

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 844**

51 Int. Cl.:

B05D 1/18 (2006.01)

B05D 7/24 (2006.01)

C08J 7/06 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04727374 .3**

96 Fecha de presentación: **14.04.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1621258**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

54 Título: **MÉTODO PARA PRODUCIR PELÍCULA DELGADA ORGÁNICA.**

30 Prioridad:

15.04.2003 JP 2003109835

15.04.2003 JP 2003109719

12.09.2003 JP 2003321893

16.09.2003 JP 2003323173

03.03.2004 JP 2004058778

01.04.2004 JP 2004108732

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

22.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

22.11.2011

73 Titular/es:

NIPPON SODA CO., LTD.

2-1, OHEMACHI 2-CHOME

CHIYODA-KU, TOKYO 100-8165, JP

72 Inventor/es:

KIMURA, Nobuo;

FUJITA, Yoshitaka;

NAKAMOTO, Norifumi y

HIDAKA, Tomoya

74 Agente: **Curell Aguila, Marcelino**

ES 2 368 844 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir película delgada orgánica.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para producir una película delgada orgánica que se forma sobre la superficie de un sustrato vía enlaces metal-oxígeno, a una disolución formadora de una película delgada orgánica usada en el método, y a una película delgada orgánica producida usando el método definido en las presentes reivindicaciones.

Antecedentes de la técnica

10 Es conocido un gran número de métodos para producir películas químicamente adsorbidas, que presentan una excelente resistencia al velado, un nivel elevado de transparencia, y no deterioran el brillo de la superficie del sustrato o la transparencia del sustrato, como métodos adecuados para formar una película de revestimiento que mejora las propiedades de una superficie de un sustrato (véanse la solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº Hei 4-132637, solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº Hei 4-221630, y solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº Hei 4-367721).

15 Como método para formar una película químicamente adsorbida sobre una superficie de un sustrato que contiene hidrógeno activo, se conoce un método en el que se pone en contacto una disolución mixta, que contiene al menos un tensioactivo a base de alcoxisilano, un disolvente no acuoso sin hidrógeno activo, y al menos un catalizador de la condensación de silanol, seleccionado del grupo que consiste en sales metálicas de ácidos carboxílicos, sales metálicas de carboxilatos, polímeros de sales metálicas de ácidos carboxílicos, quelatos de sales metálicas de ácidos carboxílicos, ésteres de titanatos, y quelatos de ésteres de titanato, con una superficie de un sustrato, formando de ese modo una película químicamente adsorbida que se enlaza covalentemente a la superficie de sustrato vía enlaces de siloxano (véase la solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº Hei 8-337654).

20 Como método para formar una película químicamente adsorbida que presenta cristalinidad sobre una superficie de un sustrato, se conoce un método en el que se desarrolla una disolución de un tensioactivo a base de silano en un disolvente orgánico sobre la superficie de una oblea de silicio sobre la que se ha escurrido agua pura, formando de ese modo una película monomolecular cristalina (véase Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 1397 a 1401 (2001)).

25 También se conocen métodos para formar películas que repelen el agua, en los que, usando el monómero o polímero de un producto de hidrólisis de un compuesto silánico que contiene grupos fluoroalquílicos, producido mediante hidrólisis en presencia de un catalizador ácido, se fija a la superficie del sustrato, vía grupos silanólicos, una película que repele el agua formada a partir de una capa monomolecular del producto de la hidrólisis (véanse la solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº Hei 11-228942, solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº Hei 11-322368).

30 Como método para formar una película monomolecular sobre una superficie de un sustrato que contiene hidrógeno activo, se conoce un método para producir una película monomolecular químicamente adsorbida, que incluye las etapas de revestir la superficie de un sustrato, en una atmósfera seca, con una disolución de adsorción química preparada usando un disolvente orgánico no acuoso y un tensioactivo a base de silano, hacer reaccionar químicamente las moléculas de tensioactivo en la disolución de adsorción con la superficie del sustrato mientras que el disolvente orgánico se concentra mediante evaporación, enlazando y fijando de ese modo un extremo de las moléculas del tensioactivo a la superficie del sustrato, y después usar un disolvente orgánico para lavar y eliminar cualquier tensioactivo que no haya reaccionado que queda sobre la superficie del sustrato tras la evaporación del disolvente orgánico (véase solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº Hei 11-147074).

35 Sin embargo, en todos los métodos descritos anteriormente surge un número de problemas, incluyendo el tiempo prolongado requerido para formar la película, el hecho de que el catalizador de la condensación de silanol residual queda en la película, inhibiendo la adsorción química y evitando la formación de una película monomolecular densa, el hecho de que se generan materiales ácidos, lo que quiere decir que existen restricciones sobre el tipo de sustrato que se puede usar, y el hecho de que la formación de la película se debe de llevar a cabo en un sistema no acuoso. Se busca con afán la provisión estable de películas monomoleculares densas con impurezas mínimas, particularmente para la formación de micropatrones en el diseño de dispositivos electrónicos y similares. Además, usando los métodos convencionales descritos anteriormente, no se conocen ejemplos de la formación de una película cristalina químicamente adsorbida sobre la superficie de un sustrato amorfo.

Descripción de la invención

45 La presente invención tiene en cuenta las circunstancias anteriores asociadas con la tecnología convencional, con objeto de proporcionar un método para producir una película delgada orgánica que permita la formación rápida de

películas, y que permita que se forme de manera estable una película delgada orgánica densa con mínimas impurezas, y en una pluralidad de repeticiones consecutivas.

5 Como resultado de la intensa investigación dirigida a lograr el objeto anterior, los inventores de la presente invención descubrieron que poniendo en contacto un sustrato con una disolución de un disolvente orgánico que contiene un tensioactivo a base de metal, que tiene al menos un grupo hidrolizable, y un catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para las partículas agregadas de las moléculas que forman la película orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película orgánica, o una disolución de disolvente orgánico que
10 contiene un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para las partículas agregadas de las moléculas que forman la película orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película orgánica, se podrían formar de forma estable y rápidamente películas delgadas orgánicas homogéneas mediante dos o más repeticiones del proceso de formación de la película usando la misma disolución.

En otras palabras, la presente invención incluye los siguientes aspectos:

(1) un método para producir una película delgada orgánica, en el que se forma una película delgada orgánica sobre la superficie de un sustrato, incluye una etapa de (A) poner en contacto el sustrato con una disolución de disolvente orgánico que contiene un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidrolizable, y un catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para las partículas agregadas de las moléculas que forman la película orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película orgánica.

25 (2) Un método para producir una película delgada orgánica según el aspecto (1) anterior, en el que la disolución de disolvente orgánico se prepara usando de 0,001 a 1 mol, o una cantidad equivalente de óxido de 0,001 a 1 mol, del catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal, por 1 mol del tensioactivo a base de metal.

30 (3) Un método para producir una película delgada orgánica, en el que se forma una película delgada orgánica sobre la superficie de un sustrato, que incluye una etapa (A) de poner en contacto el sustrato con una disolución de disolvente orgánico que contiene un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidrolizable, y un catalizador capaz de interactuar con un tensioactivo a base de metal, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para partículas agregadas de las moléculas que forman la película orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película orgánica, y dicha etapa (A) se repite al menos dos veces usando una disolución idéntica.

40 (4) Un método para producir una película delgada orgánica según el aspecto (3) anterior, en el que, al repetir la etapa (A) dos o más veces, la etapa (A) se lleva a cabo con dos o más sustratos usando la misma disolución.

(5) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (4) anteriores, que incluye además una etapa (B) de lavar el sustrato después de la etapa (A).

(6) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (5) anteriores, que incluye además una etapa (C) de calentar el sustrato después de la etapa (A).

45 (7) Un método para producir una película delgada orgánica según el aspecto (6) anterior, que incluye además una etapa (B) de lavar el sustrato después de la etapa (A), pero antes de la etapa (C).

(8) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (7) anteriores, en el que, al proporcionar una capa acuosa que entra en contacto con la disolución de disolvente orgánico, el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo predeterminado.

50 (9) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (8) anteriores, en el que, al incorporar un material que retiene agua en un estado hidratado dentro de la disolución de disolvente orgánico, el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo predeterminado.

(10) Un método para producir una película delgada orgánica según el aspecto (9) anterior, en el que el material que retiene agua es un filtro de fibra de vidrio.

5 (11) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (10) anteriores, en el que, soplando un gas que contiene humedad a través de la disolución de disolvente orgánico, el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo predeterminado.

(12) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (11) anteriores, en el que el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 a 1.000 ppm.

10 (13) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (12) anteriores, en el que el contenido de agua dentro del intervalo predeterminado es el valor medido, obtenido mediante un método de Karl Fischer, para una alícuota de la disolución que se toma como muestra a partir de la disolución de disolvente orgánico.

15 (14) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (13) anteriores, en el que el catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal es al menos un material seleccionado de un grupo que consiste en óxidos metálicos; hidróxidos metálicos; alcóxidos metálicos; compuestos metálicos quelados o coordinados; productos de la hidrólisis parcial de alcóxidos metálicos; productos de la hidrólisis obtenidos tratando un alcóxido metálico con una equivalencia de dos veces o más de agua; ácidos orgánicos; catalizadores de la condensación de silanol; y catalizadores ácidos.

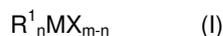
20 (15) Un método para producir una película delgada orgánica según el aspecto (14) anterior, en el que se usa como ácido orgánico un compuesto con un valor de pKa en un intervalo de 1 a 6.

(16) Un método para producir una película delgada orgánica según el aspecto (14) anterior, en el que el producto de la hidrólisis parcial de un alcóxido metálico es capaz de ser dispersado de forma estable en un disolvente orgánico sin agregarse, incluso en ausencia de ácidos, bases, y/o estabilizantes de la dispersión.

25 (17) Un método para producir una película delgada orgánica según el aspecto (14) o el aspecto (16), en el que el producto de la hidrólisis parcial de un alcóxido metálico es un producto obtenido hidrolizando el alcóxido metálico en un disolvente orgánico, usando de 0,5 a menos de 2,0 moles de agua por 1 mol del alcóxido metálico, a una temperatura en un intervalo de -100°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente orgánico.

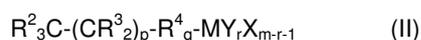
30 (18) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (14) a (17) anteriores, en el que el metal en el óxido metálico, hidróxido metálico, alcóxido metálico, compuesto metálico quelado o coordinado, producto de la hidrólisis parcial de un alcóxido metálico, o producto de la hidrólisis obtenido tratando un alcóxido metálico con una equivalencia de dos veces o más de agua, es uno o más metales seleccionados de un grupo que consiste en titanio, circonio, aluminio, silicio, germanio, indio, estaño, tántalo, cinc, wolframio, y plomo.

35 (19) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (18) anteriores, en el que el tensioactivo a base de metal, que tiene al menos un grupo hidrolizable, es un compuesto representado por una fórmula (I) mostrada a continuación:



40 (en la que R^1 representa un grupo hidrocarbonado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado halogenado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado que contiene un grupo enlazante, o un grupo hidrocarbonado halogenado que contiene un grupo enlazante, M representa al menos un átomo metálico seleccionado de un grupo que consiste en un átomo de silicio, átomo de germanio, átomo de estaño, átomo de titanio, y átomo de circonio, X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, n representa un número entero de 1 a (m-1), m representa la valencia atómica del metal M, y en aquellos casos en los que n es 2 o mayor, los grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes, y en aquellos casos en los que (m-n) es 2 o mayor, los grupos X pueden ser iguales o diferentes, aunque de los (m-n) grupos X, al menos un grupo X debe ser un grupo hidrolizable).

50 (20) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (18) anteriores, en el que el tensioactivo a base de metal, que tiene al menos un grupo hidrolizable, es un compuesto representado por una fórmula (II) mostrada a continuación:



(en la que M representa al menos un átomo metálico seleccionado de un grupo que consiste en un átomo de

- 5 silicio, átomo de germanio, átomo de estaño, átomo de titanio, y átomo de circonio, X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, R² y R³ representan cada uno, independientemente, un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, R⁴ representa un grupo alquileo, grupo vinileno, grupo etnileno, grupo arileno, o un grupo enlazante bivalente que contiene un átomo de silicio y/o un átomo de oxígeno, Y representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo, grupo alcoxi, grupo alquilo que contiene flúor, o grupo alcoxi que tiene flúor, p representa 0 o un número natural, q representa 0 ó 1, r representa un número entero de 0 a (m-2), y, en aquellos casos en los que r sea 2 o mayor, los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y, en aquellos casos en los que (m-r-1) es 2 o mayor, los grupos X pueden ser iguales o diferentes, aunque de los (m-r-1) grupos X, al menos un grupo X debe ser un grupo hidrolizable).
- 10 (21) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (20) anteriores, en el que el grupo hidrolizable del grupo X es un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C1 a C6, o un grupo aciloxi.
- 15 (22) Un método para producir una película delgada orgánica, en el que se forma una película delgada orgánica sobre la superficie de un sustrato, que incluye una etapa de poner en contacto el sustrato con una disolución de disolvente orgánico que contiene un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm al contenido saturado de agua del disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para partículas agregadas de las moléculas que forman la película orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película orgánica.
- 20 (23) Un método para producir una película delgada orgánica según el aspecto (22) anterior, en el que el contenido de agua y la disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 a 1.000 ppm.
- 25 (24) Un método para producir una película delgada orgánica según el aspecto (22) o el aspecto (23), en el que el tensioactivo a base de metal, que tiene al menos un grupo hidroxilo, es un compuesto representado por una fórmula (III) mostrada a continuación:
- $$R^1_nMX_{m-n-1}(OH) \quad (III)$$
- (en la que R¹ representa un grupo hidrocarbonado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado halogenado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado que contiene un grupo enlazante, o un grupo hidrocarbonado halogenado que contiene un grupo enlazante, M representa al menos un átomo metálico seleccionado de un grupo que consiste en un átomo de silicio, átomo de germanio, átomo de estaño, átomo de titanio, y átomo de circonio, X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, n representa un número entero de 1 a (m-1), m representa la valencia atómica del metal M, y en aquellos casos en los que n sea 2 o mayor, los grupos R¹ pueden ser iguales o diferentes, y en aquellos casos en los que (m-n) es 2 o mayor, los grupos X pueden ser iguales o diferentes).
- 30 (25) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (24) anteriores, en el que la etapa de la puesta en contacto del sustrato con la disolución de disolvente orgánico se lleva a cabo en un espacio que se mantiene a una humedad de al menos 40% de humedad relativa (RH).
- 35 (26) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (24) anteriores, en el que la etapa de la puesta en contacto del sustrato con la disolución de disolvente orgánico se lleva a cabo en un espacio que se mantiene a una humedad de al menos 60% de humedad relativa (RH).
- 40 (27) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (26) anteriores, en el que la disolución de disolvente orgánico es una disolución de disolvente a base de hidrocarburos, o una disolución de disolvente a base de hidrocarburos fluorados.
- 45 (28) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (27) anteriores, en el que la película delgada orgánica es una película delgada orgánica cristalina.
- (29) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (28) anteriores, en el que la película delgada orgánica es una película monomolecular.
- (30) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (29) anteriores, en el que se usa como sustrato un sustrato que contiene hidrógeno activo en la superficie.
- 50 (31) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (30) anteriores, en el que el sustrato se forma a partir de al menos un material seleccionado de un grupo que consiste en vidrio, obleas de silicio, cerámica, metales, y plásticos.
- (32) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (31)

anteriores, en el que la película delgada orgánica es una película químicamente adsorbida.

(33) Un método para producir una película delgada orgánica según uno cualquiera de los aspectos (1) a (32) anteriores, en el que la película delgada orgánica es una película de autoensamblaje.

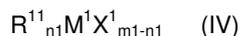
5 Adicionalmente, como resultado de descubrir que, en la disolución de disolvente orgánico mencionada anteriormente, el tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidrolizable, o el tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo, forma un agregado (aspecto 34), también se identificaron los siguientes aspectos de la presente invención.

