

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

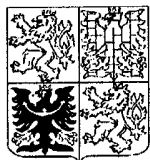
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

784-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **13. 09. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.09.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/9510839**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 08. 98**
(Věstník č. 8/98)

(86) PCT číslo: **PCT/FR96/01421**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/10186**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 03 C 8/20
C 03 C 17/00

(71) Přihlášovatel:

SAINT-GOBAIN VITRAGE, Courbevoie, FR;

(72) Původce:

Boire Philippe, Paris, FR;

Talpaert Xavier, Paris, FR;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Substrát s fotokatalytickým povlakem a
způsob jeho přípravy a aplikace**

(57) Anotace:

Substrát na bázi skla, keramiky nebo sklokeramiky, opatřený na nejméně části nejméně jedné ze svých stran povlakem s fotokatalytickými vlastnostmi, který obsahuje oxid titanu, nejméně částečně krystalizovaný. Povlak se nanáší pyrolýzou v kapalně fázi z roztoku, obsahujícího organokovový prekurzor titanu, nebo technikou sol-gel z roztoku, obsahujícího organokovový prekurzor titanu, nebo pyrolýzou v plynné fázi obsahující prekurzor titanu. Substrát s povlakem je určen pro použití jako antistatické zasklení.

CZ 784-98 A3

Substrát s fotokatalytickým povlakem a způsob jeho přípravy a aplikace

Oblast vynálezu

Vynález se týká substrátů na bázi skla, keramiky nebo sklokeramiky, nejčastěji na bázi skla, zvláště pak průhledných substrátů, které jsou opatřeny povlakem s fotokatalytickými vlastnostmi, přičemž tyto substráty slouží pro výrobu okenních tabulí určených k různým aplikacím, jako jsou užitková skla, okenní skla vozidel nebo budov. Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží postup výroby tohoto substrátu a postup jeho aplikace.

Dosavadní stav techniky

V současné době je stále větší snaha rozšířit spektrum použití okenních tabulí prostřednictvím aplikování tenkých vrstev nanášených na povrch těchto tabulí, které jim udělují specifické vlastnosti v závislosti na požadované aplikaci. Z dosavadního stavu techniky jsou známy optické vrstvy, například vrstvy antireflexní, které jsou složeny z několika vrstev střídavě uspořádaných s vysokými a nízkými indexy lomu. Za účelem antistatické funkce nebo vyhřívací funkce typu "odmrazovače" lze použít tenké elektricky vodivé vrstvy, například na bázi kovu nebo aditivovaného kovového oxidu. Za účelem termické funkce, například pro vrstvy s nízkou emisivitou nebo antisolární vrstvy je možné použít tenké vrstvy kovu typu stříbra nebo vrstvy na bázi nitridu nebo kovového oxidu. Jestliže je cílem dosáhnout "vodu-odpuzející" efekt mohou být použity vrstvy hydrofobního charakteru, například na bázi fluorovaného

organického silanu.

Nicméně stále existuje potřeba substrátu, zvláště okenní tabule, kterou je možno označit jako "nečistoty-odstraňující", to znamená okenní tabule, která by měla časově stálé vzhledové a povrchové vlastnosti, a která by zvláště umožňovala minimální čištění a/nebo lepší viditelnost tím, že dosahuje postupného odstranění nečistot, které se postupně usazují na povrchu substrátu, zvláště nečistot organického původu, například otisků prstů nebo těkavých organických látek přítomných v atmosféře, nebo dokonce nečistot typu páry.

Z dosavadního stavu techniky je známo, že existují určité polovodičové materiály na bázi kovových oxidů, které jsou schopné účinkem záření adekvátní vlnové délky iniciovat radikálové reakce, které vyvolávají oxidaci organických produktů. Tyto materiály jsou označovány jako "fotokatalytické" případně "fotoreaktivní".

Podstata vynálezu

Cílem tohoto vynálezu je vyvinout fotokatalytický povlak na substrát, který vykazuje "nečistoty-odstraňující" efekt vzhledem k substrátu, a který může být vyroben průmyslovým způsobem.

Cílem vynálezu je tedy substrát na bázi skla, keramiky nebo sklokeramiky, nejčastěji průhledný substrát na bázi skla, opatřený nejméně na části nejméně jedné ze svých stran povlakem s fotokatalytickými vlastnostmi, který obsahuje oxid titanu nejméně částečně krystalizovaný. Oxid titanu krystalizuje s výhodou "in situ" během procesu nanášení



tohoto povlaku na substrát.

Oxid titanu patří mezi polovodiče, které účinkem záření ve viditelné nebo ultrafialové oblasti degradují organické produkty, které se usazují na jejich povrch. Z těchto důvodů byl tento oxid titanu s výhodou vybrán pro výrobu okenních tabulí s "nečistoty-odpuzujícím" efektem. Navíc má tento oxid dobrou mechanickou i chemickou odolnost: pro jeho dlouhou účinnost je velmi důležité, aby si povlak zachoval svoji neporušenost, a to i když se nachází přímo vystavený různým agresivním účinkům, zvláště během montáže okenních tabulí na staveništi (budovy) nebo na výrobní lince (vozidla), což zahrnuje opakované manipulace, prováděné mechanickými nebo pneumatickými nástroji, ale i na místě aplikace, kde je vystaven riziku obroušení (stěrače, abrasivní hadr) a kontaktu s agresivními chemickými látkami (atmosférické znečišťující složky typu oxidu siřičitého SO_2 , čisticí prostředky, atd.).

Mimoto se výběr zaměřuje na oxid titanu, který je nejméně částečně krystalizovaný, protože bylo prokázáno, že tento oxid je mnohem účinnější v oblasti fotokatalytických vlastností než amorfní oxid titanu. S výhodou je tento oxid krystalizován ve formě anatasu, ve formě rutilu nebo ve formě anatasu a rutilu, přičemž stupeň krystalizace je nejméně 25 %, nejčastěji přibližně 30 až 80 %, zvláště v blízkosti povrchu (tato vlastnost je především vlastností povrchu). (Stupněm krystalizace se rozumí hmotnostní množství krystalizovaného TiO_2 vztažené na celkové hmotnostní množství TiO_2 v povlaku).

Zvláště v případě krystalizace ve formě anatasu bylo možné pozorovat, že orientace krystalů TiO_2 rostoucích na

substrátu měla vliv na fotokatalytickou účinnost oxidu, přičemž existuje výhodná orientace (1,1,0), která výrazně podporuje fotokatalýzu.

Výroba povlaku se s výhodou provádí tak, aby krystalizovaný oxid titanu, který je v něm obsažen, byl nejméně v blízkosti povrchu ve formě "krystalitů", to znamená ve formě monokrystalů, které mají průměrnou velikost v rozmezí 0,5 až 100 nm, s výhodou 1 až 50 nm, zvláště pak 10 až 40 nm, nejčastěji 20 až 30 nm. V této oblasti rozměrů má oxid titanu optimální fotokatalytický efekt, pravděpodobně proto, že krystality této velikosti tvoří značný aktivní povrch.

Povlak na bázi oxidu titanu je možno získat několika způsoby, jak bude podrobně uvedeno dále v textu:

- * rozkladem prekurzorů titanu (technika pyrolýzy: pyrolýza v kapalně fázi, pyrolýza v pevné fázi (prášek), pyrolýza v plynné fázi, zvaná CVD (Chemical Vapor Deposition, neboli ukládání z chemických par), sol-gel techniky: nanášení ponořováním, povlékání v článku, atd.).

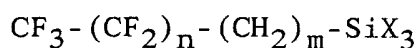
- * vakuovými technikami (reakčním nebo nereakčním katodickým rozprašováním).

Povlak může rovněž kromě krystalizovaného oxidu titanu obsahovat nejméně jeden další druh anorganického materiálu, zvláště ve formě amorfního nebo částečně krystalizovaného oxidu, například oxid křemíku (nebo směs oxidů), oxid titanu, oxid cínu, oxid zirkonia nebo oxid hliníku. Tento anorganický materiál se může rovněž podílet na fotokatalytickém efektu krystalického oxidu titanu tím, že sám představuje určitý, i když slabý fotokatalytický efekt vzhledem ke krystalickému TiO_2 , což je případ oxidu cínu

nebo amorfního oxidu titanu.

