



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 168**

51 Int. Cl.:
C08K 7/22 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09784010 .2**
96 Fecha de presentación : **14.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2205671**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Partículas resistentes a las manchas.**

30 Prioridad: **14.10.2008 EP 08166529**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.10.2011

73 Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**
Het Overloon 1
6411 TB Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Arfsten, Nanning Joerg y**
Buskens, Pascal Jozef Paul

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 367 168 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

Partículas resistentes a las manchas.

5 La presente invención se refiere a partículas resistentes a las manchas que comprenden un núcleo y una envoltura y revestimientos porosos que comprenden dichas partículas. La invención se refiere adicionalmente a un proceso para producir revestimientos porosos estables y usos de tales revestimientos, particularmente como revestimientos anti-reflectantes.

10 El uso de revestimientos porosos para proporcionar propiedades ópticas es conocido. Con tales revestimientos pueden conseguirse diversas funciones ópticas. Por ejemplo, puede conseguirse un revestimiento anti-reflectante formando un revestimiento poroso con un índice de refracción efectivo inferior al del sustrato (US 2.432.484). Típicamente, estos sistemas anti-reflectantes comprenden un ligante y nanopartículas. Por ejemplo, US 6.921.578 describe un método para preparación de sistemas de revestimiento anti-reflectantes en el cual un ligante (v.g. ortosilicato de tetraetilo, TEOS) se hidroliza en presencia de las nanopartículas utilizando un catalizador ácido. Si bien estos métodos pueden conducir a un revestimiento con propiedades anti-reflectantes, estos revestimientos adolecen típicamente de varios inconvenientes para un índice de refracción que es necesario alcanzar comprendido entre 1 y 2% de reflexión residual en el espectro de luz visible. Típicamente, estos revestimientos contienen un gran número de poros que son accesibles al agua y la suciedad. Adicionalmente, la superficie de dichos revestimientos es relativamente rugosa con parámetros de rugosidad (*Ra*) determinados por microscopía de fuerza atómica) de aproximadamente 100-150 nm, lo que conduce a altas superficies específicas [H.R. Moulton, CA: 449110, 1948]. La "estructura de poros abiertos" combinada con la alta rugosidad superficial, conduce a un alto grado de ensuciamiento óptico, manchas de agua, dificultades en la limpieza, y resistencia deficiente a la abrasión.

25 Wu et al. "*Properties of sol-gel derived scratch resistant nano-porous silica films by a mixed atmospheric treatment*", Journal of Non-Crystalline Solids, 275, (2000), págs. 169-174, describe el tratamiento de la película de sílice con agua y amoníaco durante 30 minutos a 400°C, dando como resultado una superficie más lisa y una densificación de la estructura de sílice. Si bien la facilidad de limpieza de estos revestimientos puede mejorarse debido a un aumento en la lisura superficial, el manchado sigue siendo un problema.

30 Los revestimientos porosos, con inclusión de revestimientos anti-reflectantes, son por regla general propensos a las manchas. Se postula que la red porosa permite que el material orgánico y el agua penetren en el revestimiento causando manchas o tachas. La eliminación de tales marcas es a veces difícil y a menudo incompleta. Las manchas de agua pueden ser particularmente problemáticas y pueden causar incluso marcas permanentes de un revestimiento anti-reflectante con implicaciones obvias en cuanto a la eficacia de dicho revestimiento.

35 El objeto de la presente invención es abordar al menos algunos de los problemas arriba mencionados.

40 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una partícula que tiene un núcleo, que es hueco o comprende una composición de polímero orgánico, y una envoltura que comprende un óxido inorgánico, en donde la envoltura tiene:

- a. un espesor en el intervalo de 2 a 75 nm; y
 - b. al menos uno y no más de cinco poros, comunicándose cada poro entre el núcleo y una superficie externa de la envoltura, y teniendo un diámetro comprendido entre 5 nm y 300 nm, medido utilizando un
- 45 microscopio de fuerza atómica, siendo dichos poros los mayores poros de la partícula.

Con preferencia, el diámetro de cada poro está dentro de un intervalo comprendido entre 10% y 60% del diámetro de la partícula.

50 Para facilidad de lectura, a todo lo largo de la memoria descriptiva en caso apropiado, se utiliza el término "poro dilatado" para denotar un poro que tiene un diámetro comprendido entre 5 nm y 300 nm medido utilizando un microscopio de fuerza atómica, siendo dichos poros los poros más grandes de las partículas.

55 Con preferencia, los poros dilatados representan no más de 60% de la superficie teórica de la partícula que no contiene poros (v.g. con relación a la superficie de una esfera), con más preferencia no más de 50%, con más preferencia aún no más de 40%, todavía con más preferencia no más de 30% y muy preferiblemente no más de 20%.

60 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un revestimiento que tiene una superficie de revestimiento que comprende las partículas de la presente invención, en donde una porción de las partículas forman al menos parte del revestimiento de la superficie. La superficie de revestimiento comprende con preferencia una pluralidad de partículas cada una de las cuales sobresale de una matriz que comprende un ligante. En esta realiza-

ción, el revestimiento de la superficie está definido al menos en parte por segmentos de las partículas que están expuestos a la atmósfera. La proporción del área de la superficie de cada partícula expuesta a la atmósfera está comprendida con preferencia entre 5 y 70%, con más preferencia 10 y 60%, y con más preferencia aún 20 a 50%.

5 Inesperadamente, la superficie recubierta resultante, que es a menudo más rugosa y más porosa comparada con las superficies del revestimiento sin la aplicación del paso de curado al vapor, mantiene al menos sustancialmente sus propiedades mecánicas y ópticas y su facilidad de limpieza al tiempo que mejora su resistencia a las manchas.

10 El tamaño de poro es no mayor que 300 nm. Con preferencia, los poros dilatados tienen un diámetro no mayor que 200 nm, con más preferencia no mayor que 100 nm, con más preferencia aún no mayor que 80 nm, todavía con más preferencia no mayor que 50 nm y con más preferencia no mayor que 40 nm. El poro o poros dilatados tienen un diámetro de al menos 5 nm, con preferencia al menos 10 nm, con más preferencia al menos 15 nm y todavía con más preferencia al menos 20 nm. Los diámetros de poro mayores son más propensos a recoger contaminación y por consiguiente son más difíciles de mantener limpios, mientras que los diámetros de poro eficaces más pequeños retienen la humedad (u otra contaminación productora de manchas) de tal modo que se reduce la resistencia a las manchas del revestimiento.

20 Con preferencia, al menos 30%, con más preferencia 50%, todavía con más preferencia al menos 70%, con más preferencia aún al menos 80% y muy preferiblemente al menos 90% de las partículas que forman parte de la superficie de revestimiento comprenden el poro dilatado (determinado utilizando AFM sobre una superficie de 2 μm x 2 μm). Cuanto mayor es la proporción de partículas expuestas a la superficie del revestimiento que contiene el o los poros dilatados, tanto mayor es la proporción de las manchas de agua que puede eliminarse del revestimiento.

