

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 767**

51 Int. Cl.:

C03C 17/245 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2004 PCT/FR2004/001927**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2005 WO05009914**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2004 E 04785986 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 1654201**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un recubrimiento fotocatalítico integrado en el tratamiento térmico de un acristalamiento**

30 Prioridad:

23.07.2003 FR 0308975

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

07.09.2020

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)
Tour Saint-Gobain, 12 place de l'Iris
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**LABROUSSE, LAURENT y
NADAUD, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 781 767 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

Procedimiento de preparación de un recubrimiento fotocatalítico integrado en el tratamiento térmico de un acristalamiento

5 La presente invención se refiere a acristalamientos provistos de un recubrimiento con propiedades fotocatalíticas, del tipo que comprende óxido de titanio al menos parcialmente cristalizado, especialmente en forma anatasa.

10 Se conocen varias técnicas para la preparación de tal recubrimiento, especialmente sobre una hoja de vidrio, con vistas a obtener un producto de calidad óptica elevada. Están disponibles, por ejemplo, un procedimiento sol-gel que consiste en un depósito de precursor de dióxido de titanio en disolución, seguido de calentamiento para formar el dióxido cristalizado en forma anatasa, un procedimiento de pirólisis, especialmente en fase gaseosa (Chemical Vapor Deposition - CVD), en la que precursores de dióxido de titanio en fase gaseosa se ponen en contacto con el sustrato caliente, opcionalmente durante enfriamiento, en particular el lado de la atmósfera de un vidrio saliendo de flotación.

15 La pulverización catódica, conocida de la patente WO 97/10186, prueba también ser particularmente interesante en el plan de industrialización. Esta es una técnica a vacío que permite, en particular, ajustar muy finamente los espesores y la estequiometría de las capas depositadas. Está generalmente asistida por un campo magnético para mayor eficacia. Puede ser reactiva: se parte entonces de una diana esencialmente metálica, aquí a base de titanio (opcionalmente aleada a otro metal o a silicio), y la pulverización tiene lugar en atmósfera oxidante, generalmente una mezcla de Ar/O₂. También puede ser no reactiva, se parte entonces de una diana cerámica, que está ya en la forma oxidada de titanio (opcionalmente aleado). El dióxido de titanio producido por pulverización catódica es generalmente amorfo o mal cristalizado y es necesario calentarlo posteriormente para que cristalice en la forma fotocatalíticamente activa.

20 El documento US 2002/045073 describe un método de obtención de un revestimiento fotocatalítico obteniendo un recubrimiento de dióxido de titanio en forma anatasa a partir de una capa de dióxido de titanio amorfo o de titanio metálico depositado sobre una subcapa de epitaxia de óxido de zirconio cristalizado en forma cúbica u ortorrómbica.

25 La solicitud WO 02/24971 describe el depósito sobre vidrio de recubrimientos de dióxido de titanio parcialmente cristalizado anatasa por pulverización catódica a presión de trabajo relativamente alta de al menos 2 Pa; en una primera variante, durante el depósito el sustrato está por ejemplo a 220-250°C, a continuación se efectúa si se requiere un recocido convencional a aproximadamente 400°C; en una segunda variante, el depósito se realiza sobre sustrato a temperatura ambiente, y después el conjunto se calienta a 550°C a lo más, durante algunas horas.

30 En el estado de conocimiento actual, si se buscasen propiedades particulares que necesitan un tratamiento térmico de recocido, curvado, temple u otro a más de 600°C, véase hasta 700°C en ciertos casos, para un acristalamiento de TiO₂ fotocatalítico, el especialista depositará inevitablemente TiO₂ o sus precursores después de este tratamiento térmico, después activará o hará reaccionar los precursores aplicando una temperatura más moderada. En particular, se estima que temperaturas superiores a 600°C favorecen la cristalización de TiO₂ en la forma rutilo, menos activa fotocatalíticamente que la forma anatasa.

35 Ahora bien, los inventores han tenido éxito en la obtención de una actividad fotocatalítica y una calidad óptica elevadas cristalizando el dióxido de titanio a las temperaturas de tratamientos térmicos convencionales del vidrio, lo que permite obtener esta cristalización por simple temple u otro tratamiento térmico y evitar una operación suplementaria posterior de calentamiento a temperatura más moderada.