Vrstva "směsného" oxidu, která takto kombinuje nejméně částečně krystalizovaný oxid titanu nejméně s jedním dalším oxidem, může být významná z optického hlediska zvláště tehdy, když má tento další oxid (oxidy) index lomu nižší než je index lomu TiO_2 : snížením "celkového" indexu lomu povlaku je možné měnit odraz světla substrátu opatřeného povlakem, zvláště pak tento odraz snížit. Tento případ nastane například pokud se jedná o vrstvu $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, jejíž postup výroby je popsán v evropském patentu EP-0 465 309, nebo v případě vrstvy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Nicméně je nezbytné, aby povlak obsahoval dostatečné množství TiO_2 pro zachování značné fotokatalytické aktivity. Tímto dostatečným množstvím se míní ve výhodném provedení to, aby povlak obsahoval nejméně 40 % hmotnostních, zvláště pak nejméně 50 % hmotnostních TiO_2 vzhledem k celkové hmotnosti oxidu nebo oxidů v povlaku.

Rovněž je možné povlak podle tohoto vynálezu pokrýt olejofobní a/nebo hydrofobní vrstvou, stabilní nebo odolnou vůči fotokatalýze, například na bázi fluorovaného organického silanu popsaného v patentech Spojených států amerických č. 5 368 892 a 5 389 427 nebo na bázi perfluoralkylovaného silanu popsaného ve francouzské patentové přihlášce FR-94/08734 ze 13.července 1994 publikované pod číslem FR-2 722 493, odpovídající evropskému patentu EP-0 692 463, zvláště pak na bázi silanu obecného vzorce:



ve kterém :

n je v rozmezí 0 až 12,
 m je v rozmezí 2 až 5 a
 X je hydrolyzovatelná skupina.

Za účelem zesílení fotokatalytického efektu oxidu titanu v povlaku podle vynálezu je možné nejdříve zvýšit absorpční pás povlaku přidáním dalších částic do tohoto povlaku, zvláště částic kovových a částic na bázi kadmia, cínu, wolframu, zinku, ceru nebo zirkonia.

Rovněž je možné zvýšit počet nosičů náboje aditivací krystalické mřížky oxidu titanu nejméně jedním z následujících kovových prvků: niob, tantal, železo, bismut, kobalt, nikl, měď, ruthenium, cer, molybden.

Tato aditivace může být rovněž provedena pouze aditivací povrchu oxidu titanu nebo celého povlaku, přičemž se aditivace povrchu realizuje pokrytím nejméně části povlaku vrstvou kovových oxidů nebo solí, kde kov je vybrán ze skupiny zahrnující železo, měď, ruthenium, cer, molybden, vanad a bismut.

Konečně se fotokatalytický jev může zvýraznit zvýšením účinnosti a/nebo kinetiky fotokatalytických reakcí tím, že se oxid titanu nebo nejméně část povlaku, která ho obsahuje, pokryje tenkou vrstvou ušlechtilého kovu typu platiny, rhodia, stříbra nebo paladia.

Tento katalyzátor, nanesený například vakuovou technikou, dovoluje zvýšit počet a/nebo dobu existence radikálových částic vytvořených oxidem titanu, a tímto způsobem podpořit řetězové reakce, které vedou k rozkladu organických látek.

Zcela překvapivým způsobem má povlak podle vynálezu ve skutečnosti nikoliv jednu, ale dvě výrazné vlastnosti, v případě, že je vystaven příslušnému záření ve viditelné a/nebo ultrafialové oblasti, jakým je například sluneční záření: díky přítomnosti fotokatalytického oxidu titanu, jak bylo ukázáno dříve, podporuje postupné odstranění nečistot organického původu v závislosti na jejich akumulaci tím, že vyvolává jejich degradaci způsobem radikálové oxidace. Minerální nečistoty nejsou tímto způsobem degradovány, zůstávají tedy na povrchu a až na určitý stupeň krystalizace jsou částečně snadno odstraněny, protože jakmile jsou adherovaná organická činidla degradována fotokatalýzou, již nemají důvod přilnout k povrchu.

Povlak podle tohoto vynálezu se stálou samočisticí schopností má rovněž vnější povrch s výhodou výrazně hydrofilního a/nebo olejofilního charakteru, který je příčinou tří velmi výhodných efektů:

- * hydrofilní charakter dovoluje výborné smáčení povrchu vodou, která se může usazovat na povlaku. Jestliže nastane kondenzace vody, tvoří se na povrchu povlaku, místo usazování kapiček vody ve formě páry, která omezuje viditelnost, tenký spojitý film vody, který je úplně průhledný. Tento "anti-kondenzační" efekt byl zvláště prokázán změřením stykového úhlu s vodou nižším než 5° po světelné expozici, a tím, že

- * po stékání vody, zvláště deště po povrchu, který není opatřen fotokatalytickou vrstvou, zůstávají na povrchu četné kapky, které po vypaření zanechávají neestetické a rušivé skvrny minerálního původu. Povrch vystavený okolnímu vzduchu se rychle pokrývá vrstvou nečistoty, která omezuje jeho smáčení vodou. Tyto nečistoty se spojují

s jinými nečistotami, zvláště anorganickými (krystalizace, a podobně), které pocházejí z atmosféry, ve které je smáčena okenní tabule. V případě fotoreaktivního povrchu nejsou tyto anorganické nečistoty přímo degradovány fotokatalýzou. Ve skutečnosti jsou z velké části odstraněny díky hydrofilnímu charakteru vytvořenému fotokatalytickou aktivitou. Tento hydrofilní charakter vyvolává dokonalé rozprostření dešťových kapek, a tím brání vzniku anorganických skvrn. Navíc jsou ostatní anorganické nečistoty přítomné na povrchu vodním filmem smyty nebo v případě krystalizace rozpuštěny, a tím z velké části odstraněny. Tímto způsobem je dosaženo efektu "odstraňujícího anorganické nečistoty";

- * současně s hydrofilním charakterem může mít povlak olejoofilní charakter, který dovoluje "smáčení" organických nečistot, které jako v případě vody mají tendenci se usazovat na povlaku ve formě spojitého filmu, méně viditelného než dobře lokalizované skvrny. Takto je dosaženo "organické nečistoty odstraňujícího" efektu, který probíhá ve dvou časových rovinách: už v okamžiku, kdy se usazuje na povlaku, je nečistota méně viditelná. Poté postupně zmizí radikálovou degradací, která je vyvolána fotokatalýzou.

Povlak může být nanášen na více či méně hladký povrch. Jistý stupeň drsnosti povrchu může být výhodný:

- * dovoluje získat větší aktivní fotokatalytický povrch, a tím vede k větší fotokatalytické aktivitě;

- * má přímý vliv na smáčení. Drsnost podpoří smáčecí vlastnosti. Rovný hydrofilní povrch bude tím hydrofilnější, čím bude drsnější. "Drsností" se zde rozumí jak drsnost povrchu, tak drsnost způsobená porozitou vrstvy v nejméně jedné části jeho tloušťky.

Předchozí účinky budou o to víc zřetelné, čím bude



povrch poréznější a drsnější, a tím vzniká superhydrofilní efekt drsných fotoreaktivních povrchů. Nicméně velmi výrazná drsnost může být nevýhodná, neboť podporuje inkrustaci, akumulaci nečistot a/nebo tím způsobuje určitý stupeň opticky nepřijatelné neostrosti.

Vzhledem k výše uvedenému se ukázalo jako výhodné přizpůsobit postup nanášení povlaků na bázi TiO_2 tak, aby jejich drsnost byla v rozmezí přibližně 2 až 20 nm, s výhodou 5 až 15 nm, přičemž je tato drsnost stanovena mikroskopií atomárních sil, měřením hodnoty směrodatné odchylky (zvané označované "Root Mean Square" neboli RMS) na ploše 1 mikrometru čtverečního. Povlaky s takovými hodnotami drsnosti mají hydrofilní charakter, který se projevuje stykovým úhlem s vodou, který může být nižší než 1° . Rovněž bylo konstatováno, že je výhodné podpořit určitou porozitu v celé tloušťce povlaku. Pokud je povlak tvořen pouze TiO_2 , má s výhodou porozitu v rozmezí 65 % až 99 %, zvláště pak 70 % až 90 %, přičemž tato porozita je zde definována nepřímo v procentech teoretické relativní hustoty TiO_2 , která je přibližně 3,8. Takovou porozitu lze získat například nanášením povlaku technikou sol-gel, která zahrnuje rozklad organokovových materiálů: v tom případě je možné přidat do roztoku kromě jednoho nebo několika organokovových prekurzorů organický polymer typu polyethylenglykolu PEG: během tvrzení vrstvy zahříváním se PEG spálí, a to způsobí nebo zvýší určitý stupeň porozity v celé tloušťce vrstvy.

