se revistieron con un revestimiento de la invención con una película de óxido de circonio (primera capa) depositada sobre el sustrato de vidrio y una película de dióxido de titanio (segunda capa) depositada sobre la película de óxido de circonio. Los parámetros de deposición para las muestras 46 - 53 se muestran en la Tabla V a continuación. Como se muestra en la Tabla V, los sustratos de las muestras 48, 49, 52 y 53 se precalentaron en un horno externo al revestidor de vapor de tal forma que los sustratos tenían una temperatura de aproximadamente 370°F (188°C) al comienzo de la operación de revestimiento. Los sustratos no se calentaron adicionalmente durante el proceso de revestimiento. Después del revestimiento, las muestras se evaluaron a temperatura ambiente de 70°F (21°C) y se post - calentaron a temperaturas de 470°F (243°C), 579°F (304°C), y 686°F (363°C) para evaluar el efecto del tratamiento con calor del post - revestimiento sobre la hidrofilicidad de los revestimientos.

20 También se midió el recuento de los picos de las fases como se describe anteriormente en la Característica 1. Debería apreciarse que el recuento de los picos de las fases de la presente memoria descriptiva se puede comparar directamente dentro de una Tabla dada pero es necesario tener cuidado cuando se comparan los recuentos de diferentes Tablas ya que no se han intentado normalizar las medidas para los diferentes conjuntos de muestras. Debería apreciarse que las temperaturas de post - calentamiento de las muestras 46 - 53 eran mucho más bajas que las de las muestras explicadas en la Característica 1 y que las muestras 48, 49, 52 y 53 se precalentaron. Las muestras 46 y 47 (óxido de titanio, sin precalentar) eran amorfas. Mientras que el precalentamiento del sustrato mostró una intensidad XRD para el pico de anatasa (1,0,1) a las temperaturas máximas de precalentamiento (363°C) para las muestras 48 y 49. Los revestimientos con primera capa de óxido de circonio y sin precalentamiento (muestras 50 y 51) mostraron un pico de anatasa (1,0,1) a 363°C (muestra 50) y 304°C (muestra 51), que son temperaturas más bajas que para las muestras descritas en la Característica 1. En las muestras 48 - 51 no estuvo presente ninguna otra intensidad máxima a estas temperaturas. Esto indica que la primera capa de óxido de circonio influyó en la presencia de la anatasa.

35 De manera sorprendente, para la primera capa de óxido de titanio con óxido de circonio que se precalentó a 370°F (188°C), la muestra 52 muestra que el revestimiento es amorfo y la muestra 53 parece que tiene picos pequeños de rutilo y anatasa. De forma más notable, los picos están presentes en aproximadamente una intensidad igual sobre el intervalo de temperatura ambiente a 363°C. También, para la muestra 53, la intensidad del pico de rutilo parece que se desplaza a un valor 2-Theta superior.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

Tabla IV

Muestra n.º	Capas	Material diana	Gas (%)	Energ. KW	N.º de pasadas	Espesor (Å)	Temp. precalent. (°F)	Intensidad de XRD (Cuentas)											
								Anatasa (1,0,1)				Rutilo (1,1,0)				ZrO2			
								Temp. post-calent. (°C)				Temp. post-calent. (°C)				Temp. post-calent. (°C)			
								21	243	304	363	21	243	304	363	21	243	304	363
46	1	Ti	Ar 50 O2 50	5,9	11	173	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
47	1	Ti	Ar 80 O2 20	5,9	11	397	21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
48	1	Ti	Ar 50 O2 50	5,9	11	175	188	0	0	0	124	0	0	0	0	0	0	0	0
49	1	Ti	Ar 80 O2 20	5,9	11	447	188	0	0	0	417	0	0	0	0	0	0	0	0
50	1	Zr	Ar 80 O2 50	3,2	3	73	21	0	0	0	237	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	Ti	Ar 50 O2 50	5,9	11	164													
51	1	Zr	Ar 80 O2 20	3,7	6	155	21	0	0	0	363	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	Ti	Ar 80 O2 20	5,9	11	287													
52	1	Zr	Ar 80 O2 20	3,2	3	59	188	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0	0
	2	Ti	Ar 50 O2 50	5,9	11	170													
53	1	Zr	Ar 80 O2 20	3,7	6	138	188	23	-	-	25	66	-	-	58	0	0	0	0
	2	Ti	Ar 80 O2 20	5,9	11	306													

Los sustratos revestidos se expusieron a radiación UV de una fuente de luz UVA-340 a una intensidad de 24 W/m² en la superficie de revestimiento y se midió el ángulo de contacto de una gota de agua sobre el revestimiento a lo largo del tiempo. Los resultados de este procedimiento para las muestras 46 - 53 se muestran en las Fig. 4 - 11, respectivamente. Los números en las leyendas de las figuras indican las temperaturas (°F) de post - calentamiento como se describe anteriormente.

A partir de las Fig. 4 - 11, se puede observar que para el revestimiento de óxido de circonio (73 Å)/óxido de titanio (164 Å) (muestra 50) sin precalentamiento (Fig. 8), el revestimiento de la invención reduce de forma significativa el ángulo de contacto de agua para el post - calentamiento mayor de 470°F (243°C) en comparación con un revestimiento de óxido de titanio (173 Å) (muestra 46) solo (Fig. 4). Para un revestimiento similar de la invención (muestra 52) con precalentamiento a 370°F (188°C), el ángulo de contacto comparado con un revestimiento similar de óxido de titanio precalentado solo (muestra 48) es más bajo incluso sin post - calentamiento (compárese Fig. 10 y 6).

