

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 211**

51 Int. Cl.:  
**C03C 17/34** (2006.01)  
**C23C 16/00** (2006.01)  
**C23C 16/40** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07763414 .5**  
96 Fecha de presentación: **07.02.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1981822**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2008**

54 Título: **Sustratos revestidos con subcapas de revestimiento que presentan actividad fotocatalítica mejorada**

30 Prioridad:  
**08.02.2006 US 349657**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.06.2012**

73 Titular/es:  
**PPG INDUSTRIES OHIO, INC.  
3800 WEST 143RD STREET  
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:  
**HARRIS, Caroline, S.;  
BOYKIN, Cheri, M.;  
LU, Songwei y  
WALCK, Scott, D.**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 383 211 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

Sustratos revestidos con subcapas de revestimiento que presentan actividad fotocatalítica mejorada

### Antecedentes

5 Los sustratos tales como vidrio y acero se utilizan para hacer edificios, electrodomésticos, automóviles, etc. A menudo, es necesario aplicar un(os) revestimiento(s) funcional(es) sobre el sustrato para lograr determinadas propiedades de rendimiento. Ejemplos de revestimientos funcionales son revestimientos electroconductores, revestimientos fotocatalíticos, revestimientos de baja emisividad, revestimientos hidrófilos, revestimientos hidrófobos, revestimientos antirreflectantes, etc.

10 El revestimiento funcional se deposita por lo general directamente en el sustrato. A veces, cuando el revestimiento funcional se deposita directamente en el sustrato, el sustrato revestido no logra todas las propiedades de rendimiento deseadas (es decir, la durabilidad requerida, las propiedades estéticas requeridas, etc.). Por ejemplo, un sustrato revestido con un revestimiento funcional aplicado directamente en el sustrato puede que no presente un nivel deseado de actividad fotocatalítica (PCA). A veces, es deseable que un sustrato revestido presente una mayor PCA en determinados entornos, tal como entornos donde hay mucha suciedad y/o baja exposición a la luz UV.

15 La presente invención proporciona sustratos revestidos que incluyen subcapas de revestimiento específicas que han demostrado que posibilitan que los sustratos revestidos presenten niveles más altos de actividad fotocatalítica de los que presentaría el mismo sustrato revestido sin la subcapa de revestimiento. Los sustratos revestidos que incluyen una subcapa de revestimiento presentan 1,5 a 2 veces la actividad fotocatalítica del mismo sustrato revestido sin el revestimiento inferior. También puede manipularse la subcapa de revestimiento para proporcionar un sustrato  
20 revestido con las propiedades estéticas deseadas, por ejemplo, un aspecto de color neutro.

### Sumario de la invención

En una forma de realización no limitativa, la presente invención es un sustrato revestido según se define en la reivindicación 1.

25 En otra forma de realización no limitativa, la presente invención es un procedimiento para fabricar un sustrato revestido según se define en la reivindicación 3.

### Breve descripción de la invención

Cada parámetro numérico debe interpretarse por lo menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo ordinarias.

30 Tal como se utiliza en el presente documento, se entiende que las expresiones espaciales o direccionales, tales como "izquierda", "derecha", "interior", "exterior", "por encima", "por debajo", "superior", "inferior" y similares, abarcan diversas orientaciones alternativas y, por consiguiente, tales expresiones no deben considerarse limitativas.

35 Tal como se utiliza en el presente documento, las expresiones "en", "aplicado en/sobre", "formado en/sobre", "depositado en/sobre", "cubre" y "proporcionado en/sobre" significan formado, depositado, o proporcionado en pero no necesariamente en contacto con la superficie. Por ejemplo, una capa de revestimiento "formada sobre" un sustrato no excluye la presencia de una o varias otras capas de revestimiento de la misma composición o de composición diferente situadas entre la capa de revestimiento formada y el sustrato. Por ejemplo, el sustrato puede incluir un revestimiento convencional tal como los conocidos en la técnica para revestir sustratos, tales como vidrio o cerámica.

40 En una forma de realización no limitativa, la presente invención es un sustrato revestido con una subcapa de revestimiento que comprende una sola capa de (1) una mezcla de sílice y óxido de circonio; (2) una mezcla de sílice y alúmina; o (3) una mezcla de sílice, alúmina y óxido de titanio y un revestimiento funcional sobre la subcapa de revestimiento. La subcapa de revestimiento cubre por lo menos una parte del sustrato y puede comprender una sola capa de revestimiento o múltiples capas de revestimiento.

45 En una forma de realización no limitativa de la invención, la subcapa de revestimiento comprende una sola capa de revestimiento que comprende una mezcla de sílice y óxido de circonio. De acuerdo con la presente invención, la mezcla incluye por lo menos el 45% en volumen de sílice. En una forma de realización no limitativa, la mezcla comprende del 60 al 95% en volumen de sílice y del 40 al 5% en volumen de óxido de circonio. Por ejemplo, la mezcla puede comprender del 70 al 94% en volumen de sílice y del 30 al 6% en volumen de óxido de circonio, o del 80 al 90% en volumen de sílice y del 20 al 10% en volumen de óxido de circonio.

50 Se incluye óxido de circonio en la mezcla porque el precursor de óxido de circonio actúa como catalizador de deposición para el precursor de sílice durante un procedimiento de deposición en línea. Los precursores de sílice típicos no se depositan a una velocidad aceptable por sí mismos; especialmente mediante deposición química en fase de vapor (CVD). El óxido de circonio en el revestimiento puede aportar también propiedades de barrera (es decir, evita la difusión de sustancias tales como iones alcalinos de un sustrato, tal como vidrio, a las capas de

revestimiento depositadas por encima de la subcapa de revestimiento) a la subcapa de revestimiento.