Tloušťka povlaku podle vynálezu je různá, s výhodou se pohybuje v rozmezí 5 nm až 1 mikrometru, zvláště pak 5 až 100 nm, nejčastěji v rozmezí 10 až 80 nm, nebo 20 až 50 nm. Volba tloušťky může ve skutečnosti záviset na různých

parametrech, zvláště na požadované aplikaci substrátu typu okenní tabule, nebo na velikosti krystalitů TiO_2 v povlaku nebo na přítomnosti vysokého podílu alkalických kovů v substrátu.

Mezi substrát a povlak podle vynálezu lze umístit jednu nebo několik dalších tenkých vrstev s doplňkovou funkcí, nebo případně s jinou funkcí vzhledem k vlastnostem povlaku. Může se jednat zvláště o vrstvy s antistatickou, termickou či optickou funkcí nebo vrstvy podporující růst krystalů TiO_2 ve formě anatasu nebo rutilu, nebo vrstvy tvořící bariéru pro migraci určitých prvků ze substrátu, zvláště alkalických kovů, zvláště pak bariéru pro ionty sodíku, pokud substrátem je sklo.

Rovněž může přicházet v úvahu situace, kdy je požadován soubor "anti-reflexních" vrstev, ve kterém se střídají tenké vrstvy s vysokými a nízkými indexy lomu, přičemž povlak podle vynálezu tvoří poslední vrstvu souboru. V tom případě je výhodné, aby měl povlak index lomu relativně málo zvýšený, což je případ, kdy je povlak tvořen směsným oxidem titanu a křemíku.

Vrstva s funkcí antistatickou a nebo termickou (vyhřívaná vrstva opatřená přívody elektrického proudu, vrstva s nízkou emisivitou, antisolární vrstva, a podobně) může být nejčastěji zvolena z látek na bázi vodivého materiálu kovové povahy, například to může být stříbro, nebo typu aditivovaného kovového oxidu, například oxid indiumu aditivovaný cínem ITO, oxid cínu aditivovaný halogenem typu fluoru $\text{SnO}_2:\text{F}$, nebo antimonem $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, nebo oxid zinku aditivovaný indiem $\text{ZnO}:\text{In}$, fluorem $\text{ZnO}:\text{F}$, hliníkem $\text{ZnO}:\text{Al}$ nebo cínem $\text{ZnO}:\text{Sn}$. Může se rovněž jednat o kovové oxidy

s podstechiometrickým podílem kyslíku, například SnO_{2-x} nebo ZnO_{2-x} , kde $x < 2$.

Vrstva s antistatickou funkcí má s výhodou hodnotu povrchového elektrického odporu v rozmezí 20 až 1000 ohmů/čtverec. Tuto vrstvu je možné opatřit přívody elektrického proudu za účelem její polarizace (vložené napětí se pohybuje například v rozmezí 5 až 100 V). Tato řízená polarizace dovoluje zvláště zabránit usazování prachu o velikosti řádově milimetrů, který se usazuje na povrchu, zvláště pak suchého prachu ulpívajícího vlivem elektrostatického účinku, přičemž při náhlé změně polarizace vrstvy je tento prach odpuzen.

Tenká vrstva s optickou funkcí může být zvolena tak, aby snižovala odraz světla a/nebo činila neutrálnější barvu při odrazu světla od substrátu. V tomto případě má s výhodou index lomu hodnotu v rozmezí mezi hodnotou indexu lomu substrátu a indexu lomu povlaku a opticky vhodnou tloušťku, a může být tvořena oxidem nebo směsí oxidů typu oxidu hliníku Al_2O_3 , oxidu cínu SnO_2 , oxidu india In_2O_3 oxykarbidu nebo oxynitridu křemíku. Za účelem maximálního oslabení barvy při odrazu je výhodné, aby tato tuhá vrstva měla index lomu blízký druhé odmocnině součinu čtverců indexu lomu dvou materiálů, které k ní přiléhají, to znamená substrátu a povlaku podle vynálezu. Současně je výhodné, zvolit její optickou tloušťku (to znamená součin její geometrické tloušťky a jejího indexu lomu) blízkou hodnotě $\lambda/4$, přičemž λ se přibližně rovná střední vlnové délce ve viditelné oblasti, zvláště v rozmezí 500 až 550 nm.

Tato tenká vrstva s bariérovou funkcí vůči alkalickým kovům může být zvolena zvláště ze skupiny látek na bázi

oxidu, nitridu, oxynitridu nebo oxykarbidu křemíku, nebo oxidu hliníku obsahujícího fluor $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$, případně na bázi nitridu hliníku. Tato vrstva se ukázala užitečnou v případě skleněného substrátu, neboť migrace sodných iontů do povlaku podle vynálezu může za určitých podmínek zhoršit fotokatalytické vlastnosti.

Povaha substrátu nebo spodní vrstvy má kromě toho další výhodu: může podpořit krystalizaci nanesené fotokatalytické vrstvy, zvláště v případě nanášení CVD.

Během nanášení TiO_2 prostřednictvím CVD takto podporuje spodní vrstva krystalizovaného $\text{SnO}_2:\text{F}$ růst TiO_2 , zvláště ve formě rutilu, zvláště při teplotách nanášení v rozmezí 400 až 500°C, zatímco skleněný povrch sodno-vápenatý nebo spodní vrstva oxykarbidu křemíku podporuje spíše růst anatasu, zvláště při teplotách nanášení v rozmezí 400 až 600°C.

Všechny tyto tenké případně přítomné vrstvy mohou být nanášeny známým způsobem vakuovými metodami typu katodického rozprašování nebo jinými metodami typu tepelného rozkladu, například pyrolýzou v pevné, kapalně nebo plynné fázi. Každá z dříve zmíněných vrstev může mít několik funkcí, nebo je možné jednotlivé vrstvy nanášet na sebe.

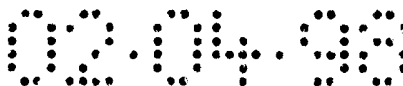
Cílem řešení podle tohoto vynálezu jsou rovněž "nečistotu odstraňující" okenní tabule (jedná se o organické a/nebo anorganické nečistoty) a/nebo "antikondenzační" tabule, které jsou monolitické, multiizolační sestavy typu dvojitých zasklených oken nebo laminované sestavy, které obsahují výše popsané substráty opatřené povlakem.



Tento vynález je tedy zaměřen na výrobu produktů ze skla, keramiky nebo sklokeramiky, zvláště pak na výrobu "samočisticích" okenních tabulí. Tyto tabule mohou sloužit s výhodou jako okenní tabule budov, jedná se například o dvojité zasklené sestavy (v tom případě lze povlak umístit na "vnější" a/nebo "vnitřní" stranu, to znamená na stranu 1 a/nebo na stranu 4). Tento fakt je zvláště zajímavý pro okenní tabule málo přístupné čištění a/nebo okenní tabule, které potřebují velmi časté čištění, například střešní tabulové sestavy, tabule na letištích, a podobně. Může se rovněž jednat o okenní tabule vozidel, kde je udržení viditelnosti základním kritériem bezpečnosti. V tom případě může být povlak umístěn na čelních, bočních nebo zadních oknech automobilu, zvláště na vnitřní straně oken. Tento povlak může zabránit výskytu kondenzace a/nebo odstranit stopy nečistot typu otisků prstů, nikotinu nebo organického materiálu, přičemž tímto typem může být těkavá plastifikační látka, které se uvolňuje z plastu, kterým je potažen interiér vozu, zvláště plastu z palubní desky (uvolňování je v některém případě označováno anglickým termínem "fogging" neboli zakalování). I ostatní vozidla, například letadla nebo vlaky mohou rovněž využívat těchto okenních tabulí opatřených povlakem podle vynálezu.