40 Para este propósito, la invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un material con propiedades fotocatalíticas que comprende óxido de titanio al menos parcialmente cristalizado en forma anatasa, tal como se define en la reivindicación 1. El procedimiento de la invención utiliza temperaturas superiores a 600°C. Da como resultado por lo tanto una mejor integración de esta preparación es diferentes procedimientos industriales, que son simplificados por la supresión de una operación específica de cristalización a temperatura relativamente baja. Por ello la duración de estos procedimientos se acorta. Los dispositivos se reducen porque los medios de calentamiento cumplen dos funciones simultáneamente. Finalmente, el coste de estos procedimientos se reduce.

Según realizaciones preferidas y/o que motivan particularmente la invención:

- el procedimiento utiliza temperaturas que exceden 630°C;
- utiliza un tratamiento de temple y/o curvado de un acristalamiento (es decir, particularmente temperaturas que pueden alcanzar 700°C).

El procedimiento de la invención comprende el depósito de un recubrimiento de óxido de titanio sobre una primera cara de un primer sustrato transparente o semitransparente de tipo vidrio o vidrio-cerámico que, opcionalmente, se ha provisto de antemano de uno o más apilamientos de capas funcionales y/o capas funcionales, cuya naturaleza se describirá con detalle a continuación.

Con relación al procedimiento de la invención:

- comprende el depósito, sobre la segunda cara de dicho primer sustrato transparente o semitransparente de uno o varios apilamientos de capas funcionales y/o capas funcionales, cuya naturaleza también se detalla a continuación (así el procedimiento de la invención permite obtener productos transparentes o semitransparentes con propiedades mecánicas obtenidas por tratamiento térmico a temperatura relativamente alta, y susceptibles de presentar la más amplia gama de funcionalidades combinadas);
- dicha utilización de temperaturas superiores a 600°C es posterior a los depósitos sobre dichas primera y segunda caras (los productos depositados sobre la primera y segunda caras se calientan simultáneamente a más de 600°C, lo que puede ser ventajoso y económico, siendo el segundo sustrato por añadidura también tratado térmicamente);
- los depósitos sobre dicha primera y segunda caras se efectúa por pulverización catódica en línea y simultáneamente o casi simultáneamente, según una dirección sensiblemente idéntica y en un sentido opuesto (se considera especialmente el uso de una instalación de pulverización catódica asistida por campo magnético por encima y por debajo designada comúnmente "sputter up and down", en la que la primera y la segunda caras son horizontales y están orientadas respectivamente hacia arriba y hacia abajo, de manera que entren en contacto con los conos de pulverización de dirección media vertical descendente – down – en el caso de TiO₂, respectivamente ascendente – up – para el apilamiento de control térmico). Sin embargo, cualquier otra orientación de las primera y segunda caras no está excluida por la invención: vertical, más o menos inclinada.

Se describe igualmente una hoja de vidrio de la que una cara al menos lleva un recubrimiento de un material que comprende óxido de titanio, caracterizado por que es apto a someterse o se ha sometido a tratamiento térmico a más de 600°C, tal como temple y/o curvado, conservando la actividad fotocatalítica y la calidad óptica que se requieren para un acristalamiento anti-suciedad.

En primer lugar, el tratamiento térmico a más de 600°C no afecta el producto en una medida tal que lo haga inadecuado para usarse como acristalamiento anti-suciedad; incluso se ha constatado no sin sorpresa que la actividad fotocatalítica es comparable, o incluso superior en ciertos casos, a la obtenida después de tratamientos térmicos según las enseñanzas de la solicitud WO 02/24971 anteriormente mencionada (por ejemplo, recocido a 500°C durante una hora).