En la forma de realización en la que la subcapa de revestimiento comprende una mezcla de sílice y óxido de circonio, el espesor de la subcapa de revestimiento oscila entre 10 nm y 150 nm, o entre 50 nm y 70 nm.

5 De acuerdo con la presente invención, la subcapa de revestimiento que comprende una mezcla de sílice y óxido de circonio puede utilizarse junto con otras subcapas de revestimiento que se describen en la memoria.

10 Tal como se analiza en el presente documento, una mezcla que constituye la subcapa de revestimiento puede ser completamente homogénea, variar aleatoriamente por toda la capa, o tener una progresión escalonada. Por ejemplo, la mezcla puede tener una composición que varía en una progresión escalonada entre interfaces tal como, por ejemplo, un sustrato y un revestimiento funcional. Tal como se utiliza en el presente documento "progresión escalonada", significa que el % en volumen del constituyente de la subcapa de revestimiento cambia a lo largo de su espesor. Por ejemplo y sin limitar la presente invención, en una composición de revestimiento inferior con dos componentes, la composición del revestimiento inferior adyacente al sustrato se compone principalmente de o exclusivamente de un primer material y a medida que aumenta la distancia desde el sustrato, disminuye la concentración del primer material en el revestimiento inferior y aumenta la concentración de un segundo material en el revestimiento inferior. A una determinada distancia del sustrato, la composición del revestimiento inferior puede estar comprendida predominantemente o exclusivamente por el segundo material. Como otro ejemplo, la progresión escalonada puede ser una variación progresiva o una progresión escalonada en la que la concentración de los materiales alcanza su punto más alto y decae una o varias veces dentro del revestimiento inferior.

15 En una forma de realización no limitativa de la invención, el cambio en la concentración de los materiales en la mezcla es lineal.

20 En otra forma de realización no limitativa de la invención, la subcapa de revestimiento comprende una sola capa de revestimiento que comprende una mezcla de sílice y alúmina. De acuerdo con la presente invención, la mezcla comprende del 50 al 99 % en volumen de sílice y del 50 al 1% en volumen de alúmina. Por ejemplo, la mezcla puede comprender del 60 al 98% en volumen de sílice y del 40 al 2% en volumen de alúmina, o del 70 al 95% en volumen de sílice y del 30 al 5% en volumen de alúmina.

La alúmina está en la mezcla porque el precursor de alúmina actúa como catalizador de deposición para el precursor de sílice durante un procedimiento de deposición en línea. Por lo general, los precursores de sílice no se depositan a una velocidad aceptable por sí mismos; especialmente mediante CVD. La alúmina en el revestimiento también puede aportar propiedades de barrera a la subcapa de revestimiento.

30 En la forma de realización en la que el revestimiento inferior comprende una mezcla de sílice y alúmina, el espesor de la subcapa de revestimiento oscila entre 10 nm y 150 nm, o entre 60 nm y 80 nm.

De acuerdo con la presente invención, la subcapa de revestimiento que comprende una mezcla de sílice y alúmina puede utilizarse junto con otras subcapas de revestimiento que se describen en la memoria.

35 En otra forma de realización no limitativa de la invención, la subcapa de revestimiento comprende una sola capa de revestimiento que comprende una mezcla de sílice, alúmina y óxido de titanio. De acuerdo con la presente invención, la mezcla comprende del 30 al 80% en volumen de sílice, del 1 al 15% en volumen de alúmina y del 69 al 5% en volumen de óxido de titanio, por ejemplo del 35 al 80% en volumen de sílice, del 3 al 15% en volumen de alúmina y del 62 a 15% en volumen de óxido de titanio.

40 Se incluyen óxido de titanio y alúmina en la mezcla porque sus precursores actúan como acelerantes para el precursor de sílice. La alúmina en el revestimiento también puede aportar propiedades de barrera a la subcapa de revestimiento. El óxido de titanio en el revestimiento también puede contribuir al rendimiento óptico del sustrato revestido.

En la forma de realización en la que el revestimiento inferior comprende una mezcla de sílice, alúmina y óxido de titanio, el espesor de la subcapa de revestimiento oscila entre 10 nm y 150 nm, o entre 60 nm y 80 nm.

45 De acuerdo con la presente invención, puede utilizarse la subcapa de revestimiento que comprende una mezcla de sílice, alúmina y óxido de titanio junto con otras subcapas de revestimiento que se describen en la memoria

En una forma de realización no limitativa de la invención, la subcapa de revestimiento es principalmente (es decir, un 50% en volumen o más) amorfa, según se mide utilizando una técnica XRD estándar. Por ejemplo, la subcapa de revestimiento puede ser amorfa en un 70% en volumen o más, o amorfa en un 90% en volumen o más.

50 De acuerdo con la presente invención, la subcapa de revestimiento se aplica utilizando la técnica de aplicación convencional de tipo CVD conocida en la técnica.

Procedimientos de deposición de tipo CVD adecuados se describen en las siguientes referencias que se incorporan en el presente documento por referencia: patentes de Estados Unidos n<sup>os</sup> 4.853.257; 4.971.843; 5.464.657; 5.599.387; y 5.948.131. Por lo general, precursores no limitativos para los materiales descritos anteriormente en una

deposición tipo CVD son los siguientes:

1. Para la sílice, un precursor adecuado es tetraetilortosilicato (TEOS);
2. Para el óxido de circonio, precursores adecuados son terc-butóxido de circonio (IV) (ZTB) y terc-pentilóxido de circonio (IV) (ZTP);
- 5 3. Para la alúmina, un precursor adecuado es tri-sec-butóxido de aluminio (ATSB); y
4. Para el óxido de titanio, un precursor adecuado es tetraisopropiltitanato (TPT).