Existují četné další aplikace, zvláště skla do akvárií, vitriny obchodů, skleníky, verandy, skla používaná ve vnitřním zařízení bytu nebo domu, ale rovněž zrcadla, televizní obrazovky, oblast oční optiky nebo architektonický materiál typu materiálů fasád, obkladů, střešních krytin, například tašek, a podobně.

Vynález dovoluje rovněž udělit těmto známým produktům nové funkce, například ochranu proti ultrafialovému záření,



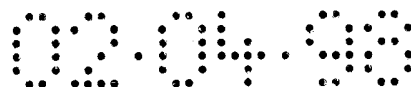
"nečistotu-odpuzející" účinek, a dále baktericidní, antireflexní, antistatické, antimikrobiální vlastnosti, a podobně.

Další zajímavá aplikace povlaku podle vynálezu spočívá ve spojení vytvoření tabule s elektricky řízenou proměnnou absorpcí typu elektrochromované vitráže, s vitráží s kapalnými krystaly, případně s dvoubarevným barvivem, vitráží se systémem zavěšených částic, vitráží viologenní, a podobně. Všechny tyto zasklívací sestavy, neboli vitráže, jsou obecně tvořeny řadou průhledných substrátů, mezi nimiž jsou umístěny "aktivní" prvky, a povlak je tedy možné s výhodou umístit na vnější stranu, nejméně jednoho z těchto substrátů.

Zvláště v případě elektrochromované vitráže, pokud je tato vitráž zbarvena, způsobuje její absorpce určité zahřátí povrchu, což prakticky vede ke zrychlení fotokatalytického rozkladu uhlíkatých látek, které se usazují na povlaku podle vynálezu. Podrobnější popis struktury elektrochromované zasklívací tabule, neboli vitráže, je uveden v patentové patentové přihlášce EP-A-0 575 207, ve které se popisuje dvojité vrstvené elektrochromované vitráž, přičemž povlak podle vynálezu může být s výhodou umístěn na straně 1.

Předmětem tohoto vynálezu jsou rovněž různé způsoby získání povlaku podle vynálezu. Může se jednat o techniku nanášení typu pyrolýzy, která je zajímavá tím, že dovoluje zvláště plynulé nanášení povlaku přímo na pás plaveného skla, pokud je použit skleněný substrát.

Pyrolýza může být provedena v pevné fázi z práškového prekurzoru nebo prekurzorů typu organokovové sloučeniny nebo



organokovových sloučenin.

Tuto pyrolýzu je možno provést v kapalné fázi z roztoku, který obsahuje organokovový prekurzor titanu typu chelátu titanu a/nebo alkoholátu titanu. Tyto prekurzory se smísí s nejméně jedním dalším organokovovým prekurzorem. Podrobnější popis povahy prekurzoru titanu nebo podmínek nanášení je uveden například ve francouzském patentu FR-2 310 977 a v evropském patentu EP-0 465 309.

Tato pyrolýza se může rovněž provádět v plynné fázi, přičemž v tomto případě je tento pyrolyzní postup rovněž označován zkratkou CVD (Chemical Vapor Deposition, neboli postup ukládání z chemických par), při kterém se použije nejméně jednoho prekurzoru titanu typu halogenidu, například $TiCl_4$ nebo alkoholátu titanu typu tetraisopropylátu titanu, $Ti(OiPr)_4$. Krystalizace vrstvy může být kromě toho kontrolována určitým typem podkladové vrstvy, jak bylo uvedeno dříve.

Povlak může být rovněž nanášen jinými metodami, zvláště pak metodami kombinovanými s metodami "sol-gel". Existují různé způsoby nanášení, například "povlékání ponořováním", nazývané rovněž "dip-coating", nebo nanášení pomocí uzavřeného článku, nazývané "cell-coating". Může se také jednat o způsob nanášení rozstřikováním, neboli metodou "spray-coating" nebo je možno provést laminární vrstvenou úpravu, přičemž poslední jmenovaná metoda je podrobně popsána v mezinárodní zveřejněné patentové přihlášce WO-94/01598. Všechny tyto způsoby nanášení obecně používají roztok obsahující nejméně jeden organokovový prekurzor, zvláště typu alkoholátu titanu, který se tepelně rozkládá po natření substrátu roztokem na jedné z jeho stran, nebo na



obou stranách.

Kromě toho může být výhodné nanášet tento povlak, ať již se zvolí libovolná technika nanášení, nikoliv jednorázově, ale nejméně ve dvou následně prováděných etapách, protože tento fakt, jak se zdá, podporuje krystalizaci oxidu titanu v celé tloušťce povlaku, pokud je zvolen relativně silný povlak.

Stejně tak je výhodné podrobit povlak s fotokatalytickými vlastnostmi po nanesení tepelnému zpracování typu žíhání. Provedení tohoto tepelného zpracování je nezbytné v případě použití metody nanášení typu sol-gel nebo v případě aplikace laminární vrstvené úpravu za účelem rozkladu organokovového prekurzoru nebo prekurzorů na oxid, jakmile je provedeno nanesení na substrát, a za účelem zlepšení odolnosti vůči oděru, přičemž toto neplatí pro techniku pyrolýzy, kde se prekurzor rozkládá jakmile se dostane do kontaktu se substrátem. V prvním i ve druhém případě nicméně tepelné zpracování po nanášení, jestliže již vznikl oxid titaničitý TiO_2 , zlepšuje jeho stupeň krystalizace. Zvolená teplota zpracování může kromě toho umožnit lépe kontrolovat stupeň krystalizace a povahu krystalů oxidu, ať již ve formě anatasu a/nebo rutilu.

Nicméně v případě substrátu sodno-vápenatého skla může několikanásobné a prodlužované chlazení podporovat snížení fotokatalytické aktivity, která je způsobena příliš velkou migrací alkalických kovů ze substrátu do fotoreaktivní vrstvy. Tomuto riziku je možné předejít použitím vrstvy s funkcí bariérové vrstvy aplikovanou mezi substrátem, pokud se jedná o standardní sklo, a povlakem, nebo volbou

skleněného substrátu adekvátního složení, případně volbou sodno-vápenatého skla s dealkalizovaným povrchem.

Příklady provedení vynálezu

Další podrobnosti a výhodné charakteristiky tohoto vynálezu budou uvedeny v následujících příkladech provedení, ve kterých je podrobněji popsán substrát s fotokatalytickým účinkem podle předmětného vynálezu a postupy jeho přípravy a aplikace a dále jeho vlastnosti, přičemž ovšem tyto příklady jsou pouze ilustrativní a nijak neomezují rozsah předmětného vynálezu.

Popis přiložených obrázků

Substrát s fotokatalytickým účinkem podle předmětného vynálezu je blíže ilustrován na přiložených výkresech, které zobrazují :

- * **obrázek 1:** příčný řez skleněným substrátem, který je opatřen povlakem podle vynálezu,
- * **obrázek 2:** schema metody nanášení povlaku sol-gel, zvané "povlékání ponořováním" neboli "dip-coating",
- * **obrázek 3:** schema metody nanášení v uzavřeném článku, zvané "cell-coating",
- * **obrázek 4:** schema metody nanášení rozprašováním, zvané "spray-coating",
- * **obrázek 5:** schema metody nanášení laminární vrstvenou úpravou.

Všechny následující příklady se týkají nanášení povlaku 3, označovaného jako "nečistoty-odstraňující" povlak na bázi oxidu titanu na transparentní substrát 1, jak je



pouze schematicky znázorněno na obr. 1

Substrát 1 tvoří čiré křemičito-sodno-vápenaté sklo, o tloušťce 4 milimetry a délce a šířce 50 centimetrů. Je samozřejmé, že vynález není nijak omezován na tento specifický typ skla. Navíc nemusí být sklo rovné, ale může být vyklenuté.

Mezi povlakem 3 a substrátem 1 je umístěna tenká případně přítomná volitelná vrstva 2, buď na bázi oxykarbidu křemíku SiOC za účelem vytvoření bariérové vrstvy proti difúzi alkalických kovů a/nebo vrstva snižující světelný odraz, nebo na bázi oxidu cínu aditivovaného fluorem $\text{SnO}_2:\text{F}$ za účelem vytvoření antistatické vrstvy a/nebo vrstvy s nízkou emisivitou, případně s mírně zvýšenou nízkou emisivitou, a/nebo vrstva neutralizující barvu zvláště při odrazu světla.