10 (35) Una disolución formadora de una película de autoensamblaje para formar una película de autoensamblaje sobre la superficie de un sustrato, en la que las moléculas para formar la película de autoensamblaje forman un agregado en la disolución, en la que dicha disolución tiene un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo seleccionado de grupo hidroxilo e hidrolizable, en la que el contenido de agua de un disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en la que el valor del potencial zeta del agregado es mayor que el potencial zeta del sustrato en la misma disolución.

15 (36) Una disolución formadora de una película de autoensamblaje según el aspecto (35), en la que las moléculas para formar la película de autoensamblaje son moléculas de un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, o un derivado del mismo.

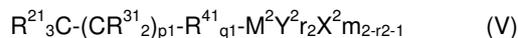
20 (37) Una disolución formadora de una película de autoensamblaje según el aspecto (35) o el aspecto (36), en la que el agregado se obtiene tratando un tensioactivo a base de metal, que tiene al menos un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, con un catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal, y agua.

(38) Una disolución formadora de una película de autoensamblaje según uno cualquiera de los aspectos (35) a (37), en la que el tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo o grupo hidrolizable es un compuesto representado por una fórmula (IV) mostrada a continuación:



25 (en la que, R^{11} representa un grupo hidrocarbonado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado halogenado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado que contiene un grupo enlazante, o un grupo hidrocarbonado halogenado que contiene un grupo enlazante, M^1 representa al menos un átomo metálico seleccionado de un grupo que consiste en un átomo de silicio, átomo de germanio, átomo de estaño, átomo de titanio, y átomo de circonio, X^1 representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, n_1 representa un número entero de 1 a (m_1-1) , m_1 representa la valencia atómica del metal M^1 , y, en aquellos casos en los que n_1 sea 2 o mayor, los grupos R^{11} pueden ser iguales o diferentes, y, en aquellos casos en los que (m_1-n_1) es 2 o mayor, los grupos X^1 pueden ser iguales o diferentes).

35 (39) Una disolución formadora de una película de autoensamblaje según uno cualquiera de los aspectos (35) a (37), en la que el tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo o grupo hidrolizable es un compuesto representado por una fórmula (V) mostrada a continuación:



40 (en la que M^2 representa al menos un átomo metálico seleccionado de un grupo que consiste en un átomo de silicio, átomo de germanio, átomo de estaño, átomo de titanio, y átomo de circonio, X^2 representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, R^{21} y R^{31} representan cada uno, independientemente, un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, R^{41} representa un grupo alquileo, grupo vinileno, grupo etileno, grupo arileno, o un grupo enlazante bivalente que contiene un átomo de silicio y/o un átomo de oxígeno, Y^2 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo, grupo alcoxi, grupo alquilo que contiene flúor, o grupo alcoxi que tiene flúor, p_1 representa 0 o un número natural, q_1 representa 0 ó 1, r_2 representa un número entero de 0 a (m_2-2) , y, en aquellos casos en los que r_2 sea 2 o mayor, los grupos Y^2 pueden ser iguales o diferentes, y, en aquellos casos en los que (m_2-r_2-1) sea 2 o mayor, los grupos X^2 pueden ser iguales o diferentes).

(40) Una disolución formadora de una película de autoensamblaje según uno cualquiera de los aspectos (35) a (39), en la que el grupo hidrolizable es un átomo de halógeno, un grupo alcoxi de C1 a C6, o un grupo aciloxi.

50 (41) Una disolución formadora de una película de autoensamblaje según uno cualquiera de los aspectos (35) a (40), en la que un diámetro medio de partículas del agregado está en un intervalo de 10 a 1.000 nm.

(42) Una disolución formadora de una película de autoensamblaje según uno cualquiera de los aspectos (35) a (41), en la que el potencial zeta del agregado es igual o mayor que el potencial zeta del sustrato en la

misma disolución.

Adicionalmente, como resultado de descubrir que, incluso si el sustrato usado en el método para producir una película delgada orgánica no es cristalino, la película delgada orgánica formada presenta cristalinidad (aspecto 43), también se identificaron los siguientes aspectos de la presente invención.

5 (44) Una película químicamente adsorbida formada sobre un sustrato, en la que el sustrato no es cristalino, y la película químicamente adsorbida es cristalina.

(45) Una película químicamente adsorbida según el aspecto (44), que se forma usando un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo o grupo hidrolizable.

10 (46) Una película químicamente adsorbida según el aspecto (44) o el aspecto (45), en la que la película químicamente adsorbida es una película monomolecular.

(47) Una película químicamente adsorbida según uno cualquiera de los aspectos (44) a (46), en la que la película químicamente adsorbida es una película de autoensamblaje.

15 Adicionalmente, como resultado de descubrir que en el método para producir una película delgada orgánica, incluso si la etapa de poner en contacto la disolución de disolvente orgánico con el sustrato es una etapa en la que se usa al menos un método seleccionado de un grupo que consiste en métodos de inmersión, métodos de revestimiento por giro, métodos de revestimiento con rodillo, métodos con barra de Meyer, métodos de serigrafía, métodos de impresión *offset*, métodos de revestimiento mediante cepillo, y métodos de pulverización para aplicar la disolución de disolvente orgánico a la superficie del sustrato, todavía se puede producir una película monomolecular (aspecto 48), también se identificaron los siguientes aspectos de la presente invención.

20 (49) Un método para producir una película monomolecular, que incluye una etapa de aplicar una disolución de disolvente orgánico que contiene un tensioactivo a base de metal que tiene un grupo hidroxilo, grupo hidroxycarbonoxi, o grupo aciloxi, a la superficie de un sustrato, usando al menos un método seleccionado de un grupo que consiste en métodos de inmersión, métodos de revestimiento por giro, métodos de revestimiento con rodillo, métodos con barra de Meyer, métodos de serigrafía, métodos de impresión *offset*, métodos de revestimiento mediante cepillo, y métodos de pulverización, en el que el contenido de agua en dicho disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para partículas agregadas de las moléculas que forman la película delgada orgánica, que se usa para obtener una película monomolecular, es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película monomolecular.

30 (50) Un método para producir una película monomolecular, en el que se escurre sobre un sustrato una disolución de disolvente orgánico que contiene un tensioactivo a base de metal que tiene un grupo hidroxilo, grupo hidrocarbonoxi, o grupo aciloxi, y después se aplica presión por encima de la disolución escurrida para extender la disolución a lo largo del sustrato.

35 (51) Un método para producir una película monomolecular según el aspecto (50), en el que el método para aplicar presión por encima de la disolución escurrida es un método en el que se deposita una película, una lámina, o una placa plana sobre la parte superior de la superficie del sustrato y se lamina.

(52) Un método para producir una película monomolecular según uno cualquiera de los aspectos (49) a (51), en el que se proporciona una etapa de lavado del sustrato tras la etapa de aplicación.

40 (53) Un método para producir una película monomolecular según uno cualquiera de los aspectos (49) a (52), en el que se proporciona una etapa de calentamiento del sustrato tras la etapa de aplicación.

(54) Un método para producir una película monomolecular según uno cualquiera de los aspectos (49) a (53), en el que la disolución de disolvente orgánico que contiene el tensioactivo a base de metal también contiene un catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal.

Lo siguiente es una descripción más detallada de la presente invención.

45 1) Método para producir película delgada orgánica

Un método para producir una película delgada orgánica según la presente invención incluye una etapa de poner en contacto un sustrato con (a) una disolución de disolvente orgánico que contiene un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidrolizable, y un catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal (en lo sucesivo también denominada como la "disolución (a)"), o (b) una disolución de disolvente orgánico que contiene un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo (en lo sucesivo también denominada como la "disolución (b)"), en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial

zeta para partículas agregadas de las moléculas que forman la película delgada orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película orgánica.

No hay restricciones particulares al tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidrolizable que se usa en la disolución (a) de la presente invención, con tal de que el tensioactivo contenga al menos un grupo funcional hidrolizable y un grupo hidrófobo en la misma molécula, aunque el tensioactivo contiene preferentemente un grupo hidrolizable que es capaz de reaccionar con un hidrógeno activo sobre la superficie del sustrato para formar un enlace. Los ejemplos de otros grupos funcionales capaces de reaccionar con un hidrógeno activo para formar un enlace incluyen grupos hidroxilo, y el tensioactivo también puede comprender un grupo hidroxilo. Los ejemplos específicos de este tipo de tensioactivo a base de metal incluyen los compuestos representados por la fórmula (I) mencionada anteriormente.

En la fórmula (I), el grupo R^1 representa un grupo hidrocarbonado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado halogenado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado que contiene un grupo enlazante, o un grupo hidrocarbonado halogenado que contiene un grupo enlazante.

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado en el grupo hidrocarbonado que puede contener un sustituyente incluyen grupos alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo t-butilo, grupo n-pentilo, grupo isopentilo, grupo neopentilo, grupo t-pentilo, grupo n-hexilo, grupo isohexilo, grupo n-heptilo, grupo n-octilo, o grupo n-decilo; grupos alqueno de 2 a 30 átomos de carbono, tales como un grupo vinilo, grupo propenilo, grupo butenilo, o grupo pentenilo; y grupos arilo tales como un grupo fenilo o grupo naftilo.

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado halogenado en el grupo hidrocarbonado halogenado mencionado anteriormente que puede contener un sustituyente incluyen grupos alquilo halogenados de 1 a 30 átomos de carbono, grupos alqueno halogenados de 2 a 30 átomos de carbono, y grupos arilo halogenados. Los ejemplos del átomo de halógeno incluyen un átomo de flúor, átomo de cloro, o átomo de bromo, aunque se prefiere un átomo de flúor. Los ejemplos específicos incluyen grupos en los que uno o más átomos de hidrógeno de los grupos hidrocarbonados enumerados anteriormente se han sustituido por un átomo de halógeno, tal como un átomo de flúor, átomo de cloro, o átomo de bromo.

De estos grupos, se prefieren los grupos hidrocarbonados halogenados en los que se han sustituido con átomos de halógeno dos o más átomos de hidrógeno de un grupo alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, y son particularmente deseables grupos alquilo fluorados en los que se han sustituido con átomos de flúor dos o más átomos de hidrógeno de un grupo alquilo de 1 a 30 átomos de carbono. Además, en aquellos casos en los que el grupo alquilo fluorado tiene una estructura ramificada, las porciones ramificadas son preferentemente cadenas cortas de 1 a 4 átomos de carbono, e incluso más preferentemente 1 a 2 átomos de carbono.

Entre los grupos alquilo fluorados, se prefieren los grupos en los que uno o más átomos de flúor están enlazados a un átomo de carbono terminal, y son particularmente deseables grupos con un agrupamiento $-CF_3$ en el que tres átomos de flúor están enlazados a un átomo de carbono terminal, aunque también son adecuados grupos en los que los terminales no están sustituidos con átomos de flúor, sino que los átomos de carbono no terminales en la cadena molecular están sustituidos con un átomo de flúor. Son particularmente deseables los grupos que contienen, en una posición terminal, una porción perfluoroalquílica en la que todos los átomos de nitrógeno de un grupo alquilo se han sustituido por átomos de flúor, y que contienen un grupo alquilo representado por la fórmula $-(CH_2)_h-$ (en la que h representa un número entero de 1 a 6, y preferentemente un número entero de 2 a 4) entre los átomos metálicos M descritos más abajo.

El número de átomos de flúor en el grupo alquilo fluorado, cuando se representa mediante la fórmula $[(\text{número de átomos de flúor en el grupo alquilo fluorado})/(\text{número de átomos de hidrógeno en el grupo alquilo equivalente con el mismo número de átomos de carbono}) \times 100]\%$, es preferentemente al menos 60%, e incluso más preferentemente 80% o mayor.

Los ejemplos del sustituyente dentro del grupo hidrocarbonado que puede contener un sustituyente, o el grupo hidrocarbonado halogenado que puede contener un sustituyente, incluyen un grupo carboxilo, grupo amida, grupo imida, grupo éster, un grupo alcoxi tal como un grupo metoxi o grupo etoxi, o un grupo hidroxilo. El número de estos sustituyentes está preferentemente en un intervalo de 0 a 3.

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado en el grupo hidrocarbonado mencionado anteriormente que contiene un grupo enlazante incluye los mismos grupos enunciados anteriormente como el grupo hidrocarbonado en el grupo hidrocarbonado que puede contener un sustituyente.

Adicionalmente, los ejemplos del grupo hidrocarbonado halogenado en el grupo hidrocarbonado halogenado mencionado anteriormente que contiene un grupo enlazante incluyen los mismos grupos enunciados anteriormente como el grupo hidrocarbonado halogenado en el grupo hidrocarbonado halogenado que puede contener un

sustituyente.

El grupo enlazante existe preferentemente entre un enlace carbono-carbono del grupo hidrocarbonado o del grupo hidrocarbonado halogenado, o entre un átomo de carbono del grupo hidrocarbonado y el átomo metálico M descrito más abajo.

- 5 Los ejemplos específicos de este grupo enlazante incluyen -O-, -S-, -SO₂-, -CO-, -C(=O)O-, y -C(=O)NR⁵¹ (en el que R⁵¹ representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo tal como un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, o un grupo isopropilo).

10 De las posibilidades anteriores, desde los puntos de vista de repulsión del agua y durabilidad, el grupo R¹ es preferentemente un grupo alquilo de 1 a 30 átomos de carbono, un grupo alquilo fluorado de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo alquilo fluorado que contiene un grupo enlazante.

15 Los ejemplos específicos del grupo R¹ incluyen CH₃-, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-, (CH₃)₃C-, CH₃(CH₂)₂-, CH₃(CH₂)₃-, CH₃(CH₂)₄-, CH₃(CH₂)₅-, CH₃(CH₂)₆-, CH₃(CH₂)₇-, CH₃(CH₂)₈-, CH₃(CH₂)₉-, CH₃(CH₂)₁₀-, CH₃(CH₂)₁₁-, CH₃(CH₂)₁₂-, CH₃(CH₂)₁₃-, CH₃(CH₂)₁₄-, CH₃(CH₂)₁₅-, CH₃(CH₂)₁₆-, CH₃(CH₂)₁₇-, CH₃(CH₂)₁₈-, CH₃(CH₂)₁₉-, CH₃(CH₂)₂₀-, CH₃(CH₂)₂₁-, CH₃(CH₂)₂₂-, CH₃(CH₂)₂₃-, CH₃(CH₂)₂₄-, y CH₃(CH₂)₂₅-, CF₃-, CF₃CF₂-, (CF₃)₂CF-, (CF₃)₃C-, CF₃(CH₂)₂-, CF₃(CF₂)₃(CH₂)₂-, CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂-, CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂-, CF₃(CF₂)₃(CH₂)₃-, CF₃(CF₂)₅(CH₂)₃-, CF₃(CF₂)₇(CH₂)₃-, CF₃(CF₂)₄O(CF₂)₂(CH₂)₂-, CF₃(CF₂)₄O(CF₂)₂(CH₂)₃-, CF₃(CF₂)₇O(CF₂)₂(CH₂)₂-, CF₃(CF₂)₇CONH(CH₂)₂-, CF₃(CF₂)₇CONH(CH₂)₃-, y CF₃(CF₂)₃O[CF(CF₃)CF(CF₃)O]₂CF(CF₃)CONH(CH₂)₃-, CH₃(CF₂)₇(CH₂)₂-, CH₃(CF₂)₈(CH₂)₂-, CH₃(CF₂)₉(CH₂)₂-, CH₃(CF₂)₁₀(CH₂)₂-CH₃(CF₂)₁₁(CH₂)₂-, CH₃(CF₂)₁₂(CH₂)₂-, CH₃(CF₂)₇(CH₂)₃-, CH₃(CF₂)₉(CH₂)₃-, CH₃(CF₂)₁₁(CH₂)₃-, CH₃CH₂(CF₂)₆(CH₂)₂-, CH₃CH₂(CF₂)₈(CH₂)₂-, CH₃CH₂(CF₂)₁₀(CH₂)₂-, CH₃(CF₂)₄O(CF₂)₂(CH₂)₂-, CH₃(CF₂)₇(CH₂)₂O(CH₂)₃-, CH₃(CF₂)₈(CH₂)₂O(CH₂)₃-, CH₃(CF₂)₉(CH₂)₂O(CH₂)₃-, CH₃CH₂(CF₂)₆(CH₂)₂O(CH₂)₃-, CH₃(CF₂)₆CONH(CH₂)₃-, CH₃(CF₂)₈CONH(CH₂)₃-, y CH₃(CF₂)₃O[CF(CF₃)CF(CF₃)O]₂CF(CF₃)CONH(CH₂)₃-, aunque la presente invención no está de ninguna manera restringida a los grupos anteriores.

