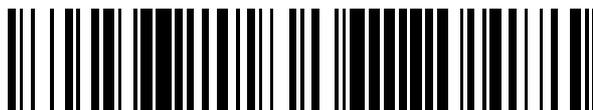


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 727**

51 Int. Cl.:

C23C 14/34 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

A01N 59/16 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

C03C 17/245 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2011 PCT/US2011/000664**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11129882**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2011 E 11716097 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2557932**

54 Título: **Método para fabricar un artículo revestido con un revestimiento antibacteriano y/o antimicrobiano**

30 Prioridad:

16.04.2010 US 662443

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.05.2018

73 Titular/es:

**GUARDIAN GLASS, LLC (100.0%)
2300 Harmon Road
Auburn Hills MI 48326, US**

72 Inventor/es:

**WANG, JIANGPING;
PETRMICHL, RUDOLPH H. y
LEMMER, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 666 727 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

Método para fabricar un artículo revestido con un revestimiento antibacteriano y/o antimicrobiano

5 La presente invención se refiere a un método para fabricar un artículo revestido con un revestimiento antifúngico/antibacteriano soportado por un sustrato. Los artículos revestidos según diferentes realizaciones de esta invención pueden emplearse para ventanas, tableros de mesas, cubiertas de cristal para marcos de fotos, muebles de vidrio y similares.

10 **Antecedentes de la invención**

Las ventanas de vehículos (por ejemplo, parabrisas, ventanas traseras, techos solares y ventanas laterales) son conocidas en la técnica. Como ejemplo, los parabrisas de vehículos generalmente incluyen un par de sustratos de vidrio curvado laminados entre sí a través de una intercapa de polímero, tal como polivinilbutiral (PVB).

15 En la técnica también se conocen las ventanas aislantes (VA). Las unidades de ventanas VA convencionales incluyen al menos un primer y un segundo sustrato de vidrio (uno de los cuales puede llevar un revestimiento de control solar sobre una de sus superficies interiores) que están acoplados entre sí a través de al menos uno o más precintos o uno o más separadores. El espacio o hueco resultante entre los sustratos de vidrio puede o no rellenarse con gas y/o someterse a un vacío a baja presión en diferentes casos. Muchas unidades de VA están templadas. El templado térmico de los sustratos de vidrio para dichas unidades de VA generalmente requiere calentar los sustratos de vidrio hasta una o más temperaturas de al menos aproximadamente 580 °C durante un periodo de tiempo suficiente para permitir el templado térmico. En la técnica también se conocen las ventanas arquitectónicas monolíticas para su uso en hogares o edificios. Las ventanas fijas en hogares, tales como ventanas de cabinas de duchas, pueden estar fabricadas con láminas de vidrio. De nuevo, las ventanas monolíticas a menudo reciben un templado térmico para que sean más seguras.

20 Otros tipos de artículos revestidos también se someten a veces a un tratamiento térmico (TT) (por ejemplo, templado, curvado con calor y/o reforzamiento con calor) en ciertas aplicaciones. Por ejemplo y sin limitación, los tableros de mesas de vidrio, las cubiertas de cristal para marcos de fotos y similares pueden someterse a un TT en ciertos casos.

25 Los gérmenes se están convirtiendo en un problema en todo el mundo, en especial a la vista de la gran cantidad de viajes internacionales que se realizan en la sociedad actual. En la técnica son necesarios artículos revestidos para su uso en ventanas, tableros de mesas y/o similares que sean capaces de matar los gérmenes, los virus y/o las bacterias, reduciendo con ello la probabilidad de que las personas enfermen. Sería ventajoso que dichas características de un artículo revestido se combinen con características de resistencia al rayado en ciertos ejemplos de realizaciones.

30 En ciertos ejemplos de realizaciones, en la técnica es necesario un artículo revestido (por ejemplo, para su uso en una ventana, mampara de ducha y/o tablero de mesa de vidrio) que tenga propiedades antifúngicas y/o antibacterianas. En ciertos ejemplos de realizaciones, puede resultar deseable que el artículo revestido tenga propiedades de resistencia al rayado. En ciertos casos de ejemplos no limitantes, sería ventajoso proporcionar un artículo revestido que sea resistente al rayado y que pueda actuar para matar a ciertas bacterias y/u hongos que se ponen en contacto con el artículo revestido, reduciendo con ello la probabilidad de que las personas enfermen.

35 Satyesh Kumar Yadav *et al.* en Study of Electrical and Optical Properties of Zr-Doped ZnO Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering, Nanomaterials and devices: processing and applications [artículos seleccionados revisados por expertos presentados en the International Conference on Nanomaterials and Devices: Processing and Applications (NADPA 2008) celebrada en the Indian Institute of Technology Roorkee, India, entre 11 de diciembre-4 de enero 2009] describen un método para fabricar un artículo revestido, comprendiendo dicho método: proporcionar un primer blanco de pulverización que comprende Zr; proporcionar un segundo blanco de pulverización que comprende Zn; y copulverizar desde al menos el primer y el segundo blanco de pulverización sobre un sustrato de vidrio para formar una capa que comprende $Zn_xZr_yO_z$, en el que se aplica una potencia de pulverización diferente (por ejemplo, de 150 vatios para Zn y de 10 vatios para Zr, respectivamente) para cada uno del primer y segundo blanco para controlar la composición de la capa y en el que los blancos de pulverización están desplazados entre sí por un ángulo que parece ser menor de 60° en la figura 1.

60 **Breve resumen de los ejemplos de la invención**

Ciertos ejemplos de realizaciones se refieren a un método para fabricar un artículo revestido con propiedades antifúngicas/antibacterianas y al producto resultante. En ciertos ejemplos de realizaciones no limitantes se proporciona un método para fabricar un artículo revestido (por ejemplo, una ventana, tal como para un vehículo o un edificio, una ventana para mampara de ducha, una ventana de autobús, una ventana para vagón de metro, un tablero de mesa, una cubierta de cristal en marcos para fotos o similares) que puede recibir un tratamiento térmico, de modo que después de recibir el tratamiento térmico (TT), el artículo revestido es resistente al rayado en un grado

mayor que un vidrio no revestido, así como es más resistente al crecimiento bacteriano y fúngico que un vidrio no revestido. El artículo revestido puede recibir o no un tratamiento térmico en diferentes realizaciones.