Como se muestra en la Fig. 9, para un revestimiento de óxido de circonio (155 Å)/óxido de titanio (287 Å) (muestra 51) sin precalentamiento, el revestimiento muestra un ángulo de contacto más bajo que con un revestimiento de dióxido de titanio (397 Å) (muestra 47) solo (Fig. 5) y el ángulo de contacto continúa decreciendo con post - calentamiento. Para un revestimiento similar (muestra 53) con precalentamiento a 370°F (188°C), el revestimiento de la invención muestra una buena hidrofilicidad incluso sin post - calentamiento. Al no necesitar post - calentamiento para conseguir hidrofilicidad o super - hidrofilicidad (esto es, ángulo de contacto menor o igual a 5°), se puede conseguir un ahorro de tiempo y energía significativo poniendo en práctica el procedimiento de la invención.

Las Fig. 12 y 13 ilustran los efectos de la temperatura de precalentamiento y post - calentamiento para un revestimiento repetido al de la muestra 52. La Fig. 12 es una gráfica del ángulo de contacto durante 60 minutos de exposición UV (340 nm con una intensidad de 24 W/m² en la superficie del revestimiento) frente a la temperatura de post - calentamiento para sustratos precalentados a 250°F (121°C), 300°F (149°C), y 370°F (188°C). En la Fig. 12 se puede observar que a medida que la temperatura de precalentamiento aumenta, el ángulo de contacto disminuye. Parece que el precalentamiento tiene un efecto más grande sobre el ángulo de contacto resultante que el post - calentamiento para temperaturas de post - calentamiento hasta aproximadamente 500°F (260°C). La Fig. 13 muestra que para temperaturas de post - calentamiento de 261°F (127°C), 388°F (198°C), y 495°F (257°C), el precalentamiento del sustrato parece que tiene un impacto más grande sobre el ángulo de contacto que el post - calentamiento.

Característica 3

Durabilidad química

Los revestimientos repetidos de las muestras 46 - 53 también se analizaron de acuerdo con un aparato de Análisis de Condensación de Cleveland (CCC) convencional (Analizador de Condensación Q.C.T. disponible en el mercado de Q-Panel Company of Cleveland, Ohio). El grado de degradación de revestimiento se determinó midiendo la reflectancia (expresado en términos del valor estímulo y designado Y o Y(R1) en las Figs.) del revestimiento usando un Medidor BYK-Gardner TCS. Los resultados se muestran en las Fig. 14 - 21. Como se muestra en las Fig. 14 y 15, las muestras 46 y 47 (titanio solo; sin precalentamiento) mostraron resultados pobres en el CCC. Como se usa en la presente memoria descriptiva "pobre" significa que el revestimiento no sobrevive a la prueba CCC durante más de 400 horas como se demuestra por una gota en la reflectancia observada que indica una degradación del revestimiento. Las muestras 48 y 49 (óxido de titanio solo; con precalentamiento) en las Fig. 16 y 17 mostraron resultados algo mejores. Sin embargo, las muestras 50 y 51 (óxido de circonio/óxido de titanio; sin precalentamiento) en las Fig. 18 y 19 mostraron resultados mejores en el CCC que los revestimientos de óxido de titanio sin precalentamiento. De manera sorprendente, las muestras 52 y 53 (óxido de circonio/óxido de titanio; con precalentamiento) en las Fig. 20 y 21 mostraron unos resultados notablemente mejorados en el CCC sobre revestimientos de óxido de titanio con precalentamiento. Por ejemplo, la muestra 53 (Fig. 21) no sólo proporcionó un revestimiento con hidrofilicidad fotoactiva inferior a 10° después de 40 minutos de exposición a radiación UV (340 nm a una intensidad de 24 w/m²) incluso sin post - calentamiento, si no que también tuvo resultados sorprendentemente buenos en el CCC.

Las Fig. 22 - 25 muestran los resultados de la prueba CCC para un revestimiento repetido de la muestra 52 para temperaturas de post - calentamiento de 261°F (127°C), 388°F (198°C), 495°F (257°C), 561°F (294°C), y temperatura ambiente para temperaturas de precalentamiento de 250°F (121°C) (Fig. 22), 300°F (149°C) (Fig. 23), y 370°F (188°C) (Fig. 24). A partir de estos resultados, parece que a medida que la temperatura de precalentamiento aumenta, el post - calentamiento tiene cada vez menos efecto sobre la durabilidad química del revestimiento. La Fig. 25 muestra que para este revestimiento, si el sustrato se calienta hasta aproximadamente 370°F (188°C), el post - calentamiento por debajo de aproximadamente 561°F (294°C) parece que tiene poco o ningún efecto sobre la durabilidad química del revestimiento.

Característica 4

Fotocatálisis

- 5 Algunos de los revestimientos de la invención se midieron para determinar la actividad fotocatalítica de acuerdo con la prueba del ácido esteárico convencional. La Tabla VI muestra los resultados para aquellas medidas que tienen un valor estadístico R^2 de más de 0,93. Los valores de la actividad fotocatalítica son en unidades de $\text{cm}^{-1}/\text{min}$.

10

15

20

25

TABLA VI		
Muestra	Post – calentamiento (°C)	Actividad fotocatalítica
49	303	0,0031
48	303	0,0038
52	243	0,0024
52	303	0,0025

- 30 Como se puede observar en la Tabla VI, los revestimientos analizados muestran actividad fotocatalítica bajos las condiciones evaluadas. Para las otras muestras analizadas para determinar la actividad fotocatalítica, los resultados mostraron un valor R^2 de menos de 0,93, haciendo que los resultados no se puedan valorar estadísticamente, y por lo tanto, esos valores no se citan.

