



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 423**

51 Int. Cl.:  
**C23C 18/12** (2006.01)  
**C03C 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02735540 .3**  
96 Fecha de presentación : **15.05.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1390563**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2004**

54 Título: **Sustrato con revestimiento fotocatalítico.**

30 Prioridad: **16.05.2001 FR 01 06432**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.05.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.05.2009**

73 Titular/es: **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**  
**18, avenue d'Alsace**  
**92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es: **Gueneau, Lethicia;**  
**Rondet, Mauricette;**  
**Garrec, Ronan;**  
**Petit, Jean-Pierre;**  
**Denoyelle, Alain y**  
**Wouters, Yves**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 320 423 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

Sustrato con revestimiento fotocatalítico.

5 La presente invención se refiere a sustratos dotados de un revestimiento fotocatalítico, al procedimiento de obtención de tal revestimiento y a sus diferentes aplicaciones.

Se refiere más particularmente a los revestimientos que comprenden materiales semiconductores a base de óxidos metálicos, en particular óxido de titanio, que son aptos, bajo el efecto de una radiación de longitud de onda adecuada, para iniciar reacciones radicales que provocan la oxidación de productos orgánicos.

Los revestimientos permiten así proporcionar nuevas funcionalidades a los materiales que recubren, en particular propiedades anti-suciedad, fungicidas, bactericidas, eventualmente combinadas con propiedades hidrófilas, anti-condensación, ópticas, ...

15 Se pueden considerar sustratos muy diversos, en particular los utilizados en el ámbito de vehículos o edificios, tales como acristalamientos, materiales de fachada, de acorazamiento, de techado, de suelo, tales como tejas, pizarras, baldosas, alicatados y más generalmente cualquier material utilizado en la construcción. Así, esos materiales pueden ser de vidrio, metal, de vitrocerámica, de cerámica, de cemento, de ladrillo, de madera, de piedra o material reconstituido a partir de materiales naturales, de material plástico, de material fibroso del tipo lana mineral, en particular para procedimientos de filtración, etc., ...

Se puede clasificarlos también como materiales transparentes, utilizados en particular como acristalamientos tales como sustratos vítreos o de plástico flexible o rígido, como sustratos de poliéster o de acrilato como poli(metacrilato de metilo) (PMMA). Los sustratos se pueden clasificar también en la categoría de no porosos o poco porosos (vidrio) o en la categoría de materiales (relativamente) porosos tales como tejas, cerámicas.

Se pueden considerar sustratos "monomateriales", como los sustratos vítreos, o sustratos que comprenden una superposición de materiales, de capas, como las fachadas que están dotadas de un revestimiento del tipo enlucido de fachada.

Se conocen ya solicitudes de patente internacionales WO97/10186 y WO97/10185 de los revestimientos que contienen  $\text{TiO}_2$  cristalizado anatasa con propiedades fotocatalíticas, revestimientos obtenidos a partir de la descomposición térmica de precursores organo-metálicos apropiados y/o a partir de partículas de  $\text{TiO}_2$  "pre-cristalizadas" y envueltas en un aglutinante mineral u orgánico.

También se conoce por los documentos de patente WO99/44954 y FR-A-2738836 una mejora de esos tipos de revestimientos que consiste en utilizar partículas de  $\text{TiO}_2$  pre-cristalizadas que se envuelven en un aglutinante que, también él, contiene  $\text{TiO}_2$  parcialmente cristalizado: el aglutinante participa así en el efecto fotocatalítico de las partículas, aumentando las prestaciones del revestimiento en términos de propiedades fotocatalíticas y de durabilidad a la vez.

Por otra parte, se conocen solicitudes de patente EP-1 036 826 y EP-1 081 108 de los revestimientos que utilizan partículas de  $\text{TiO}_2$  en un aglutinante que contiene óxido de circonio.

Por tanto la invención tiene por objetivo mejorar los revestimientos fotocatalíticos conocidos, particularmente en términos de nivel de prestaciones fotocatalíticas, de perennidad de sus prestaciones en el tiempo y/o de durabilidad mecánica/química.

La presente invención tiene por objetivo en primer lugar un sustrato dotado, sobre al menos una parte de al menos una de sus caras, de un revestimiento fotocatalítico que contiene óxido de titanio fotocatalítico (preferentemente, fundamentalmente o mayoritariamente en forma de anatasa), que se encuentra en un aglutinante fundamentalmente mineral que comprende al menos un óxido metálico semiconductor elegido entre los listados en la reivindicación 1.

Se elige preferentemente un óxido semiconductor que prácticamente no presenta, bajo iluminación solar, actividad fotocatalítica (o cuya actividad fotocatalítica es entonces claramente inferior a la del  $\text{TiO}_2$ ), y conductividad electrónica significativa. Su resistividad se elige convenientemente inferior o igual a  $10^8$  ohm.cm, en particular inferior o igual a  $10^7$  o  $10^6$  ohm.cm. La resistividad se puede elegir incluso mucho más débil, por ejemplo inferior a 10 ohm.cm. (Por extensión, esta resistividad puede ser la del aglutinante en su conjunto si contiene varios óxidos semiconductores y eventualmente otros compuestos que no lo son).

En realidad, como se detallará más adelante, se ha demostrado que óxidos semiconductores, que presentan por tanto un cierto nivel de conductividad electrónica, permiten, en forma de aglutinante en asociación con  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico, aumentar la eficacia del procedimiento de fotocatalisis, en comparación con un aglutinante que sería aislante eléctricamente, por ejemplo un aglutinante a base de  $\text{SiO}_2$ . De modo sorprendente, utilizar tal aglutinante "conductor" de acuerdo con la invención permite aumentar el nivel fotocatalítico del revestimiento en su conjunto, y también aumentar la durabilidad de esta funcionalidad.