Como es conocido en la técnica, las mezclas descritas anteriormente que constituyen la subcapa de revestimiento pueden depositarse de diferentes maneras. En una forma de realización no limitativa de la invención, los precursores se vaporizan por separado y a continuación se mezclan. En otra forma de realización no limitativa, los precursores se mezclan y a continuación se vaporizan.

De acuerdo con la presente invención, un revestimiento funcional cubre por lo menos una parte de la subcapa de revestimiento. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "revestimiento funcional" se refiere a un revestimiento que modifica una o varias de las propiedades físicas del sustrato sobre el cual se deposita, por ejemplo, las propiedades ópticas, térmicas, químicas o mecánicas, y no pretende eliminarse totalmente del sustrato durante el tratamiento posterior. El revestimiento funcional puede ser de cualquier tipo conocido en la técnica. El revestimiento funcional puede tener una o varias capas de revestimiento con la misma o diferente composición o funcionalidad.

En una forma de realización no limitativa de la invención, el revestimiento funcional es un revestimiento fotocatalítico como el que se describe en la patente de Estados Unidos nº 6.413.581, que se incorpora en el presente documento por referencia. El revestimiento fotocatalítico se deposita en un sustrato de manera que el sustrato pueda limpiarse con relativa facilidad y/o con poca frecuencia. El revestimiento fotocatalítico puede ser cualquier material que pueda activarse utilizando radiación para tener actividad catalítica. Ejemplos de revestimientos fotocatalíticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, uno o varios óxidos metálicos. Una lista no limitativa de óxidos metálicos adecuados incluye óxido de titanio, óxido de tungsteno, óxido de cinc, óxido de estaño, titanato de estroncio y sus mezclas. El óxido o los óxidos de metal pueden incluir superóxidos o subóxidos del metal. Puede utilizarse óxido de titanio en sus diversas formas cristalinas, como la forma de anatasa, en el revestimiento fotocatalítico.

Ejemplos no limitativos de revestimientos funcionales fotocatalíticos que pueden utilizarse en la presente invención están disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pennsylvania, bajo la familia de revestimientos SunClean®.

Por lo general, un revestimiento funcional fotocatalítico se activa utilizando la radiación en la gama ultravioleta, por ejemplo, 220-400 nm del espectro electromagnético. Fuentes adecuadas de radiación ultravioleta incluyen fuentes naturales como la radiación solar y fuentes artificiales como la luz negra o una fuente de luz ultravioleta.

De acuerdo con la presente invención, el revestimiento funcional se deposita sobre la subcapa de revestimiento utilizando el procedimiento convencional descrito anteriormente en relación a la subcapa de revestimiento. Un experto en la materia conoce qué técnicas de deposición pueden utilizarse en base al tipo de revestimiento funcional y al tipo de subcapa de revestimiento en la forma de realización deseada.

En una forma de realización no limitativa de la presente invención, el espesor del revestimiento funcional es por lo menos de 10 nm, por ejemplo, de 10 nm a 240 nm, o de 30 nm a 215 nm, o de 60 nm a 210 nm.

Sustratos adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, vidrio, cerámica, etc. El vidrio utilizado en la presente invención puede fabricarse a través de procedimientos convencionales de vidrio flotado. Procedimientos de flotación adecuados se describen en las patentes de Estados Unidos nºs 3.083.551; 3.220.816; y 3.843.346, que se incorporan por referencia en la presente memoria.

En una forma de realización no limitativa de la invención, el sustrato es una cinta de vidrio flotado y la subcapa de revestimiento y el revestimiento funcional se aplican durante el procedimiento de fabricación de vidrio.

En otra forma de realización no limitativa de la invención, el sustrato es una cinta de vidrio flotado y la subcapa de revestimiento y el revestimiento funcional se aplican fuera de línea (es decir, después del procedimiento de fabricación de vidrio). El procedimiento de revestimiento fuera de línea puede incluir deposición física en fase de vapor, por ejemplo, deposición por bombardeo, o deposición química en fase de vapor, por ejemplo, deposición química en fase de vapor activada térmicamente o por plasma.

En otra forma de realización no limitativa de la invención, el sustrato es una cinta de vidrio flotado y la subcapa de revestimiento se aplica en línea en la sección de baño o en línea fuera del baño durante el procedimiento de fabricación de vidrio y el revestimiento funcional se aplica fuera de línea.

En una forma de realización no limitativa de la invención, la subcapa de revestimiento presenta propiedades de barrera. Las propiedades de barrera son importantes cuando un revestimiento funcional fotocatalítico como el óxido