- 35 Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que se pueden hacer modificaciones a la invención sin partir de los conceptos descritos en la descripción anterior. Por consiguiente, las realizaciones particulares descritas en detalle en la presente memoria descriptiva son solamente ilustrativas 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.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de revestir un sustrato, que comprende las etapas de:

- formar una primera capa de revestimiento que tiene una fase cristalina ortorrómbica o cúbica de óxido de circonio sobre al menos una parte de la superficie de un sustrato como una primera etapa de formación; y

- formar una segunda capa de revestimiento de un material fotoactivo seleccionado de al menos un óxido de metal u óxido de metal semiconductor sobre la primera capa de revestimiento definida como una segunda etapa de formación para proporcionar un sustrato revestido,

en el que en la segunda etapa de formación se forma un material con una fase cristalina predeterminada y la primera capa de revestimiento potenciará el desarrollo de la fase cristalina predeterminada.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la segunda capa de revestimiento comprende óxido de titanio.

3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda etapa de formación incluye la formación de una película de óxido de titanio sobre la película de óxido de circonio, teniendo la película de óxido de titanio fase(s) anatasa y/o rutilo y/o amorfa después de calentamiento.

4. El procedimiento de la reivindicación 1 que comprende el calentamiento de al menos uno de los sustratos, la primera capa de revestimiento o la segunda capa de revestimiento para que el material de la segunda capa de revestimiento tenga al menos una fase cristalina predeterminada.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera etapa de formación incluye depositar una película de óxido de circonio en la fase cúbica.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera y la segunda etapas de formación se llevan a cabo por deposición por pulverización iónica.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, incluyendo el calentamiento del sustrato a una temperatura en uno o más de los intervalos de temperatura siguientes antes de la formación de la primera capa de revestimiento: 21°C a 259°C (70°F a 500°F), más de o igual a 65°C (150°F); 93°C a 537°C (200°F a 1000°F); ó 148°C a 259°C (300°F a 500°F).

8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera capa de revestimiento tiene un espesor en uno o más de los siguientes intervalos de espesor: mayor o igual a 15 Å; mayor o igual a 25 Å; mayor de 0 Å y menor o igual a 150 Å; 40 Å a 80 Å; 60 Å a 70 Å; mayor de o igual a 100 Å; mayor de 0 Å y menor de 500 Å; o mayor de o igual a 400 Å.

9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, incluyendo el calentamiento del sustrato revestido a una temperatura en uno o más de los intervalos de temperatura: 204°C (400°F); mayor o igual a 259°C (500°F), o mayor o igual a 315°C (600°F).

10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda capa de revestimiento tiene un espesor en uno de los siguientes intervalos de espesor: mayor de o igual a 100 Å; mayor de o igual 200 Å; 100 Å a 500 Å; ó 300 Å a 400 Å.

11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato es vidrio.

12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además incluye la formación de un revestimiento funcional sobre al menos una parte de la superficie de la segunda capa de revestimiento definida como una tercera etapa de formación.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la segunda y tercera etapa de formación se realizan en el mismo revestidor.

14. Un artículo que se puede obtener por un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 13.

15. Un artículo, que comprende:

- un sustrato;

- una primera capa de revestimiento con fase cristalina cúbica u ortorrómbica de óxido de circonio sobre al menos una parte de la superficie del sustrato; y

ES 2 301 569 T3

- una segunda capa de revestimiento de un material fotoactivo seleccionado de al menos un óxido de metal u óxido de metal semiconductor sobre la primera capa de revestimiento.

5 16. El artículo de la reivindicación 15, en el que la segunda capa de revestimiento tiene un espesor de 100 Å a 400 Å, preferiblemente de 150 Å a 300 Å.

17. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 15 y 16, en el que la segunda capa de revestimiento comprende óxido de titanio.

10 18. El artículo de 17, en el que la capa de óxido de titanio está en la(s) fase(s) anatasa, y/o rutilo, y/o amorfa.

19. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que la capa de óxido de circonio tiene un espesor de 10 Å a 200 Å, preferiblemente de 25 Å a 150 Å.

15 20. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19, en el que la segunda capa de revestimiento es un revestimiento fotoactivo que es fotohidrófilo o fotocatalítico.

20 21. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, en el que el sustrato revestido tiene un ángulo de contacto con agua de menos de o igual a 20° después de 60 a 90 minutos de exposición a la radiación electromagnética con una longitud de onda de 340 nm a una intensidad de 24 w/m² en la superficie de revestimiento.

22. El artículo de la reivindicación 21, en el que el ángulo de contacto es inferior a 10°.

25 23. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 15 - 22, en el que el sustrato es vidrio, y el artículo es una luna.