Esta solicitud se desmarca, por tanto, de la enseñanza de la patente WO99/44954. En la presente invención no se trata de hacer el revestimiento más fotocatalítico utilizando un aglutinante que él mismo es parcialmente cristalizado y fotocatalítico. Aquí no se trata de añadir la actividad fotocatalítica importante de partículas de  $\text{TiO}_2$  cristalizadas y la más débil procedente del aglutinante. En la invención se busca ante todo no explotar más que las propiedades de conductividad electrónica del aglutinante que, por otra parte, puede ser completamente amorfo, desprovisto completamente de actividad fotocatalítica *per se*.

La invención ha descubierto así un efecto cooperativo, una sinergia entre el material fotocatalítico y el material con el cual está íntimamente asociado: su aglutinante.

De acuerdo con una primera variante de la invención, al menos una parte del óxido de titanio fotocatalítico (en particular todo o la mayor parte) se incorpora al revestimiento en forma de partículas preformadas. Se eligen preferentemente partículas de tamaño nanométrico. Esas partículas están generalmente en forma de aglomerados de cristalitas, teniendo los aglomerados un tamaño medio de aproximadamente 5 a 80 nm (por ejemplo 30 a 60 nm) y los cristalitas un tamaño medio de aproximadamente 5 a 20 nm (en particular 5 a 10 nm). Se les manipula generalmente en forma de una dispersión en una fase líquida, particularmente en suspensión coloidal en medio acuoso o en dispersión en uno o varios disolventes orgánicos. Esos tamaños medios corresponden a diámetros, asimilando por aproximación sus formas a esferas (incluso si no es necesariamente el caso, pudiendo también tener las partículas una forma lenticular o forma de varilla). En primera aproximación, se puede considerar que en el revestimiento final se encuentra los mismos aglomerados, no habiendo sufrido más que poca modificación estructural o dimensional. De hecho se ha observado que cuando el procedimiento de fabricación del revestimiento implica un tratamiento térmico, está acompañado generalmente por un aumento sensible del tamaño de los cristalitas, por ejemplo en un factor de 1,5 a 2,5, como se ha detallado en el documento de patente WO99/44954 ya citado.

De acuerdo con una segunda variante, al menos una parte del óxido de titanio fotocatalítico se forma durante la formación del revestimiento, en particular por descomposición térmica de precursores de tipo organo-metálico o haluros metálicos o sales metálicas. Como se ha explicado en el documento de patente WO97/10186 citado anteriormente, técnicas de depósito del revestimiento (detalladas más adelante) del tipo sol-gel o pirolisis de precursores *ad hoc* permiten formar *in situ* "partículas" de  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico (o a partir del depósito en caliente o por cristalización por un tratamiento térmico post-depósito). En ese caso, se tienen también dominios cristalinos de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) repartidos en el aglutinante, que se pueden asimilar a las partículas formadas previamente descritas en la primera variante, sabiendo que también pueden estar presentes dominios amorfos de  $\text{TiO}_2$ .

Las dos variantes son alternativas o acumulativas.

Para amplificar el impacto del aglutinante "conductor" de acuerdo con la invención (se comprenderá bajo ese término, en el resto del texto, la presencia en el aglutinante de uno o varios óxidos metálicos semiconductores), se puede aumentar su conductividad electrónica dopando con un metal o un halógeno el o los óxidos semiconductor(es) del aglutinante. Ese dopaje, particularmente con un halógeno, se puede realizar utilizando una técnica de depósito por descomposición térmica de precursores halogenados (que son también los precursores de uno de los óxidos del revestimiento o que es un precursor cuya única función es aportar halógeno), técnica mencionada anteriormente. Para facilitar la incorporación de halógeno en el revestimiento, en particular cuando se parte de precursores del tipo haluros metálicos, se puede realizar sobre el revestimiento, durante o después de su depósito, un tratamiento térmico en atmósfera sub-estequiométrica de oxígeno.

De hecho hay que comprender el término "dopaje" en sentido amplio, en el sentido de que el dopante está integrado en el revestimiento, sin estar necesariamente localizado únicamente en el aglutinante o sobre uno de los compuestos que constituyen el aglutinante.

Los inventores se han interesado en la razón por la cual se obtenía un nivel fotocatalítico, de iso-cantidad de  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico, más elevado con un aglutinante conductor. De hecho, bajo el efecto de una radiación adecuada, centrada en las ultravioleta, se generan pares electrón-agujero en las partículas de  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico: los agujeros inician reacciones radicales que provocan la oxidación de sustancias orgánicas, debiendo realizar los electrones una reducción electroquímica. La presencia de un aglutinante conductor permitiría dos cosas:

- Por una parte, podría recibir los foto-electrones generados en el  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico, y permitir a esos electrones realizar en él una reducción electroquímica, en principio la del oxígeno. Se tiene así una cooperación entre las partículas fotocatalíticas y su aglutinante, siendo las partículas fotocatalíticas la sede de reacciones de oxidación por los foto-agujeros, mientras que el aglutinante es la sede de reacciones de reducción por los foto-electrones que le son transferidos. Habría por tanto optimización del ciclo redox implicado por el fenómeno de fotocatálisis, permitiendo a los electrones ser utilizados eficazmente,
- Por otra parte, esta "evacuación" de electrones desfavorece la recombinación espontánea de los pares de electrones-agujeros generados por las partículas, lo que a su vez permite una mayor eficacia de las partículas.