25 M representa un átomo seleccionado de un grupo que consiste en un átomo de silicio, átomo de germanio, átomo de estaño, átomo de titanio, y átomo de circonio. De estos, desde los puntos de vista de disponibilidad y reactividad, se prefiere particularmente un átomo de silicio.

30 X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, y no hay restricciones particulares en el grupo hidrolizable, con la condición de que se descomponga al reaccionar con el agua. Los ejemplos específicos del grupo hidrolizable incluyen grupos alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono que pueden contener un sustituyente, grupos hidrocarbonoxi que pueden contener un sustituyente, grupos aciloxi que pueden contener un sustituyente, átomos de halógeno tales como un átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo, o átomo de yodo, así como un grupo isocianato, grupo ciano, grupo amino, o grupo amida.

35 De estos, se prefieren particularmente grupos alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono; grupos hidrocarbonoxi tales como grupos hidrocarbonoxi alicíclicos y aromáticos, grupos alquenoiloxi, y grupos aralquiloiloxi; y grupos aciloxi tales como un grupo acetoxi; todos los cuales pueden contener un sustituyente.

Los ejemplos específicos de grupos alcoxi adecuados de 1 a 6 átomos de carbono incluyen un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi, grupo t-butoxi, grupo n-pentiloxi, y grupo n-hexiloxi.

40 Los ejemplos específicos de grupos aciloxi adecuados incluyen un grupo acetoxi, grupo propioniloxi, grupo propanoiloxi, grupo n-propilcarboniloxi, grupo isopropilcarboniloxi, grupo n-butilcarboniloxi, y grupo propanoiloxi; los ejemplos de grupos hidrocarbonoxi alicíclicos adecuados incluyen un grupo ciclopropiloxi, grupo ciclopropilmetiloxi, grupo ciclohexiloxi, y grupo norborniloxi; los ejemplos de grupo alquenoiloxi adecuado incluyen un grupo aliloxi, y un grupo viniloxi; los ejemplos de grupos alquinoiloxi adecuados incluyen un grupo propargiloxi; los ejemplos de grupos aralquiloiloxi adecuados incluyen grupo benciloxi, y grupo fenetiloxi; los ejemplos de grupos hidrocarbonoxi aromáticos adecuados incluyen un grupo fenoxi y un grupo naftiloxi; y también es adecuado un grupo benzoiloxi.

Los ejemplos del sustituyente en estos grupos incluyen un grupo carboxilo, grupo amida, grupo imida, grupo éster, o grupo hidroxilo. De estos grupos posibles, X es preferentemente un grupo hidroxilo, átomo de halógeno, grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, grupo aciloxi, o grupo isocianato, y es particularmente deseable un grupo alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono o un grupo aciloxi.

50 m representa la valencia atómica del átomo metálico M.

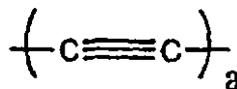
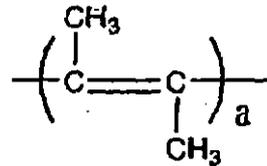
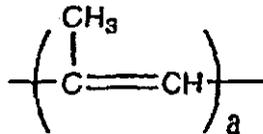
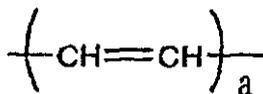
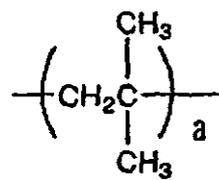
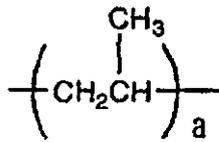
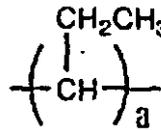
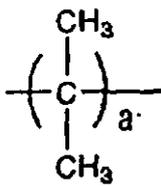
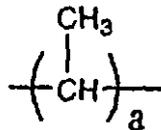
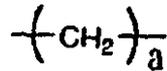
n representa un número entero de 1 a (m-1). A fin de permitir la producción de una película delgada orgánica de densidad elevada, n es preferentemente 1.

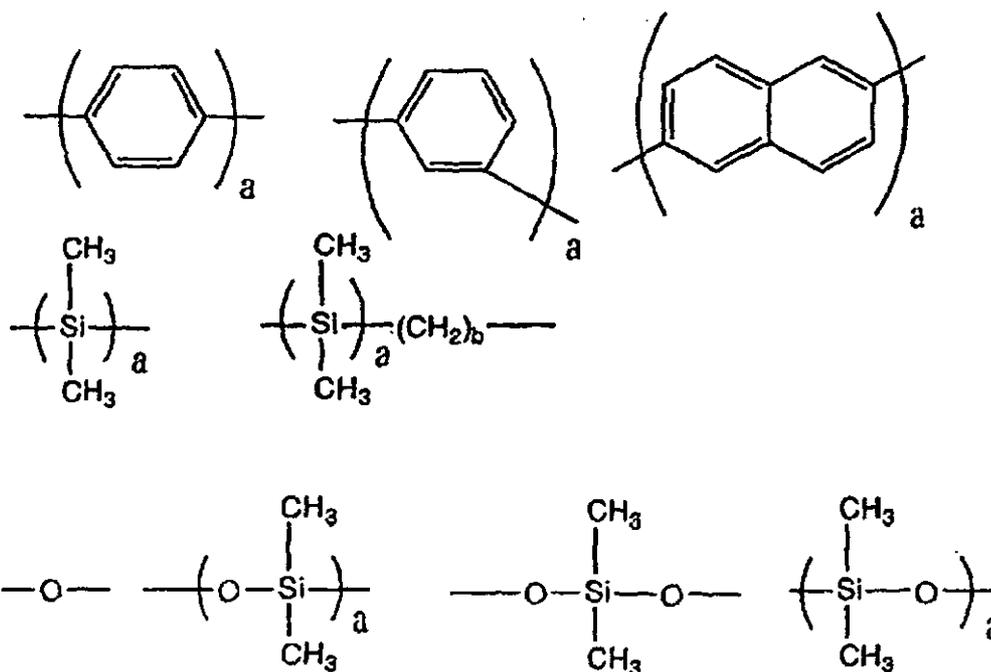
En aquellos casos en los que n es 2 o mayor, los grupos R¹ pueden ser iguales o diferentes.

Adicionalmente, en aquellos casos en los que (m-n) es 2 o mayor, los grupos X pueden ser iguales o diferentes, aunque de los (m-n) grupos X, al menos un grupo X debe ser un grupo hidrolizable.

De los compuestos representados por la fórmula (I), aquellos compuestos representados por la fórmula (II) representan configuraciones preferidas.

- 5 En la fórmula (II), R⁴ representa un grupo alquileo, grupo vinileno, grupo etileno, grupo arileno, o un grupo funcional bivalente que contiene un átomo de silicio y/o un átomo de oxígeno. Los ejemplos específicos del grupo R⁴ incluyen los grupos funcionales mostrados en las fórmulas más abajo.





En las fórmulas anteriores, a y b representan cada uno un número natural arbitrario de al menos 1.

5 Y representa un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo tal como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo t-butilo, grupo n-pentilo, grupo isopentilo, grupo neopentilo, grupo t-pentilo, grupo n-hexilo, o grupo isohexilo; y grupo alcoxi, tal como un grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi, grupo t-butoxi, grupo n-pentiloxi, o grupo n-hexiloxi; un grupo alquilo fluorado en el que una porción de, o todos, los átomos de hidrógeno de un grupo alquilo se han sustituido por átomos de flúor; o un grupo alcoxi fluorado en el que una porción de, o todos, los átomos de hidrógeno de un grupo alcoxi se han sustituido por átomos de flúor.

r representa 0 o un número entero de 1 a (m-2), aunque, a fin de permitir la producción de una película adsorbida de densidad elevada, r es preferentemente 0. En aquellos casos en los que r sea 2 o mayor, los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y en aquellos casos en los que (m-r-1) es dos o mayor, los grupos X pueden ser iguales o diferentes. Sin embargo, de los (m-r-1) grupos X, al menos un grupo X debe ser un grupo hidrolizable.

15 Además de los compuestos representados por la fórmula (II), otras configuraciones preferidas de los compuestos representados por la fórmula (I) incluyen aquellas mostradas a continuación.

- (1) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_g\text{-MY}_r\text{X}_{m-r-1}$,
- (2) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_s\text{-O-(CH}_2\text{)}_t\text{-MY}_r\text{X}_{m-r-1}$
- (3) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_u\text{-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-(CH}_2\text{)}_v\text{-MY}_r\text{X}_{m-r-1}$
- 20 (4) $\text{CF}_3\text{COO-(CH}_2\text{)}_w\text{-MY}_r\text{X}_{m-r-1}$

En las fórmulas anteriores, g, s, t, u, v, y w representan cada uno un número entero arbitrario, y los intervalos particularmente preferidos para estos valores son de 1 a 25 para g, de 0 a 12 para s, de 1 a 20 para t, de 0 a 12 para u, de 1 a 20 para v, y de 1 a 25 para w.

M, Y, X, r, y m tienen los mismos significados como se definen en relación con la fórmula (II).

25 Los ejemplos específicos de compuestos representados por la fórmula (I) incluyen aquellos enumerados más abajo.

En los siguientes ejemplos, los compuestos en los que el átomo metálico M es un átomo de silicio se muestran como ejemplos representativos, pero la presente invención no está limitada a estos casos. Además, los grupos hidrolizables tampoco están limitados a los grupos funcionales mostrados en estos ejemplos, y también son posibles compuestos que contengan otros grupos hidrolizables.

30 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O(CH}_2\text{)}_{15}\text{Si(OCH}_3\text{)}_3$

	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
5	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
10	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	$\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	$\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
15	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
20	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$
	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
25	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
30	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
35	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
- 5
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
- 10
- $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- 15
- $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- 20
- $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
- 25
- $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{40}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- 30
- $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- 35
- $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Estos compuestos se pueden usar solos, o en combinación de dos o más compuestos diferentes.

No hay restricciones particulares en el catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal que se incorpora en la disolución (a), con tal de que sea capaz de generar una interacción vía enlace de coordinación o enlace de hidrógeno con la porción metálica o con la porción del grupo hidrolizable del tensioactivo a base de metal, activando de ese modo el grupo hidrolizable o grupo hidroxilo, y promoviendo una condensación. De los catalizadores posibles, se prefiere al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en óxidos metálicos; hidróxidos metálicos; alcóxidos metálicos; compuestos metálicos quelados o coordinados; productos de la hidrólisis parcial de alcóxidos metálicos; productos de hidrólisis obtenidos tratando un alcóxido metálico con una equivalencia de dos veces o más de agua; ácidos orgánicos; catalizadores de condensación de silanol, catalizadores ácidos, y son particularmente deseables los alcóxidos metálicos y los productos de la hidrólisis parcial de alcóxidos metálicos.

No hay restricciones particulares en el metal dentro de estos óxidos metálicos; hidróxidos metálicos; alcóxidos metálicos; compuestos metálicos quelados o coordinados; productos de la hidrólisis parcial de alcóxidos metálicos; productos de la hidrólisis obtenidos tratando un alcóxido metálico con una equivalencia de dos veces o más de agua; y catalizadores de una condensación de silanol, y se prefiere al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en titanio, circonio, aluminio, silicio, germanio, indio, estaño, tántalo, cinc, volframio y plomo, aunque se prefiere incluso más el titanio, circonio, aluminio o silicio, y es particularmente deseable el titanio.

Se pueden usar óxidos metálicos en forma de sol, de gel, o sólida. No hay restricciones particulares en el método usado para producir un gel o sol, y, tomando como ejemplo un sol de sílice, los métodos adecuados incluyen intercambio catiónico de una disolución de silicato de sodio, e hidrólisis de un alcóxido de silicio. Se prefieren los soles que se dispersan de forma estable en un disolvente orgánico, y son particularmente deseables los soles en los que el diámetro de las partículas está en un intervalo de 10 a 100 nm, e incluso más preferentemente de 10 a 20 nm. No hay restricciones particulares en la forma del sol, y se pueden usar formas esféricas o alargadas.

Los ejemplos específicos de soles adecuados incluyen sol de sílice en metanol, IPA-ST, IPA-ST-UP, IPA-ST-ZL, NPC-ST-30, DMAC-ST, MEK-ST, MIBK-ST, XBA-ST, y PMA-ST (todos los cuales son nombres comerciales de soles de organosílice fabricados por Nissan Chemical Industries, Ltd.).

No hay restricciones particulares en la cantidad de óxido metálico usado, con tal de que no tenga ningún efecto sobre la película químicamente adsorbida formada, pero se prefiere el uso de una cantidad que sea catalítica con relación al tensioactivo a base de metal, y es particularmente deseable una cantidad equivalente de óxido de 0,001 a 1 mol, e incluso más preferentemente de 0,001 a 0,2 moles, por 1 mol del tensioactivo a base de metal. Estos óxidos metálicos se pueden usar solos, o en combinaciones de dos o más compuestos diferentes.

Los hidróxidos metálicos adecuados incluyen aquellos producidos mediante cualquier método apropiado, con tal de que el producto sea un hidróxido de un metal. Los ejemplos de métodos adecuados para producir hidróxidos metálicos incluyen hidrolizar los tipos de alcóxidos metálicos descritos más abajo, y hacer reaccionar una sal metálica con un hidróxido metálico. Adicionalmente, también se pueden purificar y usar, si se desea, los hidróxidos metálicos comercialmente disponibles.

No hay restricciones particulares en el número de átomos de carbono dentro del grupo alcoxi del alcóxido metálico, aunque desde los puntos de vista de concentración del óxido, facilidad de eliminar materia orgánica, y disponibilidad, se prefieren grupos alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de los alcóxidos metálicos usados en la presente invención incluyen alcóxidos de silicio tales como $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$, y $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-t})_4$; alcóxidos de titanio tales como $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$, y $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; compuestos de tetraquilsiloxiloxi titanio tales como $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_4$ y $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$; alcóxidos de circonio tales como $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, y $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; alcóxidos de aluminio tales como $\text{Al}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$, y $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$; alcóxidos de germanio tales como $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; alcóxidos de indio tales como $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{In}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_3$, e $\text{In}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$; alcóxidos de estaño tales como $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_4$, y $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$; alcóxidos de tántalo tales como $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$, $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_5$, y $\text{Ta}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$; alcóxidos de volframio tales como $\text{W}(\text{OCH}_3)_6$, $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$, $\text{W}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})_6$, y $\text{W}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$; alcóxidos de cinc tales como $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; y alcóxidos de plomo tales como $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Estos alcóxidos se pueden usar solos, o en combinaciones de dos o más compuestos diferentes.

Adicionalmente, en la presente invención, también se puede usar como el alcóxido metálico un alcóxido compuesto obtenido haciendo reaccionar juntos dos o más alcóxidos metálicos, un alcóxido compuesto obtenido haciendo reaccionar uno o más alcóxidos metálicos con una o más sales metálicas, o una combinación de estos alcóxidos compuestos.

Los ejemplos de alcóxidos compuestos obtenidos haciendo reaccionar juntos dos o más alcóxidos metálicos incluyen aquellos alcóxidos compuestos obtenidos haciendo reaccionar un alcóxido de metal alcalino o de metal alcalino-térreo con un alcóxido de metal de transición, y alcóxidos compuestos obtenidos como sales compuestas

combinando elementos del grupo 3B.