25 Con preferencia, cada partícula que forma parte de la superficie del revestimiento comprende como promedio más de 0,3 y no más de 2,0 poros dilatados (determinados utilizando AFM sobre una superficie de 2 μm x 2 μm).

Se cree que la formación de los poros dilatados está relacionada con la geometría de la partícula, no observándose poros dilatados después del curado al vapor de superficies planas.

30 En otra realización de este aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento que comprende partículas, cada una de las cuales tiene un núcleo que es hueco y una envoltura, caracterizada porque:

(a) al menos un porción de las partículas tienen un espesor medio de la envoltura comprendido en el intervalo de 2 a 75 nm; y

(b) la composición de revestimiento se define por la expresión:

35 R_u es menor que 2,8 R_0 ; y R_r es menor que 2,0 R_0
donde,

R_0 es la reflexión especular a 550 nm de la composición de revestimiento aplicada a un sustrato para formar un revestimiento que tiene un espesor medio comprendido entre 100 y 120 nm y almacenado a 25°C y 40% de humedad relativa en condiciones de equilibrio, dando como resultado un sustrato recubierto C_0 ,

40 R_u es la reflexión especular a 550 nm del sustrato recubierto C_0 que se almacena a 25°C y 90% de humedad relativa durante 400 minutos dando como resultado un sustrato recubierto C_1 ; y

R_r es la reflexión especular a 550 nm del sustrato recubierto C_1 después de ser almacenado a 25°C y 40% de humedad relativa hasta que se alcanzan las condiciones de equilibrio.

45 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un sustrato que comprende el revestimiento de la presente invención, que comprende los pasos de:

a. aplicar a un sustrato una composición de revestimiento que comprende partículas que tienen un núcleo y una envoltura, teniendo dicha envoltura un espesor en el intervalo de 2 a 75 nm; y

50 b. tratar la superficie de revestimiento con vapor húmedo o una combinación de vapor húmedo y una base;

en donde dicho núcleo comprende una composición de polímero orgánico o es hueco y dicha envoltura comprende un óxido inorgánico.

55 Sorprendentemente, la aplicación de un paso de tratamiento al vapor (b) como se define arriba en la presente invención da como resultado la creación de una partícula que tiene al menos uno y no más de cinco poros dilatados que tienen un diámetro efectivo comprendido entre 5 nm y 300 nm, lo que conduce a una superficie más abierta.

Con preferencia, el revestimiento se cura antes o después del paso (b).

60 Con preferencia, el paso de curado se realiza a una temperatura de al menos 100°C durante al menos 15 minutos.

El tratamiento en el paso (b) se realiza con preferencia entre 20 grados Celsius (°C) y 500°C, y con más preferencia entre 200°C y 450°C.

5 El proceso de curado puede utilizarse ventajosamente para retirar una composición de polímero del núcleo por degradación térmica, creando con ello una envoltura hueca.

En otra realización de este aspecto de la invención, se proporciona un método para producir un sustrato recubierto, que comprende los pasos de:

10 (a) aplicar a un sustrato una composición de revestimiento que comprende partículas que tienen un núcleo y una envoltura, comprendiendo dicha envoltura un óxido inorgánico y siendo hueco dicho núcleo;

(b) tratar el revestimiento con vapor húmedo o una combinación de vapor húmedo y base para producir con ello un sustrato recubierto, definido por la expresión:

15 R_u es menor que $2,8 R_0$; y R_r es menor que $1,0 R_0$

donde,

R_0 es la reflexión especular a 550 nm del sustrato de revestimiento aplicado a un sustrato para formar un revestimiento que tiene un espesor medio comprendido entre 100 y 120 nm y almacenado a 25°C y 40% de humedad relativa en condiciones de equilibrio, dando como resultado un sustrato de revestimiento C_0 ,

20 R_u es la reflexión especular a 550 nm del sustrato recubierto C_0 almacenado a 25°C y 90% de humedad relativa durante 400 minutos, dando como resultado un sustrato recubierto C_1 ; y

R_r es la reflexión especular a 550 nm del sustrato recubierto C_1 después de ser almacenado a 25°C y 40% de humedad relativa hasta que se alcanzan las condiciones de equilibrio.

25 El revestimiento se cura con preferencia, sea antes o después del paso (b).

La presente invención se refiere adicionalmente al uso de vapor húmedo o una combinación de vapor húmedo y base para el tratamiento de un revestimiento inorgánico poroso que comprende partículas que comprenden un núcleo que es hueco o comprende una composición de polímero orgánico, y una envoltura que comprende óxido inorgánico.

30 Se cree que el proceso de curado al vapor re-deposita sílice minimizando la energía superficial de la partícula, siendo proporcional el número de poros dilatados al grado en que se minimiza la energía superficial de una partícula.

35 Será apreciado por los expertos en la técnica que la posición y el número de poros dilatados pueden verse influidos también por control de la exposición de la partícula al proceso de curado al vapor de la presente invención. Por ejemplo, puede producirse un solo poro dilatado simple por exposición de una porción de una partícula esférica al proceso de curado al vapor, como se consigue por el curado al vapor de partículas que forman una capa superficial de un revestimiento. Pueden producirse poros múltiples por exposición de una partícula no esférica (v.g. elipsoidal) entera al proceso de curado al vapor de la presente invención.

40 Con preferencia, las partículas tienen un número comprendido entre 1 y 2 poros dilatados. En una realización ilustrativa, las partículas tienen un solo poro dilatado.

45 Las partículas pueden formarse durante el curado del revestimiento como se ha descrito previamente, o bien las partículas pueden formarse por exposición de partículas discretas a curado al vapor, por ejemplo en un reactor, tal como un reactor de lecho fluidizado.

50 Un aspecto adicional de la invención se refiere a una composición de partículas núcleo-envoltura que comprende las partículas arriba mencionadas en las cuales al menos 30%, con más preferencia al menos 50%, con más preferencia aún al menos 80% y muy preferiblemente al menos 90% de las partículas tienen entre 1 y 5 poros dilatados (determinados utilizando AFM sobre una superficie de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$).

En un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método para producir un revestimiento poroso, comprendiendo el método:

55 (a) aplicar a un sustrato una composición de revestimiento que comprende un óxido inorgánico;

(b) curar el revestimiento; y

(c) tratar el revestimiento curado con vapor húmedo o una combinación de vapor húmedo y base, en donde la composición de revestimiento comprende partículas huecas (o nanopartículas).

60 Los revestimientos obtenidos por este método tienen una resistencia mejorada a las manchas comparada con revestimientos convencionales que comprenden partículas huecas.