P ř í k l a d y 1 až 3

Příklady 1 až 3 se týkají povlaku 3, který je nanášen technikou pyrolýzy v kapalné fázi. Nanášení může být prováděno kontinuálně za použití adaptované distribuční trysky, která je umístěna napříč k ose pohybu pásu plaveného skla nad tímto pásem, přesně řečeno na výstupu z lázně plaveného skla. V těchto příkladech byl použit diskontinuální způsob za použití mobilní trysky umístěné proti substrátu 1, již rozdělenému na stanovené části, přičemž substrát byl nejdříve ohřát v peci na teplotu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ a poté se pohyboval konstantní rychlostí pod tryskou, vypouštějící vhodný roztok.

P ř í k l a d 1

V tomto příkladu nebyla použita případně přítomná volitelná vrstva 2. Povlak 3 byl nanesen za použití roztoku, který obsahoval dva organokovové prekurzory titanu, diisopropoxydiacetylacetonát titanu a tetraoktylenglykolát titanu rozpuštěné ve směsi dvou rozpouštědel, ethylacetátu a isopropanolu.

V této souvislosti je třeba poznamenat, že jsou rovněž použitelné i další prekurzory stejného typu, zvláště další cheláty titanu typu acetylacetonátu titanu, methylacetoacetátu titanu, ethylacetoacetátu titanu, případně titaniumtrietanolamin nebo titaniumdietanolamin.

Jakmile substrát 1 dosáhl požadované teploty v peci, což je přibližně 500°C, procházel tento substrát pod tryskou, pomocí které byla rozstříkována při teplotě okolí pomocí komprimovaného vzduchu uvedená směs.

Takto se získala vrstva TiO_2 o tloušťce přibližně 90 nm, přičemž tloušťku této vrstvy bylo možno kontrolovat rychlostí pohybu substrátu 1 pod tryskou a/nebo teplotou tohoto substrátu. Tato vrstva byla částečně krystalizována ve formě anatasu.

Tato vrstva měla vynikající mechanickou odolnost. Její odolnost vůči abrazi při provádění příslušných testů byla srovnatelná s odolností zjištěnou pro povrch samotného skla.

Takto získaná vrstva je bombírovatelná a smáčitelná. Tato vrstva neprojevuje zákal: propustnost rozptýleného světla takto potaženého substrátu je nižší než 0,6 % (měřeno

standardním světelným zdrojem D₆₅ při 560 nm).

P ř í k l a d 2

Postup podle tohoto příkladu byl prováděn stejným způsobem jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že mezi substrát 1 a povlak 3 byla vložena vrstva 2 tvořená SnO₂:F o tloušťce 73 nm. Tato vrstva byla získána pyrolýzou prášku z difluordibutylcínu DBTF. Tuto vrstvu je rovněž možno získat pyrolýzou v kapalně nebo plynné fázi, známým způsobem, jak je to popsáno v evropské patentové přihlášce EP-A-O 648 196. V plynné fázi bylo zvláště možné použít směs monobutyltrichloridcínu a fluorovaného prekurzoru, který lze případně použít spolu s "jemným" oxidačním činidlem typu H₂O.

Index lomu získané vrstvy je přibližně 1,9. Její povrchový odpor je přibližně 50 ohmů.

V předchozím příkladu 1 projevoval potažený substrát 1 sestavený do dvojité vitráže, tak aby povlak byl na straně 1 (s dalším nepotaženým substrátem 1' ze stejného materiálu a stejné velikosti jako substrát 1, prostřednictvím vzduchové vrstvy o tloušťce 12 milimetrů), hodnotu sytosti zabarvení při odrazu 26 % a hodnotu sytosti zabarvení při propustnosti 6,8 %.

Podle tohoto příkladu 2 byla dosažena sytost zabarvení při odrazu (zlatavé zabarvení) pouze 3,6 % a hodnota sytosti zabarvení při propustnosti 1,1 %.

Spodní vrstva tvořená SnO₂:F udělila substrátu antistatické vlastnosti vlivem své elektrické vodivosti,

přičemž měla rovněž příznivý vliv na kolorimetrii substrátu tím, že činila výrazně "neutrálnější" jeho zbarvení při propustnosti i při odrazu, přičemž zbarvení vyvolané přítomností povlaku 3 tvořeného oxidem titanu mělo relativně zvýšený index lomu. Tuto vrstvu bylo možné polarizovat vložением vhodného elektrického napětí, s cílem omezit usazování prachu relativně velkých rozměrů, řádově milimetrů.

Navíc tato spodní vrstva snížila difuzi alkalických kovů ve fotokatalytické vrstvě TiO_2 . Tím se zlepšila fotokatalytická aktivita.

P ř í k l a d 3

Podle tohoto příkladu byl proveden stejný postup jako v příkladu 2, s tím rozdílem, že mezi substrát 1 a povlak 3 byla vložena vrstva 2 na bázi oxykarbidu křemíku s indexem lomu přibližně 1,75 a o tloušťce přibližně 50 nm, přičemž tuto vrstvu je možno vyrobit pomocí ukládání z chemických par (metoda CVD) za použití směsi SiH_4 a ethylenu zředěné dusíkem, jak je to popsáno v evropské patentové přihlášce EP-A-0 518 755. Tato vrstva je zvláště účinná pro zabránění difuzi alkalických kovů (Na^+ , K^+) a kovů alkalických zemin (Ca^{++}) pocházejících ze substrátu 1 do povlaku 3, a tím pro výrazné zlepšení fotokatalytické aktivity. Protože tato vrstva měla tak jako vrstva $\text{SnO}_2\text{:F}$ index lomu v rozmezí mezi indexem lomu substrátu (1,52) a indexem lomu povlaku 3 (přibližně 2,30 až 2,35), umožnila rovněž snížit intenzitu zbarvení substrátu při odrazu i při propustnosti a celkově snížit hodnotu odrazu světla R_L tohoto substrátu.

Následující příklady 4 až 7 se týkají nanášení pomocí

metody CVD.

P ř í k l a d y 4 a ž 7

P ř í k l a d 4

Tento příklad se týká nanášení povlaku 3 přímo na substrát 1 pomocí metody CVD, prostřednictvím standardní trysky, například takové, která je uvedena ve výše citované evropské patentové přihlášce EP-A-0 518 755. Jako prekurzory byly použity organokovová sloučenina nebo halogenid kovu. Jako organokovová sloučenina byl vybrán tetraisopropylát titanu, který je výhodný svojí vysokou těkavostí a širokým rozmezím pracovních teplot, pohybujících se v rozsahu od 300 °C do 650 °C. Nanášení se v tomto případě provádělo přibližně při teplotě 425 °C, přičemž tloušťka TiO_2 byla 15 nm.

Rovněž je možné v tomto případě použít tetraethoxytitan $\text{Ti}(\text{O-Et})_4$, přičemž jako halogenid může být vybrán TiCl_4 .

P ř í k l a d 5

Podle tohoto příkladu byl použit stejný postup jako v příkladu 4, s tím rozdílem, že zde se vrstva TiO_2 o tloušťce 15 nm nanášela nikoliv přímo na sklo, ale na podkladovou spodní vrstvu tvořenou SiOC o tloušťce 50 nm, která byla nanesena stejným způsobem jako v příkladu 3.

P ř í k l a d 6

Podle tohoto příkladu byl použit stejný postup jako

v příkladu 4, s tím rozdílem, že tloušťka vrstvy TiO_2 byla 65 nm.

P ř í k l a d 7

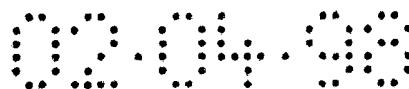
Podle tohoto příkladu byl použit stejný postup jako v příkladu 5, s tím rozdílem, že tloušťka vrstvy TiO_2 byla 60 nm.

Na základě dosažených výsledků podle příkladů 4 až 7 bylo konstatováno, že takto potažené substráty mají dobrou mechanickou odolnost při obrušovacích testech. Zvláště pak nebyl pozorován žádný úbytek vrstvy TiO_2 .