- de titanio cubre una subcapa de revestimiento que cubre un sustrato tal como vidrio que incluye iones alcalinos. Si la subcapa de revestimiento no presenta suficientes propiedades de barrera, los iones alcalinos difunden desde el sustrato y reducen la actividad fotocatalítica del revestimiento. No se sabe exactamente cómo interactúan los iones alcalinos con el revestimiento fotocatalítico para reducir la actividad fotocatalítica, pero se ha propuesto que los iones alcalinos pueden proporcionar sitios de recombinación para los pares electrón-hueco y/o afectar negativamente al crecimiento cristalino del material fotocatalítico durante la deposición. Los iones alcalinos también pueden perjudicar la durabilidad de los revestimientos de vidrio en presencia de humedad. En presencia de agua, los iones alcalinos elevan el pH del agua hasta un nivel que resulta corrosivo para la red silícea del vidrio, que da como resultado un fallo en la interfaz entre el revestimiento y la superficie del vidrio.
- En determinadas aplicaciones, resulta importante el color reflejado del sustrato revestido de la presente invención visto desde el lado revestido. En un forma de realización no limitativa de la invención, el sustrato revestido presenta las siguientes coordenadas de color reflejado según se definen mediante las coordenadas de cromaticidad de el estándar CIE 1967, cuando se mide desde el lado revestido: a\* comprendido entre -20 y 20; b\* comprendido entre -20 y 20; y L\* comprendido entre 40 y 60, por ejemplo, a\* comprendido entre -10 y 0; b\* comprendido entre -15 y 0; y L\* comprendido entre 44 y 54.

La presente invención incluye procedimientos para fabricar el sustrato revestido de la presente invención, así como un procedimiento para mejorar la PCA presentada por un sustrato. Por ejemplo, la presente invención abarca un procedimiento para fabricar un sustrato revestido que comprende la deposición de una subcapa de revestimiento sobre por lo menos una parte del sustrato y la deposición de un revestimiento funcional sobre por lo menos una parte del revestimiento inferior. El procedimiento de la presente invención también puede incluir otras etapas de tratamiento tales como el recocido o el revenido. Tales etapas son conocidas en la técnica de tratamiento de vidrio.

La presente invención proporciona sustratos revestidos que presentan propiedades de rendimiento mejorado, tales como durabilidad mejorada, mayor actividad fotocatalítica, etc. Los sustratos revestidos de acuerdo con la presente invención pueden utilizarse para hacer edificios, vehículos, muebles y electrodomésticos. Los sustratos revestidos de la invención pueden incluirse en configuraciones monolíticas y laminadas, así como en estructuras aislantes, por ejemplo, unidades de vidriera aislante múltiples.

### Ejemplos

Para ilustrar la presente invención, se incluyen los siguientes ejemplos no limitativos. Los Ejemplos de 1 a 3 se prepararon de la manera descrita más adelante.

Los Ejemplos 1 y 2 son de un sustrato de vidrio transparente, revestido con una subcapa de revestimiento que comprende una mezcla de alúmina y sílice y un revestimiento funcional de óxido de titanio sobre la subcapa de revestimiento. Los Ejemplos 1 y 2 se hicieron de la siguiente manera: se hizo pasar un sustrato de vidrio transparente que medía 5,5 pulgadas de ancho por 36 pulgadas de largo por 0,13 pulgadas de espesor (13,5 cm de ancho por 88,2 cm largo por 0,32 cm de espesor) bajo una aparato de revestimiento por deposición química en fase de vapor (CVD). El horno de revestimiento CVD tenía tres zonas que incluían una zona de precalentamiento, una zona de revestimiento y una zona de recocido. Se desplazó el sustrato de vidrio a través de las tres zonas en un transportador sin fin.

Los precursores utilizados para depositar los revestimientos inferiores de alúmina-sílice en los sustratos fueron tetraetilortosilicato (TEOS) para la sílice y tri-sec-butóxido de aluminio (ATSB) para la alúmina. Los precursores se evaporaron a una temperatura de 350°F (177°C) en los porcentajes en volumen del flujo total y las relaciones molares que se muestran en la Tabla 1. El flujo total incluye composiciones precursoras y gas de arrastre (N<sub>2</sub>), que constituye la mayor parte del flujo total. El flujo total del vapor químico a través del aparato de revestimiento CVD fue 35 litros estándar por minuto (slm). La velocidad de línea del transportador fue de aproximadamente 50 pulgadas (127 cm) por minuto, y la anchura de la ranura de revestimiento fue de aproximadamente 0,04 a 0,10 pulgadas (0,10 a 0,25 cm).

Se precalentó el sustrato en la zona de precalentamiento a una temperatura de equilibrio de 1.200°F (649°C) y a continuación se hizo avanzar a la zona de revestimiento, donde la temperatura era de 1.030°F (554°C.) mientras estaba bajo el aparato de revestimiento. A continuación se hizo avanzar el sustrato revestido hasta la zona de recocido, donde se recoció desde una temperatura inicial de 1.020°F (549°C.) hasta una temperatura final de 250°F (121°C) durante un período de 26 minutos.

A continuación, se recalentaron los sustratos revestidos y se revistieron con óxido de titanio. El precursor utilizado fue isopropóxido de titanio (IV) (TPT). Se depositó el precursor de óxido de titanio de la misma manera que el revestimiento inferior de alúmina-sílice descrito anteriormente. En la Tabla 1 se muestran los porcentajes en volumen para el flujo total de TPT en la fase de vapor.

Se revistió el Ejemplo 3 de manera similar a los Ejemplos 1 y 2 excepto que se depositó el precursor de óxido de titanio directamente en un sustrato de vidrio transparente sin revestir.