24. El artículo de la reivindicación 23, siendo éste una ventana.

30

35

40

45

50

55

60

65

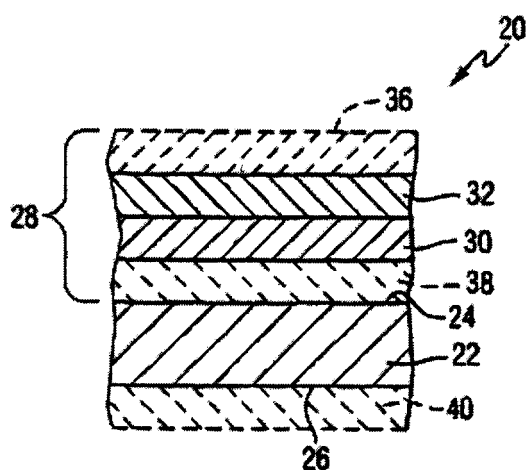


FIG. 1

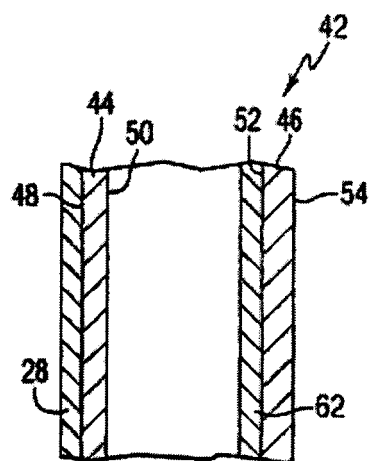


FIG. 2

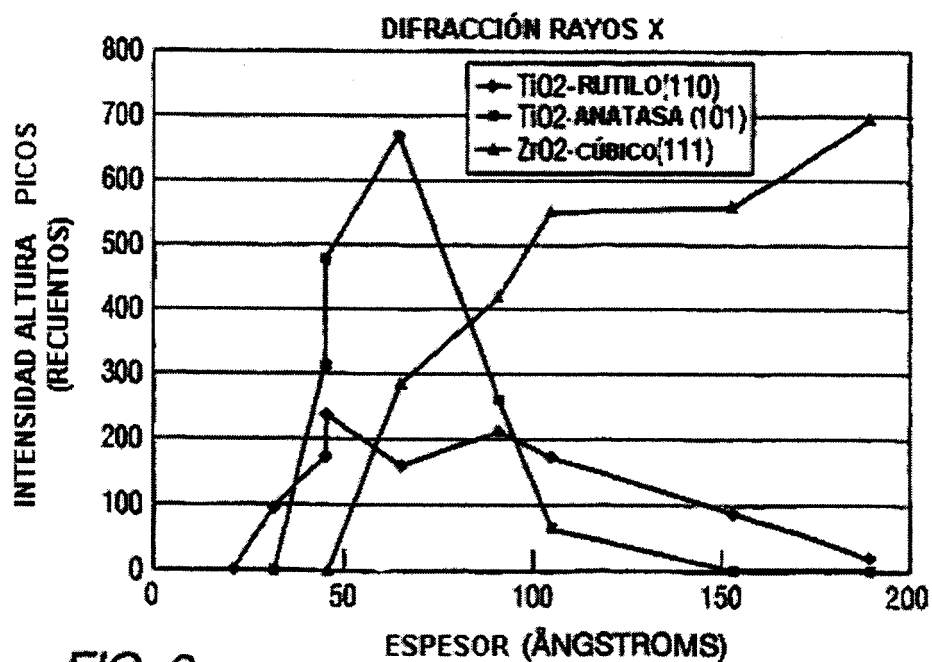
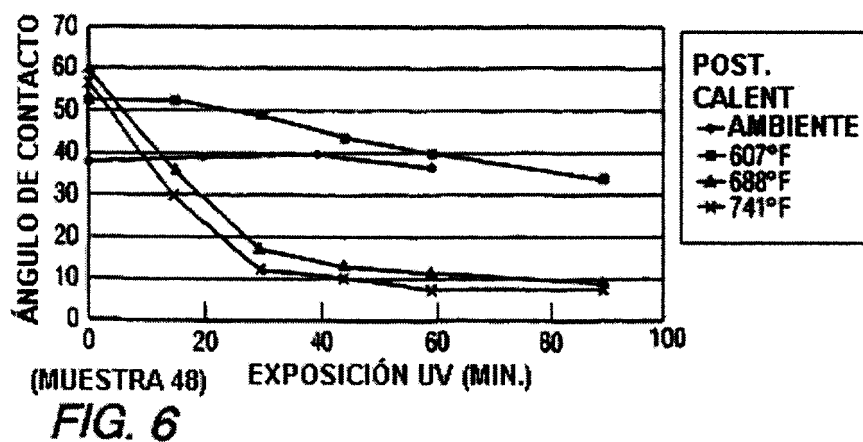
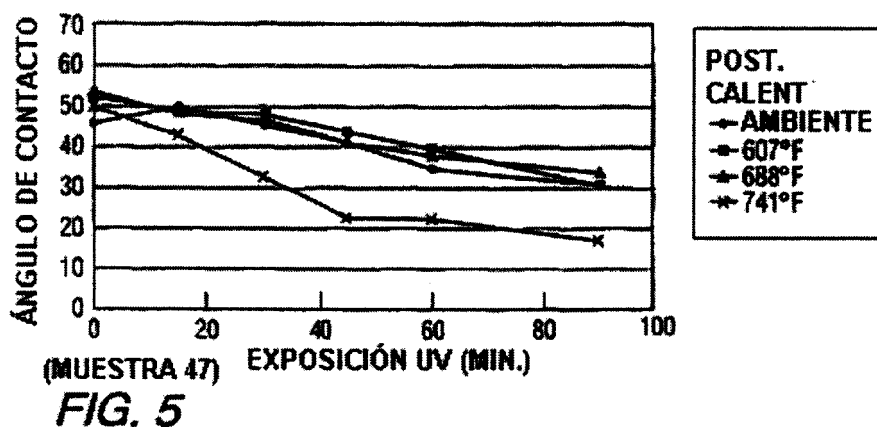
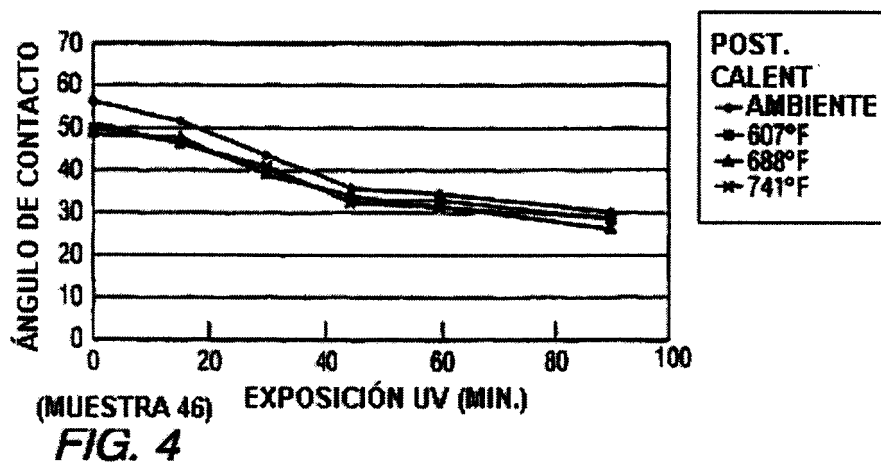