5 En ciertos ejemplos de realizaciones, ZrO_2 y ZnO se copulverizan sobre un sustrato de vidrio para formar una capa que comprende óxido de cinc y circonio (por ejemplo, $Zn_xZr_yO_z$). El sustrato de vidrio puede o no estar provisto de una capa de barrera proporcionada entre el sustrato de vidrio y la capa que comprende el óxido de cinc y circonio. Por ejemplo y sin limitación, la capa de barrera delgada puede comprender nitruro de silicio, óxido de silicio y/o oxinitruro de silicio. La capa a base de óxido de cinc y circonio copulverizada puede proporcionarse directamente sobre el sustrato de vidrio, o al sustrato de vidrio sobre una o más capas, tales como la capa de barrera. Aunque el sustrato puede ser vidrio en ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención, pueden emplearse otros materiales, tales como cuarzo, como sustratos en realizaciones alternativas. Los artículos revestidos descritos en la presente pueden o no estar templados térmicamente y/o tener un dibujo en ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención. Además, se apreciará que la palabra "sobre", tal como se emplea en la presente (por ejemplo, una capa "sobre" algo) incluye directa e indirectamente sobre, por ejemplo, una capa que está directa o indirectamente sobre algo con la posibilidad de que una o más capas esten localizadas entre ambos.

20 En ciertos ejemplos de realizaciones de referencia, se proporciona un método para fabricar un artículo revestido, comprendiendo dicho método: proporcionar un primer blanco de pulverización que comprende Zr; proporcionar un segundo blanco de pulverización que comprende Zn; y copulverizar al menos el primer y el segundo blanco de pulverización para formar una capa que comprende nitruro de Zr dopado con Zn sobre un sustrato de vidrio, en el que la capa comprende de aproximadamente 0,25 % a 20 % (atómico) de Zn. La capa de nitruro de Zr dopado con Zn o que incluye nitruro de Zr dopado con Zn después puede recibir un tratamiento térmico (por ejemplo, templarse térmicamente), lo cual provoca que la capa se transforme en una capa que comprende óxido de cinc y circonio o una capa a base de óxido de cinc y circonio (por ejemplo, $Zn_xZr_yO_z$).

25 En ciertos ejemplos de realizaciones, el óxido de circonio en la capa que comprende óxido de cinc y circonio es sustancialmente cristalino, y el óxido de cinc amorfo está "escondido" en una matriz de óxido de circonio (por ejemplo, ZrO_2) y, por ejemplo, puede liberarse gradualmente a la superficie, de modo que el revestimiento presenta propiedades antimicrobianas duraderas. La matriz de óxido de circonio (por ejemplo, ZrO_2) puede ser cúbica o sustancialmente cúbica, siendo su estructura de tal forma que permite que las partículas de cinc migren o se difundan a su través hacia la superficie exterior del revestimiento a lo largo de periodos de tiempo extensos. Cuando las partículas de cinc alcanzan la superficie exterior del artículo revestido de una manera sustancialmente continua a lo largo del tiempo, las partículas actúan para matar al menos algunas bacterias y/u hongos que puedan ponerse en contacto con el cinc, o en las proximidades del cinc, sobre la superficie del artículo revestido.

35 En ciertos ejemplos de realizaciones, el cinc está protegido del entorno por medio de una o más capas porosas proporcionadas sobre la capa que comprende óxido de cinc y circonio (por ejemplo, $Zn_xZr_yO_z$). En diferentes ejemplos de realizaciones, el óxido de cinc y circonio (por ejemplo, $Zn_xZr_yO_z$) que incluye la capa puede comprender, consistir fundamentalmente o consistir en Zn, Zr y O.

40 Para lograr la estructura según las reivindicaciones 1 y 2, el cinc o el óxido de cinc pueden estar "escondidos" en un esqueleto o matriz de óxido de circonio. Para "esconder" el cinc o el óxido de cinc de esta manera, el revestimiento debe copulverizarse de una manera controlada como sigue.

45 Según la reivindicación 2, el cinc se pulveriza desde un blanco en ángulo. De modo más específico, un blanco que incluye Zr es sustancialmente perpendicular al sustrato, y un blanco que incluye Zn está desplazado de la posición normal en un ángulo theta (θ). Esta posición ayuda a formar una capa con cinc u óxido de cinc "escondido" en una matriz a base de óxido de circonio y ayuda a mantener la estabilidad de la formación cristalina en el revestimiento después de un tratamiento térmico opcional. Tal como se emplea en la presente, un "blanco de Zr" incluye un blanco que comprende circonio y/u óxido de circonio, y un "blanco de Zn" incluye un blanco que comprende cinc y/u óxido de cinc. En ciertos ejemplos de realizaciones, un blanco de Zr puede comprender o consistir fundamentalmente en Zr, y un blanco de Zn puede comprender o consistir fundamentalmente en Zn. En cada blanco puede haber pequeñas cantidades de otros elementos.

55 Según la reivindicación 1, el revestimiento se deposita a través de una copulverización controlada por potencia. En estas realizaciones, los blancos de Zr y Zn pueden ser sustancialmente paralelos o estar en ángulo entre sí, pero se pulverizan empleando diferentes cantidades de potencia para controlar la composición y la cristalinidad del revestimiento de una manera deseable.

60 En un ejemplo de realización de referencia, un blanco puede comprender circonio y cinc (y con la posibilidad de ser óxidos de uno u otro) en una proporción que actúa para ayudar a controlar la composición y la cristalinidad del revestimiento. Por ejemplo, el blanco puede contener un dibujo de parches u otro dibujo de circonio y cinc para asegurarse de que cada elemento respectivo se deposite en la cantidad deseada y que esté en forma sustancialmente cristalina (o en una forma que se convierta en cristalina después de un tratamiento térmico). El blanco puede comprender cualquier dibujo que cree la proporción y la estructura adecuadas cuando se pulveriza.

65

En ciertos ejemplos de realizaciones, los óxidos de circonio y cinc copulverizados producen una capa que incluye óxido de cinc y circonio que muestra una excelente resistencia al rayado, combinado con propiedades antibacterianas y/o antimicrobianas. Puede aguantar 9,1 kg (= 20 libras) cuando se ensaya con una esfera de borosilicato, de modo que el producto es más resistente al rayado que un producto similar sin el revestimiento.

5 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una vista en sección transversal de un revestimiento antimicrobiano según un ejemplo de realización de esta invención.

10 La figura 2 es una tabla que compara las propiedades antimicrobianas de un óxido de cinc y circonio copulverizado con las de la plata, un material de revestimiento antimicrobiano tradicional, y con vidrio sin revestir, según un ejemplo de realización de esta invención.