Se pueden presentar dos escenarios, de manera no limitante:

- en un primer escenario, el o al menos uno de los óxido(s) metálico(s) semiconductor(es) del aglutinante tiene el nivel energético más bajo de su banda de conducción que es:

- ① - inferior o igual al nivel energético más bajo de la banda de conducción del óxido de titanio fotocatalítico,
- ② - próximo al nivel energético electrónico (el más probable) del oxígeno,  $E^0_{ox}$ , en el par redox  $O_2/H_2O_2$  o  $O_2/H_2O$ .
- ① - el posicionamiento relativo de las bandas de conducción del aglutinante y del óxido fotocatalítico es importante: si es necesario que el aglutinante conductor tenga un nivel suficiente de conducción electrónica para encaminar los electrones en la superficie del aglutinante, es necesario también que la banda de conducción del aglutinante esté próxima, preferentemente más baja, en energía a la del  $TiO_2$  fotocatalítico, de manera que los electrones puedan pasar de un material a otro,
- ② - en cuanto al nivel energético  $E^0_{ox}$  de los pares redox  $O_2/H_2O_2$  o  $O_2/H_2O$ , si es similar al de la banda de conducción del aglutinante conductor la doble reacción de reducción (sobre el aglutinante) y de oxidación (sobre el  $TiO_2$ ) va a estar favorecida, los electrones serán capaces de realizar la reducción electroquímica deseada.

Un cierto número de óxidos respetan esas dos condiciones ① y ②.

Se trata en particular del óxido de titanio  $TiO_2$ , del óxido de estaño  $SnO_2$ , del óxido de antimonio (en particular  $Sb_2O_3$  y/o  $Sb_2O_5$ ), del óxido de cinc  $ZnO$ , del óxido de tungsteno  $WO_3$ , del óxido de cobalto  $Co_3O_4$ , del óxido de níquel  $NiO$ , de un óxido mixto de cobalto y de níquel  $NiCo_2O_4$ . Cada uno de esos óxidos puede también estar dopado (como  $ZnO:Al$ ,  $SnO_2:Sb$ ,  $SnO_2:F$ ,  $ZrO_2:F$ ,  $Sb_2O_3:F$ ,  $ZnO:F$ ). Pueden ser también óxidos mixtos que contienen manganeso (la familia de las manganitas) y de óxidos mixtos que contienen cobalto (la familia de las cobaltitas).

Se ha puesto de manifiesto que los óxidos citados anteriormente que contienen Co, Ni o Mn tienen un interés suplementario: son compuestos que son catalíticos con respecto a la reducción del oxígeno. La reacción redox mencionada anteriormente sigue estando favorecida. La literatura ha estudiado las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos de Ni y de Co, en particular la publicación "Surfaces properties of Ni and Co mixed oxides: a study by X rays, XPS, BET and PZC", de L.A De Faria, JF Koenig, P Chartier y S Trasatti (Electrochimica Acta 44(1998)1481-1489). Algunas publicaciones describen modos de obtención por sol-gel de óxidos de Ni y/o de Co, como la de F. Svegl *et al.* en Electrochimica Acta 45(2000) 4359-4371, la de G. Spinolo *et al.* en Journal of Electroanalytical Chemistry 423 (1997) 49-57, y la de J.G. Kim *et al.* en Applied Surface Science 165(2000) 70-84.

Un modo de realización conveniente de la invención consiste por tanto en que el aglutinante "conductor" sea no solamente conductor electrónico, sino también catalítico respecto a la reducción del oxígeno (para al menos uno de los óxidos semiconductores que contiene si contiene varios de ellos).

En un segundo escenario, el o al menos uno de los óxido(s) metálico(s) semiconductor(es) del aglutinante tiene:

- ① - el nivel energético más bajo de su banda de conducción que es superior al del óxido de titanio fotocatalítico,
- ② - estados electrónicos en la banda prohibida, asociados en particular a defectos estructurales y/o enlaces pendientes. Se trata en particular del óxido de aluminio  $Al_2O_3$  y del óxido de circonio  $ZrO_2$  (eventualmente dopados). A pesar del posicionamiento desfavorable de sus bandas de conducción, ese tipo de óxido se presenta conveniente porque tienen así estados energéticos intermedios situados en su banda prohibida que les permiten recibir electrones (y aproximarse a los niveles  $E^0_{ox}$  de los pares  $O_2/H_2O_2$  o  $O_2/H_2O$ ).

De acuerdo con una variante de la invención, el aglutinante de acuerdo con la invención puede además comprender al menos un compuesto aislante eléctricamente, en particular un derivado de silicio, como óxido de silicio, oxinitruro, oxycarburo o nitruro de silicio.

Se entienden por "aislantes" materiales que tienen particularmente una resistividad superior a  $10^{10}$  ohm.cm, en particular superior a  $10^{12}$  ohm.cm.

Una consecuencia muy conveniente de la invención es que se puede modular mucho más libremente la proporción de  $TiO_2$  fotocatalítico en el revestimiento: proporciones incluso relativamente poco elevadas permiten, sin embargo, obtener niveles fotocatalíticos satisfactorios gracias al efecto amplificador del aglutinante conductor. Particularmente en la variante en la que se utilizan partículas de  $TiO_2$  fotocatalíticas preformadas, ello puede ser de un interés considerable, porque una gran proporción de partículas preformadas en el revestimiento tiende generalmente a reducir su durabilidad y/o adherencia al sustrato sobre el que el revestimiento está depositado: la invención permite así obtener mejores compromisos prestaciones/durabilidad, más particularmente en esta variante.

## ES 2 320 423 T3

Se puede así elegir, por ejemplo, una relación  $R_{\text{TiO}_2}$ /aglutinante en peso entre el óxido de titanio fotocatalítico y el aglutinante que varía entre 10/90 y 60/40, en particular 10/90 y 50/50 ó 20/80 y 40/60.

En lo que respecta a la composición del aglutinante, se prefiere que la proporción de óxido(s) metálico(s) semiconductor(es) en éste sea al menos 25% en peso, en particular al menos 50 hasta 100% en peso. Puede ser interesante, como se ha visto anteriormente, añadir un material no conductor como  $\text{SiO}_2$ , en particular por consideraciones de orden óptico: así, la presencia de  $\text{SiO}_2$  puede reducir el índice de refracción global del revestimiento, lo que permite reducir en caso necesario su reflexión luminosa.

