



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 188**

51 Int. Cl.:

**C09D 7/12** (2006.01)

**C09D 7/00** (2006.01)

**C09D 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08425399 .6**

96 Fecha de presentación : **05.06.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2130878**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.12.2009**

54

Título: **Recubrimiento de doble capa, su preparación y su uso para hacer a las superficies a las que se aplica ultra repelentes al agua y antirreflectantes.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.09.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.09.2011**

73

Titular/es: **IGUZZINI ILLUMINAZIONE S.p.A.**  
**Via Mariano Guzzini 37**  
**62019 Recanati-Macerata, IT**

72

Inventor/es: **Manca, Michele;**  
**De Marco, Luisa y**  
**Gigli, Giuseppe**

74

Agente: **Ruo Null, Alessandro**

ES 2 365 188 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

Recubrimiento de doble capa, su preparación y su uso para hacer a las superficies a las que se aplica ultra repelentes al agua y antirreflectantes.

5

### Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere al campo de los recubrimientos superficiales, y en particular a recubrimientos aplicados para el propósito de modificar adecuadamente ciertas propiedades superficiales de cualquier material mientras se mantienen inalteradas las propiedades internas del material en sí mismo.

10

### Estado de la técnica

[0002] El "efecto Loto" así denominado se ha conocido desde hace tiempo y, como también se conoce, se refiere a las características superficiales de las hojas de la planta de loto, que muestran una particular repelencia al agua debido al material ceroso con el que se cubren y a su morfología particular que revela la presencia de protuberancias de escala micrométrica, de cada una de las cuales emergen estructuras filiformes de tamaño nanométrico. Gracias a estas características la superficie de las hojas de loto son fuertemente repelentes al agua; gotitas de agua que entran en contacto con las mismas, en vez de depositarse sobre y humedecer la superficie, permanecen aproximadamente esféricas rodando después tomando con las mismas cualquier rastro de suciedad depositada en la superficie.

15

20

[0003] A partir de los primeros estudios, que se remontan a finales de 1990, una cantidad considerable de investigación se ha emprendido en este campo, que tuvo como objetivo el desarrollo de materiales y técnicas de fabricación capaces de reproducir el efecto Loto en una variedad de tipos de superficie. Actualmente, sin embargo, muchas de las soluciones que se han desarrollado y que constituyen el estado de la técnica implican el uso de procedimientos complejos que son difíciles de implementar en una escala industrial. En particular, algunos de los enfoques que se han seguido hasta ahora se basan en el uso de técnicas tales como tratamiento por plasma, deposición química en fase vapor, electrodeposición, micro- y nano-replicación a partir de moldes micro- y nano-estructurados.

25

30

[0004] Adicionalmente, en la mayoría de casos (principalmente cuando se refiere a superficies de vidrio) no se requiere reducir la transparencia superficial, pero adicionalmente, si es posible, aumentarla mediante el tratamiento de repelencia al agua. Sin embargo, como se conoce, para obtener superficies con un ángulo de contacto mayor de 150° (superficies superhidrófobas) es básico modificar la topología de las superficies volviéndolas altamente ásperas. Esto implica normalmente la opacificación de superficies y la pérdida de transparencia.

35

[0005] En virtud de estas consideraciones se han propuesto recientemente algunos enfoques basados en la deposición de películas de materiales de partida orgánicos o inorgánicos a partir de soluciones que contienen micropartículas dispersadas en disolventes adecuados.

40

[0006] Por ejemplo, el documento EP1479738A1 describe un recubrimiento hidrófobo formado a partir de una mezcla que contiene micropartículas inorgánicas funcionalizadas mediante grupos acrilato fluorados. Pero los resultados obtenidos en términos de ángulo de contacto, duración de efecto, transparencia y coste de materiales no les permiten aplicarse en una escala industrial.

45

[0007] En 2007, Bravo *et al* (Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles, Langmuir 23:7293-7298) indicaron un recubrimiento superhidrófobo transparente obtenido por medio de un gran número de inmersiones de sustrato en soluciones que contienen micropartículas de SiO<sub>2</sub> de varios tamaños que sirven para producir la morfología deseada, seguido por la funcionalización con un reactivo fluorado que sirve para modificar sus propiedades químicas. Sin embargo, este método también es inconveniente debido a los costes excesivos del reactivo fluorado y su escasa estabilidad química.