15 La figura 3 es una gráfica del perfil de profundidad XPS de un ejemplo de composición de una capa que incluye óxido de cinc y circonio según un ejemplo de realización de esta invención.

20 La figura 4 es un XRD de la cristalinidad de un ejemplo de capa a base de óxido de cinc y circonio después de un tratamiento térmico/templado térmico según un ejemplo de realización de esta invención.

La figura 5 muestra un blanco de Zn en ángulo según un ejemplo de realización de esta invención.

25 La figura 6 muestra una pulverización controlada por potencia de ambos blancos de Zn y Zr según otro ejemplo de realización de esta invención.

La figura 7 muestra la pulverización de cinc y circonio desde un único blanco con dibujo según un ejemplo de realización de referencia.

30 Las figuras 8a, 8b y 8c muestran un ejemplo de referencia de una copulverización secuencial.

Descripción detallada de ejemplos de realizaciones

35 Según la invención, ZrO_2 y ZnO se copulverizan sobre un sustrato de vidrio 1 para formar una capa que comprende óxido de cinc y circonio 3 que puede ser la capa más externa de un artículo revestido. El sustrato de vidrio puede o no estar provisto de una capa de barrera 2 sobre él, estando la capa de barrera opcionalmente localizada entre el sustrato de vidrio 1 y la capa antibacteriana y/o antimicrobiana que comprende el óxido de cinc y circonio 3. Por ejemplo y sin limitación, esta capa de barrera delgada 2 puede comprender nitruro de silicio, óxido de silicio y/o oxinitruro de silicio en ciertos ejemplos de realizaciones. La capa a base de óxido de cinc y circonio copulverizada 3 puede proporcionarse directamente sobre el sustrato de vidrio 1 o al sustrato de vidrio 1 sobre una o más capas, tales como la capa de barrera 2. Aunque el sustrato 1 puede ser vidrio en ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención, pueden emplearse otros materiales, tales como cuarzo, plásticos y similares, como sustratos en realizaciones alternativas. El artículo revestido descrito en la presente puede o no estar templado térmicamente y/o tener un dibujo en ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención.

45 La plata es un agente antibacteriano conocido. Sin embargo, no tiene propiedades antifúngicas. Comparado con la plata, ZrO_2/ZnO (por ejemplo, que forma una capa a base de $Zn_xZr_yO_z$) según ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención, puede poseer propiedades antibacterianas comparables y buenas propiedades antifúngicas. Así, pueden proporcionarse propiedades antifúngicas mejoradas en ciertos ejemplos de realizaciones de esta invención.

50 En ejemplos de realizaciones de referencia, la capa 3 puede depositarse originariamente como formada por Zn-ZrN, que es óxido de circonio dopado con Zn, o puede incluir este. Por ejemplo, el nitruro de circonio puede doparse con aproximadamente 0,25 % de Zn, más preferiblemente de aproximadamente 0,25 % a 15 % de Zn, más preferiblemente de aproximadamente 1-15 % de Zn, más preferiblemente de aproximadamente 1-10 % o 1-5 % de Zn. Después, cuando el sustrato de vidrio 1 que soporta el revestimiento de Zn-ZrN se temple térmicamente (por ejemplo, recibe un tratamiento térmico a unas temperaturas de al menos aproximadamente 580 °C, o más preferiblemente de al menos aproximadamente 600 °C), el Zn-ZrN se transforma en $Zn-ZrO_2$ o cabe la posibilidad de que se transforme en otra forma de óxido de circonio dopado con las mismas cantidades de Zn analizadas anteriormente. Esto también producirá la formación de una capa 3 a base de $Zn_xZr_yO_z$. Como alternativa, la capa 3 puede depositarse originariamente como $Zn_xZr_yO_z$ o $Zn-ZrO_2$ según la invención.

60 Existen dos estándares industriales principales para ensayar las propiedades antimicrobianas de un artículo. Los ensayos son el ensayo JIS (que ensaya las propiedades antibacterianas), y el ensayo ASTM (que ensaya las propiedades antifúngicas). El ensayo JIS emplea un valor denominado "R" para evaluar las propiedades antibacterianas del material que se está ensayando. El valor R de la superficie o del artículo que se está ensayando es el logaritmo de la proporción de concentración o concentraciones de microbios sobre productos revestidos y no revestidos. Por ejemplo (y sin limitación), si $R = 2$, esto significa que la concentración de microbios al final del ensayo

es 100x menor sobre el producto revestido que sobre el producto no revestido. Se definen R = 2 y los valores más altos como biocidas. En un ensayo ASTM, el crecimiento fúngico se clasifica de 0-4. 0 se define como sustancialmente sin crecimiento fúngico, 1 se define como trazas de crecimiento (menor del 10 %), 2 se define como un ligero crecimiento (10-30 %), 3 se define como un crecimiento intermedio (30-60 %), y 4 se define como un crecimiento intenso (60 % hasta la cobertura completa).

Una capa antimicrobiana y/o antibacteriana que comprende óxido de cinc y circonio 3 según ciertos ejemplos de realizaciones resulta sorprendentemente ventajosa, ya que se ha descubierto que la capa puede matar al menos aproximadamente 80 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 %, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 99,99 % de *E. coli* (R = 5,31), y al menos aproximadamente 80 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 %, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 99,94 % de *S. aureusi* (R = 3,23) en un ensayo JIS. Además, en un ensayo antifúngico (ASTM), se demuestra que sustancialmente no existe crecimiento. La puntuación de la capa 3 a base de $Zn_xZr_yO_z$ fabricada según ciertos ejemplos de realizaciones es sustancialmente 0. Este resultado sorprendente y ventajoso indica que la capa 3 que incluye óxido de cinc y circonio permite que no se produzca sustancialmente crecimiento fúngico, en oposición a materiales, tales como la plata, que tienen una puntuación de entre 1 y 2 en la escala ASTM (hasta 30 % de crecimiento). La tabla 1 compara las propiedades antifúngicas y antimicrobianas de la capa 3 a base de $Zn_xZr_yO_z$ con las de la plata y el vidrio.