P ř í k l a d 8

V tomto příkladu byla použita technika patřící mezi sol-gel metody, která využívala způsob nanášení povlékání ponořováním, zvaný "dip-coating", jehož princip vyplývá z obrázku 2. Substrát 1 byl ponořen do kapalného roztoku 4, který obsahoval příslušný prekursor nebo prekurzory povlaku 3, a poté z něho byl vytahován řízenou rychlostí pomocí motorové jednotky 5, přičemž volba rychlosti vytahování dovolila upravit tloušťku roztoku ulpívajícího na povrchu z obou stran substrátu, a tím i tloušťku nanesených povlaků po termickém zpracování tohoto substrátu prováděného s cílem odpařit rozpouštědlo a současně rozložit prekurzory nebo prekurzory na oxid.

Pro nanášení povlaku 3 byl použit roztok 4 obsahující buď tetrabutoxid titanu $\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$ stabilizovaný diethanolaminem DEA v molárním poměru 1 : 1 v rozpouštědle typu etanolu, v koncentraci 0,2 molu tetrabutoxidu na jeden



litr etanolu, nebo směs prekurzorů a rozpouštědel popsaných na obrázku 1. (Může být rovněž použit jiný prekurzor, například dibutoxydietanolamin titanu).

Tyto substráty 1 mohou rovněž obsahovat spodní podkladové vrstvy tvořené SiOC.

Po extrakci z každého z roztoků 4 byly substráty 1 zahřívány při teplotě 100 °C po dobu 1 hodiny, potom při teplotě 550 °C po dobu přibližně 3 hodiny s postupným teplotním nárůstem.

Na každé straně substrátu byl získán povlak 3, v obou případech tvořený TiO₂ dobře krystalizovaným ve formě anatasu.

P ř í k l a d 9

V tomto příkladu byla použita technika povlékání v uzavřeném článku zvaná "cell-coating", jejíž princip je znázorněn na obrázku 3. Jedná se o vytvoření úzkého prostoru vymezeného dvěma v podstatě paralelními povrchy 6, 7 a dvěma uzavíracími spoji 8, 9 přičemž nejméně jeden z povrchů 6, 7 je tvořen povrchem substrátu 1, který je určen ke zpracování. Poté byl prostor naplněn roztokem 4 prekurzoru nebo prekurzorů povlaku a tento roztok 4 byl odebírán řízeným způsobem, například pomocí peristaltického čerpadla 10, takovým způsobem aby vytvořil smáčecí meniskus a tímto způsobem zanechal film roztoku 4 na povrchu substrátu 1 po postupném odvedení roztoku.

Prostor 5 byl poté ponechán sušit nejméně po dobu nezbytně nutnou. Vytvrzení filmu bylo prováděno tepelným



zpracováním. Výhoda této techniky ve srovnání s metodou povlékání ponořováním "dip-coating" spočívá zvláště v tom, že je možné zpracovat pouze jednu stranu substrátu 1, a nikoliv obě strany současně, jestliže nebylo použito maskovacího systému.

Substráty 1 obsahovaly tenké vrstvy 2 na bázi oxykarbidu křemíku SiOC.

V postupu podle příkladu 6 byly použity příslušné roztoky 4 popsané v příkladu 8. Pro získání povlaku 3 tvořeného TiO₂ byla poté provedena stejná tepelná zpracování.

Povlak 3 měl dobrou mechanickou odolnost.

Při MEB (skanovací elektronové mikroskopii) byl zřejmý vliv pole ve formě "zrn" monokrystalů o průměru přibližně 30 nm. Drsnost tohoto povlaku vedla ke zlepšeným smáčecím vlastnostem ve srovnání s povlakem, který nebyl drsný.

Stejně roztoky 4 mohly být rovněž použity pro nanášení povlaků prostřednictvím metody nanášení rozprašováním neboli "spray-coating", jak je to uvedeno na obrázku 4, kde je rozprašován roztok 4 ve formě závoje proti statickému substrátu 1, nebo prostřednictvím laminární vrstvené úpravy, jak je to uvedeno na obrázku 5. V tomto druhém případě byl substrát 1, udržovaný vakuovým odsáváním na nosiči 11 z nerezové oceli a Teflonu, veden nad zásobníkem 12, který obsahoval roztok, ve kterém byl částečně ponořený válec 14 s drážkou, a poté byl tento systém tvořený zásobníkem 12 a válcem 14 posunován po celé délce substrátu 1, přičemž maska 13 zabránila příliš vysokému vypařování rozpouštědla



z roztoku 4. Podrobnější popis této druhé zmiňované metody je možno nalézt ve výše citované zveřejněné mezinárodní patentové přihlášce WO-94/01598.

Za účelem charakterizace nanesených povlaků a hodnocení jejich "anti-kondenzační" a "nečistoty odstraňující" účinnosti byly provedeny testy na substrátech získaných podle předchozích příkladů.

* **Test 1:** tento test se týkal kondenzačních aspektů. Spočíval ve sledování vlivů fotokatalýzy a struktury povlaku (obsah hydroxylových skupin, porozita, drsnost) na smáčení. Jestliže byl povrch fotoreaktivní, uhlikaté mikroskopické nečistoty, které se usazovaly na povlaku, byly plynule degradovány a povrch se tak stával postupně hydrofilní, tedy měl anti-kondenzační charakter. V tomto případě bylo možné rovněž provést kvantitativní odhad při rychlém zahřátí potaženého substrátu, který byl umístěn v chladu, nebo jednoduše ofukováním tohoto substrátu a sledováním, jestli se objeví kondenzace, v kladném případě v kterém momentu, a poté měřením doby nezbytné k jejímu odstranění.

* **Test 2:** jedná se o odhad hydrofilnosti a olejofilnosti povrchu povlaku 3, ve srovnání s povrchem samotného skla, měřením stykových úhlů kapky vody a kapky DOP (dioktylfthalát) na jejich povrchu, poté, co byly substráty ponechány jeden týden v okolní atmosféře pod přirozeným osvětlením, ve tmě a poté podrobeny 20 minut působení záření UVA.

* **Test 3:** spočívá v nanesení vrstvy organického silanu na testovaný substrát a v jeho ozáření pomocí U.V.A. takovým způsobem aby vrstva byla degradována fotokatalýzou. Protože

organický silan modifikoval smáčecí vlastnosti, měření stykového úhlu tohoto substrátu s vodou v průběhu ozáření naznačovalo na stav degradace nanesené vrstvy. Rychlost odstranění této vrstvy souvisí s fotokatalytickou aktivitou substrátu.

Použitým roubovaným organický silanem byl trichlorsilan: oktadecyltrichlorsilan (OTS). Roubování bylo (nanášení) realizováno povlékáním ponořováním.

Testovací přístroj byl tvořen točnou, která se otáčela kolem 1 až 6 nízkotlakých lamp U.V.A. Testované vzorky byly umístěny na točně otočené hodnoceným povrchem na stranu U.V.A ozařování. Podle pozice a počtu rozsvícených lamp, byl každý zkušební vzorek podroben ozáření U.V.A. v rozmezí 0,5 až 50 W/m². Pro příklady 1, 2, 3, 8 a 9 byla zvolena intenzita ozáření 1,8 W/m², pro příklady 4 až 7 byla intenzita ozáření 0,6 W/m².

Doba mezi každým měřením stykového úhlu s vodou se pohybovala mezi 20 minutami a 3 hodinami, v závislosti na fotokatalytické aktivitě zkušební vzorku. Měření byla provedena pomocí goniometru.

Před ozářením měla skla stykový úhel přibližně 100°. Vrstva je považovaná za rozloženou po ozáření, pokud je stykový úhel nižší než 20°.

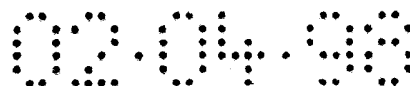
Každý testovaný zkušební vzorek byl charakterizován průměrnou rychlostí odstranění vrstvy, uvedenou v nanometrech za hodinu, to znamená tloušťkou nanesené vrstvy organosilanu dělenou dobou ozáření, která dovoluje dosáhnout konečné ustálené hodnoty nižší než 20° (doba

odstranění vrstvy organosilanu).