El uso de temperaturas superiores a 600°C tampoco es incompatible con una calidad óptica elevada, por la que se hace esencialmente referencia a la ausencia de defectos visibles a simple vista: empañamiento, puntos o picaduras, fisuras. Ventajosamente, desde un punto de vista industrial, la variación colorimétrica media en reflexión del lado del recubrimiento fotocatalítico inducida por este tratamiento térmico, ΔE , es como máximo 2,8, de preferencia como máximo 2,3; esto expresa el hecho de que la colorimetría en reflexión del producto final es próxima a la del producto de recubrimiento antes del tratamiento térmico. ΔE se calcula mediante la ecuación:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

en la que Δ expresa la variación de un parámetro inducido por el calentamiento, L, la claridad, a^* y b^* , las coordenadas de cromaticidad (sistema de colorimetría L, a^* , b^* : los valores positivos de a^* van hacia el rojo, los valores negativos de a^* van hacia el verde, los valores positivos de b^* van hacia el amarillo y los valores negativos de b^* van hacia el azul; la zona de los valores a^* y b^* cercanos a 0 es acromática).

Se describe igualmente:

- un acristalamiento monolítico, laminado, simple o múltiple, que incluye una hoja de vidrio como se describe anteriormente;
- un acristalamiento monolítico, laminado, simple o múltiple, del que al menos una primera cara de al menos una primera hoja de vidrio constitutiva lleva un recubrimiento de un material con propiedades fotocatalíticas, obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención.

Según otras características de este acristalamiento:

- debajo del recubrimiento de un material con propiedades fotocatalíticas, dicha primera cara lleva uno o más apilamientos de capas funcionales y/o capas funcionales, incluyendo al menos una capa que forma una barrera a la migración de agentes alcalinos del vidrio susceptible de ser resultado de la aplicación de temperaturas superiores a 600°C (SiO₂ por pulverización magnetron);
- la segunda cara de dicha primera hoja de vidrio o una segunda cara que pertenece a una segunda hoja de vidrio constitutiva lleva uno o más apilamientos de capas funcionales y/o capas funcionales elegidas de un apilamiento de control térmico de baja emisividad.

Se describe igualmente la aplicación de este acristalamiento como acristalamiento de "autolimpieza", especialmente

antivaho, anticondensación y anti-suciedad, especialmente acristalamiento para edificios del tipo doble acristalamiento, acristalamiento para vehículo del tipo parabrisas, luna trasera, cristales laterales de automóviles, retrovisor, cristales para tren, avión, barco, acristalamientos utilitarios tal como cristales de acuarios, vitrinas, invernaderos, mobiliario interior, mobiliario urbano (paradas de autobús, paneles publicitarios...), espejos, pantallas para sistemas de visualización del tipo de ordenadores, televisión, teléfono, acristalamiento eléctricamente controlable, tal como acristalamiento electrocrómico, de cristal líquido, electroluminiscente, acristalamiento fotovoltaico.

La invención se ilustra a continuación por medio de ejemplos.

EJEMPLO 1

En este ejemplo se compara la transformación de TiO₂ amorfo obtenido por pulverización magnetrón en su forma activa por temple industrial, por una parte, recocido a 500°C durante 1 hora, por otra.

Se ha evaluado la actividad fotocatalítica después de dos tratamientos por medio del ensayo de fotodegradación de ácido esteárico seguido de transmisión infrarroja, descrito en la solicitud WO 00/75087.

Se deposita sobre tres muestras de vidrio silico-sodo-cálcico de 4 mm de espesor una capa de SiOC de 60 nm de espesor por pirólisis en fase gaseosa (CVD) como se describe en la solicitud WO 01/32578, y sobre otras tres una capa de SiO₂ de 100 nm de espesor por pulverización magnetrón.

Sobre las seis muestras se forman recubrimientos de TiO₂ de espesores variables por pulverización magnetrón a una presión de trabajo de 26.10⁻³ mbar, después se evalúa la actividad fotocatalítica como se ha indicado anteriormente después de los dos tratamientos térmicos anteriormente mencionados.

Los resultados se dan en la Tabla I siguiente.

Tabla I

Ensayo No.	Espesor de TiO ₂ (nm)	Subcapa	SAT después de temple (10 ⁻³ cm ⁻¹ min ⁻¹)	SAT después de 1 hora a 500°C (10 ⁻³ cm ⁻¹ min ⁻¹)
1	25	SiO ₂	7,9	4,7
2	25	SiOC	10,2	2,3
3	39	SiO ₂	11,9	6,2
4	39	SiOC	3,4	7,3
5	146	SiO ₂	10,5	1,2
6	19	SiOC	6	3,7

Contrariamente a lo que se hubiera esperado, no solamente el temple industrial no reduce de manera inaceptable la actividad fotocatalítica, sino que esta es al menos comparable a la resultante de los tratamientos de activación de TiO₂ conocidos en la técnica anterior, como es representado en particular por el documento WO 02/24971 ya mencionado. De hecho, la actividad ya no es débil después del temple solamente en el ensayo n° 4.