50

[0008] A la luz de las limitaciones mostradas por los tratamientos de la técnica conocida, la necesidad de identificar un recubrimiento capaz de satisfacer simultáneamente los siguientes requisitos es evidente: 1) ultra repelencia al agua 2) alta transparencia 3) facilidad de aplicación 4) larga durabilidad 5) bajos costes.

55

### Sumario de la invención

[0009] La presente invención se refiere a un recubrimiento de doble capa formado de una primera capa (capa inferior) de resina foto/termoestable y una segunda capa (capa superior) que comprende micropartículas hidrófobas parcialmente incorporadas en una matriz de resina. La aplicación de dicho recubrimiento es un método eficaz para generar superficies ultra repelentes al agua y antirreflectantes.

60

65

**Breve descripción de las figuras****[0010]**

- 5 La Figura 1 muestra esquemáticamente la estructura de un recubrimiento de doble capa de la invención.  
La Figura 2 muestra la imagen SEM de la morfología superficial de un recubrimiento de doble capa de la invención.  
La Figura 3 muestra esquemáticamente el comportamiento de un rayo de luz incidente sobre una superficie de vidrio no tratada (a) y sobre una superficie de vidrio tratada con el recubrimiento de doble capa de la invención (b).
- 10 La Figura 4 muestra la representación esquemática de una micropartícula hidrófoba funcionalizada con grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   
La Figura 5 muestra el espectro de transmitancia en el caso de un vidrio no tratado (curva de puntos) y en el caso de una superficie de vidrio con el recubrimiento de doble capa de la invención (curva continua).

**15 Descripción detallada de la invención**

**[0011]** La presente invención permite superar los inconvenientes que se han mencionado anteriormente en virtud de un recubrimiento de doble capa capaz de hacer a la superficie extremadamente repelente al agua a la que se aplica, y al mismo tiempo, reducir la cantidad de luz reflejada del mismo.

20 **[0012]** El recubrimiento de la presente invención comprende una primera capa de resina que se adhiere perfectamente al sustrato (capa inferior) y una segunda capa superpuesta a la misma (capa superior) que comprende las micropartículas hidrófobas fijadas mediante la adición de dicha resina en la que al menos una parte de dichas micropartículas de la capa superior se incorporan al menos parcialmente en la capa inferior.

25 **[0013]** La primera capa (o capa inferior) se forma mediante una resina foto/termoestable que consiste en un polímero basado en silicio (es decir, que contiene un grupo Si-O-Si en la cadena polimérica). En particular, pueden usarse polivinilsiloxano, polidimetilsiloxano, polidifenilsiloxano, polifenilmetilsiloxano y polivinilmetoxisilano.

30 **[0014]** De acuerdo con una formulación alternativa de la presente invención, la primera capa (o capa inferior) se forma mediante una resina epoxi o resina de poliuretano, y más generalmente mediante un amplio intervalo de materiales de polímero. Por ejemplo, polimetilmetacrilato, policarbonato, poliestireno, polietileno, polipropileno, polímeros basados en celulosa, etc.

35 **[0015]** De acuerdo con una formulación alternativa adicional de la presente invención, la primera capa (o capa inferior) se forma usando un copolímero híbrido orgánico/inorgánico obtenido mediante el método sol-gel, por ejemplo un material Ormocer<sup>®</sup>.

40 **[0016]** La segunda capa (o capa superior) comprende micropartículas hidrófobas de diámetro entre 5 nm y 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 5 nm y 100 nm. Dichas micropartículas consisten en un núcleo inorgánico y una carcasa orgánica injertada sobre el núcleo inorgánico. El núcleo inorgánico consiste preferiblemente en sílice o en un amplio intervalo de óxidos metálicos en general (óxido de titanio, óxido de aluminio, circonio, etc.).