Convenientemente, la cantidad de óxido de titanio presente en el revestimiento está comprendida entre 5 y 100  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , en particular entre 10 y 50 o entre 15 y 35  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Aquí se trata del conjunto del óxido de titanio, que comprende a la vez el  $\text{TiO}_2$  cristalizado fotocatalítico y eventualmente también  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico (amorfo) si lo hay en el aglutinante.

Los revestimientos de acuerdo con la invención presentan en particular una actividad fotocatalítica del revestimiento, relacionada con la cantidad total de óxido de titanio, de al menos 2  $\text{nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ , en particular al menos 5, 10 ó 20  $\text{nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ . El hecho de relacionar esta actividad con la cantidad total de  $\text{TiO}_2$  permite evaluar mejor el impacto del aglutinante sobre sus prestaciones, como demostrarán los ejemplos más adelante.

Los revestimientos de acuerdo con la invención, muy en particular cuando están destinados a recubrir vidrios o sustratos transparentes para hacer acristalamientos, quedan preferentemente con espesor interferencial (a lo sumo 1  $\mu\text{m}$ , generalmente del orden de 10 a 300 nm).

Una variante de acuerdo con la invención consiste en asociar el revestimiento a al menos otra capa de espesor interferencial. Se puede tratar en particular de una capa con propiedades térmicas (baja emisividad), con función óptica (para reducir el nivel de reflexión luminosa o modificar el color por efecto interferencial) o haciendo barrera a la migración de especies que se difunden fuera del sustrato: se inserta entonces la capa entre el sustrato y el revestimiento. Esto es particularmente útil cuando el sustrato es de vidrio, para bloquear la difusión de alcalinos. La subcapa barrera puede ser de derivado de silicio, como óxido de silicio, oxycarburo u oxinitruro o nitrato de silicio o a base de óxido metálico eventualmente dopado ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Sb}$ , ...). El revestimiento puede constituir así la última capa de un apilamiento que refleja el calor/baja emisividad, por ejemplo.

Las aplicaciones del sustrato revestido de acuerdo con la invención se han mencionado ya en el preámbulo de la solicitud. De hecho puede ser cualquier material arquitectónico, en particular un acristalamiento, un material de techo, un material de acorazamiento, de suelo, de falso-techo. Puede ser también de materiales utilizados en medios de locomoción (automóvil, tren, avión, barco), en particular acristalamientos o materiales destinados a electrodomésticos (paredes de horno, paredes acristaladas de refrigerador/congelador, ...).

Los sustratos utilizables son, por tanto, muy variados: material transparente tipo vidrio o polímero, cerámica, vitrocerámica, madera, metal, cemento, piedra, placa de enlucido, material reconstituido a partir de materiales naturales.

También se puede depositar el revestimiento sobre materiales fibrosos del tipo lana mineral de aislamiento térmico y/o acústico o también cualquier ensamble de hilos de refuerzo, para aplicaciones en el ámbito de la filtración por ejemplo.

Siendo también hidrófilos los revestimientos de acuerdo con la invención, se puede explotar según las aplicaciones su función anti-suciedad y/o bactericida/fungicida y/o anti-condensación, según las necesidades.

La invención tiene también por objetivo el procedimiento de obtención del sustrato revestido descrito anteriormente. Se puede utilizar, en una primera variante, una técnica que implica una descomposición térmica de al menos un precursor organo-metálico o en forma de un haluro metálico o de sal metálica. La fase de depósito propiamente dicha puede estar seguida o no por un tratamiento térmico post-depósito, por ejemplo del orden de 30 minutos a varias horas hacia 350-550°C (depósito en frío del tipo sol gel o depósito en caliente del tipo pirólisis).

En una segunda variante, se puede utilizar una técnica de depósito a vacío, en particular la pulverización catódica, preferentemente asistida por campo magnético. Puede ser reactiva (a partir de blanco de metal/metales, aleaciones, con un depósito en presencia de especies oxidantes al menos), o no reactiva (a partir de blancos de cerámica de composición apropiada).

La invención se describirá detalladamente más adelante con ayuda de ejemplos no limitantes y de las figuras siguientes:

✓ figuras 1 a 3: detalles sobre los mecanismos probables que hacen intervenir el aglutinante conductor de la invención en el nivel de actividad fotocatalítica del revestimiento,

✓ figura 4: un diseño gráfico que representa la actividad fotocatalítica de revestimientos de acuerdo con la invención.

La figura 1 permite ilustrar el primer caso de figura mencionado anteriormente, a saber, cuando el aglutinante conductor comprende un óxido semiconductor cuyo nivel más bajo de su banda de conducción está por debajo del correspondiente al  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico. El eje X representa el nivel energético electrónico (eV) creciente, la línea de trazos llenos  $C_1$  corresponde al nivel más bajo de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico y la línea de trazos punteados  $C_2$  corresponde al de, por ejemplo,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  o  $\text{ZnO}$  (aglutinante), la línea  $C_3$  corresponde al nivel de energía más bajo de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico. El eje X es el límite entre el espesor del revestimiento (a la izquierda) y su superficie orientada hacia el exterior (a la derecha). La línea horizontal  $C_4$  representa el nivel de Fermi.

Por foto-excitación van a pasar por tanto electrones, simbolizados por  $e^-$ , desde la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  a la de por ejemplo  $\text{SnO}_2$  más baja en energía. El electrón tiende después a encaminarse a la superficie del revestimiento.