FIG. 3



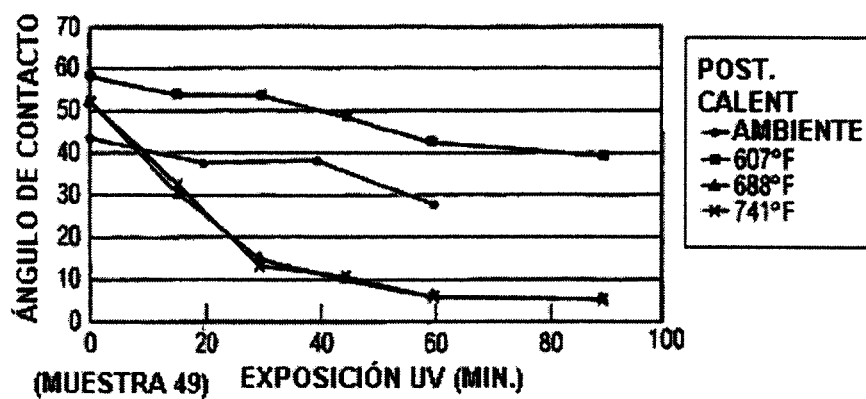


FIG. 7

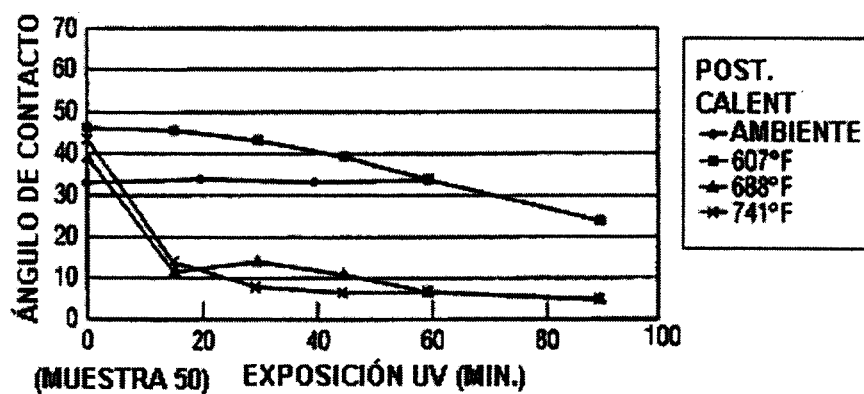


FIG. 8

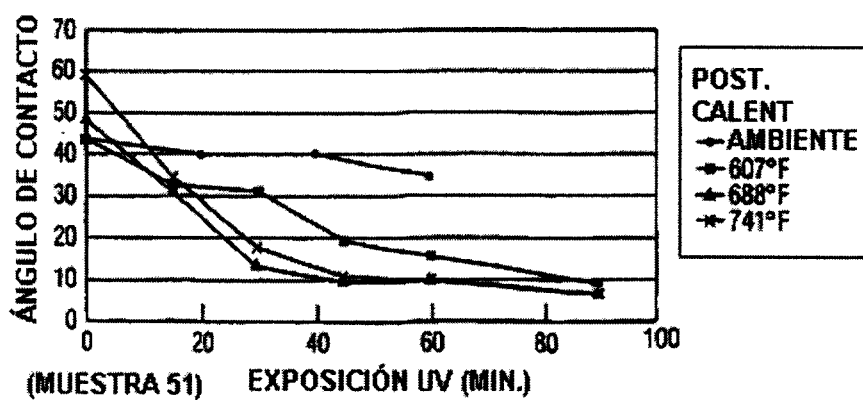
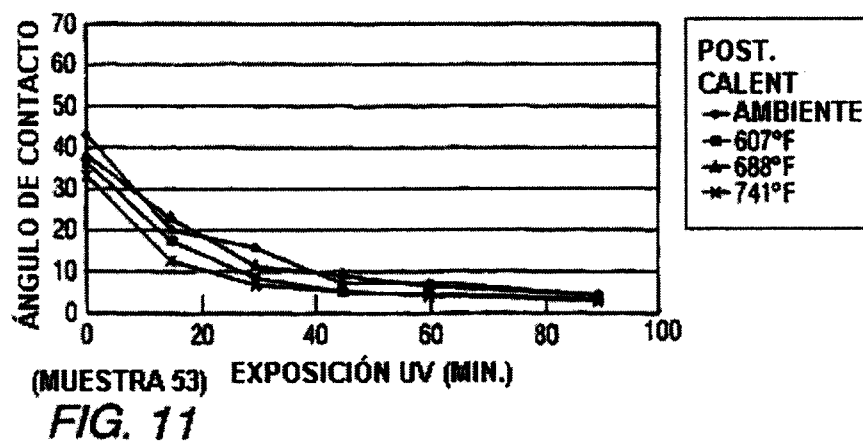
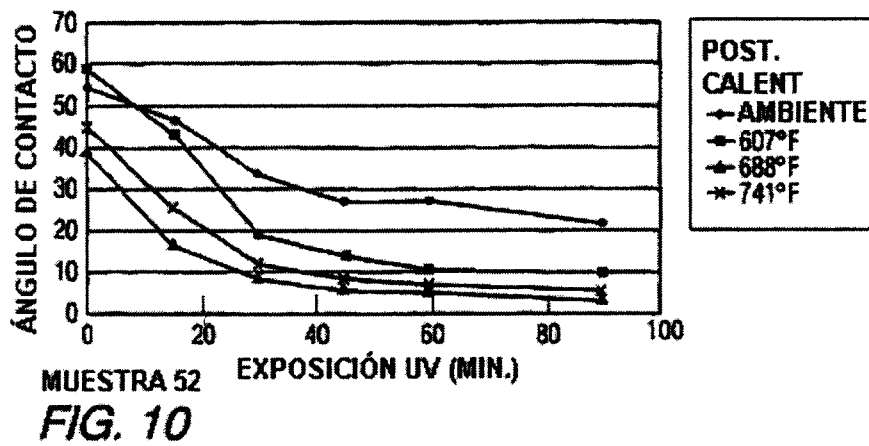