Un poro dilatado, para los propósitos de la presente invención, significa un poro que tienen entre 5 nm y 300 nm, que está dilatado en comparación con el diámetro del tamaño mediano de poro (determinado con el uso de un AFM sobre una superficie de 2 μm x 2 μm) de los otros poros existentes en su caso, en la envoltura (es decir los poros más grandes). El tamaño de todos los poros dilatados queda con preferencia fuera de la distribución de población de los poros no dilatados, es decir existen entre 1 y 5 poros que son mayores que los poros existentes en la envoltura antes que aplicar el curado al vapor. Con preferencia, el o los poros dilatados tienen un tamaño al menos dos veces mayor que el diámetro mediano de poro, con más preferencia al menos 5 veces el diámetro mediano de poro, con más preferencia aún al menos 10 veces el diámetro mediano de poro y muy preferiblemente al menos 30 veces el diámetro mediano de poro.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras "comprenden" y "contienen" y variaciones de dichas palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprende", significan "con inclusión pero sin carácter limitante", y no deben entenderse que excluyen (y no lo hacen) otros restos, aditivos, componentes, números enteros o pasos.

A no ser que se indique otra cosa, los parámetros de las partículas son valores medios basados en el análisis de al menos 20 partículas.

El espesor de la envoltura se determina por cálculo del espesor medio (utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM)) de la envoltura de una sección transversal, despreciando las porciones discontinuas de la envoltura que pueden, por ejemplo, estar relacionadas con poros dilatados.

La expresión partículas núcleo-envoltura significa partículas que tienen un núcleo y una envoltura.

El diámetro de poro se calcula con preferencia mediante software asociado con el AFM.

La reflexión, a no ser que se indique otra cosa, significa reflexión especular a 550 nm, medida en un ángulo de 85° respecto a una superficie.

A todo lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, el singular abarca el plural a no ser que se el contexto requiera otra cosa. En particular, donde se utiliza el artículo indefinido, debe entenderse que la especificación contempla tanto la pluralidad como singularidad, a no ser que el contexto requiera otra cosa.

Los rasgos distintivos, números enteros, características, compuestos, restos o grupos químicos descritos en asociación con un aspecto, realización o ejemplo particular de la invención debe entenderse que son aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en esta memoria a no ser que sea incompatible con ello.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es un gráfico que muestra la ratio de la reflexión especular a 550 nm (R) de un revestimiento de la presente invención almacenado en las condiciones descritas en el test 2 con relación a la reflexión especular a 550 nm de los revestimientos almacenados a 25°C y 40% de humedad relativa en condiciones de equilibrio (R(0));

La Figura 2 es una imagen AFM de una superficie de revestimiento antes del tratamiento al vapor;

La Figura 3 es una imagen AFM bidimensional de la superficie de revestimiento de un revestimiento de la presente invención;

La Figura 4 es una imagen AFM tridimensional de la superficie de revestimiento del revestimiento de la Figura 3.

COMPOSICIÓN DE REVESTIMIENTO

La presente invención comprende aplicar una composición de revestimiento que comprende partículas núcleo-envoltura a un sustrato, en donde la envoltura comprende un óxido inorgánico y el núcleo es hueco o comprende una composición de polímero orgánico.

Las composiciones de revestimiento de esta memoria comprenden típicamente un ligante. La función primaria del ligante es mantener intacta la integridad del revestimiento. Puede utilizarse cualquier ligante adecuado, pero con preferencia el ligante forma enlaces covalentes consigo mismo después del curado y/u otros componentes en el revestimiento y/o el sustrato. El ligante - antes del curado - comprende con preferencia compuestos inorgánicos con grupos alquilo o alcoxi. Adicionalmente, el ligante se polimeriza con preferencia consigo mismo para formar una red

de polímero sustancialmente continua. El ligante es con preferencia estructural y/o químicamente distinto de la envoltura.

5 En una realización de la invención, el ligante comprende un material inorgánico. Con preferencia, el ligante está constituido sustancialmente por un material inorgánico. El ligante comprende con preferencia compuestos derivados de uno o más óxidos inorgánicos. Con preferencia, el ligante comprende material hidrolizable tal como alcóxidos inorgánicos, halogenuros inorgánicos, nitratos inorgánicos, acetatos inorgánicos o una combinación de los mismos. Se prefieren alcóxidos inorgánicos. Con preferencia, el ligante comprende alcoxi-silanos, alcoxi-circonatos, alcoxi-aluminatos, alcoxi-titanatos, alquil-silicatos, nitratos de aluminio, silicatos de sodio, o una combinación de los mismos. Se prefieren alcoxi-silanos, con preferencia tri- y tetra-alcoxi-silanos. Con preferencia, se utilizan ligantes de silicato, aluminato, circonato, y/o titanato de etilo. Es muy preferido el tetra-alcoxi-silano.

15 La cantidad de ligante en la composición de revestimiento es con preferencia 1% o más, con más preferencia 2% o más, en peso referida a la fracción sólida. Con preferencia, la cantidad de ligante será 40% o menos, con más preferencia 25% o menos, en peso de la fracción sólida. El porcentaje se calcula como la cantidad de óxido inorgánico en el ligante con relación a la cantidad de óxido inorgánico en el resto del revestimiento.

20 Las partículas pueden comprender una mixtura de diferentes tipos, tamaños, y formas de partículas. Sin embargo, con preferencia las partículas tienen sustancialmente los mismos tamaño y forma. La distribución de tamaños de partícula, tal como se mide por su índice de polidispersidad utilizando Dispersión Dinámica de la Luz (DLS), es con preferencia menor que 0,5, con preferencia menor que 0,3, y muy preferiblemente menor que 0,1.

25 En una realización, las partículas utilizadas en esta memoria tienen forma no esférica, siendo preferiblemente partículas en forma de varilla o vermiformes. En otra realización preferida, las partículas son sustancialmente esféricas.

30 Con preferencia, las partículas tienen un tamaño medio específico g , donde $g = \frac{1}{2} \times (\text{longitud} + \text{anchura})$ de aproximadamente 500 nm o menos, con más preferencia 300 nm o menos y con más preferencia aún 150 nm o menos. La longitud es la longitud máxima posible, siendo la anchura la anchura máxima medida en ángulos rectos respecto a la línea que define la longitud.

35 Con preferencia, las partículas tienen un tamaño medio de 1 nm o más. Con más preferencia, las partículas tienen un tamaño medio de aproximadamente 10 nm o más y con más preferencia aún 50 nm o más. El tamaño de partículas se mide por TEM.

40 Con preferencia, el diámetro medio específico del núcleo hueco o vacío, cuando está presente, es 5 nm o más, con más preferencia 10 nm o más, con más preferencia aún 20 nm o más. El diámetro medio específico del vacío es con preferencia 500 nm o menos, con más preferencia 100 nm o menos, con más preferencia aún 80 nm o menos y todavía con más preferencia 70 nm o menos. Con preferencia, la envoltura tiene un espesor de al menos 1 nm, con más preferencia al menos 2 nm, con más preferencia al menos 5 nm, con más preferencia aún al menos 10 nm. La envoltura tiene un espesor de 75 nm o menos, con preferencia 50 nm o menos, con más preferencia 25 nm o menos y con más preferencia aún 20 nm o menos. Las partículas con un espesor de envoltura menor tienen propiedades mecánicas reducidas, si bien la formación de poros dilatados es más difícil en partículas con un espesor de envoltura mayor.