Los ejemplos específicos incluyen BaTi(OR)_6 , SrTi(OR)_6 , BaZr(OR)_6 , SrZr(OR)_6 , LiNb(OR)_6 , LiTa(OR)_6 , y sus combinaciones, así como productos de reacción entre alcóxido de silicio y un alcóxido metálico mencionado anteriormente, y sus productos de condensación, tales como LiVO(OR)_4 , $\text{MgAl}_2(\text{OR})_8$, $(\text{RO})_3\text{SiOAl(OR')}_2$, $(\text{RO})_3\text{SiOTi(OR')}_3$, $(\text{RO})_3\text{SiOZr(OR')}_3$, $(\text{RO})_3\text{SiOB(OR')}_2$, $(\text{RO})_3\text{SiONb(OR')}_4$, y $(\text{RO})_3\text{SiOTa(OR')}_4$. En estas fórmulas, R y R' representan grupos alquilo.

Los ejemplos de alcóxido compuesto obtenido haciendo reaccionar uno o más alcóxidos metálicos con una o mas sales metálicas incluyen compuestos obtenidos haciendo reaccionar una sal metálica con un alcóxido metálico.

Los ejemplos de sales metálicas adecuadas incluyen cloruros, nitratos, sulfatos, acetatos, formiatos, y oxalatos, mientras que los ejemplos de alcóxidos metálicos adecuados incluyen los mismos alcóxidos metálicos que los enunciados anteriormente.

No hay restricciones particulares en la cantidad de alcóxido metálico usado, con tal de que no tenga ningún efecto sobre la película formada químicamente adsorbida, pero se prefiere el uso de una cantidad que sea catalítica con relación al tensioactivo a base de metal, y es particularmente deseable una cantidad en un intervalo de 0,001 a 1 mol, y preferentemente de 0,001 a 0,2 moles, o un equivalente de óxido en un intervalo de 0,001 a 1 mol, y preferentemente de 0,001 a 0,2 moles, por 1 mol del tensioactivo a base de metal. Estos alcóxidos metálicos se pueden usar solos, o en combinaciones de dos o más compuestos diferentes.

Los productos de la hidrólisis parcial de alcóxidos metálicos son productos obtenidos antes de terminar la hidrólisis del alcóxido metálico, y los ejemplos incluyen precursores de sales de óxidos metálicos, u oligómeros.

Los ejemplos específicos incluyen dispersoides que son capaces de ser dispersados de forma estable en un disolvente orgánico sin agregarse, incluso en ausencia de ácidos, bases, y/o estabilizantes de la dispersión. Estos dispersoides se refieren a partículas finas dispersadas en el sistema de dispersión, y se refieren especialmente a partículas coloidales y similares. Aquí, la frase "dispersados de forma estable sin agregarse" significa que en el disolvente orgánico, en ausencia de ácidos, bases, y/o estabilizantes de la dispersión, los dispersoides del producto de la hidrólisis no se agregan para formar un sistema heterogéneo, sino más bien forman un sistema uniforme que es preferentemente transparente. Aquí, el término "transparente" significa que la transmitancia de luz visible es elevada, y se refiere específicamente a un estado en el que, si la concentración de equivalente de óxido del dispersoide se ajusta a 0,5% en peso, se usa una celda de cuarzo con una longitud de recorrido óptico de 1 cm, se usa como ejemplo comparativo un disolvente orgánico puro, y las medidas se llevan a cabo usando luz con una longitud de onda de 550 nm, entonces la transmitancia espectral está preferentemente en un intervalo de 80 a 100%. No hay restricciones particulares al diámetro de las partículas del dispersoide del producto de la hidrólisis, aunque, a fin de lograr una elevada transmitancia con relación a la luz visible, el diámetro de las partículas está típicamente en un intervalo de 1 a 100 nm, y preferentemente de 1 a 50 nm, e incluso más preferentemente de 1 a 10 nm. Los ácidos, bases, y estabilizantes de la dispersión se explican a continuación.

Un ejemplo de un método favorable para producir un producto de la hidrólisis parcial de un alcóxido metálico es un método en el que se hidroliza un alcóxido metálico mencionado anteriormente en un disolvente orgánico, en ausencia de ácidos, bases, y/o estabilizantes de la dispersión, usando de 0,5 a menos de 2,0 moles de agua por 1 mol del alcóxido metálico, a una temperatura en un intervalo de -100°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente orgánico.

Específicamente, los métodos adecuados incluyen lo siguiente:

(1) un método en el que se añaden de 0,5 a 1,0 moles de agua por 1 mol del alcóxido metálico a un disolvente orgánico en ausencia de ácidos, bases, y/o estabilizantes de la dispersión,

(2) un método en el que se añaden de 1,0 a menos de 2,0 moles de agua por 1 mol del alcóxido metálico a un disolvente orgánico, en ausencia de ácidos, bases, y/o estabilizantes de la dispersión, y a una temperatura que no es mayor que la requerida para la hidrólisis inicial, o a una temperatura no mayor que 0°C , y preferentemente a una temperatura en un intervalo de -50 a -100°C , y

(3) un método en el que se añade de 0,5 a menos de 2,0 moles de agua por 1 mol del alcóxido metálico a un disolvente orgánico a temperatura ambiente, en ausencia de ácidos, bases, y/o estabilizantes de la dispersión, pero controlándose la velocidad de la reacción de hidrólisis, ya sea controlando la velocidad de adición del agua, o disminuyendo la concentración del agua añadida mediante dilución con un disolvente soluble en agua o similar.

En el método (1) descrito anteriormente, el tratamiento se lleva a cabo con una cantidad predeterminada de agua a una temperatura arbitraria, y después se añade agua adicional y se hace reaccionar a una temperatura que no es

mayor que la requerida para iniciar la hidrólisis, o a una temperatura no mayor que -20°C .

La reacción entre el alcóxido metálico y agua se puede llevar a cabo sin usar un disolvente orgánico, mezclando simplemente el alcóxido metálico y el agua directamente, pero se lleva a cabo preferentemente en un disolvente orgánico. Específicamente, la reacción se puede realizar ya sea mediante un método en el que se añade agua diluida con el disolvente orgánico a una disolución de disolvente orgánico del alcóxido metálico, o un método en el que el alcóxido metálico o una disolución de disolvente orgánico del mismo se añade a un disolvente orgánico que contiene agua suspendida o disuelta, aunque se prefiere el primer método, en el que se añade el agua después.

No hay restricciones particulares al agua usada, con la condición de que sea neutra, aunque se prefiere el uso de agua pura o agua destilada. No hay restricciones particulares en la cantidad de agua usada, con tal de que satisfaga el intervalo prescrito anteriormente, y la cantidad se puede seleccionar para lograr un dispersoide con las propiedades deseadas.

No hay restricciones particulares en la concentración del alcóxido metálico en el disolvente orgánico, con la condición de que la concentración inhiba la generación rápida de calor y proporcione un nivel adecuado de fluidez para permitir la agitación, aunque es típica una concentración en un intervalo de 5 a 30%.

En el método (1) descrito anteriormente, no hay restricciones particulares a la temperatura de reacción para la reacción entre el alcóxido metálico y el agua, aunque una temperatura típica está en un intervalo de -100 a $+100^{\circ}\text{C}$, y a una temperatura en un intervalo de -20°C hasta el punto de ebullición del disolvente orgánico usado o el alcohol producido por la reacción de hidrólisis.

En el método (2) descrito anteriormente, la temperatura a la que se añade el agua varía dependiendo de la estabilidad del alcóxido metálico usado, y aunque no hay restricciones particulares con tal de que la temperatura no sea mayor que la temperatura de inicio de la hidrólisis o no mayor que 0°C , la adición del agua al alcóxido metálico se lleva a cabo preferentemente a una temperatura en un intervalo desde -50°C hasta -100°C , dependiendo la temperatura real de la naturaleza del alcóxido metálico que se esté usando. Además, la reacción también se puede llevar a cabo añadiendo el agua a baja temperatura, permitiendo que la mezcla envejezca durante un cierto período, llevando a cabo subsiguientemente la hidrólisis a una temperatura en un intervalo desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reflujo del disolvente, y después llevando a cabo una reacción de condensación por deshidratación.

En el método (3) descrito anteriormente, la reacción entre el alcóxido metálico y agua se lleva a cabo a una temperatura enfriada, que se puede lograr sin equipo de enfriamiento especial, por ejemplo una temperatura en un intervalo desde 0°C hasta la temperatura ambiente, y la velocidad de hidrólisis se controla usando un factor distinto de la temperatura, tal como controlando la velocidad de adición del agua. La reacción también se puede llevar a cabo permitiendo que la mezcla envejezca durante cierto tiempo, llevando a cabo subsiguientemente la hidrólisis a una temperatura en un intervalo desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reflujo del disolvente, y llevando a cabo después una reacción de condensación por deshidratación.

El disolvente orgánico usado es preferentemente capaz de dispersar el producto de la hidrólisis del alcóxido metálico como un dispersoide, y, debido a que la reacción para tratar el tensioactivo a base de metal con agua se puede llevar a cabo a temperaturas bajas, se prefiere un disolvente que muestre una elevada solubilidad en agua y no congele a temperaturas bajas.

Los ejemplos específicos de disolventes adecuados incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, e isopropanol; disolventes a base de hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, y clorobenceno; disolventes a base de hidrocarburos, tales como hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, y xileno; disolventes a base de éter, tales como tetrahidrofurano, éter dietílico, y dioxano; disolventes a base de cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, y metilisobutilcetona; disolventes a base de amidas, tales como dimetilformamida y N-metilpirrolidona; disolventes a base de sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido; y siliconas, tales como metilpolisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, y metilfenilpolisiloxano (por ejemplo, véase la Solicitud de Patente Japonesa Sin Examinar, Primera Publicación nº Hei 9-208438).

Estos disolventes se pueden usar solos, o en mezclas de dos o más disolventes diferentes.

En el caso de un disolvente mixto, se prefiere una combinación de un disolvente a base de hidrocarburos, tal como tolueno o xileno, y un disolvente a base de alcoholes inferiores, tales como metanol, etanol, isopropanol, o t-butanol. En tales casos, se prefiere particularmente el uso de un disolvente a base de alcoholes secundarios superiores, tales como isopropanol o t-butanol como el disolvente a base de alcoholes inferiores. No hay restricciones particulares en la relación de mezclamiento del disolvente mixto, aunque se prefiere el uso de un disolvente a base de hidrocarburos y un disolvente a base de alcoholes inferiores en una relación volumétrica en un intervalo de 99/1 a 50/50.

Adicionalmente, en la hidrólisis del alcóxido metálico por el agua, también se puede añadir un ácido, base, o estabilizante de la dispersión. No hay restricciones particulares en el ácido o base añadido, con tal de que funcione

como un defloculante para redispersar cualquier precipitado que sedimente, o como un catalizador para la hidrólisis y condensación por deshidratación del alcóxido metálico para producir un dispersoide de partículas coloidales o similares, y como agente dispersante para el dispersoide producido.

- 5 En tales casos, no hay restricciones particulares en el ácido o base, con la condición de que funcione como un defloculante para redispersar cualquier precipitado que sedimente, o, como se ha mencionado anteriormente, como un catalizador para la hidrólisis y condensación por deshidratación del alcóxido metálico para producir un dispersoide de partículas coloidales o similares, y como agente dispersante para el dispersoide producido.

10 Los ejemplos de ácidos adecuados incluyen ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido bórico, y ácido fluorobórico; ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido carbónico, ácido trifluoroacético, ácido p-toluenosulfónico, y ácido metanosulfónico; y generadores fotoácidos que generan ácido al irradiarlos, tales como hexafluorofosfato de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

Los ejemplos de bases adecuadas incluyen trietanolamina, trietilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno, amoniaco, dimetilformamida, y fosfina.

15 Los ejemplos de estabilizantes de la dispersión adecuados incluyen reactivos que son eficaces dispersando de forma estable el dispersoide en el medio de dispersión, e inhibidores de la coagulación tales como defloculantes, coloides protectores, y tensioactivos. Los ejemplos específicos incluyen ácidos carboxílicos polivalentes tales como ácido glicólico, ácido glucónico, ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido málico, y ácido succínico; ácidos hidroxicarboxílicos; ácidos fosfóricos tales como ácido pirofosfórico y ácido tripilfosfórico; compuestos ligandos polidentados que presentan un efecto quelante poderoso con relación a átomos metálicos, tales como acetilacetona, 20 acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de n-propilo, acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de n-butilo, acetoacetato de sec-butilo, acetoacetato de t-butilo, 2,4-hexanodiona, 2,4-heptanodiona, 3,5-heptanodiona, 2,4-octanodiona, 2,4-nonanodiona, y 5-metilhexanodiona; poliesteraminas a base de aminas alifáticas y a base de ácido hidroesteárico, tales como Solsperse 3000, 9000, 17000, 20000, y 24000 (todos fabricados por Zeneca Inc.), y 25 Disperbyk-161, -162, -163, y -164 (todas fabricados por BYK-Chemie GmbH); y compuestos de silicona tales como copolímeros de dimetilpolisiloxano-metil(polisiloxialquilen)siloxano, ácido trimetilsiloxisilícico, aceite de silicona modificada con carboxi, y silicona modificada con amina (véanse la Solicitud de Patente Japonesa Sin Examinar, Primera Publicación nº Hei 9-208438 y Solicitud de Patente Japonesa Sin Examinar, Primera Publicación nº 2000-53421).

30 No hay restricciones particulares en la cantidad usada del producto de la hidrólisis parcial del alcóxido metálico, con la condición de que no tenga ningún efecto sobre la película delgada orgánica formada, pero se prefiere el uso de una cantidad que es catalítica con respecto al tensioactivo a base de metal, y es particularmente deseable una cantidad equivalente de óxido de 0,001 a 1 mol, e incluso más preferentemente de 0,001 a 0,2 moles, por 1 mol del tensioactivo a base de metal. Estos productos de la hidrólisis parcial del alcóxido metálico se pueden usar solos, o en combinación de dos o más compuestos diferentes.

35 Un producto de la hidrólisis del alcóxido metálico usado en la presente invención es un producto obtenido hidrolizando un óxido metálico con una equivalencia de dos veces o más de agua.

40 Este producto de la hidrólisis se puede obtener hidrolizando un alcóxido metálico con una equivalencia de dos veces o más de agua, o produciendo un producto de la hidrólisis parcial del alcóxido metálico llevando a cabo la hidrólisis con una cantidad de agua menor que una equivalencia de dos veces con relación al alcóxido metálico, e hidrolizando después adicionalmente ese producto de la hidrólisis parcial con una cantidad predeterminada adicional de agua (de manera que, cuando se añade a la cantidad de agua usada en la hidrólisis parcial, la cantidad total de agua es una equivalencia de dos veces o más con relación al alcóxido metálico).

45 La reacción entre el alcóxido metálico y el agua se puede llevar a cabo sin usar un disolvente orgánico, mezclando simplemente el alcóxido metálico y el agua directamente, aunque en la presente invención el alcóxido metálico y el agua se hacen reaccionar preferentemente juntos en un disolvente orgánico.

No hay restricciones particulares en el agua usada, con la condición de que sea neutra, aunque, desde los puntos de vista de minimizar impurezas y lograr una película delgada orgánica densa, se prefiere el uso de agua pura, agua destilada, o agua de intercambio iónico.

50 La cantidad de agua usada es preferentemente una equivalencia de dos veces o más con relación al alcóxido metálico, y preferentemente una equivalencia de 2,0 a 8 veces, y lo más preferible una equivalencia de 3 a 5 veces.

Los métodos adecuados para reaccionar un alcóxido metálico y agua en un disolvente orgánico incluyen los siguientes:

- (1) un método en el que se añade agua, o agua que se ha diluido con un disolvente orgánico, a una disolución

de disolvente orgánico del alcóxido metálico, y

- (2) un método en el que se añade el alcóxido metálico o una disolución de disolvente orgánico del mismo a un disolvente orgánico que contiene agua suspendida o disuelta. En este caso, no hay restricciones particulares en la concentración del alcóxido metálico en el disolvente orgánico, con la condición de que la concentración inhiba la generación rápida de calor y proporcione un nivel adecuado de fluidez para permitir la agitación, aunque se prefiera una concentración en un intervalo de 5 a 30% en peso.