La figura 3 representa, sobre una escala en ordenadas, la energía (a pH = 7, en eV) de la parte inferior de la banda de conducción de diferentes óxidos, así como los niveles  $E^0_{\text{ox}}$  del oxígeno en los pares de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0_{\text{ox}}$  es el nivel más probable, en el centro de una gaussiana de anchura próxima a 0,8 eV). Se puede verificar que  $\text{SnO}_2$ , por ejemplo, que se encuentra entre los dos niveles de los pares  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  y/o  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , está bien situado para realizar una reducción electroquímica del oxígeno en  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$  con los electrones que ha recuperado de las partículas fotocatalíticas. Los óxidos  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$  son también apropiados;  $\text{WO}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  están un poco bajos, pero pueden convenir aún, puesto que difieren en menos que 0,5 eV, en particular menos que 0,4 eV, del potencial redox del par  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es un óxido conocido por ser catalítico con respecto a la reducción del oxígeno.

El segundo caso de figura mencionado anteriormente se ilustra por la figura 2: en ese caso, con las mismas convenciones que para la figura 1, la banda de conducción del aglutinante conductor, por ejemplo de  $\text{ZrO}_2$  o de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está encima de la del  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico. Sus posiciones en la figura 3 no parecen, teóricamente, favorables. De hecho, esos dos óxidos permiten también recibir los electrones procedentes del material fotocatalítico, porque poseen estados energéticos intermedios en sus bandas prohibidas (simbolizados en la figura 2 por una zona rayada a lo largo del eje X).

Todos los ejemplos dados a continuación, aunque ilustrativos del efecto técnico ligado a la invención se refieren todos, con excepción de los ejemplos D-16, D-17, D-18 y D-20-, a sustratos diferentes de la invención tal como se ha definido por las reivindicaciones adjuntas.

#### Ejemplos 1 a 5

Estos cinco ejemplos se refieren a un sustrato de vidrio claro silico-sódico-cálcico de 3 mm, que lleva superpuesta una primera capa de  $\text{SiOC}$  depositada de manera conocida por CVD (pirólisis en fase gaseosa (Chemical Vapor Deposition)), después un revestimiento fotocatalítico constituido por un aglutinante mixto  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$  que envuelve partículas de  $\text{TiO}_2$  preformadas.

El depósito se hace por sol-gel, por revestimiento por inmersión, como se ha descrito en la patente citada anteriormente WO99/44954, a partir de una disolución ① que contiene los precursores del aglutinante y utilizando:

- ⇒ como disolvente: etanol y etilenglicol en proporciones 75/25 en peso
- ⇒ como estabilizante: acetilacetato,
- ⇒ como precursor de  $\text{TiO}_2$ : tetrabutoxido de titanio (TBT)
- ⇒ como precursor de  $\text{SiO}_2$ : ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y una dispersión ②, que es:
- ⇒ la fase líquida de etilenglicol que contiene las partículas cristalizadas fotocatalíticas, de las siguientes características:
  - ➡ superficie específica de las partículas:  $\geq 350 \text{ m}^2/\text{g}$
  - ➡ tamaño de las partículas:  $\approx 40 \text{ nm}$
  - ➡ tamaño de los cristalitos que constituyen las partículas: 7 nm
  - ➡ fase cristalina: anatasa a más de 80%

Se asocia después la disolución ① y la dispersión ② en concentraciones/proporciones *ad hoc* para tener en el revestimiento los porcentajes de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{SiO}_2$  y de nanopartículas deseados en el aglutinante.

La actividad fotocatalítica del revestimiento se mide del siguiente modo, utilizando ácido palmítico: Se deposita una capa de ácido palmítico por pulverización a partir de una disolución en cloroformo sobre la placa a probar. La cantidad depositada se determina después por pesada. La placa se coloca después bajo irradiación UV (alrededor de

30 W/m<sup>2</sup>) y la perturbación inducida por la presencia de ácido palmítico se mide a lo largo del tiempo. Esto permite determinar la velocidad de desaparición del ácido palmítico, expresada en nm/h. Esta velocidad se puede también relacionar con la cantidad total de TiO<sub>2</sub> (en µg/cm<sup>2</sup>) presente sobre el acristalamiento estudiado (representativa del espesor de la capa) y se expresa entonces en (nm/h)/(µg/cm<sup>2</sup>).

Los revestimientos de acuerdo con los cinco ejemplos contienen 50% en peso de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preformadas, y 50% en peso de aglutinante repartido entre SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>. Han sido recocidos tras depósito a aproximadamente 500°C.

A continuación la tabla 1 agrupa para cada uno de los ejemplos los datos siguientes (el ejemplo 1 es un aglutinante 100% de SiO<sub>2</sub> y es por tanto un ejemplo comparativo):

- porcentaje de TiO<sub>2</sub> respecto a SiO<sub>2</sub> en el aglutinante, % en moles: “% de TiO<sub>2</sub> aglutinante”,
- nivel de actividad fotocatalítica de los revestimientos “AP”, de acuerdo con la prueba descrita, expresado en nm/h/(µg/cm<sup>2</sup>), referido a la cantidad total de TiO<sub>2</sub> en el revestimiento.

TABLA 1

EJEMPLO	% de TiO <sub>2</sub> AGLUTINANTE	AP
1 (comparativo)	0 ( 100% SiO <sub>2</sub> )	1.1
2	14	1.5
3	25	2.2
4	50	6.8
5	75	7.8

#### Ejemplo 6

Este ejemplo se refiere a un revestimiento depositado sobre el mismo sustrato y por una técnica llamada “revestimiento por inmersión”, que contiene 50% en peso de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preformadas (las utilizadas en los ejemplos precedentes) y 50% de un aglutinante a base de 100% de óxido de circonio.

El modo de operar es el siguiente: se añade isopropóxido de circonio a isopropanol. A ello se añade acetilacetona, y se realiza una dilución con etanol. Se mezcla después esta disolución con una dispersión de nanopartículas en suspensión coloidal en agua acidificada con ácido nítrico. Tras el depósito, el revestimiento se recuece a aproximadamente 500°C, la actividad fotocatalítica AP del revestimiento así obtenido es 2,5 nm/h/(µg/cm<sup>2</sup> de acuerdo con la convención utilizada para los ejemplos precedentes).