45 En una realización preferida, el porcentaje vacío, con relación al volumen total de la partícula (es decir núcleo y envoltura), es con preferencia desde aproximadamente 5% a aproximadamente 90%, de modo más preferible desde aproximadamente 10% a aproximadamente 70%, de modo aún más preferible desde aproximadamente 25% a aproximadamente 50%. El porcentaje vacío (x) puede calcularse de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$50 \quad x = \frac{(4 \pi r_a^3/3)}{(4 \pi r_b^3/3)} \times 100$$

en donde r_a es el radio del núcleo y r_b es el radio de la envoltura exterior.

55 La envoltura de la partícula de envoltura del núcleo comprende un óxido inorgánico. Con preferencia, la envoltura consiste esencialmente en un óxido inorgánico. Con preferencia, el metal se selecciona de magnesio, calcio, estroncio, bario, boro, aluminio, galio, indio, talio, silicio, germanio, estaño, antimonio, bismuto, lantanoides, actinoides, escandio, itrio, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, renio, hierro, rutenio, cobalto, níquel, cobre, zinc, y cadmio, y combinaciones de los mismos. Con preferencia, el óxido metálico se selecciona de dióxido de titanio, óxido de circonio, óxido de estaño impurificado con antimonio, óxido de estaño, óxido de aluminio, dióxido de silicio, y combinaciones de los mismos. Con preferencia, la envoltura comprende sílice, con más preferencia al menos 90%, en peso, de sílice. En una realización especial, las partículas están constituidas por sílice. Envolturas adecuadas, que no contienen los poros dilatados, se describen en WO 2008/028640 y WO 2008/028641.

La composición de polímero orgánico del núcleo comprende homopolímeros, copolímeros aleatorios, copolímeros de bloques, copolímeros dibloque, copolímeros tribloque, y combinaciones de los mismos.

- 5 Con preferencia, el núcleo comprende un polímero seleccionado de poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, polímeros vinílicos tales como poliestirenos, poli(met)acrilatos y combinaciones de los mismos.

Otros polímeros adecuados se enumeran en WO 2008/028640 en la página 5, línea 31 hasta la página 7, línea 5.

- 10 En una realización preferida, el material de núcleo comprende un polímero catiónico. El grupo catiónico puede incorporarse en el polímero o puede añadirse en cualquier otra forma tal como, por ejemplo, por la adición de un agente tensioactivo catiónico. Con preferencia, los grupos catiónicos están al menos parcialmente ligados al polímero. Con preferencia, los grupos catiónicos se incorporan en el polímero durante la polimerización.

- 15 Con preferencia, el polímero comprende látex, tal como NeoCryl™ XK-30*, disponible de DSM NeoResins B.V. Como se utiliza en esta memoria, el término 'látex' se refiere a una suspensión estabilizada de partículas de polímero. Con preferencia, la suspensión es una emulsión.

- 20 Con preferencia, el látex comprende polímero y un agente tensioactivo catiónico. Con preferencia, el agente tensioactivo comprende un agente tensioactivo de amonio.

Puede utilizarse cualquier polímero adecuado tal como, por ejemplo, homopolímeros, copolímeros aleatorios, copolímeros de bloques, copolímeros dibloque, copolímeros tribloque, y combinaciones de los mismos.

- 25 El látex comprende con preferencia un polímero vinílico catiónico acuoso.

Muy con preferencia, el látex comprende un polímero vinílico que puede obtenerse de monómeros seleccionados de al menos monómeros estirénicos, monómeros (met)acrílicos, monómeros catiónicos funcionalizados y órganos potencialmente catiónicos o combinaciones de los mismos.

- 30 Las composiciones de esta memoria pueden comprender un disolvente. Disolventes preferidos incluyen agua, disolventes orgánicos, y combinaciones de los mismos. Sin embargo, dependiendo de la química del ligante, son útiles muchos disolventes. Disolventes adecuados incluyen agua, disolventes orgánicos no próticos, alcoholes, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen isopropanol, etanol, acetona, etilcellosolve, metanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, metil-etil-éter, metil-butil-éter, tolueno, metil-etil-cetona, y combinaciones de los mismos.
- 35

- 40 Generalmente, la composición de revestimiento comprende una cantidad de disolvente no reactivo para ajustar la viscosidad de las partículas y el ligante a un valor tal que puedan aplicarse capas delgadas al sustrato. Con preferencia, la viscosidad será aproximadamente 2,0 mPa.s o mayor, con preferencia 2,2 mPa.s o mayor, de modo más preferible aún aproximadamente 2,4 mPa.s o mayor. Con preferencia, la viscosidad es aproximadamente 20 mPa.s o menor, de modo preferible aproximadamente 10 mPa.s o menor, de modo más preferible aproximadamente 6 mPa.s o menor, y de modo aún más preferible aproximadamente 3 mPa.s o menor. La viscosidad puede medirse con un instrumento Ubbelohde PSL ASTM IP No. 1 (tipo 27042).
- 45

- 50 Con preferencia, antes del curado, la cantidad de sólidos en las composiciones de revestimiento de esta memoria es aproximadamente 5% en peso o menor, de modo más preferible aproximadamente 4% en peso o menor, de modo aún más preferido aproximadamente 3% en peso o menor. Con preferencia, la cantidad de sólidos es aproximadamente 0,5% en peso, o mayor, de modo más preferible aproximadamente 1% en peso o mayor y de modo más preferible aproximadamente 1,5% en peso o mayor.

- 55 Las presentes composiciones son adecuadas para formación de revestimientos ópticos. Como se utiliza en esta memoria, el término "revestimientos ópticos" se refiere a revestimientos con una función óptica como funcionalidad principal. Ejemplos de revestimientos ópticos incluyen los diseñados para funcionalidades anti-reflectante, anti-brillo, anti-deslumbramiento, anti-estática, de control de EM, v.g. control UV, control solar, control IR, control RF, etc.).

- 60 Con preferencia, los presentes revestimientos son anti-reflectantes. Más con preferencia, los presentes revestimientos tienen un grado de propiedades anti-reflectantes tal que, cuando se mide para un lado recubierto a una longitud de onda entre 425 y 675 nm (la región de luz visible), la reflexión mínima es aproximadamente 2% o menor, con preferencia aproximadamente 1,5% o menor, de modo más preferible aproximadamente 1% o menor. La reflexión media por un lado, a lo largo de la región de 425 a 675 nm será con preferencia aproximadamente 2,5% o menor, de

modo más preferible aproximadamente 2% o menor, de modo aún más preferible aproximadamente 1,5% o menor, y de modo todavía más preferible aproximadamente 1% o menor. Generalmente, el mínimo en la reflexión corresponderá a una longitud de onda entre 425 y 650 nm, con preferencia a una longitud de onda de 450 nm o mayor, y con más preferencia a 500 nm o mayor. Con preferencia, el valor mínimo se encuentra a una longitud de onda de 600 nm o menor. La longitud de onda óptima para el ojo humano es una reflexión mínima de aproximadamente 550 nm, dado que esta longitud de onda (color) a la cual es más sensible el ojo humano.