Tabla 1. Parámetros de deposición para los Ejemplos 1-3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
<b>Relación molar de TEOS:ATSB en el flujo total para la subcapa de revestimiento</b>	4:1	2:1	N/A
<b>% en volumen de TEOS en el flujo total para la subcapa de revestimiento</b>	0,82	0,82	N/A
<b>% en volumen de ATSB en el flujo total para la subcapa de revestimiento</b>	0,21	0,41	N/A
<b>% en volumen de TPT en el flujo total para el revestimiento funcional</b>	0,17	0,17	0,17

En la Tabla 2 se muestran la cantidad de alúmina y de óxido de titanio y el espesor de las subcapas de revestimiento y las capas funcionales de los Ejemplos 1-3. La cantidad de alúmina y de óxido de titanio en los apilados de revestimiento (subcapa de revestimiento y revestimiento funcional) se determinaron por fluorescencia de rayos X y se muestra en la Tabla 2. Se calculó el espesor de la subcapa de revestimiento en base a los datos ópticos utilizando el software TFCalc<sup>®</sup> creado por Software Spectra, Inc. (Portland, OR). Se determinó el espesor del revestimiento funcional de óxido de titanio generando una curva de calibrado del espesor de película como función de la concentración de titanio. A continuación se utilizó esta curva de calibrado para calcular los espesores de la capa de óxido de titanio.

Tabla 2. Datos de Espesor y Composición de la Capa de Revestimiento para los Ejemplos 1-3

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3
<b>Alúmina [microgramos/cm<sup>2</sup>]</b>	1,94	6,37	N/A
<b>Óxido de titanio [microgramos/cm<sup>2</sup>]</b>	18,67	19,63	18,91
<b>Espesor de la subcapa de revestimiento [nm]</b>	104	337	N/A
<b>Espesor del revestimiento funcional de óxido de titanio [nm]</b>	81	85	82

Los ejemplos preparados se sometieron a un ensayo de ácido esteárico que se describe más adelante para determinar la velocidad relativa de la actividad fotocatalítica de los sustratos revestidos. El ensayo de ácido esteárico se llevó a cabo de la siguiente manera: se depositó una película de ácido esteárico formada a partir de una solución de ácido esteárico en metanol con una concentración de  $2,45 \times 10^{-2}$  moles de ácido esteárico por litro de metanol sobre los sustratos revestidos de ejemplo pipeteando la solución de ácido esteárico a una velocidad de 2 mililitros cada 10 segundos sobre el centro de una muestra que medía 1,38 pulgadas (3,5 cm) por 2 pulgadas (5 cm) mientras se hacía girar el sustrato a una velocidad de aproximadamente 1.000 revoluciones por minuto. El ácido esteárico fluyó por la superficie del sustrato mediante fuerza centrífuga para proporcionar una película de ácido esteárico con un espesor uniforme en la superficie del sustrato.

A continuación se expuso el sustrato con la sobrecapa de ácido esteárico a radiación ultravioleta de una fuente de luz UVA-340 normal al lado de revestimiento del sustrato, que proporcionaba una intensidad de  $28 \text{ W/m}^2$  en la superficie de revestimiento para inducir la auto-limpieza activada fotocatalíticamente de la película de ácido esteárico. Se hicieron mediciones periódicas del espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) durante el período de exposición a la luz ultravioleta utilizando un espectrofotómetro FTIR equipado con un detector de telurido de mercurio y cadmio (MCT) para medir cuantitativamente la velocidad de degradación fotocatalítica del ácido esteárico. Más concretamente, se expuso el sustrato revestido de ácido esteárico a radiación ultravioleta durante un período de tiempo medido, después del cual se colocó el sustrato en el espectrofotómetro FTIR, donde se midió el área integrada bajo la banda de absorción de los enlaces C-H del ácido esteárico para determinar la cantidad relativa de ácido esteárico presente. Se expuso nuevamente el sustrato a radiación ultravioleta durante un período de tiempo medido adicional para eliminar más ácido esteárico, tras lo cual se hizo otra medición FTIR. Se repitió este procedimiento y se obtuvo una representación gráfica de la intensidad de absorción IR integrada de las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H frente al tiempo acumulado de exposición a la luz ultravioleta, cuya pendiente proporcionó la velocidad de degradación del ácido esteárico que indica el nivel de actividad fotocatalítica del ejemplo (PCA).

Todas las mediciones FTIR se hicieron sobre la misma área de sustrato revestido para minimizar el efecto de las variaciones del espesor de la película de ensayo de ácido esteárico como se ha descrito anteriormente.

En la Tabla 3 se muestra la actividad fotocatalítica de los sustratos revestidos de los Ejemplos 1-3 según se calcularon utilizando el ensayo de ácido esteárico.

**Tabla 3. Resultados de los Ensayos de Ácido Esteárico para los Ejemplos 1-3**

	PCA ( $\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
Ej. 1	128
Ej. 2	87
Ej. 3	43

- Los Ejemplos 4-7 son de un sustrato de vidrio transparente revestido con una subcapa de revestimiento que comprende una mezcla de óxido de circonio y sílice y un revestimiento funcional de óxido de titanio sobre la subcapa de revestimiento. Los Ejemplos 4-7 se hicieron utilizando las mismas condiciones y el mismo procedimiento de deposición descritos anteriormente con las siguientes modificaciones: en lugar de utilizar un procedimiento de dos etapas para depositar la subcapa de revestimiento y el revestimiento funcional de óxido de titanio, se prepararon los revestimientos (revestimiento inferior y revestimiento funcional) de estos ejemplos en una sola etapa. En la zona de revestimiento, se emplearon dos ranuras. La primera ranura proporcionaba los precursores de sílice y de óxido de circonio, mientras que la segunda ranura proporcionaba el precursor de óxido de titanio. Las ranuras estaban separadas aproximadamente 10,5 pulgadas (26,67 cm) de manera que pudieran depositarse capas distintas. Los precursores utilizados para depositar el revestimiento inferior de sílice-óxido de circonio fueron tetraetilortosilicato (TEOS) para la sílice y terc-butóxido de circonio (ZTB) o terc-pentilóxido de circonio (IV) (ZTP) para el óxido de circonio. Los precursores se evaporaron a una temperatura de 350°F (177°C) en los porcentajes en volumen en el flujo total y la relación molar que se muestran en la Tabla 4.
- Mientras se desplazaba el sustrato de vidrio bajo el aparato de revestimiento CVD a una velocidad de 50 pulgadas/minuto, se depositaba simultáneamente el revestimiento funcional de óxido de titanio con la subcapa de revestimiento utilizando el precursor isopropóxido de titanio (IV) (TPT), evaporado a una temperatura de 350°F (177°C), a través de la segunda ranura a una temperatura de 350°F (177°C) en los porcentajes en volumen en el flujo total que se muestran en la Tabla 4.
- El ejemplo 8 se hizo de manera similar a los Ejemplos 4-7. En el Ejemplo 8, se depositó un revestimiento de óxido de titanio directamente en un sustrato de vidrio transparente sin revestir.