45 **[0017]** La carcasa orgánica injertada comprende grupos funcionales de fórmula general  $-\text{SiR}_3$  en la que cada sustituyente R (independientemente de los otros) puede ser un hidrógeno, una cadena de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  lineal o ramificada, una cadena de alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$  insaturada lineal o ramificada, una cadena de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  sustituida con halógeno lineal o ramificada, una cadena de vinilo, un grupo aromático  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , una cadena de epoxi-alquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ , una cadena lineal o ramificada de estructura  $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{X}$  en la que  $m = 1\text{-}30$ , X es un grupo CN, o NR" o SR" u OR" u O-C(O)-R" u  $\text{CO}_2\text{R}''$  u N-C(O)-R", en los que R" puede ser: un hidrógeno, una cadena de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  lineal o ramificada, una cadena de alquilo insaturada  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$  lineal o ramificada, una cadena de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  sustituida con halógeno lineal o ramificada, una cadena de vinilo, un grupo aromático  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , una cadena de epoxi-alquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ , un grupo acilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , un grupo acilo  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  insaturado, un grupo aromático  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ .

55 **[0018]** Las micropartículas funcionalizadas como se han descrito anteriormente se conocen y pueden prepararse de acuerdo con uno de los métodos de la técnica conocida, por ejemplo suspendiendo y manteniendo las micropartículas de óxido metálico en agitación en un disolvente orgánico adecuado y mezclándolas con el agente de funcionalización preseleccionado en unas condiciones de temperatura y presión adecuadas. Las partículas funcionalizadas se recogen después por centrifugación, se lavan con un disolvente adecuado y se secan.

60 **[0019]** Una representación esquemática de una partícula funcionalizada como se ha descrito anteriormente se proporciona en la Figura 4. En este caso, los tres grupos sustituyentes R se identifican como grupos metilo  $-\text{CH}_3$ .

65 **[0020]** El tratamiento de cualquier superficie aplicando el recubrimiento de la presente invención consiste en la deposición de una primera capa de resina foto/termoestable (capa inferior) seguido de una segunda capa (capa superior) que comprende las micropartículas hidrófobas.

[0021] La primera capa (o capa inferior) se forma mediante una resina foto/termoestable y se obtiene comenzando a partir de una solución que consiste en un disolvente adecuado en el que se disuelven un agente reticulante adecuado y posiblemente aditivos adecuados, además del polímero constituyente de la resina. La película de resina ya depositada sobre el sustrato aparece en estado de gel.

[0022] Por lo tanto, se deposita una suspensión sobre la primera capa de resina en estado de gel, que consiste en las micropartículas funcionalizadas como se ha descrito anteriormente suspendidas en un disolvente altamente volátil al que se añade una cierta cantidad de resina foto/termoestable, preferiblemente del mismo tipo que el que se usa como la primera capa y un agente reticulante adecuado. La proporción en peso de micropartículas/resina en la segunda capa está comprendida entre 0,1 y 10, pero preferiblemente entre 0,5 y 2.

[0023] La segunda capa (capa superior) que contiene las micropartículas hidrófobas puede obtenerse mediante una única deposición, o puede obtenerse de forma alternativa mediante deposiciones sucesivas de la misma solución de partida o soluciones de diferentes composiciones. Es decir, de soluciones que consisten en: partículas funcionalizadas de una forma diferente, o funcionalizadas de la misma forma pero presentes en diferentes concentraciones; resinas que consisten en un material diferente, que consisten en el mismo material pero presentes en diferentes concentraciones; diferentes disolventes.

[0024] Siguiendo la deposición de la primera capa (capa inferior) y la segunda capa (capa superior) la superficie se irradia con luz UV y/o se calienta a una temperatura comprendida entre 120 °C y 250 °C a fin de iniciar la reticulación de las cadenas poliméricas de resina, permitiendo la evaporación del disolvente residual. De esta manera, se consigue el endurecimiento del recubrimiento y su adhesión al sustrato. En virtud del proceso de reticulación de resina, las micropartículas presentes en la capa superior se fijan de forma estable a la matriz de resina en la que se dispersan y como esta última se une simultáneamente de forma covalente a la resina de la capa inferior mediante el efecto de curado, el recubrimiento puede unirse a una única capa continua de resina con las micropartículas hidrófobas incorporadas en su superficie.

[0025] Siguiendo el proceso que se ha descrito anteriormente, se descubre que las micropartículas adyacentes a la primera capa de resina (capa inferior) se incorporan al menos parcialmente en la misma mientras que las micropartículas no inmersas en la primera capa quedan agregadas de distinto modo y se mantienen al menos parcialmente juntas mediante la matriz de resina en la que se han dispersado.