Con preferencia, el índice de refracción de la composición de revestimiento está comprendido entre 1,20 y 1,40, y con más preferencia entre 1,25 y 1,35.

La composición de revestimiento puede aplicarse a un sustrato. Puede utilizarse cualquier sustrato adecuado. Se prefieren sustratos que puedan beneficiarse de un revestimiento óptico, especialmente aquellos que pudieran beneficiarse de un revestimiento anti-reflectante. El sustrato tiene con preferencia una transparencia alta. Con preferencia, la transparencia es aproximadamente 94% o mayor para 2 mm de espesor y para una longitud de onda entre 425 y 675 nm, de modo más preferible aproximadamente 96% o mayor, de modo todavía más preferible aproximadamente 97% o mayor, y de modo aún más preferible aproximadamente 98% o mayor.

El sustrato de esta memoria puede ser orgánico. Por ejemplo, el sustrato puede ser un polímero orgánico tal como poli(naftalato de etileno) (PEN), policarbonato o poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliéster, o material polímero con propiedades ópticas similares. En esta realización, se prefiere utilizar un revestimiento que pueda curarse a temperaturas suficientemente bajas para que el material sustrato orgánico mantenga sustancialmente su forma y no sufra sustancialmente debido a degradación térmica. Un método preferido consiste en utilizar un catalizador como se describe en EP-A-1591804. Otro método de curado preferido se describe en WO 2005/049757.

El sustrato de esta memoria puede ser inorgánico. Sustratos inorgánicos preferidos incluyen materiales cerámicos, cermets, vidrio, cuarzo, o combinaciones de los mismos. Se prefiere vidrio flotante. Es muy preferido el vidrio con bajo contenido de hierro, denominado vidrio blanco, que tiene una transparencia de 98% o mayor.

Con preferencia, la composición de revestimiento se aplica al artículo de tal manera que el espesor de revestimiento seco resultante es aproximadamente 50 nm o mayor, con preferencia aproximadamente 70 nm o mayor y de modo más preferible aproximadamente 90 nm o mayor. Con preferencia, el espesor seco del revestimiento es aproximadamente 300 nm o menor, de modo más preferible aproximadamente 200 nm o menor, de modo aún más preferible aproximadamente 160 nm o menor, y de modo todavía más preferible aproximadamente 140 nm o menor.

Con preferencia, el sustrato se limpia antes de aplicar el revestimiento. Pequeñas cantidades de contaminantes tales como polvo, grasa y otros compuestos orgánicos hacen que los revestimientos presenten defectos.

Están disponibles cierto número de métodos para aplicar revestimientos a sustratos. Cualquier método de aplicación de una composición de revestimiento húmeda adecuada para obtener el espesor requerido sería aceptable. Métodos preferidos incluyen revestimiento a menisco (contacto suave), revestimiento por pulverización, revestimiento a rodillo, revestimiento por centrifugación, y revestimiento por inmersión. Se prefiere el revestimiento por inmersión, dado que proporciona un revestimiento por todos los lados del sustrato que se sumerge, y proporciona un espesor repetible y constante. El revestimiento por centrifugación puede utilizarse fácilmente si se utilizan placas de vidrio más pequeñas, tales como las que tienen 20 cm o menos de anchura o longitud. Los revestimientos a menisco, a rodillo, y por pulverización son útiles para procesos continuos.

Una vez aplicado al sustrato, el revestimiento puede requerir curado. El curado puede realizarse por cualquier medio adecuado que viene determinado a menudo por el tipo de material ligante utilizado. Ejemplos de medios de curado incluyen calentamiento, tratamiento IR, exposición a radiación UV, curado catalítico, y combinaciones de los mismos.

Si se utiliza un catalizador, el mismo es con preferencia un catalizador ácido. Catalizadores adecuados incluyen ácidos orgánicos como ácido acético, ácido fórmico, ácido nítrico, ácido cítrico, ácido tartárico, y ácidos inorgánicos como ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, y mezclas de los mismos, aunque se prefieren ácidos con capacidad tampón.

En una realización preferida, el curado se realiza por calentamiento. El curado puede realizarse a una temperatura tan baja como la temperatura ambiente (v.g. 20°C), aunque el mismo se lleva a cabo por regla general a aproximadamente 150°C o más, con preferencia aproximadamente 200°C o más. Con preferencia, la temperatura será aproximadamente 700°C o menos, de modo más preferible aproximadamente 500°C o menos. El curado tiene lugar generalmente en 30 segundos o más. Por regla general, el curado se realiza en 10 horas o menos, con preferencia 4 horas o menos.

En una realización, la composición de revestimiento es termocurable y se aplica a una placa de vidrio antes de un paso de temple de dicha placa. El paso de temple se lleva a cabo usualmente a una temperatura de hasta 600°C. En este caso el proceso de curado y temple se lleva a cabo en un solo paso.

5 En una realización, después del curado, el revestimiento se trata con vapor húmedo o una combinación de vapor húmedo y base. En una realización alternativa, el revestimiento se trata con vapor húmedo o una combinación de vapor húmedo y base antes del curado.

10 El vapor húmedo (vapor) puede aplicarse al revestimiento por cualquier medio adecuado. Con preferencia, el vapor húmedo se añade a una temperatura de al menos 100°C, más preferiblemente al menos 150°C, todavía con más preferencia al menos 200°C, con más preferencia aún al menos 300°C y muy preferiblemente al menos 400°C. Con preferencia, la temperatura de tratamiento al vapor es no mayor que 600°C y con más preferencia no mayor que 500°C. Convenientemente, el vapor húmedo puede añadirse después del paso opcional de curado mientras el horno está todavía caliente.

15 El tratamiento al vapor húmedo se continúa con preferencia durante al menos un minuto, de modo más preferible al menos 15 minutos, de modo aún más preferible al menos 45 minutos. La duración del tratamiento se controla con preferencia hasta conseguir un tamaño de poro dilatado deseado.

20 La base puede aplicarse al revestimiento por cualquier medio adecuado. En una realización preferida, la base se añade en forma gaseosa. En una segunda realización preferida, se incrusta en el revestimiento un compuesto de pH neutro que pueda liberar una base a temperatura más alta. Puede utilizarse cualquier base adecuada. Bases preferidas incluyen amoníaco, aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, hidróxidos metálicos, piridina, amiduros metálicos, fosfinas primarias, fosfinas secundarias, fosfinas terciarias, arsanos primarios, arsanos secundarios, arsanos terciarios o una combinación de los mismos. La base puede derivarse también de cualquier compuesto de pH neutro adecuado que pueda liberar una base, por ejemplo, cuando se somete a temperaturas más altas. Con preferencia, el compuesto de pH neutro a utilizar en la presente invención comprende un grupo protector (P_g) lábil y una base (B) que está enlazada covalentemente.