En consecuencia, el TiO₂ preparado aquí es templable desde el punto de vista de la actividad fotocatalítica, incluso utilizando subcapas de barrera a la difusión de agentes alcalinos del vidrio de espesores habituales.

EJEMPLO 2

Los ensayos 1, 3 y 5 anteriores, así como los ensayos 7 y 8 caracterizados por espesores respectivos de recubrimiento fotocatalítico obtenido de 27 y 19 nm (con la misma subcapa de barrera de SiO₂, mismas condiciones de preparación del TiO₂ como en los ensayos 1, 3 y 5), son objeto de una medición de variación media colorimétrica en reflexión del lado del recubrimiento inducido por el temple industrial, ΔE. El significado de los diversos parámetros en el sistema de colorimetría L, a*, b* y la ecuación para calcular ΔE a partir de ΔL, Δa* y Δb* son tal como se han descrito anteriormente.

Los resultados se dan en la Tabla II siguiente.

Tabla II

Prueba No.	ΔL	Δa*	Δb*	ΔE
1	1,02	0,23	-0,46	1,14
3	-0,08	0,77	-2,10	2,24

ES 2 781 767 T3

5	1,40	-0,47	0,91	1,73
7	1,70	-0,57	0,04	1,79
8	1,39	-1,15	-2,09	2,76

Los valores de variación media colorimétrica relativamente bajos, o incluso en algunos casos idealmente inferiores a 2 expresan una variación de color en reflexión del lado del recubrimiento fotocatalítico débil después de temple industrial de todos los revestimientos, lo que excluye la obtención indeseable de productos templados de colorimetría en reflexión demasiado modificada durante el temple. Se hace más fácil predecir el color final desde antes del temple.

EJEMPLO 3

Este ejemplo se refiere a un doble acristalamiento constituido por dos hojas de vidrio de 4 mm de espesor entre las que se intercala una lama de aire de 15 mm de espesor. En este ejemplo y los siguientes, la cara 2 del doble acristalamiento, es decir, la cara en contacto con la lama de aire de la hoja de vidrio destinada a ser instalada lo más cerca de la atmósfera exterior (y no de la destinada a estar del lado interior de un edificio), está recubierto de un apilamiento de capas de control térmico, fabricado por pulverización magnetrón. Este procedimiento es particularmente práctico para depositar la más amplia gama de naturalezas de capas, haciendo variar y controlando de manera precisa los espesores, a escala industrial.

Aquí este apilamiento es de baja emisividad, es decir, que refleja la radiación infrarroja térmica (longitudes de onda del orden de 10 μm) y apto para guardar el calor en el interior de un edificio, por ejemplo.

Se estudia desde un punto de vista óptico la asociación del apilamiento de control térmico en la cara 2 y un apilamiento obtenido por pulverización magnetrón y que contiene TiO_2 fotocatalítico y subcapa de SiO_2 de barrera a la difusión de agentes alcalinos en la cara 1, destinada a estar en contacto con la atmósfera exterior.

De aquí en adelante se designa por X, respectivamente Y, los apilamientos de baja emisividad que difieren del del Ejemplo 2 de la solicitud EP 0 718 250 A2 solamente modificando el espesor de la capa (2) en 25 nm, respectivamente de las capas (2) en 19 nm, y (3) en 29 nm,

Se han ensayado las cuatro composiciones de acristalamientos siguientes, definidas anteriormente, solamente por la hoja de vidrio del lado exterior:

3a: 4 mm vidrio/36 nm Si_3N_4 /X

3b: 18 nm TiO_2 /150 nm SiO_2 /4 mm vidrio/X

3c: 18 nm TiO_2 /75 nm SiO_2 /9 nm Si_3N_4 /63 nm SiO_2 /4 mm vidrio/X

3d: (mismo apilamiento fotocatalítico que 3b).../4 mm vidrio/Y

En este ejemplo, así como en los ejemplos 4-7 siguientes, todos los apilamientos se han sometido a de temple industrial. Se han evaluado las características ópticas de los acristalamientos en transmisión, reflexión lado "interior" del edificio (es decir cara 4 del doble acristalamiento, del que solo las caras 1 y 2 son funcionalizadas como se indica anteriormente), reflexión lado "exterior" del edificio (cara 1: vidrio o TiO_2) (transmisión y reflexión luminosa T_L y R_L en %, coordenadas de cromaticidad a^* y b^* en transmisión y reflexión las dos caras del acristalamiento, como se ha mencionado anteriormente). Los resultados se dan en las siguientes tablas.

Tabla III.1: transmisión

Acristalamiento No.	T_L	a^*	b^*
3a	78,9	-2,3	0,8
3b	75,0	-2,0	2,0
3c	76,8	-2,4	1,2
3d	74,1	-2,5	2,4

Tabla III.2: reflexión (lado interior)

Acristalamiento No.	R_L	a^*	b^*
3a	12,2	0,2	-2,6
3b	15,7	-1,1	-5,3

ES 2 781 767 T3

3c	14,1	0,2	-3,6
3d	16,0	0,5	-6,0

Tabla III.3: reflexión (lado exterior)

Acristalamiento No.	R_L	a^*	b^*
3a	11,6	0,0	-5,8
3b	16,0	-1,0	-8,1
3c	13,9	0,4	-6,4
3d	15,8	0,6	-8,7

5 La comparación de los acristalamientos 3a y 3b indica de qué manera la adición del recubrimiento fotocatalítico es susceptible de perturbar las características ópticas del acristalamiento: se constata así una disminución de T_L , un aumento sustancial de R_L sobre las dos caras, y un aumento de cromaticidad en reflexión sobre las dos caras del acristalamiento hacia el azul-verde (valores negativos de a^* y b^*).

Por el acristalamiento 3c, comparado con el acristalamiento 3b, se recupera una parte de T_L perdido, se aproximan ventajosamente de nuevo los dos valores de R_L del acristalamiento 3a, y de sus calores de colorimetría en reflexión.

10 EJEMPLO 4

15 Se retoma la metodología del Ejemplo 3 para los siguientes acristalamientos (los apilamientos cara 2 reflejan la radiación solar, correspondiente a longitudes de onda medias del orden de $1 \mu\text{m}$). En este ejemplo se designa por X e Y, respectivamente, el apilamiento antisolar comercializado por Saint-Gobain Glass France con la marca registrada SGG Coollite ST®, el apilamiento obtenido multiplicando los espesores de las capas extremas de este último por 3,7 - lado proximal del sustrato de vidrio - y 2/3 - lado distal- respectivamente:

4a: 6 mm vidrio/X

4b: 18 mm TiO_2 /150 nm SiO_2 /6 mm vidrio/X

4c: 18 nm TiO_2 /50 nm SiO_2 /12 nm Si_3N_4 /71 nm SiO_2 /6 mm vidrio/X

4d: mismo apilamiento fotocatalítico que 4b/6 mm vidrio/Y

20 En este ejemplo y en los siguientes, los acristalamientos están compuestos por dos hojas de vidrio de 6 mm de espesor entre las que se intercala una lama de aire de 12 mm de espesor.

Los resultados se dan en las siguientes tres tablas.

Tabla IV.1: transmisión

Acristalamiento No.	T_L	a^*	b^*
4a	6,6	2,1	6,8
4b	6,4	2,2	7,2
4c	6,4	2,2	6,7
4d	8,5	1,6	6,6

25 Tabla IV.2: reflexión lado interior

Acristalamiento No.	R_L	a^*	b^*
4a	34,4	-2,4	13,1
4b	34,4	-2,4	13,1
4c	34,4	-2,4	13,1
4d	28,2	-1,0	13,8

Tabla IV.3: reflexión lado exterior

Acristalamiento No.	R _L	a*	b*
4a	39,4	-3,0	1,9
4b	41,5	-3,0	0,4
4c	41,3	-3,1	1,8
4d	39,4	-3,1	1,9

Aquí, la T_L se ve poco afectada por la adición de TiO₂, que también proporciona una ligera disminución del color amarillo en reflexión lado exterior TiO₂ (4b)/vidrio (4a).