#### Ejemplos 7 y 8

Estos ejemplos se refieren a revestimientos que no contienen más que 10% (en peso) de nanopartículas preformadas.

El ejemplo 7 es el ejemplo comparativo, que comprende un aglutinante 100% de SiO<sub>2</sub>, el depósito se hace mediante revestimiento por inmersión.

El ejemplo 8 utiliza un aglutinante 100% de SnO<sub>2</sub> dopado con antimonio.

Para el ejemplo 7 se utiliza una suspensión coloidal de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como en el ejemplo 6 y una disolución a base de TEOS.

Para el ejemplo 8, el modo de operar es el siguiente: se disuelve cloruro de estaño II (SnCl<sub>2</sub>) en dimetilformamida. Se disuelve después cloruro de antimonio en dimetilformamida, y se añade esta segunda disolución a la primera. Se añade después una suspensión coloidal de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> como anteriormente, cuya concentración ha sido ajustada. El revestimiento se deposita mediante revestimiento por inmersión. Se recuece después a 500°C aproximadamente.

## ES 2 320 423 T3

Para el ejemplo 7, la actividad fotocatalítica AP medida es 0,1 nm/h/( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

Para el ejemplo 8, la actividad fotocatalítica AP medida es 3 nm/h/( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

De esta serie de ejemplos 1 a 8, se ve que a igualdad de cantidades de  $\text{TiO}_2$  el aglutinante influye directamente sobre la actividad fotocatalítica del revestimiento cuando él mismo no es (o casi no es) fotocatalítico.

Eso es particularmente sorprendente para el ejemplo 8, que contiene muy pocas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico.

Se prueba así la importancia de las propiedades semiconductoras y de conducción electrónica del aglutinante.

A título de indicación, se recuerda a continuación las resistividades eléctricas de óxidos conductores que pueden utilizarse en el marco de la invención, en comparación con las del vidrio y del:  $\text{SiO}_2$

ZnO:Al	$10^{-3}$
$\text{SnO}_2\text{:Sb}$	$10^{-2}$
$\text{SnO}_2$	5
$\text{ZrO}_2$	$10^7$
$\text{TiO}_2$	$10^5$
Vidrio	$10^{12}$
$\text{SiO}_2$	$10^{17}$

Se han realizado después tres series de ejemplos A, B, C, utilizando un aglutinante mezcla  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$  y nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , de manera similar a la serie de ejemplos 1 a 5 (el mismo modo de depósito, los mismos precursores).

A continuación la tabla 2 resume, para cada ejemplo de cada serie (los porcentajes son en peso)

- El % de  $\text{TiO}_2$  de nanopartículas
- El % de  $\text{TiO}_2$  del aglutinante
- El % de  $\text{SiO}_2$  del aglutinante

- El valor de actividad fotocatalítica del revestimiento en su conjunto AP', expresada en nm/h, el valor de actividad fotocatalítica del revestimiento referido a la cantidad total de  $\text{TiO}_2$  en el revestimiento AP expresada en nm/h/( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), y la cantidad Q de  $\text{TiO}_2$  (contenido en las nanopartículas y aglutinante) en el revestimiento expresada en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .



# ES 2 320 423 T3

TABLA 2

% de TiO <sub>2</sub> de nanopartículas	% de TiO <sub>2</sub> en el aglutinante	% de SiO <sub>2</sub> en el aglutinante	AP' nm.h <sup>-1</sup>	Q = cantidad de TiO <sub>2</sub> (nanopartículas + aglutinante) / $\mu\text{g.cm}^{-2}$	AP nm.h <sup>-1</sup> . $\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$
<b>Serie A</b>					
0	100	0	18	22.3	0.81
20	100	0	128	23.7	5.40
35	100	0	159	22.9	6.94
50	100	0	231	24.8	9.30
65	100	0	210	24.1	8.71
80	100	0	167	18.5	9.03
100	100	0	222	22.7	9.78
<b>Serie B</b>					
0	14	86	0	1	0
10	14	86	0	8.3	0
25	14	86	0	17.6	0
50	14	86	58	32.7	1.77
75	14	86	233	42.1	5.53
90	14	86	535	49.7	10.77
<b>Serie C</b>					
50	14	86	15	9.7	1.55
50	25	75	25	11.3	2.21
50	50	50	88	12.9	6.82
50	75	25	137	17.5	7.83

La figura 4 representa en forma de grafico la actividad fotocatalítica de esos revestimientos: en abscisas se representa el porcentaje en peso de nanopartículas en el revestimiento, y en ordenadas el valor AP: ella pone completamente en evidencia que, cuanto más TiO<sub>2</sub> hay en el aglutinante, más aumenta la actividad fotocatalítica (serie C). La comparación de la serie B y de la serie C demuestra bien que la cantidad de material conductor electrónico en el aglutinante tiene un impacto tan significativo sobre el nivel de actividad fotocatalítica del revestimiento como la cantidad de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

## Ejemplos según una serie D

Una última serie de ejemplos se refiere a la variante en la que el TiO<sub>2</sub> fotocatalítico se genera *in situ* por descomposición térmica de precursores *ad hoc* y cristaliza al menos parcialmente (lo que puede necesitar una operación de recocido post-depósito).

## ES 2 320 423 T3

Esos ejemplos utilizan diferentes tipos de aglutinante aparte del  $\text{TiO}_2$ . El  $\text{TiO}_2$  procedente de la descomposición térmica de precursores es en parte cristalizado anatasa (fotocatalítico) y en parte amorfo. Los depósitos se hacen por pirólisis líquida sobre un sustrato de vidrio ya utilizado para los ejemplos precedentes.