25 Con preferencia, el grupo protector lábil (P_g) se selecciona de carbobenciloxi (Cbz), *terc*-butiloxicarbonilo (BOC), 9-fluorenilmetiloxicarbonilo (Fmoc), bencilo (Bn), *p*-metoxifenilo (PMP), (α,α -dimetil-3,5-dimetoxibenciloxi)carbonilo (Ddz), (α,α -dimetil-benciloxi)carbonilo, feniloxicarbonilo, *p*-nitrofeniloxicarbonilo, alquilboranos, alquilaril-boranos, arilboranos o cualquier otro grupo protector adecuado.

30 La base (B) a utilizar en el compuesto de pH neutro puede seleccionarse convenientemente de compuestos de aril- o alquilamino primarios, secundarios o terciarios, compuestos de aril- o alquil-fosfino, compuestos de alquil- o arilar-sino o cualquier otro compuesto adecuado.

35 Durante el tratamiento al vapor, la concentración de agua en el ambiente del revestimiento es con preferencia mayor que 1 gramo por metro cúbico, con más preferencia mayor que 5 gramos por metro cúbico, y muy preferiblemente mayor que 10 gramos por metro cúbico. Durante el tratamiento al vapor, la concentración de agua es con preferencia menor que 1000 gramos por metro cúbico, con más preferencia menor que 750 gramos por metro cúbico, y muy preferiblemente menor que 500 gramos por metro cúbico.

40 Durante el tratamiento al vapor, con una combinación de vapor húmedo y base, la concentración de base es con preferencia mayor que 0,00001 gramos por metro cúbico, con más preferencia mayor que 0,0001 gramo por metro cúbico, y muy preferiblemente mayor que 0,001 gramo por metro cúbico. Durante el tratamiento al vapor con una combinación de vapor húmedo y base, la concentración de base es con preferencia menor que 1 gramo por metro cúbico, con más preferencia menor que 0,1 gramos por metro cúbico, y muy preferiblemente menor que 0,01 gramo por metro cúbico.

45 El mecanismo por el cual el tratamiento con vapor húmedo y el tratamiento combinado con vapor húmedo y base mejoran las propiedades del revestimiento no se conoce por completo. Sin embargo, no parece que la base actúe como catalizador de curado, y el efecto se hace muy evidente después que el revestimiento está ya. Si bien no se desea quedar ligados por la teoría, se cree que el tratamiento al vapor causa un reordenamiento de la superficie del revestimiento que crea un pequeño número de poros dilatados, lo que permite que el agua se desprenda más fácilmente, en tanto que se mantiene todavía una barrera para la contaminación sólida. Esto conduce a una reducción de las manchas y favorece la facilidad de limpieza.

50

Se ha encontrado que los revestimientos de acuerdo con la presente invención exhiben propiedades ópticas y susceptibilidad de limpieza satisfactorias.

5 Los sustratos recubiertos de la presente invención, después de inmersión en agua, como se describe en el test 1, tienen un aumento en la reflexión con preferencia no mayor que 40%, con más preferencia no mayor que 30% y todavía con más preferencia no mayor que 20% después de 45 minutos de secado en las condiciones del ambiente (es decir 25°C @ 40% de humedad relativa) después que el revestimiento se sumerge en agua desionizada durante 15 minutos a la temperatura ambiente.

10 La invención se ilustrará adicionalmente, aunque sin que ello suponga en modo alguno limitación del alcance de la descripción, por referencia a los ejemplos que siguen.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 - Composición de la formulación (en % en peso):

15

2-propanol	90,5
Agua	5,0
SiO ₂ (OH)	1,6
Etanol	1,4
Metanol	0,7
NeoCryl TM XK-30*	0,5
Ácido acético	0,2
Ácido nítrico	0,1

Se produjeron partículas núcleo-envoltura utilizando látex (NeoCryl XK-30 - disponible de DSM NeoResins BV) y tetrametoxisilano de acuerdo con el método descrito en WO 2009/030703 y en particular en la página 6, líneas 8 a 29, teniendo las partículas resultantes con envoltura de sílice y núcleo de látex las propiedades siguientes:

20

pH después de dilución con etanol:	5,7
Tamaño de las partículas de látex en agua (determinado por DLS):	63 nm
Tamaño de partícula de las partículas núcleo-envoltura en agua (determinado por DLS):	79 nm
Tamaño de partícula de las partículas núcleo-envoltura en etanol (determinado por DLS):	108 nm
Polidispersidad:	< 0,1
Punto isoeléctrico:	4 a 5
Tamaño de las partículas núcleo-envoltura después del secado (determinado por TEM):	55 nm
Espesor de la envoltura después del secado (determinado por TEM):	10 nm

Se añadió luego ácido nítrico hasta un pH de 3,6. El tamaño de partícula se mantenía estable en 84 nm durante al menos dos semanas.

25 Proceso de revestimiento: Los revestimientos se aplicaron a placas de vidrio de 10 x 10 cm² (espesor 2 mm, Guardian Extra Clear Plus) por revestimiento mediante inmersión. Se eligió 10 mm por segundo como velocidad de inmersión apropiada, utilizando la formulación de revestimiento que se ha descrito arriba. Se alcanzó un espesor de revestimiento de 120 nm.

30 Proceso de curado: Los sustratos de vidrio recubiertos se calentaron a 450°C (tasa de calentamiento de 900°C por hora) y se mantuvieron luego a 450°C durante 15 minutos. Se enfrió luego el horno a la temperatura ambiente para completar el proceso de curado (tasa de enfriamiento de 300°C por hora).

Tratamiento al vapor:

35 (a) con vapor húmedo: los artículos recubiertos curados de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito arriba se trataron con vapor húmedo a 450°C durante 60 minutos. El vapor húmedo se bombeó a través del horno (V = 0,018 m³) con una tasa de adición de agua de 4 gramos por minuto;

- (b) con una combinación de vapor húmedo y amoníaco: los artículos recubiertos curados de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito arriba se trataron con vapor húmedo y amoníaco 450°C durante 30 minutos. El vapor húmedo se bombeó a través del horno ($V = 0,018 \text{ m}^3$) con una tasa de adición de 4 gramos por minuto. Se bombeó el amoníaco a través del horno con una tasa de adición de 0,020 gramos por minuto.

Test 1: Inmersión en agua a la temperatura ambiente

Los sustratos recubiertos se sumergieron en agua desionizada a la temperatura ambiente. Se midió la reflexión especular a 550 nm antes de la inmersión y después de 1 minuto y 15 minutos de tiempo de inmersión. Después de 15 minutos de inmersión, los sustratos recubiertos se dejaron secar en las condiciones del ambiente durante un periodo de 45 minutos. Después de este tipo de secado, se determinó de nuevo la reflexión de los sustratos recubiertos. A continuación, se calentaron los sustratos a 100°C durante 5 minutos. La reflexión se determinó después del paso de calentamiento. Los resultados se representan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados del test de inmersión (reflexión (R) mínima en %).