Tabla 1

Muestra	Antibacterianas (JIS)				Antifúngicas (ASTM)
	<i>E. coli</i>		<i>S. aureusi</i>		
	% de reducción	R	% de reducción	R	
Vidrio transparente	0		0	0	4
Plata	>99,99		>99,99		1-2
ZrO ₂ /ZnO	>99,99		99,94		

En ciertos ejemplos de realizaciones, el cinc en la capa 3 a base de $Zn_xZr_yO_z$ está protegido del entorno por medio de una o más capas porosas proporcionadas sobre la capa a base de óxido de cinc y circonio. También en ciertos ejemplos de realizaciones, puede proporcionarse una capa de barrera delgada 2, tal como de nitruro de silicio, óxido de silicio y/o oxinitruro de silicio, por debajo de la capa 3 a base de óxido de cinc y circonio para evitar la migración de álcalis desde el sustrato de vidrio 1 hacia el revestimiento durante el tratamiento térmico opcional.

Según la invención, el óxido de circonio en la capa 3 es cristalino, y el óxido de cinc amorfo está "escondido" en una matriz de óxido de circonio (por ejemplo, ZrO₂) en la capa 3 y, por ejemplo, puede liberarse gradualmente a la superficie exterior de la capa 3, de modo que el revestimiento presenta propiedades antimicrobianas duraderas. La matriz de óxido de circonio (por ejemplo, ZrO₂) puede ser cúbica o sustancialmente cúbica, siendo su estructura de tal forma que permite que las partículas de cinc migren o se difundan a su través hacia la superficie exterior de la capa 3 a lo largo de periodos de tiempo extensos. Cuando las partículas de cinc alcanzan la superficie del artículo revestido de una manera sustancialmente continua a lo largo del tiempo, las partículas actúan para matar al menos a algunas bacterias y/u hongos que puedan ponerse en contacto con el cinc, o en las proximidades del cinc, sobre la superficie del artículo revestido.

Para "esconder" el óxido de cinc de esta manera, la capa 3 a base de óxido de cinc y circonio se copulveriza de una manera controlada según la reivindicación 1 o 2. Tal como se emplea en la presente, "copulverizar" puede indicar la pulverización sustancialmente simultánea desde al menos dos blancos, o la pulverización secuencial desde al menos dos blancos.

El blanco o blancos de pulverización analizados a continuación en los ejemplos de realizaciones pueden ser blancos planos, blancos de magnetrón cilíndrico rotatorio o una de sus combinaciones. Pueden emplearse blancos de metal o cerámicos.

En un primer ejemplo de realización, el cinc se pulveriza desde un blanco en ángulo. En la figura 5 se muestra un ejemplo de esto. De modo más específico, el blanco que incluye Zr es sustancialmente perpendicular al sustrato, y el blanco que incluye Zn está desplazado en un ángulo theta (θ), tal como se muestra en la figura 5. Esta posición ayuda a formar una capa 3 con óxido de cinc "escondido" en una matriz de óxido de circonio y ayuda a mantener la estabilidad de la formación cristalina en el revestimiento después de un tratamiento térmico opcional. Tal como se emplea en la presente, un "blanco de Zr" incluye un blanco que comprende circonio y/u óxido de circonio, y un "blanco de Zn" incluye un blanco que comprende cinc y/u óxido de cinc. Además, en cada blanco puede haber pequeñas cantidades de otros elementos.

El ángulo theta (θ) entre los blancos de Zr y Zn, tal como se muestra en la figura 5, es de aproximadamente 5° a aproximadamente 60°, más preferiblemente de aproximadamente 10° a aproximadamente 50°, y lo más preferiblemente de aproximadamente 30° a aproximadamente 45°. Esto puede lograrse dejando el blanco de Zr sustancialmente perpendicular al plano del sustrato 1, e inclinando el blanco de Zn de modo que el ángulo entre los dos blancos sea theta (θ), tal como se muestra en la figura 5. En ciertos ejemplos de realizaciones, los intervalos

mencionados anteriormente producen un buen solapamiento de las partículas de Zn y Zr en la capa 3 que, a su vez, forma una matriz de óxido de circonio bien mezclada en la que el óxido de cinc está "escondido".

5 En un segundo ejemplo de realización, el revestimiento se deposita a través de una copulverización controlada por potencia. En esta realización, los blancos de $Zr_y Zn$ pueden o no estar sustancialmente paralelos, y se pulverizan empleando diferentes potencias para controlar la composición y la cristalinidad de la capa 3 de una manera deseable.

10 Según la realización 1, cuando se deposita la capa 3, la potencia empleada con el blanco de Zn es de aproximadamente 1,6 a 3,6 kW, más preferiblemente de aproximadamente 2,1 a 3,1 kW, siendo 1,6 kW un ejemplo de valor. Para el blanco de Zr, la potencia empleada en el depósito de la capa 3 es de aproximadamente 1,5 a 3,5 kW, más preferiblemente de aproximadamente 2,0 a 3,0 kW, siendo 1,5 kW un ejemplo de valor. La potencia de cada blanco puede ser sustancialmente constante a lo largo del depósito o puede variarse.

15 En un ejemplo de realización de referencia, un blanco utilizado en el depósito de la capa 3 puede comprender circonio y cinc (y con la posibilidad de ser óxidos de uno u otro) en una cierta proporción que actúa para ayudar a controlar la composición y la cristalinidad de la capa 3. Por ejemplo, el blanco puede contener un dibujo de parches de circonio y cinc para asegurarse de que cada elemento respectivo se deposite en la cantidad deseada y que esté en forma sustancialmente cristalina (o en una forma que se convierta en cristalina después de un tratamiento térmico). El blanco puede comprender cualquier dibujo que cree la proporción y la estructura adecuadas cuando se pulveriza. La primera, segunda y tercera realización descritas en la presente pueden o no emplearse en combinación con el resto.

25 Otra realización de referencia incluye la pulverización secuencial desde blancos de Zn y Zr distintos. En esta realización, se formarán capas delgadas y alternantes de circonio (u óxido de circonio) y cinc (u óxido de cinc). Por ejemplo, en la figura 8a, una capa 4 a base de óxido de circonio se pulveriza primero sobre el sustrato de vidrio 1. Después, en la figura 8b, se pulveriza una capa 5 a base de óxido de cinc en segundo lugar. La figura 8c ilustra un ejemplo de pulverizar después circonio por segunda vez para formar otra capa de óxido de circonio sobre la capa de óxido de cinc 5. Las figuras 8a, 8b y 8c representan capas discretas formadas por pulverización secuencial antes de un tratamiento térmico solo como ejemplo, y el orden en que estas capas son pulverizadas puede alterarse. En esta realización, las capas discretas se forman antes del templado térmico. Es posible que el cinc pueda pulverizarse primero en otros ejemplos de realizaciones. Durante el templado térmico puede producirse una migración o difusión entre las capas de la realización de la figura 8. Con la estrategia descrita en la presente es posible que la interdifusión entre las capas discretas 4, 5 durante el templado/tratamiento térmico pueda producir un revestimiento con las propiedades antimicrobianas deseadas. Después del TT, por ejemplo, puede producirse una capa que comprende óxido de cinc y circonio, tal como se describió anteriormente con respecto a cualquiera de las otras realizaciones en la presente.