[0026] Ambas capas de recubrimiento pueden depositarse sobre la superficie preferiblemente mediante recubrimiento por inmersión, pero también pueden usarse diversos procedimientos de deposición, tales como recubrimiento por centrifugado, recubrimiento por pulverización o serigrafía.

[0027] De acuerdo con una realización particular de la presente invención la capa inferior se aplica mediante recubrimiento por inmersión, mientras que la capa superior se aplica mediante recubrimiento por pulverización.

[0028] El carácter hidrófobo de las micropartículas funcionalizadas con grupos  $-\text{SiR}_3$  se mejora mediante la morfología particular conseguida depositando la película que contiene las mismas. El elevado nivel de rugosidad y la estructura nanoporosa conducen a un aumento considerable en el área superficial con la formación de una interfase compuesta en la que las gotitas de agua no pueden penetrar en las microcavidades que surgen de la agregación de micropartículas, y forman gotitas casi esféricas que ruedan incluso cuando está presente un ángulo de inclinación muy pequeño. Esto da como resultado que la superficie muestre una repelencia al agua excepcional que puede cuantificarse a partir de la medida del ángulo de contacto, el valor del mismo en general es mayor de 160°.

[0029] La Figura 2 es una imagen SEM que muestra la morfología de una superficie en la que se depositó el recubrimiento de doble capa de la presente invención.

[0030] El recubrimiento de doble capa de la presente invención puede aplicarse con extrema versatilidad a un amplio intervalo de objetos y superficies.

[0031] Adicionalmente, de acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, la capa inferior presenta un índice de refracción  $n_{1^{\text{a}} \text{ capa}}$  menor que el índice de refracción del sustrato  $n_{\text{SUS}}$  y las micropartículas se disponen de una manera tal que la capa superior presente una estructura nanoporosa en la que el diámetro principal de dichos poros sea menor de 150 nm y la distribución de poros sea homogénea. En dicha configuración se descubre que el índice de refracción "eficaz"  $n_{\text{ef}, 2^{\text{a}} \text{ capa}}$  de la capa superior nanoporosa es inferior al índice de refracción  $n_{1^{\text{a}} \text{ capa}}$  de la capa inferior. En otras palabras, la relación es como se indica a continuación:

$$n_{\text{sub}} \geq n_{1^{\text{a}} \text{ capa}} \geq n_{\text{ef}, 2^{\text{a}} \text{ capa}}$$

[0032] El valor del índice de refracción eficaz de la capa superior se refiere a la porosidad de la película y se determina mediante la textura superficial particular generada por las micropartículas. Dicha textura genera un recorrido más favorable de los rayos de luz incidentes sobre la superficie de recubrimiento con ángulos de incidencia distintos de cero y posteriormente reduce el componente de luz reflejada de la superficie de acuerdo con el esquema proporcionado en la Figura 3.

**[0033]** Por consiguiente, de acuerdo con dicha realización preferida el recubrimiento de doble capa actúa como un recubrimiento antirreflectante.

- 5 **[0034]** Para la realización específica de la invención como se ha descrito anteriormente para formar la capa inferior, se usan resinas que tienen un índice de refracción comprendido entre 1,4 y 1,6, en particular entre 1,4 y 1,49, mientras que el índice de refracción eficaz de la capa superior que incluye las micropartículas está comprendido entre 1,25 y 1,45, en particular entre 1,25 y 1,35.
- 10 **[0035]** Finalmente, todas las propiedades (hidrofobicidad, resistencia mecánica, transparencia óptica) del recubrimiento de la presente invención pueden controlarse de forma eficaz seleccionando adecuadamente el tipo y dimensiones de las micropartículas, su funcionalización, el tipo de resina, su concentración relativa y las diversas etapas del proceso de deposición.
- 15 **[0036]** Algunas realizaciones se proporcionan en lo sucesivo en el presente documento para proporcionar un entendimiento más completo de la invención.

### Ejemplo 1

#### 20 Funcionalización de las micropartículas por medio de grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

**[0037]** Una suspensión que contiene polvo de sílice al 5% en peso con un área superficial específica igual a 150  $\text{m}^2/\text{g}$  (CAS N° 7631-86-9) en 2-pentanona (CAS N° 107-87-9) se mantiene en agitación durante 24 horas y después se mezcla con una cantidad de hexametildisilazano (CAS N° 999-97-3) en una proporción volumétrica de 1:2. La mezcla se calienta a 60 °C y se mantiene en agitación durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno. Después, las micropartículas se centrifugan, el sobrenadante se descarga, se realizan 2 lavados con dietiléter (CAS N° 60-29-7) y el producto se seca a 150 °C durante 5 minutos. Las superficies de las partículas así obtenidas se cubren con grupos terminales polares  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  que determinan su carácter hidrófobo.