	R antes de la inmersión	R después de 1 minuto de inmersión	R después de 15 minutos de inmersión	R después de 45 minutos de secado	R después de calentamiento
Sin tratamiento post-curado	0,55	3,2	2,8	2,7	0,55
tratamiento post-curado con vapor húmedo	0,52	0,63	0,70	0,66	0,50
Tratamiento post-curado con vapor húmedo y base	0,48	0,56	0,52	0,52	0,48

Como se ilustra en la Tabla 1, la absorción de agua conduce a un aumento del índice de refracción del revestimiento y por consiguiente a un aumento en la reflexión. Los resultados muestran claramente una reducción en la reflexión especular a 550 nm del revestimiento después de tratamiento al vapor con vapor húmedo o con una combinación de vapor húmedo y base.

Test 2: Exposición a humedad relativa alta

Los sustratos recubiertos se dispusieron en una cámara climatizada a 25°C y 40% de humedad relativa. A continuación, se aumentó el nivel de humedad hasta 90%. Se dejó que los revestimientos alcanzaran el equilibrio durante aproximadamente 400 minutos en estas condiciones. Durante este periodo de equilibración, se midió la reflexión. Después de la equilibración, se redujo la humedad a 40%. Se dejó que los sustratos recubiertos alcanzaran el equilibrio durante aproximadamente 600 minutos en esta atmósfera. Se midió la reflexión al final de este periodo de equilibración. Al final del experimento, los artículos recubiertos se calentaron a 100°C durante 5 minutos. Se determinó la reflexión después del paso de calentamiento. Todos los valores de reflexión están normalizados con la reflexión inicial a 40% de humedad y 25°C.

Los resultados que se ilustran en la Figura 1 muestran claramente que los revestimientos tratados tienen una reflexión especular reducida a 550 nm, indicativa de que los revestimientos tienen una absorción reducida de agua y un desprendimiento de agua incrementado.

Observaciones visuales confirmaron que los revestimientos que comprenden las partículas de la presente invención estaban exentos de manchas de agua. En contraste, las partículas que comprendían revestimiento sin los poros dilatados eran más propensas a exhibir manchas de agua.

Las Figuras 3 a 4 ilustran la superficie del revestimiento del Ejemplo 1 en el cual las partículas de aproximadamente 40 a 100 nm de diámetro comprenden cada una un poro dilatado de aproximadamente 20 a 50 nm de diámetro.

Antes del tratamiento al vapor (Figura 2), no se detectaban en absoluto poros visuales por la imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM), lo que indicaba que los poros no dilatados eran menores que 1 nm.

REIVINDICACIONES

1. Partículas que tienen cada una un núcleo, que es hueco o comprende una composición de polímero orgánico, y una envoltura que comprende un óxido inorgánico, en donde la envoltura tiene:
- 5 a. un espesor en el intervalo de 2 a 75 nm; y
 b. al menos uno y no más de cinco poros, comunicándose cada poro entre el núcleo y una superficie externa de la envoltura, y teniendo un diámetro comprendido entre 5 nm y 300 nm, medido utilizando un microscopio de fuerza atómica, siendo dichos poros los mayores poros de la partícula.
- 10 2. Las partículas de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales el diámetro de poro es al menos 15 nm.
3. Las partículas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en las cuales las partículas tienen un diámetro máximo no mayor que 500 nm.
- 15 4. Las partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las cuales el óxido inorgánico comprende sílice.
5. Un revestimiento que comprende partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual una porción de las partículas forma al menos parte de una superficie de revestimiento.
- 20 6. El revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual al menos 30% de las partículas que forman parte de la superficie de revestimiento comprenden dichos poros.
7. El revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en el cual las partículas que forman al menos parte de la superficie de revestimiento comprenden, por término medio, más de 0,3 y no más de 2,0 poros dilatados determinados utilizando microscopía de fuerza atómica sobre una superficie de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.
- 25 8. El revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el cual el revestimiento es un revestimiento anti-reflectante.
- 30 9. El revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en el cual el núcleo es hueco y el revestimiento es un revestimiento anti-reflectante definido por la expresión:
 R_u es menor que $2,8 R_0$; y R_r es menor que $2,0 R_0$
 donde,
 R_0 es la reflexión especular a 550 nm de la composición de revestimiento aplicada a un sustrato para formar un revestimiento que tiene un espesor medio comprendido entre 100 y 120 nm y almacenado a 25°C y 40% de humedad relativa en condiciones de equilibrio, dando como resultado un sustrato recubierto C_0 ,
 R_u es la reflexión especular a 550 nm del sustrato recubierto C_0 que se almacena a 25°C y 90% de humedad relativa durante 400 minutos, dando como resultado un sustrato recubierto C_1 ; y
 R_r es la reflexión especular a 550 nm del sustrato recubierto C_1 después de ser almacenado a 25°C y 40% de humedad relativa hasta que se alcanzan las condiciones de equilibrio.
- 35 10. Un artículo que comprende el revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9.
- 45 11. Un método para producir un sustrato revestido que comprende el revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, que comprende los pasos de:
 a. aplicar a un sustrato una composición de revestimiento que comprende partículas que tienen un núcleo y una envoltura, teniendo dicha envoltura un espesor en el intervalo de 2 a 75 nm; y
 b. tratar la superficie del revestimiento con vapor húmedo o una combinación de vapor húmedo y una base;
 50 en donde dicho núcleo comprende una composición de polímero orgánico o es hueco y dicha envoltura comprende un óxido inorgánico.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual la composición de revestimiento se cura antes o después del paso (b).
- 55 13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual el paso de curado se realiza a una temperatura de al menos 100°C durante al menos 15 minutos.
- 60 14. Uso de vapor húmedo o una combinación de vapor húmedo y una base en la preparación de las partículas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