- 5 La modificación del apilamiento antisolar (4d) aporta una ganancia de T_L, una disminución sustancial de R_L lado interior, acompañada de un ligero aumento del color amarillo en reflexión.

EJEMPLO 5

- 10 Se reproduce el ejemplo 4, designando X e Y, respectivamente, el apilamiento antisolar comercializado por Saint-Gobain Glass France bajo la marca registrada SGG Coolite ST® 120 y el apilamiento solo difiere de este último en que se multiplica por 2 el espesor de la capa proximal del sustrato de vidrio:

5a: 6 mm vidrio/X

5b: 18 nm TiO₂/150 nm SiO₂/6 mm vidrio/X

5c: 18 nm TiO₂/68 nm SiO₂/10 nm Si₃N₄/69 nm SiO₂/6 mm vidrio/X

5d: idem 5b/6 mm vidrio/Y

- 15

Tabla V.1: transmisión

Acristalamiento No.	T _L	a*	b*
5a	17,2	-2,3	-3,9
5b	16,5	-2,2	-3,2
5c	16,8	-2,3	-3,9
5d	17,0	-2,2	-3,9

Tabla V.2: reflexión lado interior

Acristalamiento No.	R _L	a*	b*
5a	29,5	-0,3	13,7
5b	29,7	-0,3	13,4
5c	29,6	-0,3	13,6
5d	31,1	-0,5	12,8

Tabla V.3: reflexión lado exterior

Acristalamiento No.	R _L	a*	b*
5a	32,5	-1,5	-1,1
5b	34,9	-1,6	-2,4
5c	33,8	-1,3	-1,0
5d	32,4	-1,5	-1,0

- 20

5c con relación a 5b presenta con respecto a 5a una recuperación parcial de la T_L perdida, así como de los dos valores R_L y, particularmente, una recuperación total del color en reflexión de los dos lados, incluso con una neutralidad de coloración ligeramente acrecentada.

Con 5d, se incrementa la T_L recuperada, la reflexión lado interior es ligeramente superior (menos buena) mientras que la reflexión lado exterior (TiO_2) se reduce a un nivel aún más bajo (mejor) que la R_L de 5a lado exterior (vidrio).

EJEMPLO 6

5 Se reproduce el ejemplo anterior para los acristalamientos siguientes, en los que X e Y designan, respectivamente, el apilamiento antisolar comercializado por Saint-Gobain Glass France con la marca comercial registrada SGG Coollite ST@136 y el apilamiento de capas difiere de este último solamente en que se multiplica por 1,7 y 0,774 el espesor de las capas proximal y distal del sustrato de vidrio:

6a: 6 mm vidrio/X

6b: 18 nm TiO_2 /150 nm SiO_2 /6 mm vidrio/X

10 6c: 18 nm TiO_2 /66 nm SiO_2 /10 nm Si_3N_4 /57 nm SiO_2 /6 mm vidrio/X

6d: mismo apilamiento fotocatalítico que 6b/6 mm vidrio/Y

Tabla VI.1: transmisión

Acristalamiento No.	T_L	a^*	b^*
6a	32,6	-2,4	-3,4
6b	31,1	-2,2	-2,6
6c	31,7	-2,4	-3,2
6d	30,7	-2,1	-2,1

Tabla VI.2: reflexión lado interior

Acristalamiento No.	R_L	a^*	b^*
6a	22,7	-0,4	8,1
6b	23,3	-0,6	7,1
6c	23,1	-0,5	7,7
6d	27,4	-1,1	3,6

15

Tabla VI.3: reflexión lado exterior

Acristalamiento No.	R_L	a^*	b^*
6a	21,4	-1,2	-6,4
6b	24,8	-1,6	-7,5
6c	23,4	-1,1	-6,3
6d	21,1	-1,4	-6,2

La comparación entre 6a y 6b se caracteriza por un aumento de R_L lado exterior del acristalamiento y, en menor grado, por un aumento de la cromaticidad del segundo con relación al primero.

20 Al optimizar el apilamiento fotocatalítico 6c se recupera algo de la T_L perdida, se reduce de nuevo sustancialmente la R_L lado exterior, recuperando el color en reflexión sobre la misma cara (incluso con una colorimetría más neutra que 6a).