### 30 Ejemplo 2

#### Formación del recubrimiento ultra repelente al agua de la invención

**[0038]** Una primera capa de resina epoxi (CAS N° 28906-96-9), que contiene como agente reticulante triarilsulfonio/sal de hexafluoroantimonato (CAS N° 89452-37-9; 71449-78-0) que tiene un espesor de 250 nm, se deposita sobre un sustrato de vidrio. Sobre esta primera resina no reticulada (no curada) se deposita una segunda capa, comenzando a partir de una solución de 2 pentanona (CAS N° 107-87-9) que contiene el 7,1% en peso de resina epoxi con triarilsulfonio/sal de hexafluoroantimonato y un 4,8% en peso de micropartículas de sílice funcionalizadas con grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  obtenidas mediante el procedimiento proporcionado en el ejemplo 1. El espesor total del recubrimiento de doble capa es 320 nm. El sustrato se calienta después a 80 °C durante 1 minuto a fin de mejorar la evaporación de disolvente, se expone a radiación UV (longitud de onda 360 nm) con una dosis de 150  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  y se calienta a 180 °C durante 15 minutos. La superficie de vidrio tratada de esta manera, con respecto a su interacción con una gota de agua, muestra un ángulo de contacto de 163° y un ángulo de histéresis (o ángulo de flujo) menor de 3°.

### 45 Ejemplo 3

#### Formación de un recubrimiento ultra repelente al agua y antirreflectante de la invención

50 **[0039]** Una primera capa de polidimetilsiloxano (PDMS) (CAS N° 9016-00-6) que contiene como agente reticulante dimetil-hidrogenmetilsiloxano (CAS N° 68037-59-2) que tiene un espesor de 180 nm, se deposita sobre un sustrato de vidrio.

55 **[0040]** Después, se deposita una segunda capa comenzando a partir de una solución de tolueno (CAS N° 108-88-3) que contiene un 3,1% en peso de PDMS y un 3,8% en peso de micropartículas de sílice funcionalizadas con grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  obtenidas mediante el procedimiento proporcionado en el ejemplo 1. El espesor total del recubrimiento de doble capa es de 270 nm. Después, el sustrato se calienta a 80 °C durante 12 horas.

60 **[0041]** La superficie de vidrio tratada de este modo, con respecto a su interacción con una gota de agua, muestra un ángulo de contacto de 161° y un ángulo de histéresis (o ángulo de flujo) menor de 3°. Adicionalmente, la superficie de vidrio tratada de esta manera, para un ángulo de incidencia del rayo de luz de 30°, muestra un valor de transmitancia igual al 95% sobre todo el espectro visible comparado con el 91% de transmitancia del sustrato de vidrio no tratado. Los dos espectros se muestran en la Figura 5.