40 De nuevo, en cualquiera de las anteriores realizaciones pueden emplearse blancos de metal o cerámicos. Los blancos pueden ser blancos planos o blancos de magnetrón cilíndrico rotatorio o una de sus combinaciones.

45 La proporción de circonio a cinc (sin incluir cualquier oxígeno que pueda estar presente) en la capa que comprende óxido de cinc y circonio en cualquier ejemplo de realización puede ser de aproximadamente 2,5 a 200 en ejemplos de realizaciones, más preferiblemente de aproximadamente 3,33 a 100, y lo más preferiblemente de aproximadamente 6,67 a 50. El depósito puede realizarse en presencia de oxígeno, argón y/u otros gases. El caudal de oxígeno que se emplea en el depósito por pulverización del óxido de cinc y/u óxido de circonio puede ser de entre aproximadamente 8 y aproximadamente 28 sccm en ciertos ejemplos de realizaciones, más preferiblemente de aproximadamente 13 a 23 sccm, y lo más preferiblemente de aproximadamente 16 a 21 sccm. Si está presente argón, el caudal de argón empleado en el depósito por pulverización del óxido de cinc y/u óxido de circonio puede ser de aproximadamente 10 a 200 sccm, más preferiblemente de aproximadamente 25 a 175 sccm, y lo más preferiblemente de aproximadamente 50 a 150 sccm. Se advierte que aunque el óxido de circonio y el óxido de cinc pueden expresarse como ZrO_2 y ZnO , respectivamente, y la capa formada puede expresarse como ser o estar compuesta de $Zn_xZr_yO_z$, la capa y/o el revestimiento no están necesariamente totalmente oxidados y ser estequiométricos. Es posible la oxidación parcial y la oxidación total de esta capa y/o revestimiento. En la capa estará presente más o menos oxígeno dependiendo de varios factores, que incluyen el caudal de oxígeno durante el depósito.

60 La capa formada puede tener la fórmula del óxido de cinc y circonio. Antes y/o después del tratamiento térmico, en la capa que comprende óxido de cinc y circonio, el cinc puede constituir de aproximadamente 0,25 % a 15 % (atómico) de la capa, más preferiblemente de aproximadamente 0,5 % a 10 %, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 % a 8 % de la capa. Antes y/o después del HT, el circonio puede constituir de aproximadamente 20 % a aproximadamente 50 % (atómico) de la capa que comprende óxido de cinc y circonio, más preferiblemente de aproximadamente 25 % a 45 %, y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 % a 40 % de la capa. Antes y/o después del HT, el oxígeno puede constituir de aproximadamente 40 % a aproximadamente 80 % (atómico) de la capa que comprende óxido de cinc y circonio, más preferiblemente de aproximadamente 50 % a 70 % de la capa, y lo más preferiblemente de aproximadamente 55 % a aproximadamente 65 % de la capa. Estos intervalos son

ventajosos porque, por ejemplo y sin limitación, si la concentración de cinc es demasiado baja, no habrá cinc suficiente en la superficie para inhibir de modo adecuado el crecimiento fúngico y/o bacteriano, y si la concentración de cinc es demasiado alta, la estabilidad química y la durabilidad ambiental del revestimiento se degradará.

- 5 El espesor de la capa que comprende óxido de cinc y circonio descrita en las anteriores realizaciones puede ser de aproximadamente 10 a 1000 Å en ciertos ejemplos de realizaciones, más preferiblemente de aproximadamente 200 a 800 Å, lo más preferiblemente de aproximadamente 400 a 600 Å, siendo un ejemplo de espesor de aproximadamente 550 Å en un ejemplo de realización (1 Å = 0,1 nm).
- 10 La capa descrita en las anteriores realizaciones no se limita a cinc, circonio y oxígeno. En esta capa pueden estar presentes otros materiales, y pueden proporcionarse otras capas sobre o bajo la capa a base de óxido de cinc y circonio. Sin embargo, en ciertos ejemplos de realizaciones, la capa puede comprender, consistir fundamentalmente o consistir en $Zn_xZr_yO_z$.
- 15 Este revestimiento y vidrio que componen el artículo revestido pueden o no recibir un tratamiento térmico en ciertos ejemplos de realizaciones. La expresión "tratamiento térmico", tal como se emplea en la presente, significa calentar el artículo hasta una temperatura suficiente para permitir el templado térmico, la curvatura y/o el reforzamiento térmico del vidrio. Esto incluye, por ejemplo, calentar el artículo hasta una temperatura de al menos aproximadamente 580 o 600 °C durante un periodo de tiempo suficiente para permitir el templado y/o reforzamiento
- 20 térmico.

En ciertos ejemplos de realizaciones, los óxidos de circonio y cinc copulverizados producen una capa a base de óxido de cinc y circonio que muestra una excelente resistencia al rayado, combinado con propiedades antibacterianas y/o antimicrobianas. En un ensayo de rayado sencillo, en el que una esfera de borosilicato con un

25 diámetro de 3,2 mm (= 1/8 pulgadas) se arrastra a lo largo de la superficie del artículo revestido, la carga que provoca un rayado visible sobre la superficie revestida puede ser tan alta como de 10, 15 o 20 libras (4,5, 6,8 o 9,1 kilos). En comparación, el vidrio no revestido suspende este ensayo a menos de 0,5 libras (0,22 kilos). La capa que comprende óxido de cinc y circonio puede aprobar un ensayo de rayado con 10 libras, 15 libras y/o 20 libras (4,5, 6,8 y/o 9,1 kilos) con una esfera de borosilicato sin que se raye en ciertos ejemplos de realizaciones (1 libra = 0,45 kg).