A continuación la tabla 3 agrupa para cada uno de los ejemplos de esta serie:

- El tipo de aglutinante (la fórmula  $\text{Sb}_2\text{O}_x$  significa que es o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  o  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , no habiéndose medido la estequiometría en el oxígeno)
- La cantidad de  $\text{TiO}_2$  en los revestimientos (medida por fluorescencia X: expresada en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ :  $Q_{\text{TiO}_2}$ )
- El valor AP tal como se ha definido anteriormente, en  $\text{nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$
- La cantidad de materia total del revestimiento, expresada también en  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ :  $Q_{\text{TOT}}$

Para todos esos ejemplos, la proporción entre el  $\text{TiO}_2$  (ya sea cristalizado o amorfo) y los otros componentes del revestimiento (el aglutinante) es 90% en moles de  $\text{TiO}_2$  por 10% en moles de Si o de otro metal según los ejemplos.

TABLA 3

EJEMPLOS	$Q_{\text{TiO}_2}$	$Q_{\text{TOT}}$	AGLUTINANTE	AP
D-10	15.4	15.4	$\text{TiO}_2$	19.4
D-11	12.1	14.6	$\text{SnO}_2$	11.5
D-12	12.4	15.0	$\text{SnO}_2\text{:F}$	12.5
D-13	11.1	12.7	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4.8
D-14	11.8	13.5	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:F}$	4.7
D-15	15.8	18.5	$\text{ZrO}_2$	17.8
D-16	16.0	18.7	$\text{ZrO}_2\text{:F}$	20.0
D-17	19.5	25.0	$\text{Sb}_2\text{O}_x$	3.0
D-18	17.0	21.8	$\text{Sb}_2\text{O}_x\text{:F}$	1.5
D-19	19.6	21.8	$\text{ZnO}$	1.8
D-20	20.3	22.6	$\text{ZnO:F}$	2.2

Los precursores para cada uno de esos ejemplos son precursores de tipo organo-metálico, haluro o sal metálica, conocidos en la literatura. Para el ejemplo D-10 constituido totalmente por  $\text{TiO}_2$ , se trata del mismo precursor que en los ejemplos 1 a 5.

A continuación la tabla 4 menciona para esos ejemplos los valores de transmisión luminosa  $T_L$  medidos de acuerdo con el iluminante  $D_{65}$  de los vidrios así revestidos, así como los valores de reflexión luminosa  $R_L$  (el mismo iluminante). Indica asimismo el valor de transmisión difusa  $T_d$  en % también, y el valor de Delta  $T_d$ , que corresponde a la variación de transmisión difusa de los revestimientos tras haber sufrido la prueba de abrasión mecánica siguiente: se somete el revestimiento a una prueba de rozamiento en seco consistente en un movimiento de vaivén combinado con una rotación propia de un cilindro cargado. La carga de cilindro es  $390 \text{ g}/\text{cm}^2$ , la velocidad de vaivén es 50 idas/vueltas por minuto, y la velocidad de rotación propia es 6 vueltas por minuto. El valor de  $T_d$  se mide después de 500 ciclos de vaivén.

TABLA 4

EJEMPLOS	TI	RI	T <sub>d</sub>	Delta T <sub>d</sub>
D-10	83.3	16.2	0.5	0.6
D-11	86.7	13.1	0,2	0.9
D-12	86.3	13.4	0.3	0.5
D-13	87.3	12.5	0,2	3.5
D-14	86.3	13.5	0,2	2.6
D-15	81.2	18.5	0.3	1.2
D-16	80.9	18.8	0.3	0.6
D-17	81.9	17.6	0.5	0.3
D-18	83.2	15.1	1.7	1.2
D-19	81.9	17.4	0,7	0.4
D-20	81.3	18.3	0.4	1.3

Estos resultados confirman los precedentes: los aglutinantes “conductores” permiten mejorar en grandes proporciones las prestaciones de los revestimientos fotocatalíticos, obteniendo además revestimientos resistentes a la abrasión y de buena calidad óptica.

En conclusión, el conjunto de estos resultados demuestra que se pueden seleccionar de la mejor manera posible los aglutinantes conductores de acuerdo con la invención, que permiten evacuar de las partículas/dominios cristalinos fotocatalíticos los electrones foto-generados y realizar en el revestimiento reacciones redox convenientes.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Sustrato dotado, sobre al menos una parte de al menos una de sus caras, de un revestimiento de propiedades fotocatalíticas que contiene óxido de titanio fotocatalítico, en particular cristalizado en forma de anatasa, en un aglutinante fundamentalmente mineral que comprende al menos un óxido metálico semiconductor elegido entre óxido de antimonio (en particular  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y/o  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ), óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , óxido de níquel  $\text{NiO}$ , óxido mixto de cobalto y de níquel  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2\cdot\text{F}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3\cdot\text{F}$ ,  $\text{ZnO}\cdot\text{F}$ , óxidos mixtos que contienen manganeso o cobalto, como manganitas o cobaltitas.
- 10 2. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque al menos una parte del óxido de titanio fotocatalítico se incorpora al revestimiento en forma de partículas preformadas, en particular de tamaño nanométrico.
- 15 3. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos una parte del óxido de titanio fotocatalítico se constituye durante la formación del revestimiento, en particular por descomposición térmica de precursores.
- 20 4. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el o al menos uno de los óxido(s) metálico(s) semiconductor(es) del aglutinante tiene una resistividad eléctrica inferior o igual a  $10^8$  ohm.cm.
- 25 5. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el o al menos uno de los óxido(s) metálico(s) semiconductor(es) del aglutinante es catalítico con respecto a la reducción del oxígeno.
6. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el o al menos uno de los óxido(s) metálico(s) semiconductor(es) del aglutinante está dopado, en particular por un metal o un halógeno.
- 30 7. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el o al menos uno de los óxido(s) metálico(s) semiconductor(es) del aglutinante:
  - tiene el nivel energético más bajo de su banda de conducción que es inferior o igual al nivel energético más bajo de la banda de conducción del óxido de titanio fotocatalítico,
  - 35 ➤ está próximo al nivel energético electrónico más probable del oxígeno en el par redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  y/o  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ .
- 40 8. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el aglutinante comprende también un compuesto aislante eléctricamente, en particular un derivado de silicio, como óxido de silicio, oxinitruro, oxicarburo o nitruro de silicio.
- 45 9. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el porcentaje de óxido(s) metálico(s) semiconductor(es) en el aglutinante es al menos 25% en peso, en particular al menos 50% hasta 100% en peso.
- 50 10. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la relación en peso entre el óxido de titanio fotocatalítico y el aglutinante  $\text{R-TiO}_2/\text{aglutinante}$  varía entre 10/90 y 60/40, particularmente entre 10/90 y 50/50.
11. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la cantidad de óxido de titanio presente en el revestimiento es 5 a  $100\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , en particular 10 a  $50\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .
- 55 12. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la actividad fotocatalítica del revestimiento es al menos  $2\text{ nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ , en particular al menos 5 ó 10 ó  $20\text{ nm}/\text{h}/(\mu\text{g}/\text{cm}^2)$ , referido a la cantidad total de óxido de titanio de dicho revestimiento.
- 60 13. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos una capa delgada de función óptica, térmica que hace barrera a la migración de especies que se difunden desde el sustrato está dispuesta entre dicho sustrato y el revestimiento de propiedades fotocatalíticas.
- 65 14. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se trata de un material arquitectónico, en particular un acristalamiento, un material de techado, de acorazamiento, de suelo, de falso-techo, o un material destinado a equipar medios de locomoción, en particular un acristalamiento para automóviles, trenes, aviones, barcos, o un material destinado a electrodomésticos, en particular para paredes de hornos o paredes acristaladas de frigoríficos/congeladores.
15. Sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque es a base de material transparente del tipo vidrio o polímero, o a base de cerámica o a base de teja o de ladrillo, o a base de madera,