25 Al modificar el apilamiento antisolar 6d, la R_L del lado exterior (TiO_2) baja a un nivel aún inferior al de 6a lado vidrio, y el componente amarillo de color en reflexión lado interior del acristalamiento se reduce con relación al de los otros tres acristalamientos.

EJEMPLO 7

30 Se reproduce el ejemplo anterior con los acristalamientos siguientes, en los que X e Y designan respectivamente el apilamiento antisolar comercializado por Saint-Gobain Glass France con la marca registrada SGG Coollite ST@150 y el apilamiento difiere de éste en que se suprime la capa proximal del sustrato de vidrio y se multiplica el espesor de la capa intermedia por 1,5 y la capa distal por 0,68:

ES 2 781 767 T3

7a: 6 mm vidrio/X

7b: 18 nm TiO₂/150 nm SiO₂/6 mm vidrio/X

7c: 18 nm TiO₂/64 nm SiO₂/13 nm Si₃N₄/50 nm SiO₂/6 mm vidrio/X

7d: mismo apilamiento fotocatalítico que 7b/6 mm vidrio/Y

5

Tabla VII.1: transmisión

Acristalamiento No.	T _L	a*	b*
7a	45,7	-2,4	-1,3
7b	43,5	-2,1	-0,3
7c	44,4	-2,3	-1
7d	33,4	-2,1	-0,4

Tabla VII.2: reflexión lado interior

Acristalamiento No.	R _L	a*	b*
7a	21,4	-1,0	1,5
7b	22,6	-1,3	0,4
7c	22,1	-1,1	1,1
7d	26,0	-1,1	2,1

Tabla VII.3: reflexión lado exterior

Acristalamiento No.	R _L	a*	b*
7a	14,3	-1,1	-7,2
7b	18,4	-1,8	-8,8
7c	16,7	-1,1	-7,3
7d	17,5	-1,2	-6,8

10

Se observa en particular la casi recuperación de color en reflexión lado exterior de 7c con relación a 7a.

EJEMPLO 8

15

Este ejemplo se refiere a lo que se denomina un apilamiento de "cuatro estaciones", a la vez antisolar y de baja emisividad, comercializado por Saint-Gobain Glass France con la marca registrada Planistar®. A diferencia de los apilamientos de control térmico de los ejemplos anteriores, pero similar a los de los ejemplos siguientes, este no se somete al temple industrial, que se efectúa, en sus caso, antes de su depósito, sobre la hoja de vidrio opcionalmente provista con su recubrimiento de TiO₂ y la subcapa de barrera.

Se han ensayado los acristalamientos:

8a: 6 mm vidrio/Planistar®

8b: 18 nm TiO₂/150 nm SiO₂/6 mm vidrio/Planistar®

8c: 18 nm TiO₂/68 nm SiO₂/8 nm Si₃N₄/58 nm SiO₂/6 mm vidrio/Planistar®

20

Tabla VIII.1: transmisión

Acristalamiento No.	T _L	A*	b*
8a	67,7	-4,7	3,4
8b	64,4	-4,3	4,6
8c	65,6	-4,6	3,7

Tabla VIII.2: reflexión lado interior

Acristalamiento No.	R _L	a*	b*
8a	13,7	0,4	-3,0
8b	15,5	-2,9	-6,0
8c	15,4	-0,3	-2,9

Tabla VIII.3: reflexión lado exterior

Acristalamiento No.	R _L	a*	b*
8a	11,1	-2,6	-2,6
8b	16,3	-1,2	-4,2
8c	13,9	-2,3	-3,2

5 El acristalamiento 8c, con relación a 8b, restaura la coloración en reflexión lado interior de 8a, así como del lado exterior donde la disminución de R_L con relación a 8b es además un poco más significativa.