30 Aunque esta invención se ha descrito con respecto a lo que se considera en la presente que es la realización más práctica y preferida, se entenderá que la invención no se limita a la realización descrita sino que, por el contrario, pretende cubrir diversas modificaciones y disposiciones equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un artículo revestido, comprendiendo dicho método:

5 proporcionar un primer blanco de pulverización que comprende Zr;
proporcionar un segundo blanco de pulverización que comprende Zr; y
copulverizar desde al menos el primero y el segundo blancos de pulverización sobre un sustrato de vidrio (1)
para formar una capa (3) que comprende $Zn_xZr_yO_z$, que tiene propiedades antibacterianas y/o antimicrobianas,
10 aplicándose una potencia de pulverización diferente para cada uno del primer y del segundo blancos para
controlar la composición de la capa (3), en donde la potencia para el blanco de Zn es de 1,6 a 3,6 kW y la
potencia para el blanco de Zr es de 1,5 a 3,5 kW.

2. Un método para fabricar un artículo revestido, comprendiendo dicho método:

15 proporcionar un primer blanco de pulverización que comprende Zr;
proporcionar un segundo blanco de pulverización que comprende Zr; y
copulverizar desde al menos el primero y el segundo blancos de pulverización para formar una capa (3) que
comprende $Zn_xZr_yO_z$ sobre un sustrato de vidrio (1), que tiene propiedades antibacterianas y/o antimicrobianas,
estando el primer y el segundo blancos de pulverización desplazados entre sí en un ángulo theta (θ), en donde el
20 ángulo theta (θ) es mayor de 5° y menor de 60° , preferiblemente es de 30° a 45° , y en donde el primer blanco de
pulverización es sustancialmente perpendicular al sustrato.

3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además el templado térmico del artículo revestido.

25 4. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la capa comprende del 0,25 % al 15 % (atómico) de Zn, del 20
% al 50 % (atómico) de Zr y del 40 % al 80 % (atómico) de O.

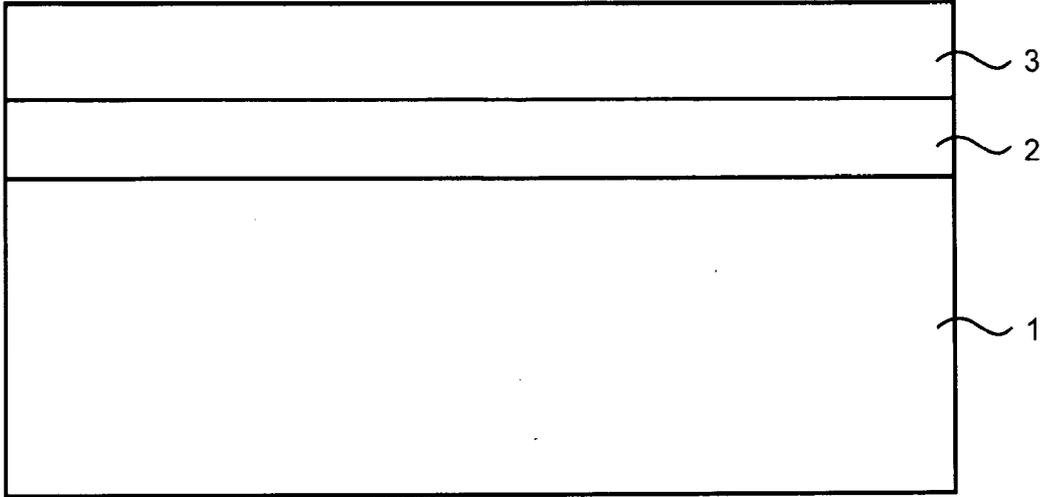


Figura 1

Muestra	Antibacterianas (JIS)				Antifúngicas (ASTM)
	<i>E. coli</i>		<i>S. aureusi</i>		
	% de reducción	R	% de reducción	R	
Vidrio transparente	0	0	0	0	4
Plata	>99,99	6,22	>99,99	3,90	1-2
Zn _x Zr _y O _z	>99,99	5,31	>99,99	3,23	0