**Tabla 4. Parámetros de Deposición para los Ejemplos 4-8**

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
<b>Relación molar de TEOS:precursor de óxido de circonio</b>	8	8	16	20	N/A
<b>Precursor de óxido de circonio</b>	ZTB	ZTP	ZTP	ZTP	N/A
<b>% en volumen de TEOS del flujo total para la subcapa de revestimiento</b>	0,240	0,240	0,480	0,600	N/A
<b>% en volumen del precursor de óxido de circonio del flujo total para la subcapa de revestimiento</b>	0,030	0,030	0,030	0,030	N/A
<b>% en volumen de TPT del flujo total para el revestimiento funcional</b>	0,276	0,276	0,257	0,257	0,276

- En la Tabla 5 se muestran el espesor y las concentraciones de materiales de las subcapas de revestimiento y en las capas funcionales de los Ejemplos 4-8, y se determinaron de la misma manera que se ha analizado anteriormente para los Ejemplos 1-3.

**Tabla 5. Datos de Espesor y Composición de la Capa de Revestimiento para los Ejemplos 4-8**

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
<b>Óxido de circonio [microgramos/cm<sup>2</sup>]</b>	4,1	2,4	1,1	1,0	N/A
<b>Óxido de titanio [microgramos/cm<sup>2</sup>]</b>	32,0	29,6	29,1	28,1	30,5
<b>Espesor de la subcapa de revestimiento [nm]</b>	30	20	72	73	0
<b>Espesor del revestimiento funcional de óxido de titanio [nm]</b>	136	126	124	120	155

Los ejemplos preparados se sometieron al ensayo de ácido esteárico como se ha descrito anteriormente. En la Tabla 6 se muestra la actividad de fotocatalítica de los sustratos revestidos de los Ejemplos 4-8 según se calcularon utilizando el ensayo de ácido esteárico.

**Tabla 6. Resultados de los Ensayos de Ácido Esteárico para los Ejemplos 4-8**

	PCA ( $\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
<b>Ej. 4</b>	106
<b>Ej. 5</b>	94
<b>Ej. 6</b>	96
<b>Ej. 7</b>	88
<b>Ej. 8</b>	66

5

Los Ejemplos 9-11 son de un sustrato de vidrio transparente, revestido con una subcapa de revestimiento que comprende una mezcla de alúmina, sílice y óxido de titanio, y un revestimiento funcional de óxido de titanio sobre la subcapa de revestimiento. Los Ejemplos 9-11 se hicieron como sigue: se hizo pasar una cinta de vidrio flotado que medía 0,24 pulgadas de espesor (0,6 cm de espesor) y a una temperatura de aproximadamente 1.200°F (649 °C) bajo una aparato de revestimiento por deposición química en fase de vapor (CVD) con 2 ranuras situadas en la sección de baño de un dispositivo formador de vidrio flotado, es decir, la cinta de vidrio flotado se soportaba en estaño fundido. Los precursores utilizados para depositar los revestimientos de alúmina-sílice-óxido de titanio en el sustrato de vidrio móvil fueron tetraetilortosilicato (TEOS) para la sílice, tri-sec-butoxido de aluminio (ATSB) para la alúmina, e isopropóxido de titanio (IV) (TPT) para el óxido de titanio. Los precursores se evaporaron a una temperatura de 400°F (204°C) y las fases de gas precursor evaporado se mezclaron en la ranura 1 y en la ranura 2, respectivamente, en el porcentaje en volumen que se muestra en la Tabla 7. El flujo total del gas de arrastre y vapor químico a través de cada ranura del aparato de revestimiento CVD fue de 85 pies cúbicos estándar por minuto (SCFM) (2.407 litros estándar por minuto, slm). La velocidad de línea de la cinta de vidrio fue aproximadamente 190 pulgadas (465 cm) por minuto.

A continuación se revistió la cinta flotada con óxido de titanio utilizando un segundo aparato de revestimiento CVD, utilizando 3 ranuras (el aparato de revestimiento tiene 7 ranuras). El precursor para el óxido de titanio fue isopropóxido de titanio (IV) (TPT). El flujo total del gas de arrastre y vapor de TPT a través de cada ranura del aparato de revestimiento superior CVD fue de 85 pies cúbicos estándar por minuto (SCFM) (2.407 litros estándar por minuto, slm). El porcentaje de volumen de isopropóxido de titanio (IV) (TPT) fue 0,2848% a través de cada ranura del aparato de revestimiento superior CVD.