EJEMPLO 9

El apilamiento de control térmico es un apilamiento antisolar comercializado por la compañía Saint-Gobain Glass France con la marca registrada SKN® 154. Se han ensayado los acristalamientos:

- 10 9a: 6 mm vidrio/SKN® 154
 9b: 18 nm TiO₂/150 nm SiO₂/6 mm vidrio/ídem 9a
 9c: 18 nm TiO₂/68 nm SiO₂/8 nm Si₃N₄/58 nm SiO₂/6 mm vidrio/igual a 9a

Tabla IX.1: transmisión

Acristalamiento No.	T _L	a*	b*
9a	49,3	-7,9	2,7
9b	47,0	-7,5	3,5
9c	47,8	-7,7	3,0

15 Tabla IX.2: reflexión lado interior

Acristalamiento No.	R _L	a*	b*
9a	23,0	0,7	5,9
9b	24,4	-0,2	4,9
9c	24,0	0,1	5,4

Tabla IX.3: reflexión lado exterior

Acristalamiento No.	R _L	a*	b*
9a	19,2	-3,1	-9,2
9b	22,8	-3,2	-9,9
9c	21,6	-2,9	-9,3

20 Aquí se manifiesta particularmente, lado exterior, la obtención con 9c de una R_L intermedia entre la de los otros dos acristalamientos y de una composición azul de la coloración en reflexión casi al mismo nivel que en ausencia de TiO₂ (9a).

EJEMPLO 10

Se ensaya el apilamiento SKN® 165B, igualmente comercializado por la compañía solicitante, y más particularmente los acristalamientos:

10a: 6 mm vidrio/SKN® 165B

10b: 18 nm TiO₂/150 nm SiO₂/6 mm vidrio/ ídem 10a

10c: 18 nm TiO₂/69 nm SiO₂/9 nm Si₃N₄/49 nm SiO₂/6 mm vidrio/... ídem 10a

Tabla X.1: transmisión

Acrislamiento No.	T _L	a*	b*
10a	60,1	-7,5	4,2
10b	57,3	-7,2	5,1
10c	58,5	-7,5	4,7

Tabla X.2: reflexión lado interior

Acrislamiento No.	R _L	a*	b*
10a	19	2,1	1,3
10b	21,1	0,7	0,3
10c	20,2	1,5	0,8

Tabla X.3: reflexión lado exterior

Acrislamiento No.	R _L	a*	b*
10a	15,7	-2,2	-9,8
10b	19,6	-2,6	-10,5
10c	17,9	-1,9	-10,1

EJEMPLO 11

Se forma sobre una hoja de vidrio una capa de SiOC barrera a la migración de agentes alcalinos de 50 nm de espesor recubierta de una capa de 15 nm de espesor de TiO₂ fotocatalítico mediante un procedimiento de CVD reproduciendo el ejemplo 5 de la patente EP 0 850 204 B1.

La actividad fotocatalítica, evaluada por fotodegradación de ácido esteárico seguida por transmisión infrarroja, como anteriormente es de 9.10⁻³ cm⁻¹min⁻¹ y, después de temple industrial, de 7.10⁻³ cm⁻¹min⁻¹, lo que corresponde a un mantenimiento de la funcionalidad en una gran y satisfactoria proporción.

Así, la invención pone a disposición la posibilidad de preparar acristalamientos con recubrimientos fotocatalíticos anti-suciedad templables y de alta actividad, en las mejores condiciones industriales, con niveles de transmisión y reflexión luminosa y características de colorimetría en transmisión y en reflexión fácilmente ajustables a los valores buscados por el usuario.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de un material con propiedades fotocatalíticas, que comprende óxido de titanio al menos parcialmente cristalizado, especialmente en forma anatasa, que comprende el depósito por pulverización catódica de una subcapa de SiO₂ y de un recubrimiento de óxido de titanio sobre una primera cara de un primer sustrato transparente o semi-transparente del tipo vidrio o vitrocerámico, y de un apilamiento de control térmico de baja emisividad sobre la segunda cara de dicho primer sustrato transparente o semi-transparente, siendo efectuados los depósitos sobre la primera y la segunda cara en línea simultáneamente o casi-simultáneamente según las direcciones sensiblemente idénticas y de sentidos opuestos, y dicho procedimiento utilizando temperaturas que exceden 600°C posteriormente a los depósitos sobre dichas primera y segunda cara.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que emplea temperaturas que exceden 630°C posteriormente a los depósitos sobre dichas primera y segunda cara.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que emplea un tratamiento térmico de temple y/o de curvado posteriormente a los depósitos sobre dichas primera y segunda cara.