Figura 2

XPS: perfil de profundidad

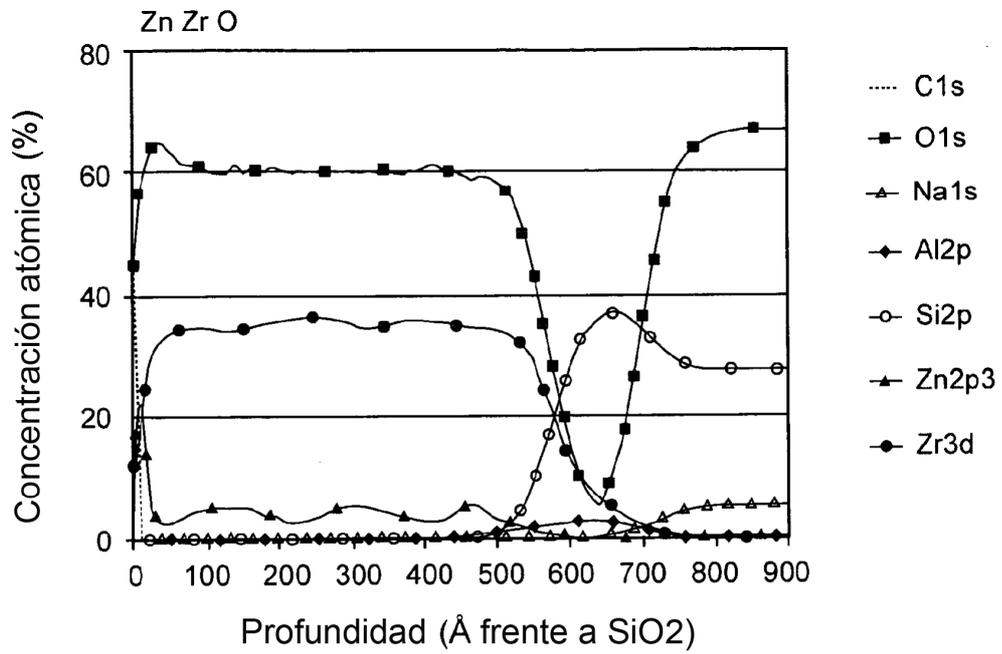


Figura 3

XRD: cristalinidad despues de TT

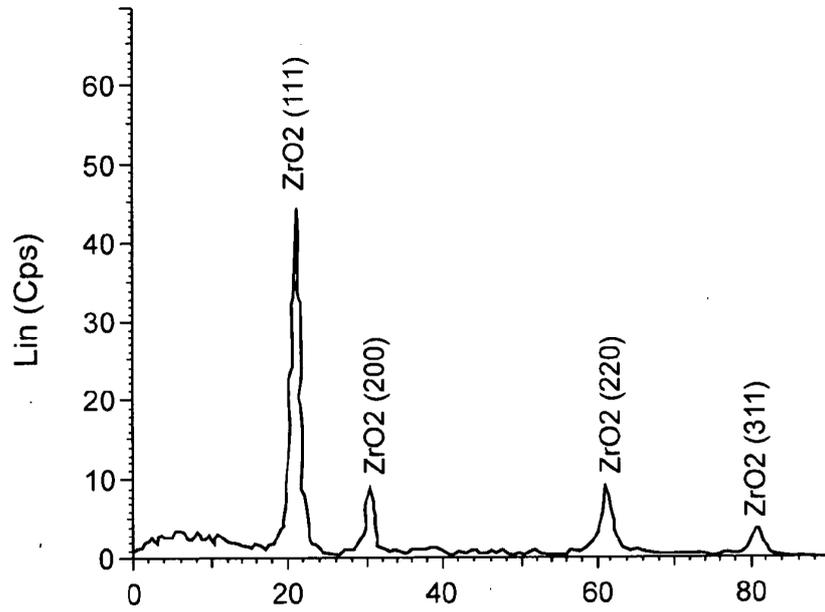


Figura 4