FIG. 9



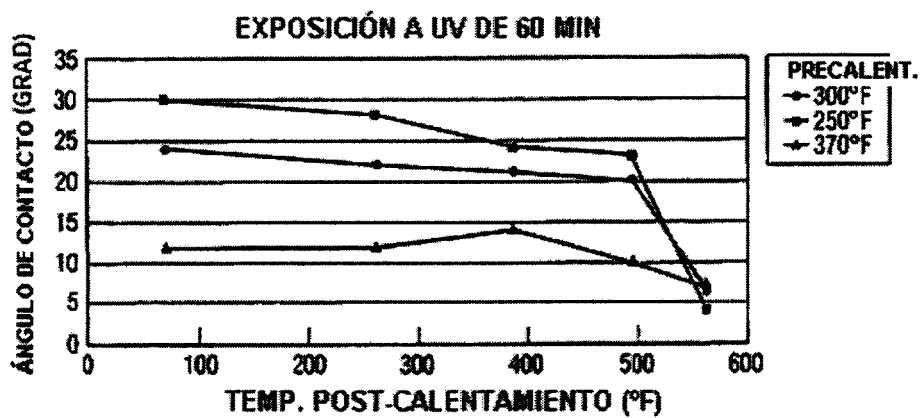


FIG. 12

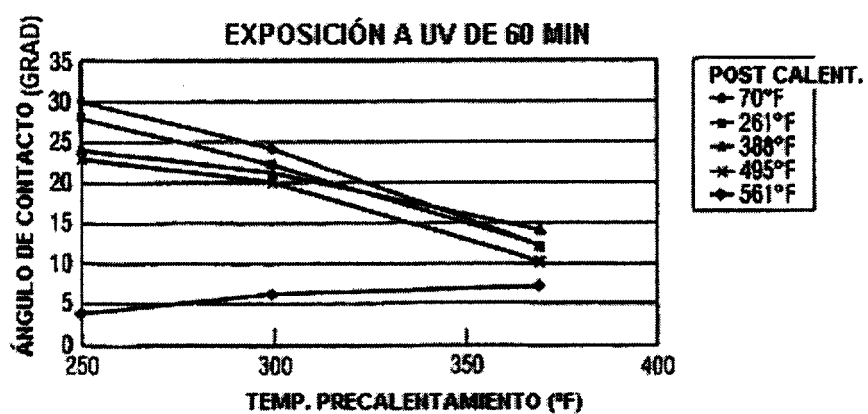


FIG. 13

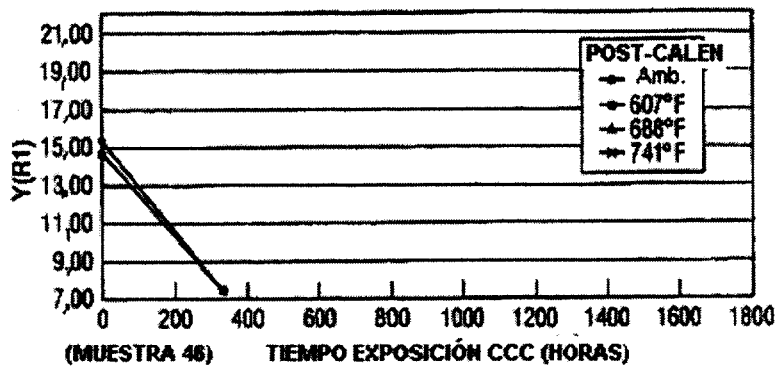


FIG. 14

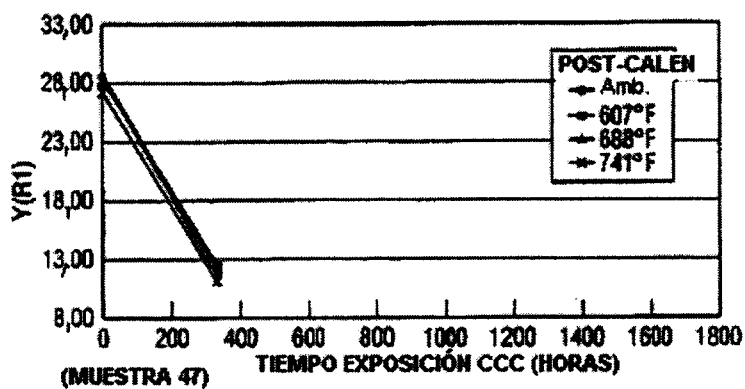