65

**Ejemplo 4**

Formación de un recubrimiento ultra repelente al agua de la invención

- 5 **[0042]** Una primera capa de resina sol-gel Ormocomp<sup>®</sup> (obtenida a partir de Micro Resist Technology) con un espesor de 430 nm se deposita sobre un sustrato de vidrio. Una segunda capa se aplica después comenzando a partir de una solución de Ormothin<sup>®</sup> (obtenida a partir de Micro Resist Technology) que contiene un 3,1% en peso de Ormocomp<sup>®</sup> y un 5,1% en peso de micropartículas de silicio funcionalizadas con grupos  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  obtenidas mediante el procedimiento proporcionado en el ejemplo 1. El espesor total del recubrimiento de doble capa es de
- 10 570 nm. El sustrato se calienta después a 80 °C durante 2 minutos a fin de mejorar la evaporación de disolvente, se expone a radiación UV (longitud de onda de 320 nm) con una dosis de 220 mJ/cm<sup>2</sup> y se calienta durante 120 minutos a 200 °C. La superficie de vidrio tratada de esta manera, con respecto a su interacción con una gota de agua, muestra un ángulo de contacto de 152° y un ángulo de histéresis (o ángulo de flujo) menor de 3°.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Recubrimiento de doble capa que comprende una capa inferior de una resina foto/termoestable adherente a la superficie que se va a recubrir, y una capa superior que comprende micropartículas funcionalizadas dispersadas en una resina foto/termoestable.
2. Recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos una parte de dichas micropartículas de la capa superior se incorporan al menos parcialmente en la capa inferior.
- 10 3. Recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el que dicha resina foto/termoestable se selecciona entre aquellas que pertenecen al siguiente listado: resina de silicio, resinas epoxi, resinas de poliuretano, copolímeros híbridos orgánicos/inorgánicos obtenidos mediante el método sol-gel.
- 15 4. Recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha resina foto/termoestable se selecciona entre aquellas que pertenecen al siguiente listado: polivinilsiloxanos, polidimetilsiloxanos, polidifenilsiloxanos, polifenilmetilsiloxanos y polivinilmetoxisilanos.
- 20 5. Recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en el que dichas micropartículas consisten en sílice u otros óxidos metálicos y muestran en sus superficies grupos funcionales de fórmula general  $-\text{SiR}_3$ , en la que cada sustituyente R, independientemente de los otros, se selecciona entre hidrógeno, una cadena de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  lineal o ramificada, una cadena de alquilo insaturada  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$  lineal o ramificada, una cadena de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  sustituida con halógeno lineal o ramificada, una cadena de vinilo, un grupo aromático  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , una cadena epoxi-alquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ , una cadena lineal o ramificada de estructura  $\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{X}$  en la que  $m = 1\text{-}30$  y X se selecciona entre: CN, NR", SR", OR", O-C(O)-R",  $\text{CO}_2\text{R}$ ", N-C(O)-R", en los que R" se selecciona entre: hidrógeno, una cadena de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  lineal o ramificada, una cadena de alquilo insaturada  $\text{C}_2\text{-C}_{30}$  lineal o ramificada, una cadena de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  sustituida con halógeno lineal o ramificada, una cadena de vinilo, un grupo aromático  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ , una cadena de epoxi-alquilo  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$ , un grupo acilo  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ , un grupo acilo  $\text{C}_3\text{-C}_{30}$  insaturado, un grupo aromático  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ .
- 25 6. Un recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dichas micropartículas funcionalizadas tienen un diámetro comprendido entre 5 nm y 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 5 nm y 100 nm.
- 30 7. Proceso para preparar el recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, sobre la superficie que se va a tratar, se forman sucesivamente en primer lugar una capa inferior de resina foto/termoestable y después una capa superior que comprende las micropartículas funcionalizadas dispersadas en una resina foto/termoestable.
- 35 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la misma resina se usa para la capa inferior y la capa superior.
- 40 9. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 7 y 8, en el que:
- sobre la superficie que se va a tratar, se deposita una solución que consiste en la resina foto/termoestable preseleccionada y un disolvente en el que, además de la resina, se disuelven un agente reticulante adecuado y aditivos adecuados;
  - sobre la primera capa hasta ahora sin curar, se deposita una película que comprende las micropartículas funcionalizadas de acuerdo con la reivindicación 5 dispersadas en un disolvente altamente volátil junto con una cierta cantidad de la resina foto/termoestable;
  - la superficie se irradia con luz UV y/o se calienta a una temperatura comprendida entre 120 °C y 250 °C a fin de iniciar la reacción de reticulación de la cadena polimérica de resina y permitir la evaporación del disolvente residual.
- 45 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la cantidad de resina añadida a la dispersión de micropartículas funcionalizadas está en una proporción en peso con respecto a las micropartículas funcionalizadas de entre 0,1 y 10, preferiblemente entre 0,5 y 2.
- 50 11. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 7-10, en el que la capa superior se obtiene mediante una única deposición o mediante sucesivas deposiciones de la misma solución de partida o mediante soluciones de diferentes composiciones.
- 55 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que las capas del recubrimiento se aplican al sustrato mediante recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugado, recubrimiento por pulverización o serigrafía.
- 60 13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la capa inferior se deposita mediante recubrimiento por inmersión, mientras que la capa superior se deposita mediante recubrimiento por pulverización.
- 65 14. Recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, en el que el índice de refracción de la resina constituyente de la capa inferior está comprendido entre 1,4 y 1,6, y en particular entre 1,4 y 1,49.

15. Recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-6 y 14, en el que el índice de refracción eficaz de la superficie de la capa superior está comprendido entre 1,25 y 1,45, y en particular entre 1,25 y 1,35.



Fig. 1

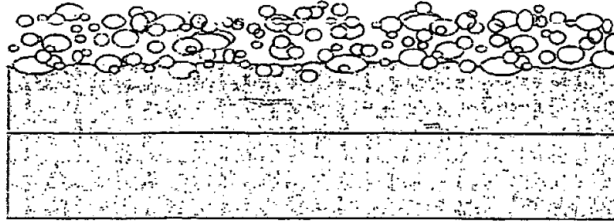


Fig. 2

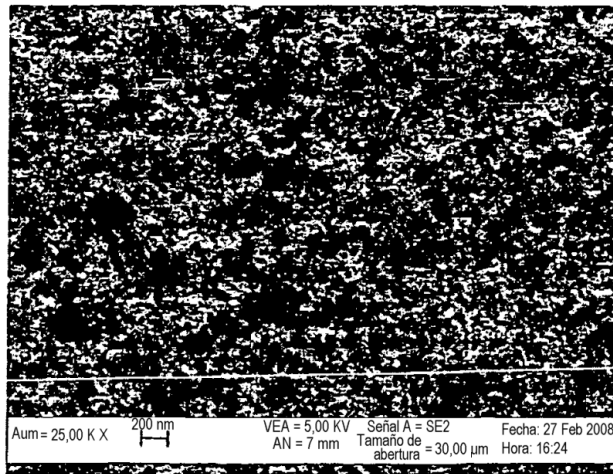


Fig. 3

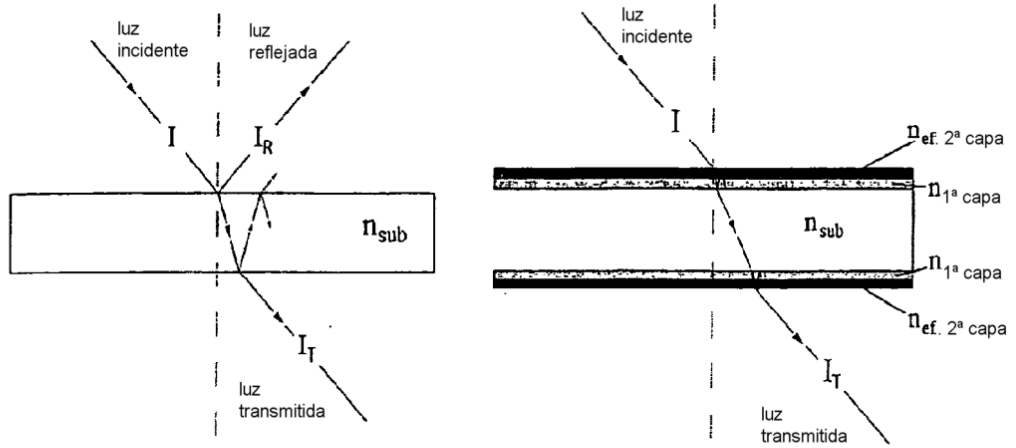


Fig. 4