El disolvente orgánico usado es preferentemente capaz de dispersar el producto de la hidrólisis del alcóxido metálico como un dispersoide, y los ejemplos específicos incluyen los mismos disolventes orgánicos como los enunciados con relación a los productos de la hidrólisis parcial de alcóxidos metálicos.

- Adicionalmente, además del disolvente orgánico, también se describe anteriormente con relación a los productos de la hidrólisis parcial el uso de agua, ácidos, bases, o estabilizantes de la dispersión con el producto de la hidrólisis, y los mismos compuestos se pueden usar sin restricciones particulares.

- La temperatura de la reacción de hidrólisis del alcóxido metálico varía dependiendo de factores tales como la reactividad y estabilidad del alcóxido metálico usado, pero está típicamente en un intervalo desde -100°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente orgánico, y está preferentemente en un intervalo desde -100°C hasta -20°C. La hidrólisis también se puede llevar a cabo añadiendo el agua a una temperatura baja, permitiendo que la mezcla envejezca durante cierto período, y elevando después la temperatura del líquido de la reacción hasta una temperatura en un intervalo desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reflujo del disolvente, para efectuar la reacción de hidrólisis y de condensación por deshidratación.

- Los compuestos metálicos quelados o coordinados se pueden producir tomando una disolución de un compuesto metálico, y añadiendo después un agente quelante o compuesto de coordinación que sea capaz de formar un complejo con el metal del compuesto metálico. No hay restricciones particulares en los agentes quelantes o compuestos de coordinación usados, con la condición de que sean capaces de quelar o coordinar el metal de hidróxidos metálicos, alcóxidos metálicos, o productos de la hidrólisis obtenidos tratando alcóxidos metálicos con agua, formando de ese modo un complejo.

- Los ejemplos específicos de agentes quelantes o compuestos de coordinación adecuados incluyen ácidos carboxílicos alifáticos saturados, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, y ácido esteárico; ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, y ácido sebáico; ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido aleico, y ácido maleico; ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido benzoico, ácido toluico, y ácido ftálico; ácidos halogenocarboxílicos, tales como ácido cloroacético y ácido trifluoroacético; β -dicetonas, tales como acetilacetona, benzoilacetona, y hexafluoroacetilacetona; β -cetoésteres, tales como acetoacetato de metilo y acetoacetato de etilo; y compuestos heterocíclicos, tales como tetrahidrofurano, furano, ácido furancarboxílico, tiofeno, ácido tiofencarboxílico, piridina, ácido nicotínico, y ácido isonicotínico. Estos compuestos se pueden usar solos, o en combinaciones de dos o más compuestos diferentes.

- La cantidad añadida del agente quelante o compuesto de coordinación está típicamente en un intervalo desde 0,1 hasta 10 moles, y preferentemente desde 0,3 hasta 2 moles, e incluso más preferentemente desde 0,5 hasta 1,2 moles, por 1 mol de metal en el hidróxido metálico, alcóxido metálico, o producto de hidrólisis obtenido tratando un alcóxido metálico con agua.

- Tras la adición del agente quelante o compuesto de coordinación, se puede obtener una disolución del complejo metálico agitando a conciencia la mezcla combinada. La temperatura a la que se lleva a cabo esta agitación está típicamente en un intervalo desde 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente que se use. El tiempo de agitación está típicamente en un intervalo desde varios minutos hasta varias horas. El compuesto metálico quelado o coordinado se puede aislar antes del uso, o simplemente se puede usar la disolución del compuesto metálico quelado o coordinado obtenida al añadir el agente quelante o compuesto de coordinación a la disolución del compuesto metálico. Además, también se puede almacenar la disolución preparada del compuesto metálico quelado o coordinado.

- Los ejemplos de catalizadores de la condensación de silanol adecuados incluyen sales metálicas de ácidos carboxílicos, sales metálicas de carboxilatos, polímeros de sales metálicas de ácidos carboxílicos, quelatos de sales metálicas de ácidos carboxílicos, ésteres de titanato, y quelatos de ésteres de titanato. Los ejemplos específicos incluyen acetato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, dioctato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dioctato de dioctilestaño, diacetato de dioctilestaño, dioctanoato estannoso, naftenato de plomo, naftenato de cobalto, 2-etil-hexanoato de hierro, bisociltioglicolato de dioctilestaño, maleato de dioctilestaño, polímero de maleato de dibutilestaño, polímero de mercaptopropionato de dimetilestaño, bisacetilacetato de dibutilestaño, bisacetil-laurato de dioctilestaño, tetraetóxido de titanio, tetrabutóxido de titanio, tetrakispropóxido de

titanio, y bis(acetilacetoni)l) dipropóxido de titanio.

Los ejemplos de los ácidos orgánicos que se pueden usar en la presente invención incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido pivalico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, y ácido esteárico; ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico; ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados, tales como ácido acrílico, ácido propiólico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico y ácido oleico; ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados, tales como ácido fumárico y ácido maleico; ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido benzoico, ácido 4-clorobenzoico, y ácido naftalenocarboxílico; ácidos carboxílicos alifáticos que se han sustituido con un átomo de halógeno, tales como ácido monocloroacético y ácido trifluoroacético; ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido málico, y ácido cítrico; ácidos carboxílicos alifáticos que se han sustituido con un grupo aromático, tales como ácido fenilacético y ácido 3-fenilpropiónico; y ácidos sulfónicos, tales como ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, y ácido metanosulfónico.

De estos ácidos orgánicos, desde los puntos de vista de proporcionar una excelente activación del grupo hidrolizable del tensioactivo a base de metal, y de la facilidad de manipulación, se prefieren los ácidos orgánicos con un valor pKa (el negativo del logaritmo de la constante de disociación del ácido) en un intervalo de 1 a 6, y son particularmente deseables los ácidos orgánicos con un valor pKa de 2 a 5.

La constante de disociación del ácido Ka se puede medir de forma exacta mediante potenciometría, usando una variedad de electrodos diferentes tales como electrodos de vidrio, electrodos metálicos, electrodos de amalgamas metálicas, electrodos de oxidación-reducción, y electrodos selectivos de iones. En la presente invención, la constante de disociación del ácido Ka se puede determinar midiendo el pH en una disolución acuosa (o, en el caso de materiales que son insolubles en agua, en un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico adecuado, o en un disolvente orgánico adecuado). Dependiendo de las condiciones de medida, el valor pKa puede variar aproximadamente en $\pm 0,3$. La constante de disociación del ácido Ka y los valores pKa de una variedad de ácidos orgánicos se describen en A.E. Martell, R.M. Smith, Critical Stability Constants, Vol. 1, 2, 3, 5, Plenum Press (1974, 1975, 1977, 1982).

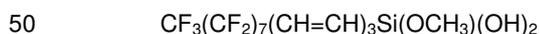
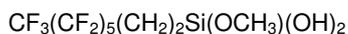
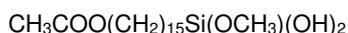
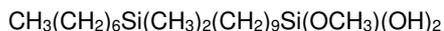
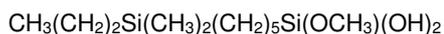
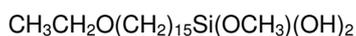
Los ejemplos de catalizadores de ácidos adecuados incluyen ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido bórico, y fluorobórico, ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido carbónico, ácido trifluoroacético, ácido p-toluenosulfónico, y ácido metanosulfónico, y generadores de fotoácidos que generan ácido al irradiarlos, tales como hexafluorofosfato de difenilyodonio y hexafluorofosfato de trifenilsulfonio.

No hay restricciones particulares en el tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo que se usa en la disolución (b) mencionada anteriormente, con la condición de que el tensioactivo contenga al menos un grupo hidroxilo y un grupo hidrófobo en la misma molécula. Los ejemplos específicos de este tipo de tensioactivo a base de metal incluyen los compuestos representados por la fórmula (III) mencionada anteriormente.

En la fórmula (III), R^1 , M, X, n y m son como se definen anteriormente. En aquellos casos en los que (m-n-1) es 2 o mayor, los grupos X pueden ser iguales o diferentes.

Adicionalmente, además del tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo, la disolución (b) puede contener también un catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal. Los ejemplos de este catalizador incluyen los mismos catalizadores que los usados en la disolución (a) mencionada anteriormente.

Los ejemplos específicos de compuestos representados por la fórmula (III) incluyen aquellos enunciados más abajo. En los siguientes ejemplos, los compuestos en los que el átomo metálico M es un átomo de silicio se muestran como ejemplos representativos, pero la presente invención no está limitada a estos casos.



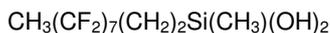
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
5	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
10	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$
15	$-\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
20	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$
25	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
30	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{HS})_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
35	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$

	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
5	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
10	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
15	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
20	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
25	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
30	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
35	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$

- $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
 5 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 10 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 15 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 20 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 25 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
 30 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_2(\text{OH})$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_2(\text{OH})$
 35 $\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$

	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{40}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
10	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})$
15	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$
20	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OH})_3$
25	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_{15}\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
30	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}=\text{CH})_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$
35	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$

	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
5	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
10	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
15	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
20	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_{40}(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
25	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CH}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$
30	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$
	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$
35	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$



Estos compuestos se pueden usar solos, o en combinaciones de dos o más compuestos diferentes.

10 El disolvente orgánico usado en la disolución (a) y la disolución (b) es preferentemente un disolvente a base de hidrocarburos, un disolvente a base de fluorocarbonos, o un disolvente a base de siliconas, y se prefieren particularmente los disolventes a base de hidrocarburos. Son particularmente deseables los disolventes con un punto de ebullición en un intervalo de 100 a 250°C.

15 Los ejemplos específicos de disolventes adecuados incluyen disolventes a base de hidrocarburos tales como n-hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, nafta de petróleo, nafta de disolventes, éter de petróleo, bencina de petróleo, isoparafina, parafina normal, decalina, gasolina industrial, queroseno, y lignoína; disolventes a base de fluorocarbonos, que incluyen disolventes a base de Freon tales como $\text{CBr}_2\text{ClCF}_3$, $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$, $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHFCl}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CBrFCBrF}_2$, $\text{CClF}_2\text{COFCF}_2\text{CCl}_3$, $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{Cl}$, $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$, y $\text{Cl}(\text{CF}_2\text{CFCl})_3\text{Cl}$, así como Florinate (un producto de 3M Corporation) y Afrude (un producto de Asahi Glass Co., Ltd.); y disolventes a base de siliconas, tales como dimetilsilicona, fenilsilicona, silicona modificada con alquilo, y poliéter silicona. Estos disolventes se pueden usar solos, o en combinación de dos o más disolventes diferentes.

20 No hay restricciones particulares en la cantidad del tensioactivo a base de metal en la disolución de disolvente orgánico, aunque, a fin de producir una película monomolecular densa, la cantidad del tensioactivo a base de metal está preferentemente en un intervalo de 0,1 a 30% en peso tanto para la disolución (a) como la disolución (b).

25 Además, en aquellos casos en los que se use la disolución (a), no hay restricciones particulares en la cantidad del catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal, con la condición de que el catalizador no afecte a las propiedades físicas de la película delgada orgánica monomolecular formada, y una cantidad típica de equivalente de óxido está en un intervalo de 0,001 a 1 mol, y preferentemente de 0,001 a 0,2 moles del catalizador por 1 mol del tensioactivo a base de metal.

30 Un método para producir una película delgada orgánica según la presente invención implica una etapa de poner en contacto un sustrato con la disolución (a) o la disolución (b) (en lo sucesivo, estas dos opciones se citan conjuntamente usando la expresión "disolución de disolvente orgánico"), en la que el contenido de agua en dicho disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en la que un potencial zeta para partículas agregadas de las moléculas que forman la película delgada orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película orgánica. Controlando el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico dentro de un cierto intervalo, es posible que se forme rápidamente una película delgada orgánica densa sobre sustratos formados a partir de todas las clases de materiales.

40 El contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico se determina en base a factores tales como el sustrato usado, la naturaleza del tensioactivo a base de metal, el catalizador, y el disolvente orgánico. Específicamente, el contenido debe ser menor que aquél que provoca problemas tales como la inhibición de la adsorción química a la superficie del sustrato, incapacidad para producir una película monomolecular densa, una gran pérdida en la cantidad del tensioactivo a base de metal usado, o desactivación del catalizador, pero debe ser suficientemente grande para permitir la aceleración y activación adecuadas de la formación de la película.

45 En aquellos casos en los que el sustrato se pone en contacto con la disolución usando un método de inmersión, una cantidad de agua que sea suficientemente grande para permitir la aceleración y activación adecuadas de la formación de la película se refiere a una cantidad que permite la formación de una película delgada orgánica densa y uniforme a lo largo de toda la superficie del sustrato vía una única operación de inmersión con un tiempo de contacto no mayor que 10 minutos, y preferentemente no mayor que 5 minutos. Según la invención, la cantidad es al menos 50 ppm, se prefiere una cantidad en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, o específicamente de 50 a 1000 ppm, y lo más deseable es una cantidad en un intervalo de 200 a 800 ppm. Si el contenido de agua sea 50 ppm o mayor, la formación de la película delgada orgánica se puede llevar a cabo rápidamente, y si el contenido de agua no es mayor que 1000 ppm, no surge el problema de desactivación del tensioactivo a base de metal y similar.

El contenido de agua aquí se refiere a un valor medido, obtenido mediante un método de Karl Fischer, para una

alícuota de la disolución tomada como muestra a partir de la disolución de disolvente orgánico, y no hay restricciones particulares en el aparato de medida, con tal de que use este tipo de método de medida. En aquellos casos en los que la disolución de disolvente orgánico sea homogénea, se toma como muestra una alícuota de la disolución a partir de la disolución homogénea y se mide; en aquellos casos en los que la capa de disolvente orgánico y la capa acuosa forman dos capas separadas, se toma como muestra una alícuota a partir de la capa de disolvente orgánico y se mide; y en aquellos casos en los que la capa acuosa está dispersa en el disolvente orgánico y es incapaz de ser separada, se toma como muestra una alícuota a partir de la dispersión y se mide.

No hay restricciones particulares en el método para preparar la disolución de disolvente orgánico que contiene el tensioactivo a base de metal, el catalizador, tal como un óxido metálico, que es capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal, y agua, y los ejemplos específicos incluyen los siguientes:

(1) un método en el que se añade agua a una disolución de disolvente orgánico que contiene el tensioactivo a base de metal y el catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal, y

(2) un método en el que se añade el tensioactivo a base de metal y el catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal a una disolución de disolvente orgánico que contiene el tensioactivo a base de metal y agua.

Además, a fin de suprimir cualquier reacción rápida, el agua añadida en el método (1), y el catalizador añadido en el método (2), se diluyen preferentemente con un disolvente orgánico o similar antes de la adición.

No hay restricciones particulares en la cantidad del catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal en aquellos casos en los que el catalizador sea un óxido metálico, hidróxido metálico, alcóxido metálico, compuesto metálico quelado o coordinado, producto de la hidrólisis parcial de un alcóxido metálico, o un producto de la hidrólisis obtenido tratando un alcóxido metálico con una equivalencia de dos veces o más de agua, con la condición de que el catalizador no tenga ningún efecto sobre las propiedades físicas de la película delgada orgánica monomolecular formada, pero se prefiere el uso de una cantidad de catalizador que esté típicamente en un intervalo de 0,001 a 1 mol, y preferentemente de 0,001 a 0,2 moles, o una cantidad equivalente de óxido que esté típicamente en un intervalo de 0,001 a 1 mol, y preferentemente de 0,001 a 0,2 moles, por 1 mol del tensioactivo a base de metal.

Además, en aquellos casos en los que el catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal sea un ácido orgánico, la cantidad del catalizador está típicamente en un intervalo de 0,001 a 100 moles, y preferentemente de 0,001 a 10 moles, por 1 mol del tensioactivo a base de metal. Usando una cantidad del catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal que cae en este intervalo, se puede formar rápidamente una película delgada orgánica monomolecular densa sin impurezas.