FIG. 15

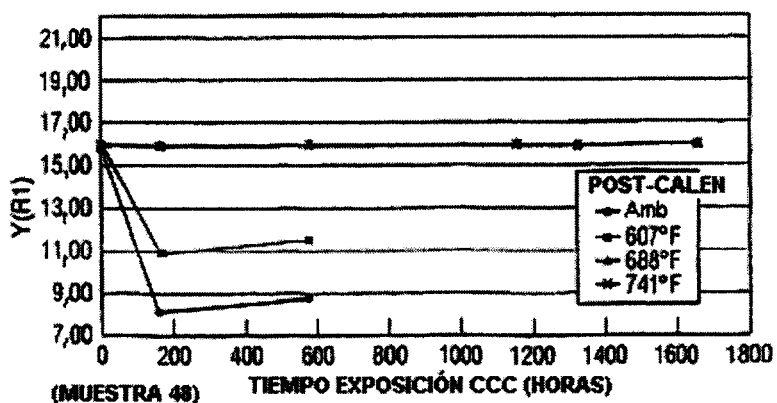
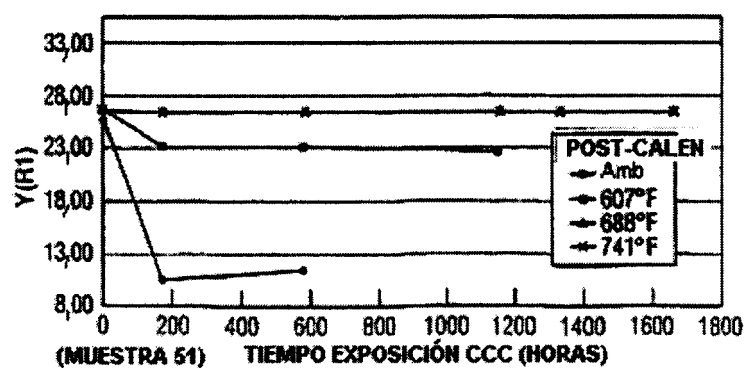
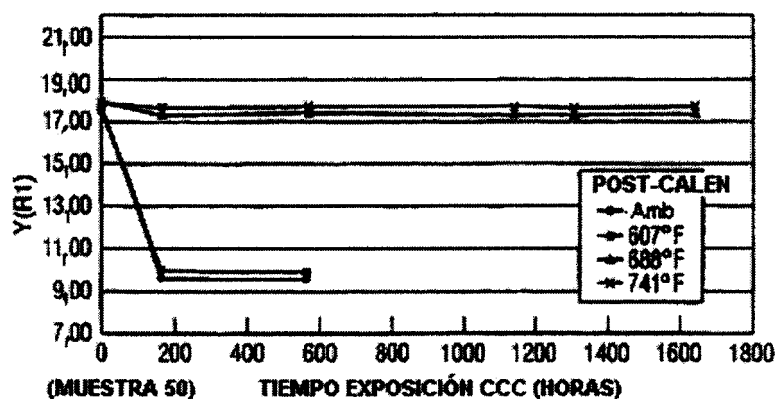
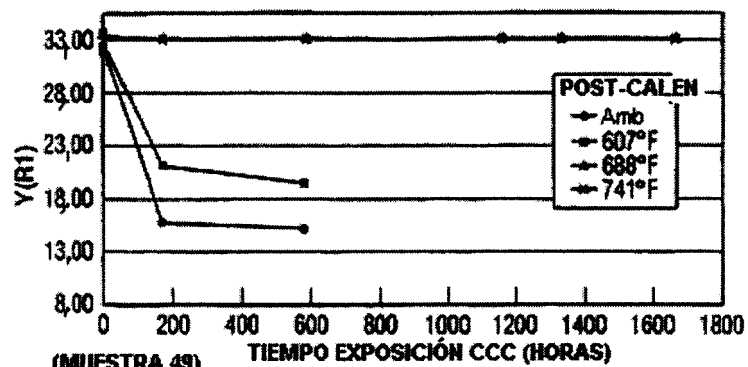