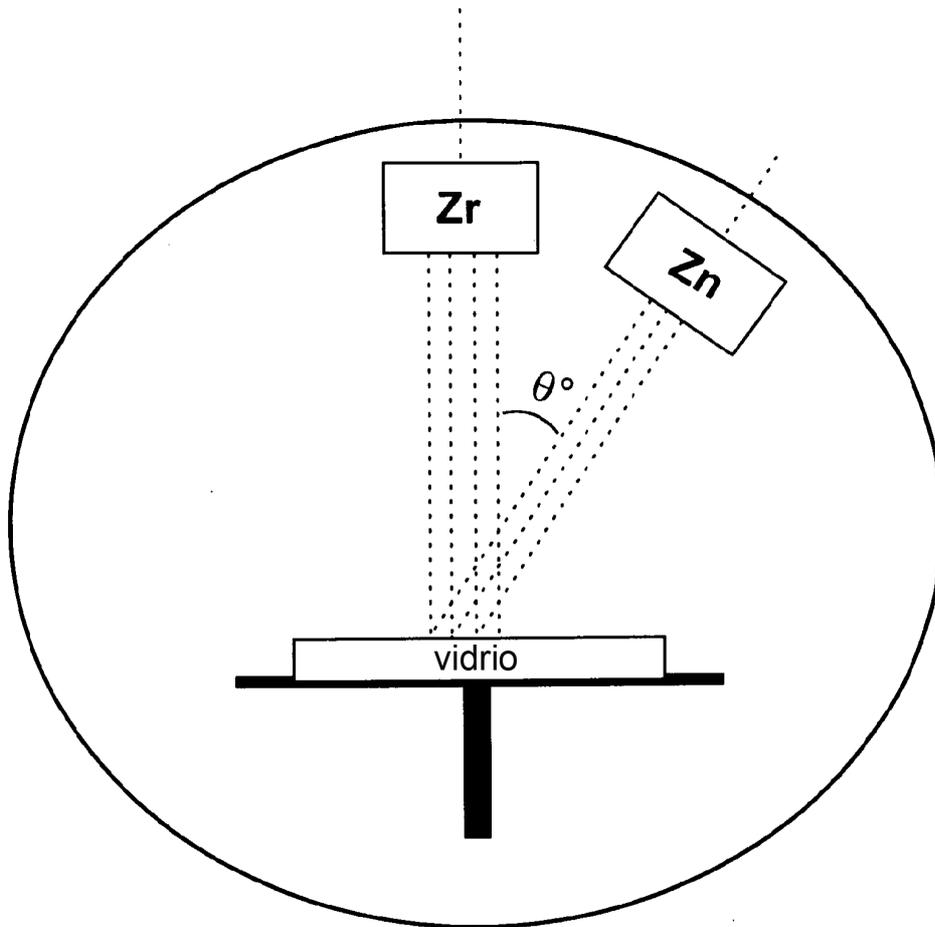


Figura 5

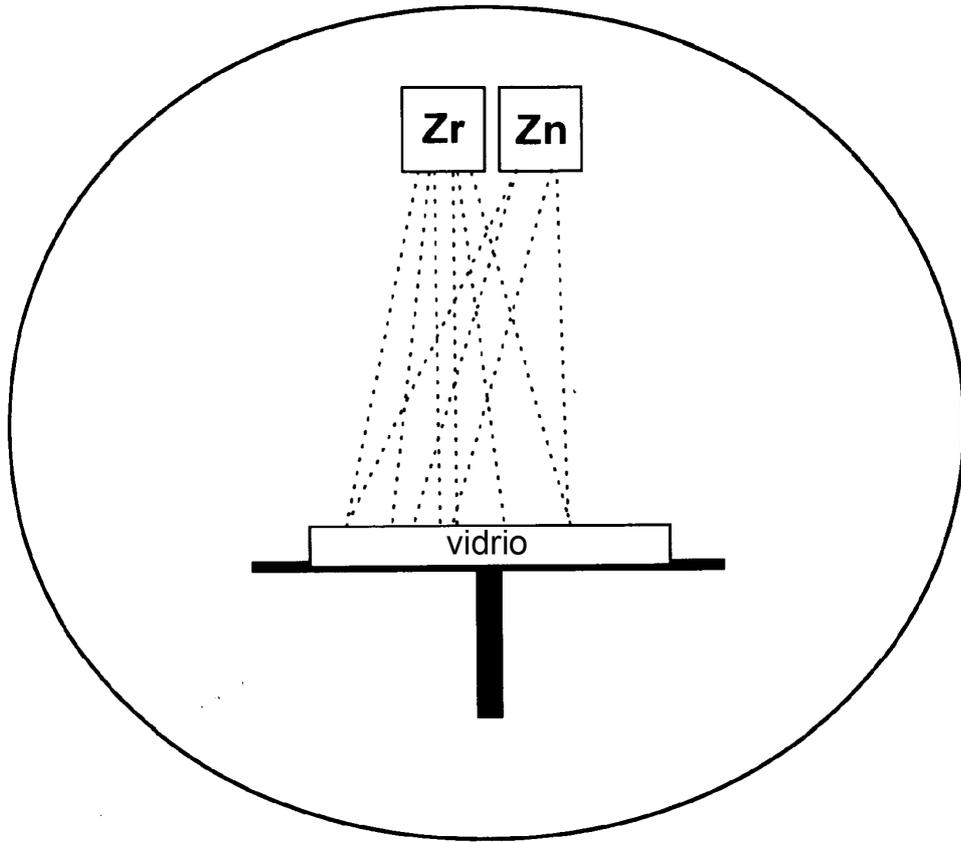


Figura 6

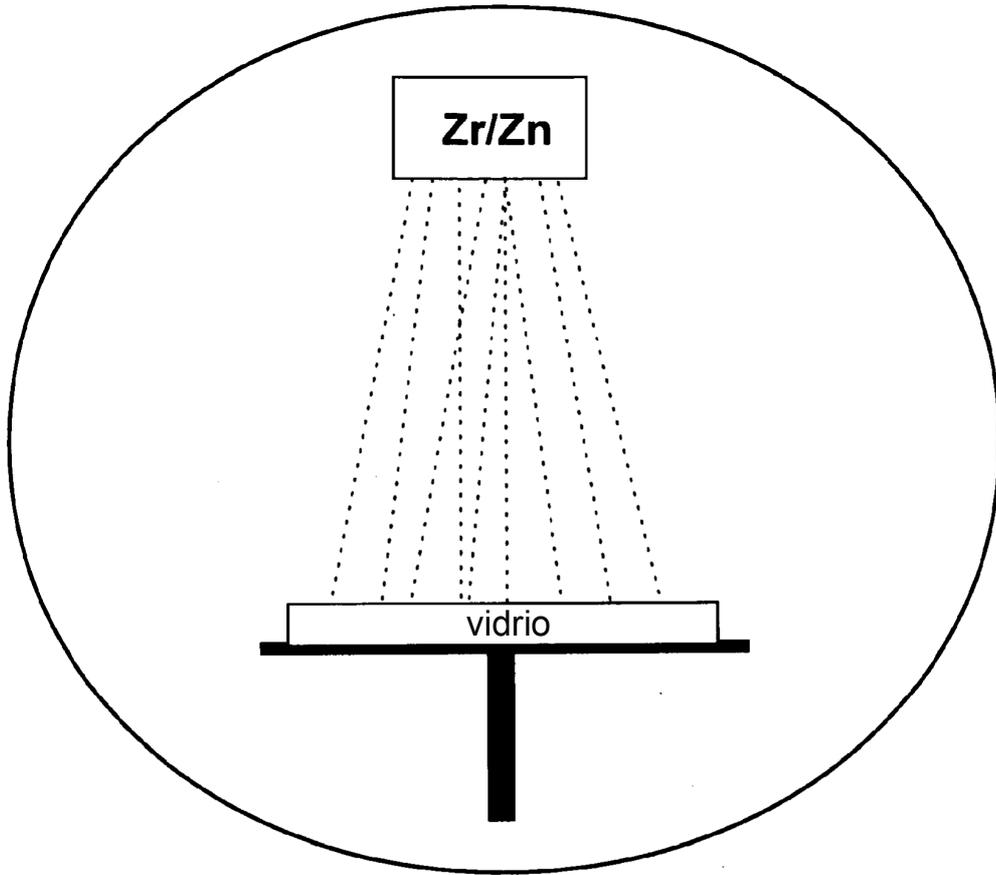


Figura 7

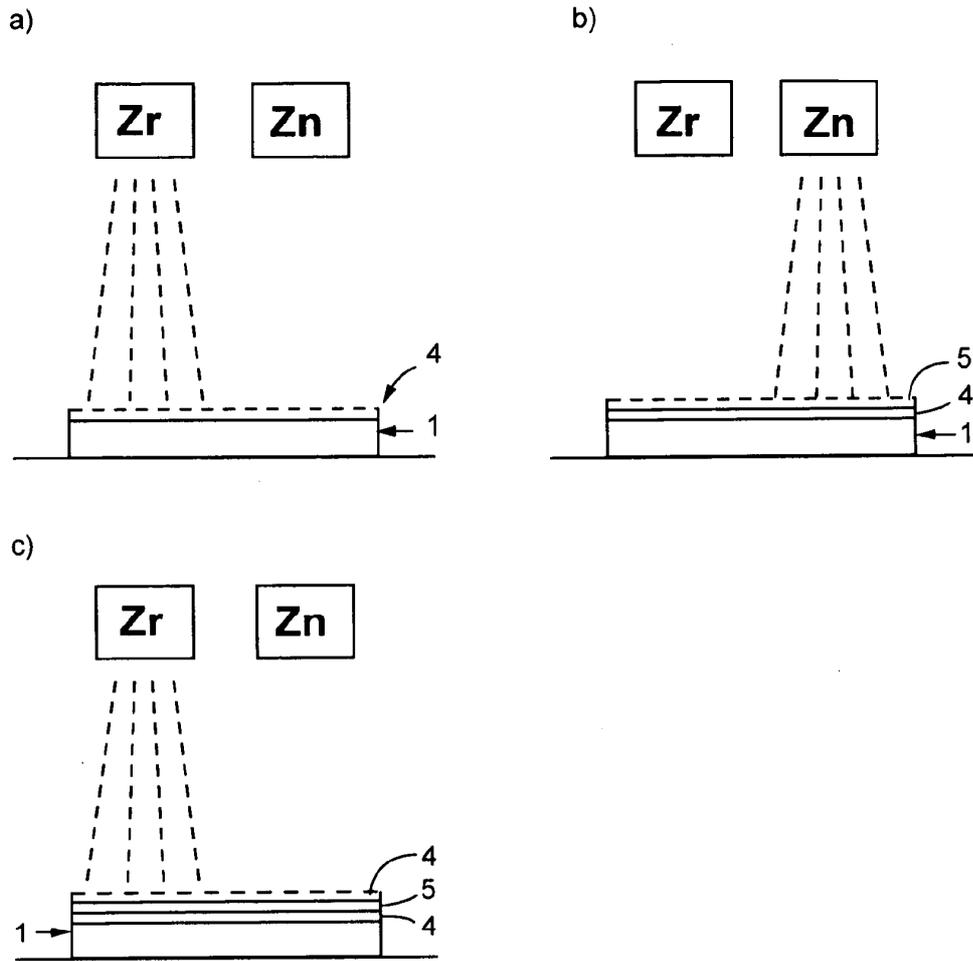


Figura 8