Una disolución formadora de película delgada orgánica de la presente invención se puede obtener agitando la mezcla del tensioactivo a base de metal mencionado anteriormente, disolvente orgánico, y el catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal. La temperatura de agitación está típicamente en un intervalo de -100C a +100C, y es típicamente de -20C a +50C. El tiempo de agitación está típicamente en un intervalo desde varios minutos hasta varias horas. Además, en este caso, preferentemente se usa tratamiento con ultrasonidos, para permitir que se obtenga una disolución formadora de una película delgada orgánica uniforme.

En algunos casos, se puede desarrollar en la disolución formadora de la película delgada orgánica preparada un precipitado que contiene óxido metálico o similar, y las impurezas tales como estas sustancias precipitadas se eliminan preferentemente en este punto para asegurar una película delgada orgánica monomolecular densa sin impurezas. Los precipitados se pueden eliminar fácilmente mediante una operación tal como filtración o decantación.

En la presente invención, durante la etapa de puesta en contacto del sustrato con la disolución anterior, el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico se mantiene en un intervalo predeterminado de 50 ppm al contenido saturado de agua del disolvente orgánico, y la misma disolución se usa preferentemente para llevar a cabo dos o más repeticiones de la etapa de puesta en contacto.

La expresión "intervalo predeterminado" se refiere al mismo intervalo predeterminado para el contenido de agua descrito anteriormente, y, manteniendo el contenido de agua en ese intervalo, se puede formar una película delgada orgánica densa y uniforme incluso cuando se llevan a cabo una pluralidad de repeticiones de la etapa de puesta en contacto sin cambiar la disolución. Usando la misma disolución y llevando a cabo una única etapa de puesta en contacto para dos o más sustratos, se pueden formar películas delgadas orgánicas densas y uniformes a lo largo de toda la superficie de contacto en un tiempo de contacto comparativamente corto.

La expresión "la misma disolución" excluye aquellos casos en los que, tras una única repetición de la etapa de puesta en contacto, toda o una porción de la disolución se desecha y se sustituye por disolución reciente, pero, como se describe anteriormente, incluye aquellos casos en los que se usa alguna forma de método para mantener el

contenido de agua de la disolución en un intervalo predeterminado.

Los ejemplos específicos de métodos para ajustar o mantener el contenido de agua dentro de un intervalo predeterminado incluyen los siguientes:

- 5 (1) un método en el que se proporciona una capa acuosa que está en contacto con la disolución de disolvente orgánico,
- (2) un método en el que se incorpora dentro de la disolución de disolvente orgánico un material que retiene agua en un estado hidratado,
- (3) un método en el que se pone en contacto un gas que contiene humedad con la disolución de disolvente orgánico, y
- 10 (4) un método en el que se añade apropiadamente agua.

Estos métodos se pueden usar solos, o en combinaciones de dos o más métodos diferentes.

No hay restricciones particulares en el agua usada, con tal de que sea neutra, aunque se prefiere el uso de agua pura o agua destilada. Además, el disolvente orgánico puede ser anhídrido, o ya puede contener una cierta cantidad de agua.

15 En el método (1) descrito anteriormente, en aquellos casos en los que se use un disolvente orgánico que se separa de la capa acuosa, tal como un disolvente a base de hidrocarburos, la capa acuosa puede coexistir en un estado separado de la capa de disolvente orgánico, o el disolvente orgánico se puede hacer circular o alimentar a través de la capa acuosa antes de formar una capa de disolvente orgánico separada.

20 En aquellos casos en los que se use un disolvente orgánico tal como un alcohol inferior, que no se separa del agua sino que muestra una elevada solubilidad para el agua, se puede usar un método en el que la disolución de disolvente orgánico y la capa acuosa se ponen en contacto vía una membrana o similar que es permeable al agua pero impermeable al disolvente orgánico.

25 En el método (2) descrito anteriormente, el material que retiene agua es preferentemente un material que hace que el agua no se separe dentro de la disolución de disolvente orgánico, y que no flote en la disolución de disolvente orgánico.

30 Los ejemplos específicos de materiales adecuados incluyen materiales que retienen el agua orgánicos, tales como polímeros que absorben agua; materiales que retienen el agua inorgánicos, tales como zeolitas, silicatos de arcillas, vermiculitas, y cerámicas porosas; así como compuestos tales como tensioactivos que son capaces de formar moléculas de micelas alrededor de un núcleo de agua en una disolución, y, de estos, son particularmente deseables los filtros de fibra de vidrio por la razón de que se puede evitar la contaminación por suciedad e impurezas.

Además, los compuestos capaces de formar moléculas de micelas alrededor de un núcleo de agua en una disolución, y más específicamente tensioactivos y similares, se pueden usar como el material que retiene agua, y estos materiales coexisten preferentemente dentro de la disolución en un estado hidratado.

35 Además, también es posible un método en el que se use un disolvente hidrófilo para mejorar la solubilidad de agua en el disolvente orgánico. El disolvente hidrófilo usado en tal caso se puede incorporar como un material capaz de retener agua.

40 No hay restricciones particulares en la cantidad de agua incorporada en el material que retiene agua, aunque se prefiere una cantidad de agua que haga que el agua no se separe del material que retiene agua en la disolución de disolvente orgánico. Además, el agua se puede añadir o incorporar simplemente en un material capaz de retener el agua. Además, proporcionando el material que retiene agua ya sea en la interfaz entre la disolución y la atmósfera externa, o en disposición continua desde la atmósfera externa hasta el interior de la disolución, el contenido de agua en la disolución se puede reabastecer absorbiendo humedad desde la humedad en la atmósfera externa.

45 En el método (3) descrito anteriormente, no hay restricciones particulares en el gas usado, con tal de que no tenga efecto sobre los componentes en la disolución, y los ejemplos de gases adecuados incluyen aire, nitrógeno gaseoso, y argón gaseoso.

Los ejemplos de métodos adecuados para obtener un gas que contiene humedad incluyen métodos en los que se incorpora la humedad en el gas, y métodos en los que el gas se humidifica.

Los ejemplos de métodos para incorporar humedad en el gas incluyen métodos en los que el gas se sumerge en agua; métodos de poner en contacto agua y gas, tales como la puesta en contacto del gas con la superficie de agua

o agua caliente; y métodos en los que se usa como tal un gas que contiene vapor de agua.

Los ejemplos de métodos para humidificar gases incluyen métodos de humidificación de vapor, métodos de humidificación de inyección de agua, y métodos de calentamiento de vaporización.

5 Los ejemplos de métodos para poner en contacto un gas que contiene humedad y la disolución de disolvente orgánico incluyen métodos para soplar el gas que contiene humedad en la disolución de disolvente orgánico o sobre la superficie de la disolución de disolvente orgánico; métodos en los que se deja reposar la disolución de disolvente orgánico, si es necesario mientras se agita, en una atmósfera del gas que contiene humedad; y métodos en los que la disolución de disolvente orgánico se deja reposar, si es necesario mientras se agita, en una atmósfera húmeda. En los métodos para soplar el gas que contiene humedad, si es necesario también se puede usar un aparato de
10 soplado, un aparato de limpieza, y un aparato de filtración y similar.

Además, los ejemplos específicos del método (4) descrito anteriormente incluyen métodos en los que se observan disminuciones del contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico, y entonces se añade una cantidad equivalente de agua, o agua que se ha diluido con un disolvente orgánico cosoluble o el mismo disolvente orgánico como la disolución de disolvente orgánico; y métodos en los que se suministra a la disolución una disolución de disolvente orgánico que contiene una cierta cantidad de agua.
15

No hay restricciones particulares en el sustrato usado en el método para producir una película delgada orgánica según la presente invención, aunque se prefieren sustratos con superficies que incluyan grupos funcionales capaces de interactuar con las moléculas en la disolución de disolvente orgánico que forma la película delgada orgánica, y son particularmente deseables sustratos que incluyan hidrógeno activo en la superficie. Usando un sustrato que
20 incluya hidrógeno activo en la superficie, el hidrógeno activo en la superficie del sustrato y las moléculas en la disolución de disolvente orgánico pueden sufrir una interacción química, permitiendo así la formación fácil sobre la superficie del sustrato de una película químicamente adsorbida.

Un hidrógeno activo se refiere a un hidrógeno que se disocia fácilmente como un protón, y los ejemplos de grupos funcionales que contienen un hidrógeno activo incluyen grupos hidroxilo (-OH), grupos carboxilo (-COOH), grupos formilo (-CHO), grupos imino (=NH), grupos amino (-NH₂), y grupos tiol (-SH). De estos, se prefieren los grupos hidroxilo.
25

Los ejemplos específicos de sustratos que tienen grupos hidroxilo sobre la superficie del sustrato incluyen metales tales como aluminio, cobre, y acero inoxidable, vidrio, obleas de silicio, cerámica, plástico, papel, fibras naturales y sintéticas, cuero, y otros materiales hidrófilos. De estos, se prefieren sustratos formados a partir de metales, vidrio,
30 obleas de silicio, cerámica, y plástico.

En el caso de sustratos formados a partir de materiales tales como plásticos o fibras sintéticas que no tienen grupos hidroxilo en la superficie, los grupos hidrófilos se pueden introducir pretratando la superficie del sustrato en una atmósfera de plasma que contenga oxígeno (por ejemplo durante 20 minutos a 100 W), o sometiendo la superficie del sustrato a un tratamiento de corona. Los sustratos formados a partir de resinas poliamídicas o resina de poliuretano o similares tienen grupos imino en la superficie, y los átomos de hidrógeno activo de estos grupos imino y los grupos alcoxisililo o similares del tensioactivo a base de metal pueden sufrir una reacción de desalcoholización, formando de ese modo enlaces siloxánicos (-SiO-), significando que los sustratos no requieren ningún tratamiento de superficie particular.
35

Además, en aquellos casos en los que se use un sustrato que no tenga átomos de hidrógeno activos en la superficie, la superficie del sustrato se puede poner en contacto en primer lugar con al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en SiCl₄, SiHCl₃, SiH₂Cl₂, y Cl-(SiCl₂O)_b-SiCl₃ (en el que b representa un número natural), y entonces se puede llevar a cabo una reacción de deshidrocloración, formando así una capa base de sílice que contiene átomos de hidrógeno activos sobre la superficie del sustrato.
40

No hay restricciones particulares en el método usado para poner en contacto la disolución de disolvente orgánico con el sustrato, y se pueden usar métodos convencionales. Los ejemplos específicos de métodos adecuados incluyen métodos de inmersión, métodos de revestimiento por giro, métodos de pulverización, métodos de revestimiento con rodillo, métodos con barra de Meyer, métodos de serigrafía, y métodos de revestimiento mediante cepillo, y de estos se prefieren los métodos de inmersión.
45

La etapa de puesta en contacto de la disolución de disolvente orgánico con el sustrato puede implicar un único contacto durante un período más largo, o una pluralidad de repeticiones de un período de contacto más corto. También se puede usar ultrasonido para promover la formación de la película.
50

No hay restricciones particulares en la temperatura a la que se produce el contacto, con tal de que la temperatura esté dentro de un intervalo que permita que se mantenga la estabilidad de la disolución, aunque típicamente la temperatura está dentro de un intervalo desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reflujo del disolvente usado para preparar la disolución. A fin de asegurar una temperatura favorable para el contacto, la disolución se
55

puede calentar, o el propio sustrato se puede calentar.

La etapa de puesta en contacto del sustrato con la disolución de disolvente orgánico es preferentemente una etapa en la que el sustrato se sumerge (empapa) en la disolución de disolvente orgánico. Los ejemplos específicos de métodos de inmersión del sustrato mientras se mantiene el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico incluyen los siguientes:

- 5
- (a) un método que proporciona un tanque de ajuste del contenido de agua y un tanque de inmersión del sustrato, en el que la disolución para la cual el contenido de agua se ha ajustado en el tanque de ajuste del contenido de agua se hace circular a través del tanque de inmersión del sustrato,
- 10
- (b) un método que proporciona una pluralidad de tanques de inmersión del sustrato, en el que, mientras que el sustrato es sumergido en uno de los tanques de inmersión del sustrato, se ajusta el contenido de agua en el otro tanque u otros tanques de inmersión del sustrato, y
- (c) un método en el que se proporciona un dispositivo para mantener el contenido de agua mencionado anteriormente dentro de un intervalo predeterminado, en contacto directo con el tanque de inmersión del sustrato, permitiendo de ese modo el reabastecimiento apropiado del contenido de agua.

15

Tras la terminación de la etapa de puesta en contacto del sustrato con la disolución de disolvente orgánico, se puede proporcionar una etapa (B) de lavado de la superficie del sustrato, con el fin de eliminar los reactivos en exceso o las impurezas adheridas a la superficie del sustrato. Proporcionando una etapa de lavado, se puede controlar el grosor de la película.

20

No hay restricciones particulares en el método de lavado empleado, con tal de que el método sea capaz de eliminar las sustancias que se adhieren desde la superficie del sustrato, y en los ejemplos específicos de métodos adecuados incluyen métodos en los que el sustrato se sumerge en un disolvente capaz de disolver el tensioactivo a base de metal; métodos en los que el sustrato se deja reposar, ya sea a vacío o en una atmósfera de presión normal, para permitir que transcurra la evaporación, y métodos en los que se usa un gas inerte, tal como nitrógeno gaseoso seco, para eliminar mediante soplado cualquier residuo de la superficie del sustrato.

25

Además, también se puede proporcionar una etapa (C) de calentamiento del sustrato tras la etapa de puesta en contacto del sustrato con la disolución de disolvente orgánico, con el fin de estabilizar la película formada en la superficie del sustrato. Esta etapa (C) de calentar el sustrato se proporciona preferentemente tras la etapa (B) de lavado mencionada anteriormente. La temperatura de calentamiento se puede seleccionar según factores tales como la estabilidad del sustrato y la película.

30

En la presente invención, la etapa de puesta en contacto del sustrato con la disolución de disolvente orgánico se lleva a cabo preferentemente en un espacio que se mantiene a una unidad de al menos 40% de RH, e incluso es más deseable llevar a cabo la etapa en un espacio que se mantiene a una humedad de al menos 60% de RH. En este tipo de espacio, el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico se puede mantener más favorablemente, queriendo decir que, incluso si los sustratos se ponen en contacto de forma continua con la disolución, todavía se pueden formar películas monomoleculares densas con buena reproducibilidad.

35

El método para producir una película delgada orgánica según la presente invención se puede usar ya sea para la producción de una película monomolecular, o para la producción de una película de múltiples capas de dos o más capas, pero es particularmente adecuado para la producción de películas monomoleculares. Además, este método también se puede usar como un método para formar una película sobre una superficie mediante adsorción física.

40

Un ejemplo de un método adecuado para almacenar la disolución usada en el método para producir una película delgada orgánica según la presente invención implica tratar la disolución de disolvente orgánico que contiene (α) un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidrolizable, y un catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal, o (β) un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo, con agua, ajustando de ese modo el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico a un valor dentro de un intervalo predeterminado, y manteniendo después el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico en ese intervalo predeterminado mientras que la disolución se cierra herméticamente dentro de una vasija. Los ejemplos de métodos adecuados para ajustar el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico a un valor dentro de un intervalo predeterminado, y para mantener después el contenido de agua en la disolución de disolvente orgánico dentro de ese intervalo predeterminado, incluyen los mismos métodos que los descritos anteriormente.

45

50

El cierre hermético de la disolución dentro de una vasija evita cualquier volatilización del contenido de agua, junto con el disolvente orgánico, en contacto con la atmósfera. El contenido de agua en la disolución formadora de la película delgada orgánica de la presente invención afecta a la capacidad formadora de la película delgada orgánica de la disolución, y en consecuencia el contenido de agua en la disolución se mantiene preferentemente dentro de un intervalo predeterminado, incluso durante el almacenamiento.

Usando el método para producir una película delgada orgánica descrita anteriormente, se pueden obtener películas monomoleculares, películas de autoensamblaje, películas químicamente adsorbidas, y películas que combinan todas estas propiedades.

2) Disolución formadora de película de autoensamblaje

5 En una disolución formadora de película de autoensamblaje de la presente invención, las moléculas para formar la película de autoensamblaje forman un agregado en la disolución.