## ES 2 320 423 T3

metal, cemento, piedra, enlucido, o a base de material fibroso del tipo lana de vidrio de aislamiento o ensamble de hilos de vidrio de refuerzo.

5 16. Procedimiento de obtención del sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se deposita el revestimiento de propiedades fotocatalíticas por una técnica que implica la descomposición térmica de al menos un precursor organo-metálico o haluro metálico, de tipo sol-gel, pirólisis de polvo, pirólisis líquida, pirólisis en fase gaseosa.

10 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado** porque para facilitar la incorporación de halógeno en el revestimiento, cuando se obtiene a partir de al menos un precursor de tipo haluro metálico, se realiza un tratamiento térmico de dicho revestimiento en atmósfera sub-estequiométrica de oxígeno.

15 18. Procedimiento de obtención del sustrato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque se deposita el revestimiento de propiedades fotocatalíticas por una técnica de depósito a vacío, en particular por pulverización catódica.

20

25

30

35

40

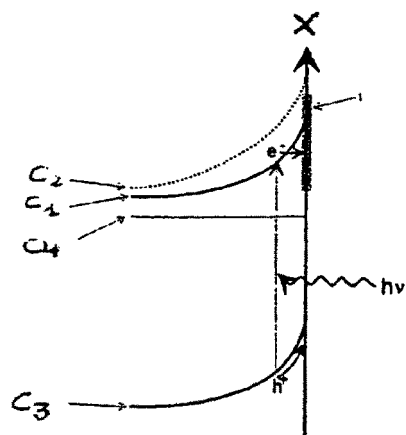
45

50

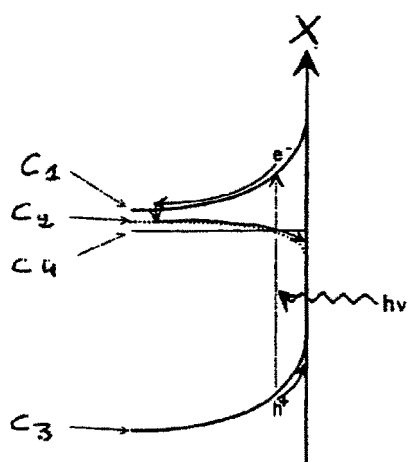
55

60

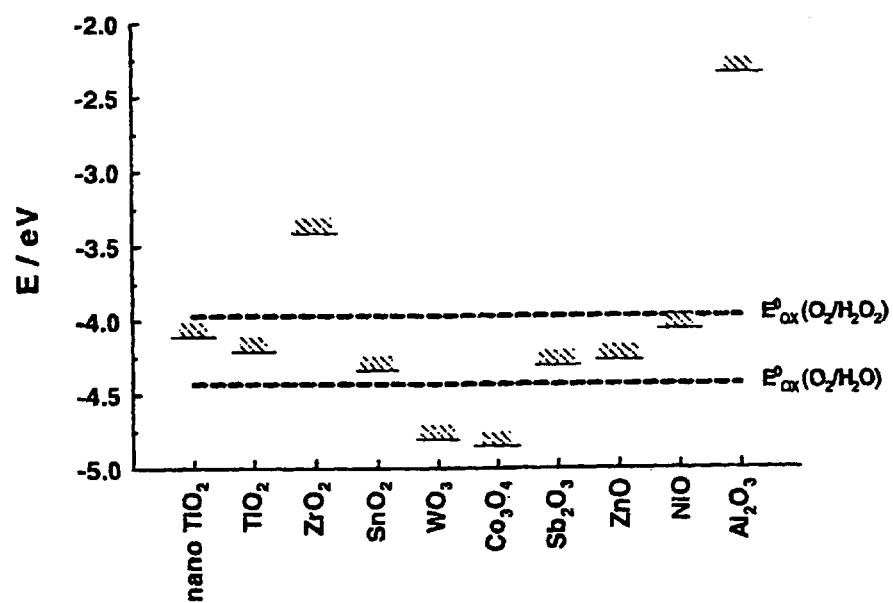
65



**FIG.2**



**FIG.1**



**FIG.3**

**FIG.4**