FIGURA 1/4

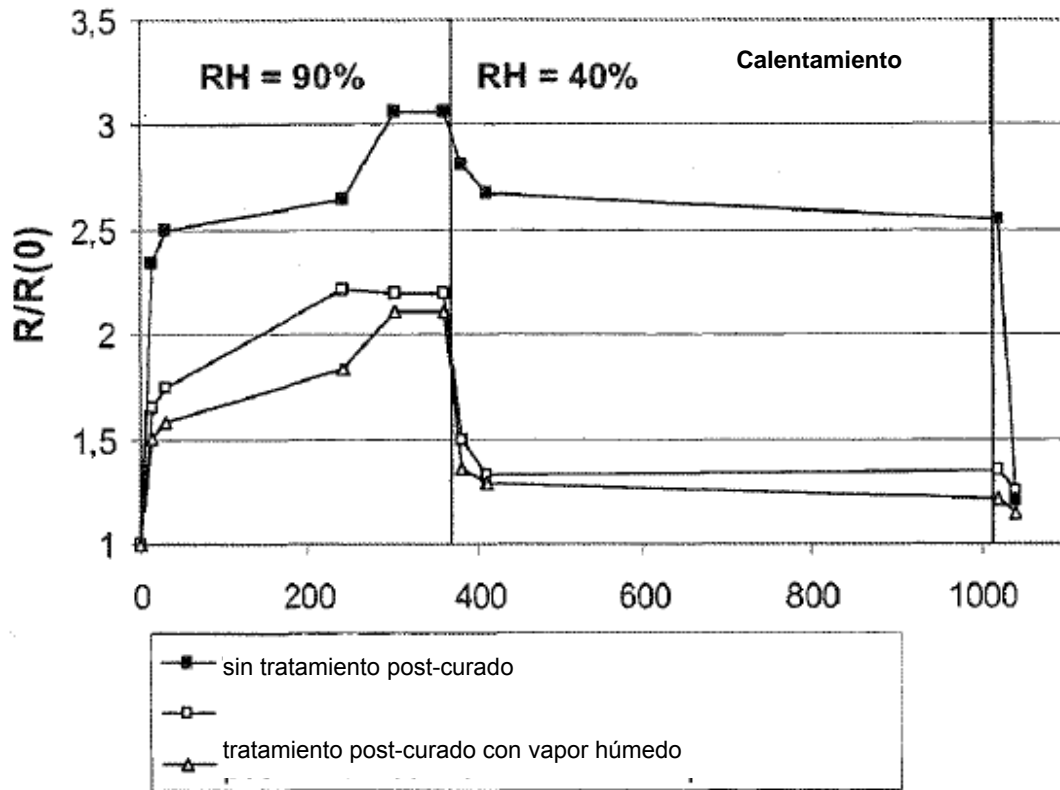


FIGURA 2/4

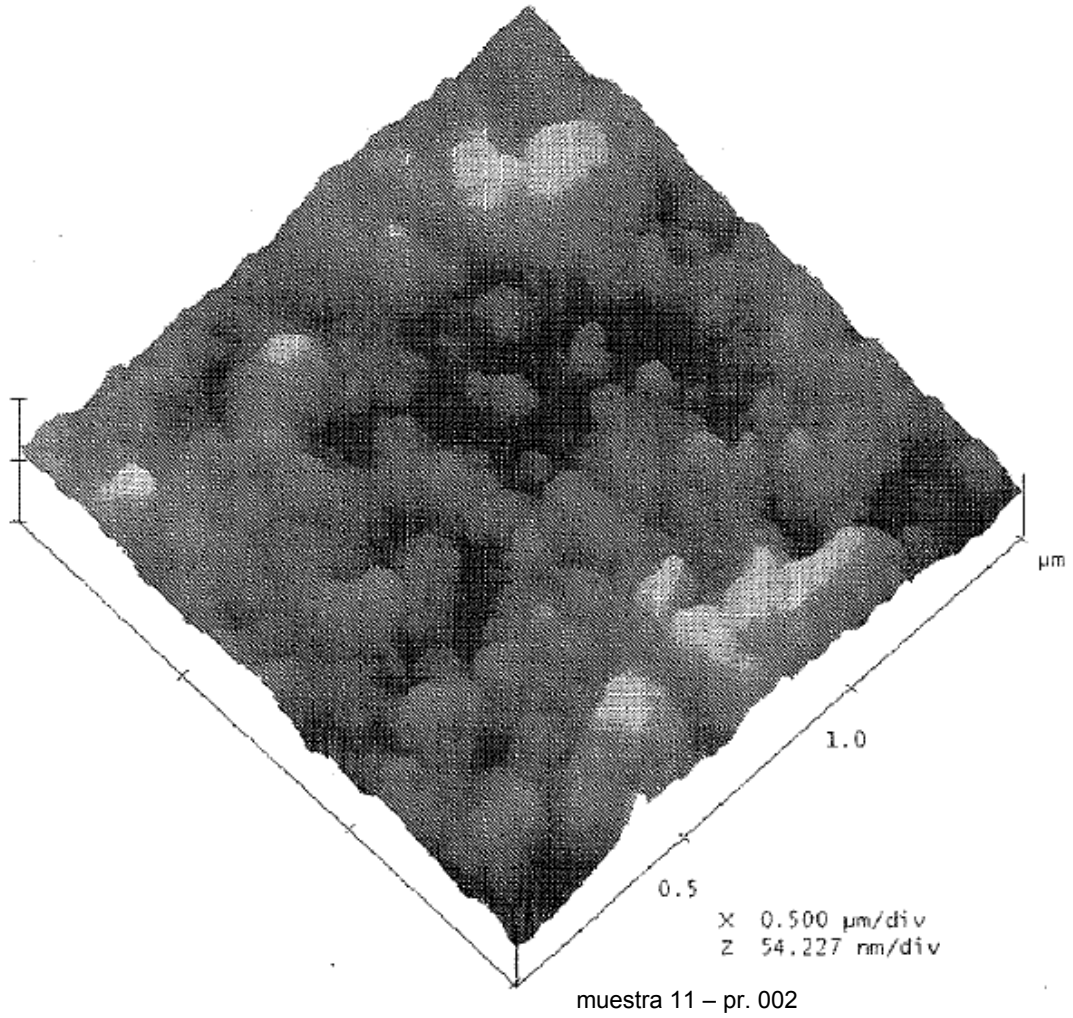
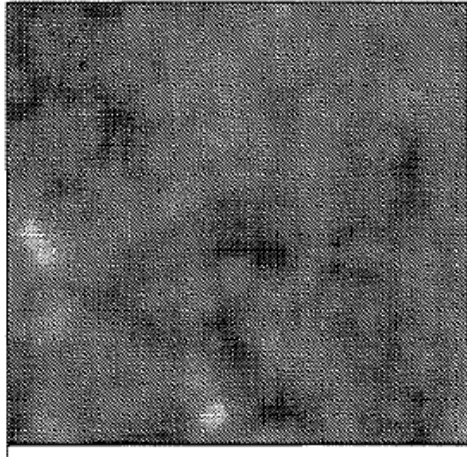


FIGURA 3/4



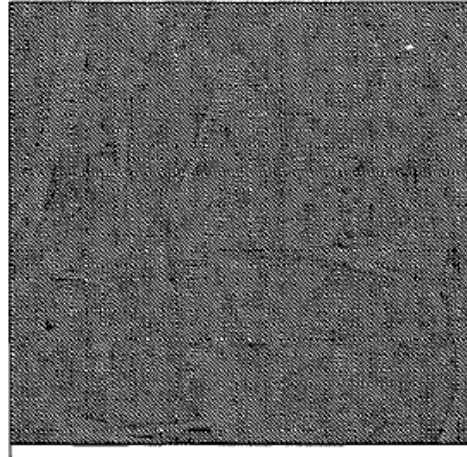
0

1.50 μm

Tipo de datos
Rango Z

Altura
60,51 nm

muestra 10 – pr. 002



0

1.50 μm

Tipo de datos
Rango Z

Fase
46,61 °

FIGURA 4/4