10 En una disolución de disolvente orgánico en la que el contenido de agua se ajusta dentro de un intervalo predeterminado (en lo sucesivo citada aquí como la "disolución formadora de película delgada orgánica"), en aquellos casos en los que las moléculas para formar la película delgada orgánica forman un agregado en la disolución, la película delgada orgánica resultante es una película de autoensamblaje (y en estos casos, la disolución formadora de película delgada orgánica se denomina una "disolución formadora de película de autoensamblaje").

15 En la fórmula IV mencionada anteriormente, con la excepción de que el grupo X^1 representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, R^{11} , M^1 , n_1 y m_1 tienen los mismos significados que R^1 , M , n y m , respectivamente, dentro de la fórmula (I) mencionada anteriormente.

Además, en la fórmula (V) mencionada anteriormente, con la excepción de que el grupo X^2 representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, R^{21} , R^{31} , R^{41} , M^2 , Y^2 , p_1 , q_1 , m_2 , y r_2 tienen los mismos significados que R^2 , R^3 , R^4 , M , Y , p , q , m , y r respectivamente dentro de la fórmula (II) mencionada anteriormente.

20 Los ejemplos específicos de los compuestos representados por la fórmula (IV) o la fórmula (V) incluyen aquellos compuestos listados en relación con la fórmula (I) y fórmula (II) mencionadas anteriormente.

X^1 y X^2 no necesitan incluir necesariamente grupos hidrolizables, y también son adecuados compuestos que contienen grupos hidroxilo, tales como aquellos representados por la fórmula (III) mencionada anteriormente.

25 En la presente invención, una película de autoensamblaje se refiere a una película que se forma con una estructura regular sin ninguna fuerza impuesta externa. En la disolución formadora de película de autoensamblaje, las moléculas del tensioactivo a base de metal no están solvatadas por el disolvente, queriendo decir que, en lugar de existir aisladamente, se agrupan juntas, formando un agregado.

30 En aquellos casos en los que se usa como tensioactivo a base de metal un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidrolizable, el agregado se obtiene mediante tratamiento del tensioactivo a base de metal con el catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal, y agua, mientras que, en aquellos casos en los que se usa como el tensioactivo a base de metal un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo, el agregado se obtiene mediante tratamiento del tensioactivo a base de metal con agua.

35 Los ejemplos de configuraciones adecuadas para el agregado incluyen configuraciones en las que las moléculas están agregadas juntas vía fuerzas intermoleculares, enlace de coordinación, o enlace de hidrógeno entre porciones hidrófobas o porciones hidrófilas en las moléculas; las configuraciones en las que las moléculas que forman la película están enlazadas juntas vía enlaces covalentes; configuraciones en las que se forman micelas o similares ya sea alrededor, o vía, otro medio tal como agua que actúa como un núcleo o un medio; y configuraciones que emplean una combinación de lo anterior.

40 No hay restricciones particulares en la forma del agregado, y las formas esféricas, similares a cadenas, o similares a bandas son todas ellas adecuadas. No hay restricciones particulares en el diámetro medio de las partículas del agregado, aunque se prefieren diámetros en un intervalo de 10 a 1.000 nm.

45 Según la invención, el valor del potencial zeta (el voltaje electrocinético de interfaz) del agregado es mayor que el potencial zeta del sustrato en la misma disolución. Son particularmente deseables los casos en los que el potencial zeta del agregado es positivo y el potencial zeta del sustrato es negativo. Usando una disolución formadora de película de autoensamblaje que forma un agregado con este tipo de potencial zeta, se puede producir una película monomolecular densa que muestra cristalinidad.

3) Película químicamente adsorbida

50 Una película químicamente adsorbida de la presente invención es una película químicamente adsorbida formada sobre la parte superior de un sustrato, en el que el sustrato no es cristalino, y la película químicamente adsorbida es cristalina. En otras palabras, la película es cristalina independientemente de si el sustrato muestra cristalinidad o no. En este caso, el término "cristalino" incluye tanto policristales como cristales individuales.

4) Método para producir película monomolecular

Un método para producir una película monomolecular según la presente invención es un método que incluye una etapa en la que se aplica a la superficie de un sustrato una disolución que contiene un tensioactivo a base de metal, usando al menos un método seleccionado de un grupo que consiste en métodos de inmersión, métodos de revestimiento por giro, métodos de revestimiento con rodillo, métodos con barra de Meyer, métodos de serigrafía, métodos de impresión *offset*, métodos de revestimiento mediante cepillo, y métodos de pulverización, y, en esa etapa, se escurre sobre el sustrato una disolución que contiene un tensioactivo a base de metal que tiene un grupo hidrocarbonoxi o grupo aciloxi como grupo hidrolizable, y después se aplica presión desde la parte superior de la disolución escurrida para extender la disolución por todo el sustrato. No hay restricciones particulares en la cantidad de disolución escurrida sobre el sustrato, o la localización en la que se escurre la disolución, y estos factores se pueden seleccionar según la localización deseada y el área superficial para la película monomolecular a formar.

No hay restricciones particulares en el método usado para aplicar presión desde la parte superior de la disolución escurrida, con la condición de que el método permita que la disolución escurrida se extienda por toda la superficie del sustrato, y los ejemplos específicos de métodos adecuados incluyen métodos en los que se deposita sobre la parte superior de la superficie del sustrato una película, una lámina, o una placa plana y después se aplica presión usando un rodillo.

La disolución de disolvente que contiene el tensioactivo a base de metal también contiene preferentemente un catalizador capaz de activar el grupo hidrolizable del tensioactivo a base de metal.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra diagramas de difracción de rayos X de cristales de la película delgada para películas delgadas orgánicas SAM-25 a SAM-27.

La FIG. 2 muestra mapas SPM durante un proceso para formar SAM-27, en los que los mapas representan la película delgada orgánica obtenida tras tiempos de inmersión de (a) menos de 1 segundo, (b) 15 segundos, (c) 30 segundos, y (d) 1 minuto.

La FIG. 3 muestra mapas de SPM durante un proceso para formar SAM-31, en el que los mapas representan la película delgada orgánica obtenida tras tiempos de inmersión de (a) menos de 1 segundo, (b) 15 segundos, (c) 1 minuto, y (d) 5 minutos.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

Lo siguiente es una descripción más detallada de la presente invención usando una serie de ejemplos, aunque el alcance de la presente invención no está restringido de ningún modo por los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

(1) Preparación de catalizador -1

Se disolvieron 12,4 g de tetraisopropóxido de titanio (A-1, pureza: 99%, concentración equivalente de óxido de titanio: 28,2% en peso, fabricado por Nippon Soda Co., Ltd.) en 45,0 g en un matraz de cuatro bocas, y tras sustituir el aire del interior del matraz por nitrógeno gaseoso, la temperatura se enfrió hasta -80°C en un baño de etanol/nitrógeno líquido. En una vasija separada, se mezclaron 1,26 g de agua de intercambio iónico ($H_2O/Ti = 1,6$ (relación molar)) con 11,3 g de isopropanol, se enfrió hasta una temperatura de -80 a -70°C, y después se añadió gota a gota al matraz de cuatro bocas anterior, con agitación constante. Durante la adición gota a gota, la temperatura del líquido dentro del matraz se mantuvo a -80 a -70°C. Tras terminar la adición gota a gota, la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos con enfriamiento continuo, y la temperatura se elevó entonces hasta la temperatura ambiente con agitación constante, produciendo una disolución parcialmente hidrolizada incolora y transparente (C-1) con una concentración equivalente de óxido de titanio de 5% en peso.

(2) Preparación de catalizador -2

En un matraz de cuatro bocas en el que se ha sustituido el aire por nitrógeno gaseoso, se disolvieron 530 g de tetraisopropóxido de titanio (A-1, pureza: 99%, concentración equivalente de óxido de titanio: 28,2% en peso, fabricado por Nippon Soda Co., Ltd.) en 1960 g de tolueno, y la temperatura se enfrió hasta -15°C en un baño de etanol/hielo seco. En una vasija separada, se mezclaron 30,4 g de agua de intercambio iónico (relación molar (H_2O/Ti) = 0,9) con 274 g de isopropanol, y después se añadió gota a gota al matraz de cuatro bocas anterior con agitación constante durante un periodo de 90 minutos. Durante la adición gota a gota, la temperatura del líquido dentro del matraz se mantuvo a -15 a -10°C. Tras terminar la adición gota a gota, la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a -10°C, la temperatura se elevó hasta la temperatura ambiente, y la agitación se continuó durante otra hora, produciendo una disolución transparente incolora. Esta disolución se enfrió hasta -80°C en un baño de etanol/hielo seco, y se añadió gota a gota con agitación constante durante un periodo de 90 minutos una disolución mixta de 20,3 g de agua de intercambio iónico (H_2O/Ti) = 0,6) y 183 g de isopropanol. Tras terminar la

adición gota a gota, la temperatura se devolvió lentamente hasta la temperatura ambiente durante un período de tres horas, y la disolución se dejó a reflujo durante dos horas a una temperatura de 90 a 100°C, produciendo una disolución incolora y transparente parcialmente hidrolizada (C-2), con una concentración equivalente de óxido de titanio de 5% en peso. Esta disolución fue un sol monodisperso bien definido, con un diámetro medio de partículas de 5,6 nm.

5

(3) Preparación de catalizador -3

Se mezclaron juntos en un matraz en una atmósfera de nitrógeno gaseoso a una temperatura del líquido de 18°C 17,79 g (62,6 mmoles) de tetraisopropóxido de titanio (A-1, pureza: 99%, concentración equivalente de óxido de titanio: 28% en peso, fabricado por Nippon Soda Co., Ltd.) y 65,31 g de tolueno anhidro, produciendo una disolución. Después se añadió una mezcla de 1,69 g de agua (93,9 mmoles, $H_2O/Ti = 1,5$ (relación molar)), 30,42 g de isopropanol anhidro, y 30,42 g de tolueno anhidro (la concentración de agua fue equivalente al 22% que representa la solubilidad saturada de agua en un disolvente mixto de isopropanol-tolueno) a la disolución gota a gota con agitación constante durante dos horas, manteniéndose la temperatura del líquido a 18 a 20°C, produciendo así una disolución transparente amarillo pálido. Cuando la disolución se agitó entonces durante otras 1,5 horas a 18°C, el color amarillo se oscureció ligeramente, pero cuando la disolución se puso entonces a reflujo durante 2,5 horas se obtuvo una disolución transparente incolora. La concentración de óxido de la disolución fue 3,4% en peso. Entonces se añadió tolueno a esta disolución para diluir la concentración de óxido hasta 1,0% en peso, completando así la preparación de un catalizador (C-3).

10

15

(4) Preparación de catalizador -4

Un sol de sílice disperso en isopropanol (IPA) (IPA-ST-S, 25% en peso, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.) se dispersó en tolueno anhidro, produciendo así una dispersión (C-4) con una concentración equivalente de sílice de 1% en peso.

20

(5) Preparación de catalizador -5

Se disolvieron 12,4 g de tetraisopropóxido de titanio (A-1, pureza: 99%, concentración equivalente de óxido de titanio: 28,2% en peso, fabricado por Nippon Soda Co., Ltd.), en 45,0 g de tolueno en un matraz de cuatro bocas, y tras sustituir el aire interior del matraz por nitrógeno gaseoso la temperatura se enfrió hasta -20°C en un baño de etanol/hielo seco. En una vasija separada, se mezclaron 1,26 g de agua de intercambio iónico ($H_2O/Ti = 1,6$ (relación molar)) con 11,3 g de isopropanol, se enfrió hasta una temperatura de -20°C, y después se añadió gota a gota al matraz de cuatro bocas anterior con agitación constante. Durante la adición gota a gota, la temperatura del líquido dentro del matraz se mantuvo a -20°C. Tras terminar la adición gota a gota, la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos con enfriamiento continuo, y la temperatura se elevó entonces hasta la temperatura ambiente con agitación constante, produciendo una disolución incolora y transparente parcialmente hidrolizada (C-5) con una concentración equivalente de óxido de titanio de 5% en peso.

25

30

(6) Preparación de catalizador -6

Se disolvió tetraquis(trimetilsiloxi)titanio (fabricado por Gelest Inc.) en tolueno anhidro, produciendo una disolución catalítica (C-6) con una concentración de 1% en peso.

35

(7) Preparación de catalizador -7

Con la excepción de añadir gota a gota el agua de intercambio iónico a -40°C, se preparó una disolución parcialmente hidrolizada (C-7) de la misma manera como la preparación de catalizador -1.

40

(8) Tensioactivo a base de metal -1

El material M-1 descrito más abajo se usó como el tensioactivo a base de metal para preparar una disolución formadora de película delgada orgánica.

M-1: n-octadeciltrimetoxisilano (ODS), fabricado por Gelest Inc.

(9) Tensioactivo a base de metal -2

Usando el método descrito más abajo, se preparó M-2: n-octadeciltrihidroxisilano (ODHS) como el tensioactivo a base de metal para preparar una disolución formadora de película delgada orgánica.

45

Un matraz de cuatro bocas en el que se había sustituido el aire por nitrógeno gaseoso se cargó con 82 g de etanol anhidro, 0,6 g de ácido clorhídrico 0,1 N, y 9 g de agua, y la mezcla se enfrió hasta 0°C. Subsiguientemente, con la mezcla en el interior del matraz sufriendo agitación constante, se añadieron gota a gota 7,8 g de octadeciltrióxido de silicio. Tras terminar esta adición gota a gota, la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante tres horas. El líquido de la reacción se separó entonces por filtración, y el sólido se secó a vacío a

50

temperatura ambiente durante dos horas, produciendo 4,4 g de un polvo blanco (M-2) (rendimiento: 72%).

(10) Método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -1

5 Se añadió agua de intercambio iónico a tolueno anhidro y se agitó vivamente, produciendo el tolueno hidratado mostrado en la Tabla 1. El tensioactivo M-1 a base de metal se añadió a este tolueno hidratado en cantidad suficiente para producir una concentración final de 0,5% en peso, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Subsiguientemente, uno de los catalizadores C-1 a C-4 se añadió gota a gota a la disolución en una cantidad predeterminada mostrada en la Tabla 1, y, tras terminar la adición gota a gota, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante tres horas, produciendo una disolución (SA-1 a SA-10).

(11) Método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -2

10 El tensioactivo M-1 a base de metal se añadió a tolueno hidratado con un contenido de agua de 350 ppm, en cantidad suficiente para producir una concentración final de 0,5% en peso, y la mezcla se agitó entonces a temperatura ambiente durante 30 minutos. Subsiguientemente, uno de los catalizadores C-1 a C-4 se añadió gota a gota a la disolución en una cantidad predeterminada, y, tras terminar la adición gota a gota, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante tres horas. Una muestra de 100 g de cada una de las disoluciones así formadas se transfirió a una botella, se sumergió en el fondo de la botella un papel de filtro de fibra de vidrio de diámetro 3 cm
15 (GA-100, fabricado por Toyo Roshi Co., Ltd.) que se había humedecido a conciencia con agua, y la botella se cerró herméticamente. La botella se dejó reposar entonces a temperatura ambiente durante dos horas, produciendo una disolución (SA-11 a SA-14).

(12) Método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -3

20 El tensioactivo M-1 a base de metal se añadió a tolueno hidratado con un contenido de agua de 350 ppm, en cantidad suficiente para producir una concentración final de 0,5% en peso, y la mezcla se agitó entonces a temperatura ambiente durante 30 minutos. Subsiguientemente, uno de los catalizadores C-1 a C-7 se añadió gota a gota a la disolución en una cantidad predeterminada, y, tras terminar la adición gota a gota, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante tres horas. Una muestra de 100 g de cada una de las disoluciones así formadas se transfirió a una botella, y usando un soplador de 18 l/minuto y un filtro de bola de vidrio Kinoshita, se burbujeó vapor
25 de agua saturado a través de la disolución a 25°C, produciendo una disolución (SA-15 a SA-18, SA-22 a SA-25) con un contenido de humedad ajustado.