Vzorky podle všech předchozích příkladů vyhověly požadavkům testu 1, to znamená, že jestliže byly tyto substráty potažené povlakem ofukovány (bylo na ně dýcháno), tyto substráty zůstaly výborně průhledné, zatímco na nepotažených substrátech se usazovala viditelná zkondenzovaná vrstva.

Tyto vzorky podle uvedených příkladů byly podrobeny testu 2, při kterém potažené substráty, vystavené expozici záření UVA, měly stykový úhel s vodou a s DOP nejvýše 5°. Naopak, samotné sklo ve stejných podmínkách mělo stykový úhel s vodou 40° a stykový úhel s DOP 20°.

Následující tabulka shrnuje výsledky testu 3 pro substráty potažené postupy podle předchozích příkladů.



T A B U L K A

Substrát	Test 3 smáčení při 1,8 W/m ² U.V.A. (nm/h)
Příklad 1 (TiO ₂ na skle)	0,03
Příklad 2 (TiO ₂ na SnO ₂ :F)	0,1
Příklad 3 (TiO ₂ na SiOC)	0,2
Příklad 8 (TiO ₂ na 50 nm SiOC)	5
Příklad 9 (TiO ₂ na 50 nm SiOC)	5
Sklo	0

Substrát (CVD)	Test 3 smáčení při 0,6 W/nm ² U.V.A. (v nm/h)
Příklad 4 (TiO ₂ na skle)	< 0,05 nm/h
Příklad 5 (TiO ₂ na SiOC)	4
Příklad 6 (TiO ₂ na skle)	9
Příklad 7 (TiO ₂ na SiOC)	19,5

Na základě výsledků uvedených v této tabulce lze konstatovat, že přítomnost spodních podkladových vrstev, zvláště vrstev tvořených SiOC, podporuje fotokatalytickou aktivitu povlaku obsahujícího TiO₂ svým bariérovým efektem působícím proti alkalickým kovům a kovům alkalických zemin, které mohou migrovat ze skla (srovnání příkladů 4 a 5 nebo 6 a 7).

Dále bylo pozorováno, že tloušťka povlaku obsahujícího TiO_2 rovněž hraje svou roli (srovnání příkladů 1 a 3), přičemž při tloušťce povlaku tvořeného TiO_2 vyšší než je průměrná velikost monokrystalů nebo "krystalitů" byl získán nejlepší fotokatalytický efekt.

Ve skutečnosti bylo možné pozorovat, že právě povlaky vyrobené pomocí CVD, které obsahují TiO_2 , mají nejvíce pokročilou krystalizaci, s velikostí krystalitů v rozmezí 20 až 30 nm. Je tedy možno konstatovat, že fotokatalytická aktivita v případě vzorku získaného podle příkladu 6 (tloušťka TiO_2 65 nm) je výrazně vyšší než aktivita vzorku získaného postupem podle příkladu 4 (tloušťka TiO_2 pouze 15 nm). Z výše uvedeného tedy vyplývá, že je tedy výhodné zvolit tloušťku povlaku obsahujícího TiO_2 nejméně dvakrát vyšší než střední průměr krystalitů v něm obsažených. Eventuálně je možné zachovat malou tloušťku povlaku obsahujícího TiO_2 , jako v případě příkladu 5, ale pak vybrat spodní vrstvu z vhodného materiálu a o vhodné tloušťce s cílem co nejvíce podpořit růst krystalů TiO_2 již od "první" vrstvy krystalitů.

Na základě výsledků dosažených se vzorky podle výše popsaných příkladů bylo možné pozorovat, že krystalizace TiO_2 byla poněkud méně pokročilá v případě povlaků nanášených jinou metodou než CVD. Zde je tudíž ještě všechno věcí kompromisu: méně pokročilá krystalizace a a priori nižší fotokatalytická aktivita mohou být "kompenzovány" například použitím méně nákladného nebo méně komplexního postupu nanášení. Navíc aplikace vhodné spodní podkladové vrstvy nebo aditivace TiO_2 mohou, pokud je to nezbytné, umožnit zlepšení fotokatalytické účinnosti.

02.04.98

Ze porovnání výsledků dosažených v příkladech 2 a 3 bylo rovněž ověřeno, že povaha spodní podkladové vrstvy má vliv na způsob krystalizace a tím i na fotokatalytickou aktivitu povlaku.

1. Substrát (1) na bázi skla, keramiky nebo sklokeramiky, **vyznačující se tím, že je na nejméně jedné části nejméně jedné ze svých stran opatřený povlakem (3) s fotokatalytickými vlastnostmi, který obsahuje oxid titanu alespoň částečně krystalizovaný.**

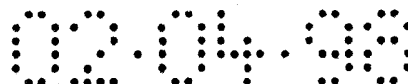
2. Substrát (1) podle nároku 1, vyznačující se tím, že krystalizovaný oxid titanu je ve formě anatasu, ve formě rutilu nebo ve formě směsi anatasu a rutilu.

3. Substrát (1) podle nároku 1 nebo nároku 2, vyznačující se tím, že oxid titanu je krystalizován se stupněm krystalizace nejméně 25 %, zvláště pak v rozmezí 30 až 80 %.

4. Substrát (1) podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím, že** krystalizovaný oxid titanu je ve formě krystalitů průměrné velikosti v rozmezí 0,5 až 60 nm, s výhodou 1 až 50 nm, nejčastěji 10 až 40 nm.

5. Substrát (1) podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím, že povlak (3) obsahuje rovněž minerální materiál, zvláště ve formě amorfního nebo částečně krystalizovaného oxidu nebo směsi oxidů typu oxidu křemíku, oxidu titanu, oxidu cínu, oxidu zirkonia nebo oxidu hliníku.**

6. Substrát (1) podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že povlak obsahuje aditiva schopná zvýšit fotokatalytický jev způsobený oxidem titanu, zvláště



zvýšením absorpčního pásu povlaku a/nebo zvýšením počtu nosičů náboje aditivací krystalické mřížky oxidu nebo aditivací povrchu povlaku a/nebo zvýšením účinnosti a kinetiky fotokatalytických reakcí pokrytím nejméně části povlaku katalyzátorem.

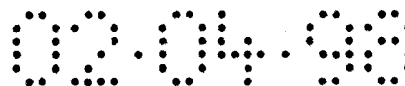
7. Substrát (1) podle nároku 6, vyznačující se tím, že krystalická mřížka oxidu titanu je aditivována, zejména prostřednictvím nejméně jednoho z kovových prvků ze souboru niob, tantal, železo, bismut, kobalt, nikl, měď, ruthenium, cer, molybden.

8. Substrát (1) podle nároku 6, vyznačující se tím, že oxid titanu nebo povlak (3) je celkově pokryt katalyzátorem, zvláště ve formě tenké vrstvy ušlechtilého kovu typu platiny, rhodia, stříbra, paladia.

9. Substrát (1) podle nároku 6, vyznačující se tím, že povlak obsahuje kovové prvky, zvláště ve formě částic, s cílem zvýšit absorpční pás, přičemž tyto prvky jsou vybrány ze souboru cín, kadmium, wolfram, cer nebo zirkonium.

10. Substrát (1) podle nároku 6, vyznačující se tím, že aditivace povrchu oxidu titanu nebo povlaku, který ho obsahuje, je realizována pokrytím nejméně části tohoto povlaku vrstvou oxidu kovu nebo kovových solí, přičemž kov je vybrán ze souboru železo, měď, ruthenium, cer, molybden, bismut, vanad.

11. Substrát (1) podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že povrch povlaku (3) je hydrofilní, zvláště s hodnotou stykového úhlu s vodou nižším než 5° po



expozici světelného záření, a/nebo je olejofilní.