25

El Ejemplo 12 se hizo de manera similar a los Ejemplos 9-11 excepto que sólo el revestimiento funcional de óxido de titanio se depositó directamente en la cinta de vidrio flotado.

**Tabla 7. Porcentajes de Volumen de Precursor para las Subcapas de Revestimiento de los Ejemplos 9-12**

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
<b>% en volumen de TEOS en la Ranura 1</b>	0.290	0.428	0.319	N/A
<b>% en volumen de TPT en la Ranura 1</b>	0,073	0,064	0,080	N/A
<b>% en volumen de ATSB en la Ranura 1</b>	0,097	0,086	0,064	N/A
<b>% en volumen de TEOS en la Ranura 2</b>	0,299	0,302	0,246	N/A
<b>% en volumen de TPT en la Ranura 2</b>	0,150	0,181	0,147	N/A
<b>% en volumen de ATSB en la Ranura 2</b>	0,100	0,060	0,049	N/A

En la Tabla 8 se muestran las cantidades de alúmina y de óxido de titanio, así como el espesor de las subcapas de revestimiento de los Ejemplos 9-12 y se determinaron de la misma manera que se ha analizado anteriormente para los Ejemplos 1-3. El espesor de la capa superior de óxido de titanio se modeló utilizando los datos ópticos con el software TFCalc<sup>®</sup>. Hay que reseñar que la concentración de óxido de titanio para los Ejemplos 9-11 incluye el óxido de titanio del revestimiento de la subcapa y del revestimiento funcional. Para el Ejemplo 12, el óxido de titanio determinada mediante XRF es sólo del revestimiento funcional.

35

**Tabla 8. Datos de Espesor y Composición de la Capa de Revestimiento para los Ejemplos 9-12**

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
Alúmina [microgramos/cm <sup>2</sup> ]	0,98	1,07	0,64	0
Óxido de titanio [microgramos/cm <sup>2</sup> ]	35,1	34,1	34,5	28,9
% medio en volumen de óxido de titanio en la subcapa de revestimiento	33,2	27,1	30,0	0
% medio en volumen de sílice en la subcapa de revestimiento	60,5	68,2	67,0	0
% medio en volumen de alúmina en la subcapa de revestimiento	4,3	4,7	3,0	0
Espesor de la subcapa de revestimiento [nm]	63	64	59	0
Espesor del revestimiento funcional de óxido de titanio [nm]	115	130	103	116

5 Se midió el rendimiento de color reflejado del lado revestido de los Ejemplos 9-12 utilizando un espectrofotómetro Lambda 9, disponible en el mercado en Perkin-Elmer Corporation (Norwalk, CT). En la Tabla 9 que se incluye a continuación se muestran los valores L\*, a\* y b\* de acuerdo con las coordenadas de color estándar del CIE 1967 para los Ejemplos 9-12.

**Tabla 9. Rendimiento de Color Medido de los Ejemplos 9-12**

	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12
a*	-9,53	-6,65	-3,40	7,73
b*	-7,22	-4,66	-10,54	-40,04
L*	48,39	52,79	45,57	44,39

10 Los ejemplos preparados se sometieron al ensayo de ácido esteárico como se ha descrito anteriormente. En la Tabla 10 se muestra la actividad fotocatalítica de los sustratos revestidos de los Ejemplos 9-12 según se calcula utilizando el ensayo de ácido esteárico. Para los fines de la presente invención, resulta deseable una PCA igual o superior a  $50 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 10. Resultados del Ensayo de Ácido Esteárico para los Ejemplos 9-12**

	PCA ( $\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )
Ej. 9	57,0
Ej. 10	58,2
Ej. 11	60,4
Ej. 12	25,4

15 Los Ejemplos 13-16 representan modelos de apilados de película delgada en sustratos de vidrio transparente que incluyen una subcapa de revestimiento que comprende una mezcla de sílice y óxido de circonio y un revestimiento de óxido de titanio sobre la subcapa de revestimiento. La subcapa se diseña para estar constituida por dos capas, una primera capa que es > 50% sílice para dar un material amorfo para unas propiedades de barrera mejores, y una segunda capa que tiene una menor cantidad de sílice para dar un mayor índice de refracción, escalonando así el índice de refracción de bajo a alto a través del espesor de la capa. Los modelos se diseñan para dar un color reflejado desde el lado revestido dentro de los límites de a\* comprendido entre -10 y 0; b\* comprendido entre -15 y 0; y L\* comprendido entre 44 y 54. La Tabla 11 contiene información relativa a la composición y los espesores de las capas de revestimiento modeladas en los Ejemplos 13-16.

20

Tabla 11. Datos de Espesor y Composición de la Capa de Revestimiento para los Ejemplos 13-16

	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
<b>Espesor del primer revestimiento inferior [nm]</b>	36,93	36,93	23,76	23,76
<b>% en volumen de sílice en el primer revestimiento inferior</b>	54,8	54,8	70,6	70,6
<b>% en volumen de óxido de circonio en el primer revestimiento inferior</b>	45,2	45,2	29,4	29,4
<b>Espesor del segundo revestimiento inferior [nm]</b>	40,29	40,29	56,61	56,61
<b>% en volumen de sílice en el segundo revestimiento inferior</b>	10,3	10,3	20,0	20,0
<b>% en volumen de óxido de circonio en el segundo revestimiento inferior</b>	89,7	89,7	80,0	80,0
<b>Espesor del revestimiento de óxido de titanio [nm]</b>	76,00	110,00	95,00	118,00

5 En la Tabla 12 que se incluye a continuación se muestran los valores L\*, a\* y b\* del color reflejado desde el lado revestido para los Ejemplos 13-16. Los valores L\*, a\*, y b\* de acuerdo con las coordenadas de color estándar del CIE 1967 se calcularon a partir de los diseños de apilado de película delgada utilizando el software TFCalc®.