FIG. 16



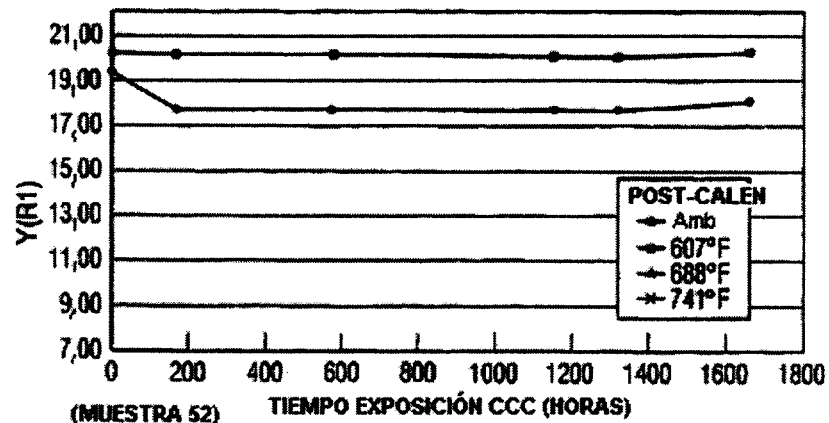


FIG. 20

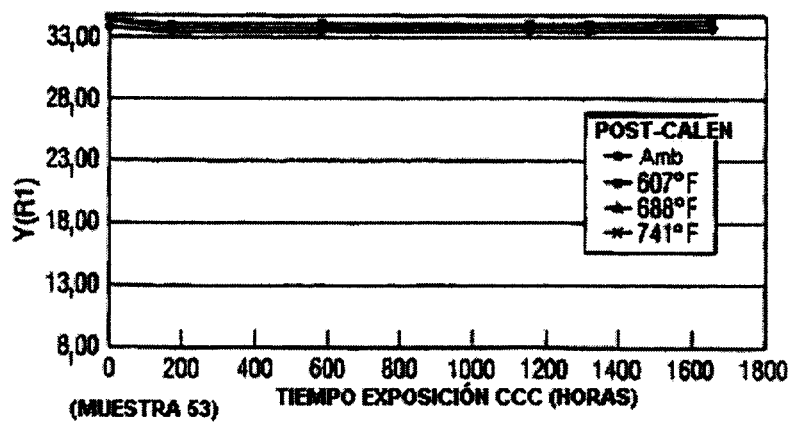


FIG. 21

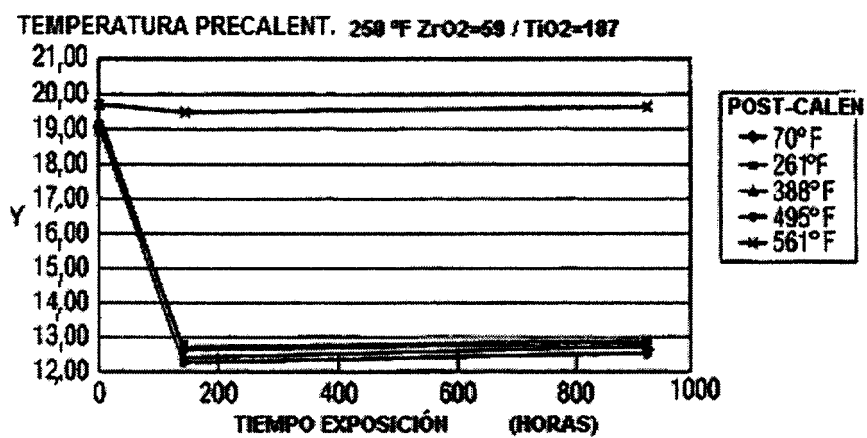


FIG. 22

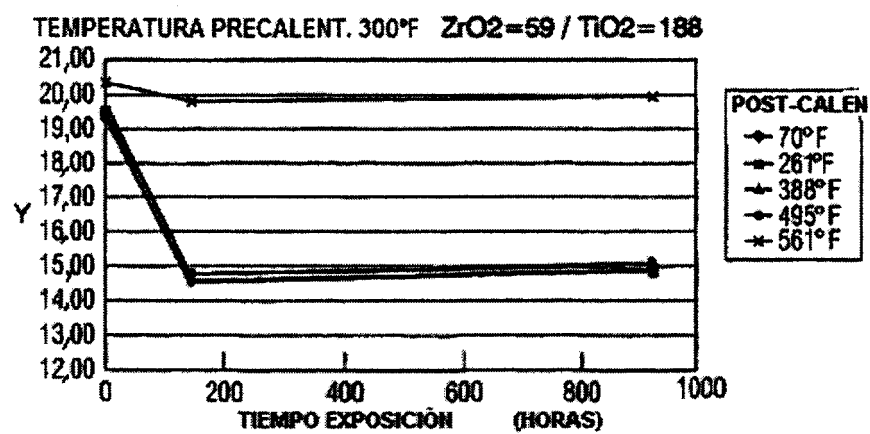


FIG. 23

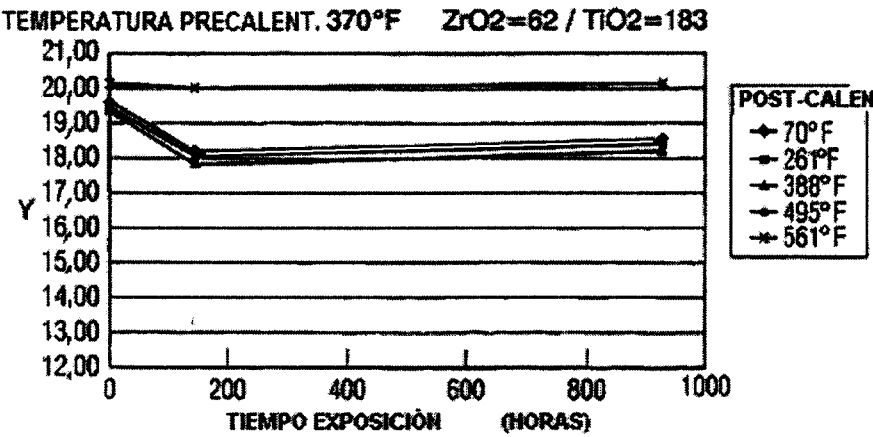


FIG. 24

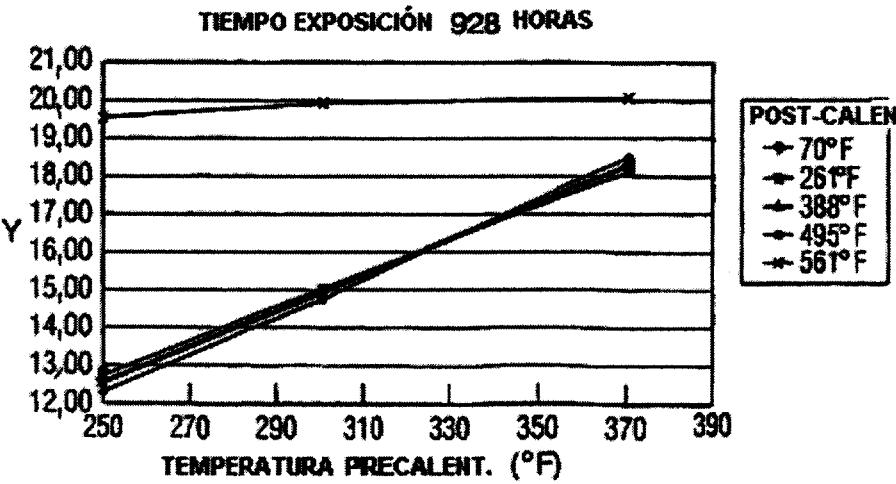


FIG. 25