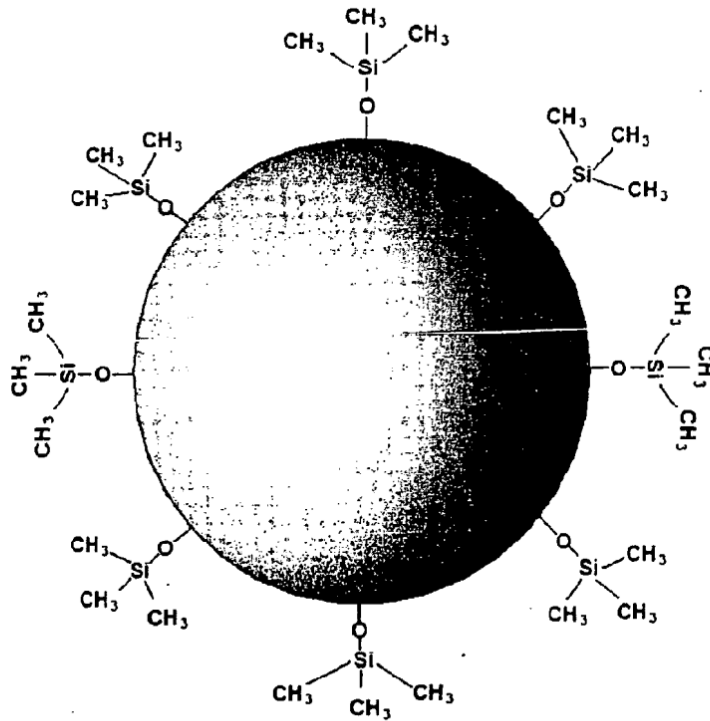
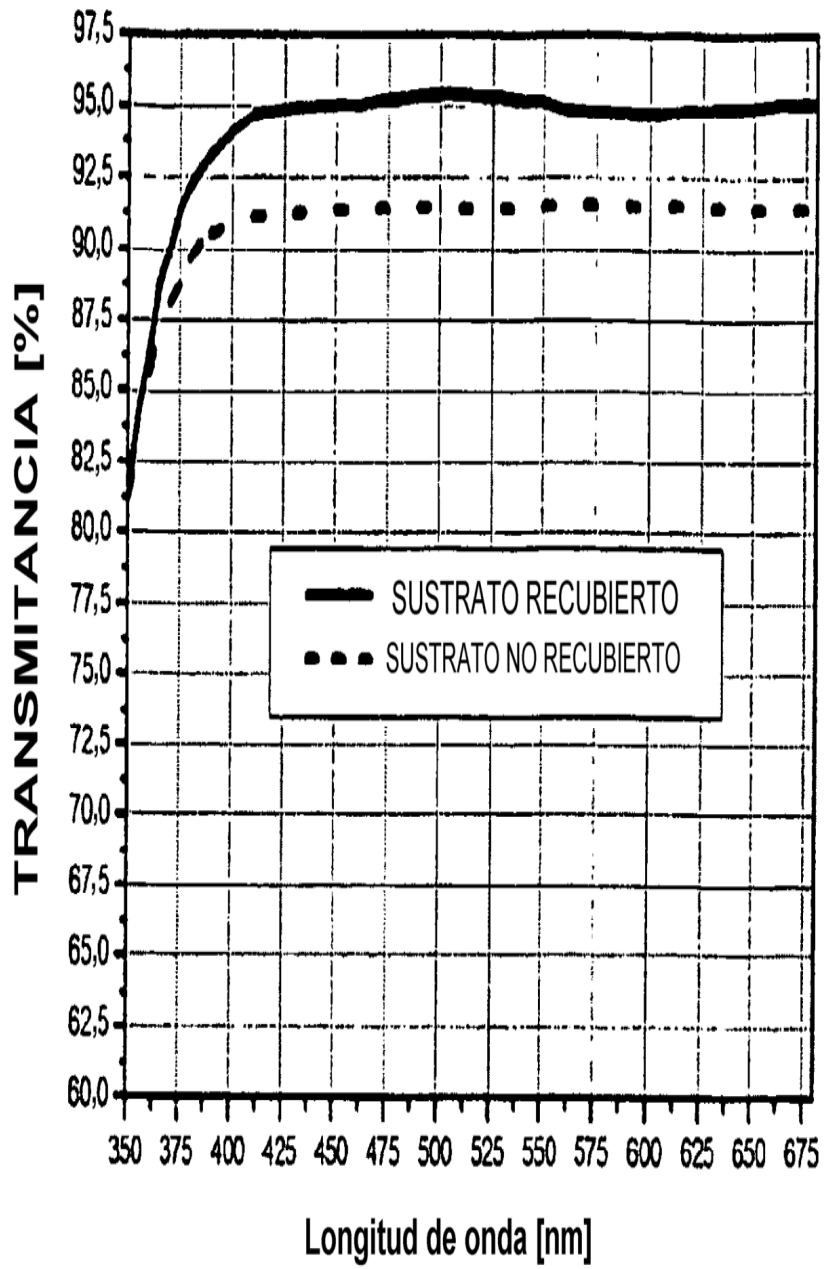


Fig. 5



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

5 Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- EP 1479738 A1 [0006]

10

**Documentos de patentes no citados en la descripción**

- **Bravo et al.** Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles. Langmuir, 2007, vol. 23, 7293-7298 [0007]