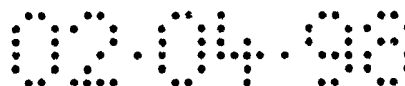
12. Substrát (1) podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím, že tloušťka povlaku (3) je v rozmezí 5 nm až 1 mikrometr, zvláště pak 5 až 100 nm, s výhodou 10 až 80 nm, nejčastěji 20 až 50 nm.**

13. Substrát (1) podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím, že drsnost RMS povlaku (3) je v rozmezí 2 až 20 nm, zvláště pak 5 až 20 nm.**

14. Substrát (1) podle některého z předchozích nároků, **vyznačující se tím, že pod povlakem (3) s fotokatalytickými vlastnostmi je umístěna nejméně jedna tenká vrstva (2) s antistatickou, termickou, optickou funkcí nebo s funkcí bariéry proti migraci alkalických kovů pocházejících ze substrátu (1).**

15. Substrát (1) podle nároku 14, **vyznačující se tím, že tenká vrstva 2 s antistatickou funkcí, eventuálně s řízenou polarizací, a/nebo termickou a/nebo optickou funkcí je na bázi vodivého materiálu typu kovu nebo typu aditivovaného kovového oxidu, například ITO, $\text{SnO}_2\text{:F}$, ZnO:In , ZnO:F , ZnO:Al , ZnO:Sn nebo kovového oxidu s podstechiometrickým obsahem kyslíku, například SnO_{2-x} nebo ZnO_{2-x} , kde $x < 2$.**

16. Substrát (1) podle nároku 14, **vyznačující se tím, že tenká vrstva (2) s optickou funkcí je na bázi oxidu nebo směsi oxidů, které mají index lomu v rozmezí mezi indexem lomu povlaku a indexem lomu substrátu, zvláště oxidů vybraných ze souboru Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , oxykarbid nebo oxynitrid křemíku.**



17. Substrát (1) podle nároku 14, vyznačující se tím, že tenká vrstva (2) s funkcí bariéry proti alkalickým kovům je na bázi oxidu, nitridu, oxynitridu nebo oxykarbidu křemíku, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:F}$ nebo nitridu hliníku.

18. Substrát (1) podle nároku 14, vyznačující se tím, že povlak (3) tvoří poslední vrstvu ze souboru antireflexních vrstev.

19. Okenní tabule s "nečistoty-odstraňujícím a/nebo kondenzaci-odstraňujícím" efektem, monolitického typu, víceprvkového typu dvojité vitráže nebo laminátového charakteru, které obsahují substrát (1) podle některého z předchozích nároků.

20. Použití substrátu (1) podle některého z nároků 1 až 18 pro výrobu vitráží "samočisticích", "kondenzaci-odstraňujících" a/nebo "organické a/nebo minerální nečistoty-odstraňujících", zvláště vitráží do budov typu dvojitých vitráží, vitráží pro vozidla typu předních, bočních a zadních skel automobilů, vlaků, letadel, nebo užitkových vitráží, například skel akvárií, vitrin obchodů, skleníků, vnitřního zařízení bytu nebo domu, nebo zrcadel, televizních obrazovek, a vitráží s elektricky řízenou absorpcí.

21. Způsob výroby substrátu (1) podle jednoho z nároků 1 až 18, vyznačující se tím, že povlak (3) s fotokatalytickými vlastnostmi je nanášen pyrolýzou v kapalné fázi, zvláště z roztoku obsahujícího nejméně jeden organokovový prekurzor titanu typu chelátu titanu a/nebo alkoholátu titanu.

22. Způsob výroby substrátu (1) podle některého z nároků 1 až 18, vyznačující se tím, že povlak (3) s fotokatalytickými vlastnostmi je nanášen technikou sol-gel způsobem nanášení typu povlékání ponořováním neboli "dip-coating", povlékání v uzavřeném článku neboli "cell-coating", povlékání rozstřikováním neboli "spray-coating", nebo laminární vrstvenou úpravou, z roztoku obsahujícího nejméně jeden organokovový prekursor titanu typu alkoholátu titanu.

23. Způsob výroby substrátu (1) podle některého z nároků 1 až 18, vyznačující se tím, že povlak (3) s fotokatalytickými vlastnostmi je nanášen pyrolýzou v plynné fázi, metodou CVD, za použití nejméně jednoho prekursoru titanu typu halogenidu nebo organokovové sloučeniny.

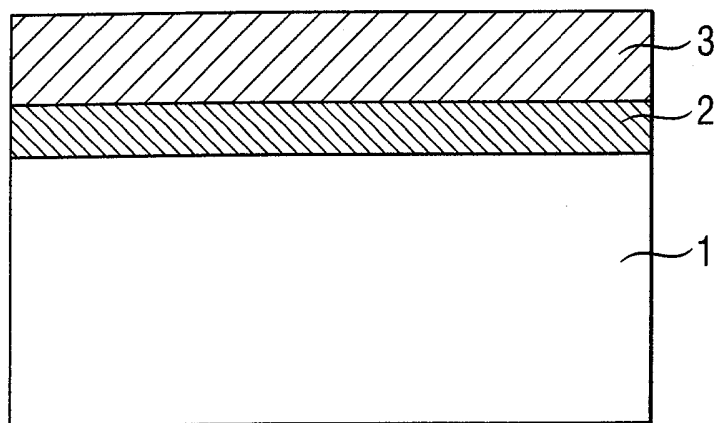
24. Způsob podle některého z nároků 21 až 23, vyznačující se tím, že povlak (3) s fotokatalytickými vlastnostmi je nanášen v nejméně dvou následně prováděných etapách.

25. Způsob podle jednoho z nároků 21 až 24, vyznačující se tím, že povlak (3) s fotokatalytickými vlastnostmi je po nanesení podroben nejméně tepelnému zpracování typu žíhání.

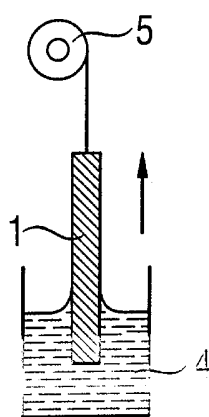
Zastupuje :

Dr. Miloš Všetečka

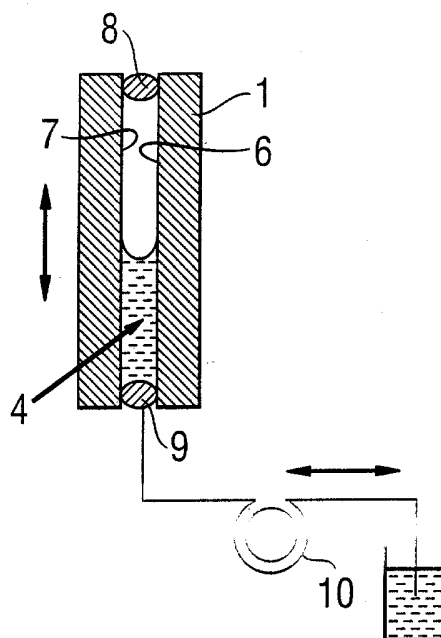
02.04.98



Obr. 1

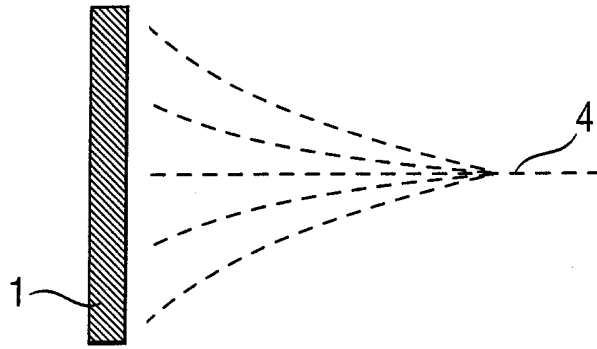


Obr. 2

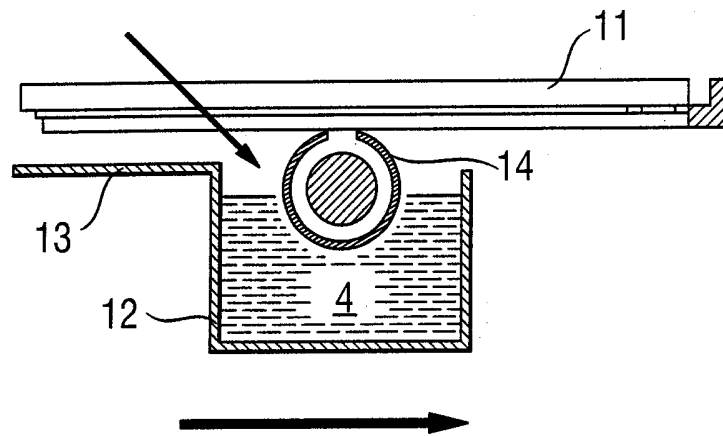


Obr. 3

02.04.98



Obr. 4



Obr. 5