Tabla 12. Rendimiento de Color Modelado de los Ejemplos 13-16

	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
<b>a*</b>	-0,61	-2,4	-5,1	-1,1
<b>b*</b>	-1,3	-8,6	-2,1	-1,5
<b>L*</b>	51,76	52,23	51,41	54,04

### Conclusión

10 Los ejemplos anteriormente indicados muestran que las subcapas de revestimiento de la presente invención mejoran el rendimiento fotocatalítico (PCA), según se mide mediante el ensayo de ácido esteárico de los sustratos revestidos. Los Ejemplos 1-3 demuestran el efecto de una subcapa de revestimiento que comprende una mezcla de alúmina y sílice. Con la subcapa de revestimiento, los sustratos revestidos presentan una PCA que excede los  $87 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Sin la subcapa de revestimiento, el sustrato presenta una PCA de  $43 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . De manera similar, los Ejemplos 5-8 con subcapas de revestimiento que comprenden una mezcla de sílice y óxido de circonio presentan niveles más altos de PCA que en el caso de no haber una subcapa de revestimiento (Ej. 4). Los Ejemplos 9-11 presentan el mismo fenómeno para las subcapas de revestimiento que comprenden una mezcla de alúmina, sílice y óxido de titanio.

20 En determinadas formas de realización, será necesario que el sustrato revestido cumpla la siguiente especificación de color reflejado según se mide desde el lado revestido: a\* comprendido entre -20 y 20; b\* comprendido entre -20 y 20; y L\* comprendido entre 40 y 60. Los Ejemplos 9-11 muestran que los revestimientos de acuerdo con la presente invención pueden tener la especificación de color requerida.

25 Los Ejemplos 13-16 muestran que puede diseñarse un sustrato revestido con una subcapa de revestimiento constituida por múltiples películas de sílice y de óxido de circonio que cumpla la especificación de color deseada.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sustrato revestido que comprende:

un sustrato de vidrio;  
una subcapa de revestimiento que comprende por lo menos una capa seleccionada de entre

- 5 (a) una mezcla de sílice y óxido de circonio que comprende del 60 al 95% en volumen de sílice y del 40 al 5% en volumen de óxido de circonio y con un espesor en el intervalo de 10 nm a 150 nm;  
 (b) una mezcla de sílice y alúmina que comprende del 50 al 99% en volumen de sílice y del 50 al 1% en volumen de alúmina y con un espesor en el intervalo de 10 nm a 150 nm; o  
 10 (c) una mezcla de sílice, alúmina y óxido de titanio que comprende del 30 al 80% en volumen de sílice, del 1 al 15% en volumen de alúmina y del 69 al 5% en volumen de óxido de titanio y con un espesor en el intervalo de 10 nm a 150 nm, que cubre por lo menos una parte del sustrato; y

un revestimiento funcional fotocatalítico que cubre por lo menos una parte de la subcapa de revestimiento, consistiendo el revestimiento funcional en óxido de titanio, en el que la subcapa de revestimiento y el revestimiento funcional fotocatalítico se depositan mediante un procedimiento de tipo CVD,  
 15 en el que el sustrato revestido presenta las siguientes coordenadas de color reflejado de acuerdo con el CIE 1967, según se mide desde el lado revestido: a\* comprendido entre -10 y 0; b\* comprendido entre -15 y 0; y L\* comprendido entre 44 y 54.

2. Un sustrato revestido según la reivindicación 1, en el que el sustrato es una cinta de vidrio.

20 3. Un procedimiento para fabricar un sustrato revestido que comprende:

depositar un revestimiento inferior que comprende por lo menos una capa seleccionada de entre una mezcla de sílice y óxido de circonio; una mezcla de sílice y alúmina; o una mezcla de sílice, alúmina y óxido de titanio en por lo menos una parte de un sustrato de vidrio, en el que la subcapa de revestimiento comprende por lo menos una capa seleccionada de entre: (a) una mezcla de sílice y óxido de circonio que  
 25 comprende del 60 al 95% en volumen de sílice y del 40 al 5% en volumen de óxido de circonio y con un espesor en el intervalo de 10 nm a 150 nm; (b) una mezcla de sílice y alúmina que comprende del 50 al 99% en volumen de sílice y del 50 al 1% en volumen de alúmina y con un espesor en el intervalo de 10 nm a 150 nm; o (c) una mezcla de sílice, alúmina y óxido de titanio que comprende del 30 al 80% en volumen de sílice, del 1 al 15% en volumen de alúmina y del 69 al 5% en volumen de óxido de titanio y con un  
 30 espesor en el intervalo de 10 nm a 150 nm, que cubre por lo menos una parte del sustrato; y depositar un revestimiento fotocatalítico en por lo menos una parte de la subcapa de revestimiento, en el que el revestimiento fotocatalítico consiste en óxido de titanio, en el que las etapas de deposición se llevan a cabo mediante un procedimiento de tipo CVD y en el que el sustrato revestido presenta las siguientes coordenadas de color reflejado de acuerdo con el CIE 1967  
 35 según se mide desde el lado revestido: a\* comprendido entre -10 y 0; b\* comprendido entre -15 y 0; L\* comprendido entre 44 y 54.

4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que la subcapa de revestimiento se deposita en un baño de estaño de una línea de producción de vidrio flotado.