(13) Método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -4

30 Se añadió agua de intercambio iónico a tolueno anhidro y se agitó vivamente, produciendo un tolueno hidratado con un contenido de agua de 100 ppm. El tensioactivo M-1 a base de metal se añadió a este tolueno hidratado en una cantidad suficiente para producir una concentración final de 0,5% en peso, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Subsiguientemente, el catalizador C-3 se añadió gota a gota a la disolución en la cantidad predeterminada mostrada en la Tabla 1, y, tras terminar la adición gota a gota, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante tres horas. Una muestra de 100 g de cada una de las disoluciones así formadas se transfirió a una botella, se añadieron 10 g de agua de intercambio iónico, la botella se cerró herméticamente, y la
35 mezcla se agitó entonces durante 5 minutos a 25°C, suficientemente suave para evitar el emulsionamiento, produciendo así una disolución con un contenido saturado de agua (SA-19 y SA-20). Tras agitar, el agua se separó y formó una capa acuosa.

(14) Método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -5

40 Usando el método descrito anteriormente en el método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -3 (y usando el catalizador C-3), se usó tolueno con un contenido de agua desconocido, y, ajustando el tiempo de burbujeo, se obtuvo una disolución con un contenido de agua de 250 ppm (SA-21).

(15) Método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -6

45 El tensioactivo M-2 a base de metal se añadió a tetrahidrofurano (THF) con un contenido de agua de 400 ppm, en cantidad suficiente para producir una concentración final de 0,5% en peso, y la mezcla se agitó entonces a temperatura ambiente durante tres horas. Una muestra de 100 g de la disolución así formada se transfirió a una botella, se sumergió en el fondo de la botella un papel de filtro de fibra de vidrio de 3 cm de diámetro (GA-100, fabricado por Toyo Roshi Co., Ltd.) que se había humedecido a conciencia con agua, y la botella se cerró herméticamente. La botella se dejó reposar entonces a temperatura ambiente durante dos horas, produciendo una
50 disolución (SA-26).

(16) Método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -7

Se prepararon disoluciones comparativas formadoras de película delgada orgánica (R-1 a R-6) de la manera como

se describe más abajo.

R-1: Con la excepción de no añadir el agua de intercambio iónico, se preparó una disolución de la misma manera como el método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -1.

5 R-2 a R-4: Se añadió agua de intercambio iónico a tolueno anhidro y se agitó vivamente, produciendo tolueno hidratado con un contenido de agua de 100, 210 y 94 ppm, respectivamente. El tensioactivo M-1 a base de metal se añadió entonces a la disolución en una cantidad suficiente para producir una concentración final de 0,5% en peso, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Subsiguientemente, se añadió gota a gota a la disolución una cantidad predeterminada del catalizador C-2, y, tras terminar la adición gota a gota, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante tres horas, terminando la preparación.

10 R-5: Con la excepción de no añadir el catalizador, se preparó una disolución de la misma manera como el método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -1.

R-6: El tensioactivo M-1 a base de metal se disolvió en tolueno anhidro, y tras agitar a temperatura ambiente durante 30 minutos, el catalizador C-5 se añadió gota a gota, y la mezcla resultante se agitó entonces a temperatura ambiente durante tres horas para terminar la preparación.

15 (17) Evaluación de las disoluciones formadoras de película delgada orgánica

El contenido de agua en cada disolvente o disolución, el diámetro medio de las partículas, y el potencial zeta se midieron usando los métodos descritos más abajo. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

20 En la Tabla 1, el valor para el contenido de agua antes del tratamiento se refiere al contenido de agua en el tolueno para SA-1 a SA-10, y R-1 a R-6, al contenido de agua de la disolución antes de la inserción del papel de filtro de fibra de vidrio para SA-11 a SA-14, al contenido de agua en la disolución antes del burbujeo para SA-15 a SA-18, y SA-22 a SA-25, y al contenido de agua en la disolución antes de la adición del agua para SA-19 y SA-20.

<Contenido de agua>

El contenido de agua se midió usando un aparato medidor de la humedad de Karl Fischer (CA-07, fabricado por Dia Instruments Co., Ltd.) usando un método de valoración colorimétrico.

25 <Diámetro medio de las partículas>

El diámetro medio de las partículas se midió usando un aparato de medida del diámetro de partículas mediante dispersión dinámica de la luz (HPPS, fabricado por Malvern Instruments Ltd.).

<Potencial zeta>

30 El potencial zeta se midió usando un medidor de potencial zeta mediante láser (ELS-8000, fabricado por Otsuka Electronics Co., Ltd.).

Tabla 1

Disolución formadora de película delgada orgánica	Catalizador (C)	Relación de mezclamiento* entre M-1 y C	Contenido de agua antes del tratamiento (ppm)	Contenido de agua en la disolución (ppm)	Diámetro medio de las partículas de las partículas en la disolución	Potencial zeta
SA-1	C-1	95:5	1000	520	-	-
SA-2	C-1	90:10	800	480	-	-
SA-3	C-2	99:1	700	510	-	-
SA-4	C-2	90:10	1000	485	-	-
SA-5	C-2	60:40	1000	380	-	-
SA-6	C-3	95:5	800	450	-	-
SA-7	C-3	90:10	1000	480	-	-
SA-8	C-4	90:10	1000	390	-	-

ES 2 368 844 T3

Disolución formadora de película delgada orgánica	Catalizador (C)	Relación de mezclamiento* entre M-1 y C	Contenido de agua antes del tratamiento (ppm)	Contenido de agua en la disolución (ppm)	Diámetro medio de las partículas de las partículas en la disolución	Potencial zeta
SA-9	C-2	90:10	450	140	-	-
SA-10	C-2	90:10	320	107	-	-
SA-11	C-1	90:10	145	550	-	-
SA-12	C-2	90:10	150	560	-	-
SA-13	C-3	90:10	132	580	-	-
SA-14	C-4	90:10	110	560	-	-
SA-15	C-1	90:10	145	570	-	-
SA-16	C-2	90:10	150	580	-	-
SA-17	C-3	90:10	132	580	-	-
SA-18	C-4	90:10	110	570	-	-
SA-19	C-3	95:5	110	540	-	-
SA-20	C-3	90:10	110	530	-	-
SA-21	C-3	90:10	-	250	-	-
SA-22	C-7	90:10	240	467	-	-
SA-23	C-5	90:10	250	520	42 nm	+47 mV
SA-24	C-5	50:50	220	490	23 nm	+53 mV
SA-25	C-6	98: 2	230	510	150 nm	+116 mV
SA-26	-	-	-	410	-	-
R-1	C-2	90:10	7	12	-	-
R-2	C-2	90:10	100	35	-	-
R-3	C-2	90:10	210	82	-	-
R-4	C-2	90:10	94	40	-	-
R-5	-	-	350	510	Medida imposible	0 mV
R-6	C-5	90:10	3	2	Medida imposible	0 mV

* (número de moles de M-1): (número equivalente de óxido metálico de moles de componente metálico en la disolución de C)

A partir de la Tabla 1, resulta evidente que, en las disoluciones SA-1 a SA-10, el contenido de agua en el tolueno disminuye hasta aproximadamente la mitad del valor inicial al preparar la disolución formadora de película delgada orgánica. La razón para esta disminución sigue siendo incierta, pero puede representar adhesión a las paredes de la vasija o volatilización a la atmósfera.

5

A partir de los resultados para las disoluciones SA-11 a SA-21, está claro que, usando un método en el que se añade agua tras la preparación de la disolución, un método en el que se coloca en la disolución un papel de filtro de

fibra de vidrio empapado en agua, o un método en el que se sopla vapor de agua a través de la disolución, se puede incrementar el contenido de agua en la disolución. Este hallazgo sugiere que incluso para una disolución formadora de película delgada orgánica en la que el contenido de agua ha caído por alguna razón, se puede obtener un contenido de agua que supere una cantidad predeterminada empleando un dispositivo para mantener el contenido de agua, y en consecuencia, incluso en aquellos casos en los que se use una disolución que se ha almacenado, la disolución almacenada se puede usar como la disolución formadora de película delgada orgánica sin tener que reajustar el contenido de agua en la disolución.

A partir de los resultados para SA-23 a SA-25 en la Tabla 1, está claro que mientras que el aspecto externo de la disolución preparada es transparente, las partículas se han formado en la disolución. Además, estas partículas se forman mediante adición del agua y el catalizador. A partir de estos resultados se infiere que el tensioactivo M-1 a base de metal está sufriendo alguna forma de interacción con el agua y el catalizador, formando de ese modo un agregado.

Estas disoluciones preparadas presentaron potenciales zeta positivos. Cuando se midió en las mismas disoluciones el valor del potencial zeta para posibles sustratos que incluyen vidrio de soda y cal, sustratos de vidrio libre de álcalis, y una oblea de silicio, los resultados fueron -42 mV, -69 mV, y -35 mV, respectivamente, valores más pequeños que el potencial zeta de la disolución en cada caso. El potencial zeta de la disolución en el caso en el que no se añadieron agua ni el catalizador fue 0 mV.

(18) Formación de película delgada orgánica -1

Los sustratos de vidrio de soda y cal (SLG), sustratos de vidrio libre de álcalis (AN 100, fabricados por Asahi Glass Co., Ltd.), obleas de silicio (Si), y sustratos de acero inoxidable (SUS316, SUS304) que se habían sometido a limpieza con ultrasonidos y limpieza con ozono se sumergieron en las disoluciones mencionadas anteriormente (SA-1 a SA-26, y R-1 a R-6) durante los períodos de tiempo predeterminados mostrados en la Tabla 2, posteriormente se retiraron de las disoluciones, se sometieron a limpieza con ultrasonidos en tolueno, y después se secaron a 60°C durante 10 minutos, formando de ese modo películas delgadas orgánicas de M-1 (SAM-1 a SAM-31, y RL-1 a RL-6) y películas delgadas orgánicas de M-2 (SAM-32).

(19) Evaluación de las películas delgadas orgánicas

La medida del ángulo de contacto, la evaluación de la adhesividad de la película, la medida del grosor de la película, el análisis de XPS, el análisis de SPM, y la medida de la cristalinidad de la película para cada una de las películas delgadas orgánicas obtenidas se llevaron a cabo usando los métodos descritos a continuación. Los resultados de las medidas del ángulo de contacto, de la adhesividad de la película, y del grosor de la película se resumen en la Tabla 2.

<Ángulo de contacto>

El ángulo de contacto se midió usando una microjeringuilla para escurrir 5 μ l de agua, tolueno, o tetradecano sobre la superficie de cada muestra, esperando durante 60 segundos, y midiendo después el ángulo en contacto usando un dispositivo de medida del ángulo de contacto (360S, fabricado por Erma Inc.).

<Adhesividad de la película>

La película delgada orgánica se sometió a limpieza con ultrasonidos durante una hora en agua, y el ángulo de contacto se midió entonces y se comparó con el valor obtenido antes de la limpieza con ultrasonidos. Si los valores fueron iguales, la película se registró usando el símbolo O, mientras que si el valor cayó, la película se registró usando el símbolo X.

<Grosor de la película>

El grosor de la película de cada una de las películas delgadas orgánicas obtenidas se midió usando un elipsómetro espectroscópico de múltiples ángulos (fabricado por J.A. Woollam Co., Inc.).

<Análisis espectroscópico fotoelectrónico de rayos X>

El análisis de los elementos en cada una de las películas se llevó a cabo usando un aparato de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (un aparato XPS, Quantum 2000, fabricado por Ulvac-Phi Inc.).

<Análisis SPM>

El proceso de formación para cada una de las películas delgadas orgánicas obtenidas, y la presencia de defectos en la película, se evaluaron usando un microscopio de sonda de barrido (SPM: SPA400, fabricado por Seiko Instruments Inc.).

ES 2 368 844 T3

<Cristalinidad de la película>

La cristalinidad de cada una de las películas delgadas orgánicas obtenidas se midió usando un aparato de difracción de rayos X de película delgada (ATX-G, fabricado por Rigaku Corporation).

Tabla 2

	Película delgada orgánica	Disolución formadora de película delgada orgánica	Sustrato	Tiempo de inmersión (minutos)	Ángulo de contacto de la película (°)		Adhesividad de la película	Grosor de la película (nm)
					Agua	Tolueno o tetradecano*		
Ejemplo	SAM-1	SA-1	SLG	2	105	35	O	-
	SAM-2	SA-1	AN 100	5	106	36	O	-
	SAM-3	SA-1	Si	10	102	33	O	-
	SAM-4	SA-2	SLG	2	106	36	O	-
	SAM-5	SA-3	AN 100	5	104	34	O	-
	SAM-6	SA-4	Si	10	105	32	O	-
	SAM-7	SA-5	SLG	2	100	30	O	-
	SAM-8	SA-6	AN 100	2	101	32	O	-
	SAM-9	SA-7	Si	10	101	31	O	-
	SAM-10	SA-8	SLG	5	100	30	O	-
	SAM-11	SA-9	SLG	5	101	31	O	-
	SAM-12	SA-10	SLG	5	99	30	O	-
	SAM-13	SA-11	SLG	1	102	32	O	-
	SAM-14	SA-12	AN 100	2	106	36	O	-
	SAM-15	SA-13	Si	5	102	32	O	-
	SAM-16	SA-14	SLG	5	100	30	O	-
	SAM-17	SA-15	SLG	1	103	34	O	-
	SAM-18	SA-16	Si	5	104	33	O	-
	SAM-19	SA-17	AN 100	2	102	32	O	-
	SAM-20	SA-18	SLG	5	100	31	O	-
	SAM-21	SA-19	Si	5	100	30	O	-
	SAM-22	SA-20	AN 100	2	107	35	O	-
	SAM-23	SA-22	SUS316	5	109	23	O	-
	SAM-24	SA-22	SUS304	5	110	27	O	-
	SAM-25	SA-23	SLG	1	105	35	O	2,5
	SAM-26	SA-23	AN 100	2	105	35	O	2,5
	SAM-27	SA-23	Si	3	106	36	O	2,7
	SAM-28	SA-24	AN 100	2	102	33	O	2,5

	SAM-29	SA-24	Si	2	106	36	O	2,6
	SAM-30	SA-25	AN 100	3	104	34	O	2,5
	SAM-31	SA-25	Si	5	105	32	O	2,6
	SAM-32	SA-26	SLG	5	102	32*	O	-
Ejemplos comparativos	RL-1	R-1	SLG	30	82	13	x	-
	RL-2	R-2	Si	60	73	9	x	-
	RL-3	R-3	SLG	5	92	26	x	-
	RL-4	R-4	SLG	5	88	19	x	-
	RL-5	R-5	Si	30	65	13	x	Medida imposible
	RL-6	R-6	Si	60	73	9	x	Medida imposible

A partir de la Tabla 2, es evidente que a los valores del contenido de agua de no más de 50 ppm, no se puede obtener una película delgada orgánica con un ángulo de contacto satisfactorio incluso después de períodos prolongados. A partir de este hallazgo está claro que, a fin de obtener una película monomolecular densa, (i) es necesario un contenido de agua mayor que una cantidad predeterminada, y (ii) en aquellos casos en los que el contenido de agua es menor que esta cantidad de agua predeterminada, el agua se debe de reabastecer usando un dispositivo de retención de agua, formando de ese modo una disolución en la que el contenido de agua se mantiene a un nivel por encima de la cantidad predeterminada.

Quando las películas SAM-1 a SAM-24 se analizaron usando XPS, se observó un pico de carbono importante, que no procede del sustrato. El hecho de que también se confirmaran al mismo tiempo elementos componentes del sustrato, junto con las principales medidas del aparato, sugiere que el grosor de la película no fue mayor que 10 nanómetros, y que la distribución del carbono en el plano fue uniforme. El contenido de carbono de las películas de los ejemplos comparativos RL-1 a RL-4 fue menor que 1/3 que el observado para los ejemplos.

Además, la medida del grosor de la película de las películas SAM-25 a 31 reveló valores sustancialmente iguales a la longitud molecular teórica del tensioactivo M-1 a base de metal (aproximadamente 2,3 nm), confirmando que las películas SAM-25 a 31 fueron películas monomoleculares.

En los ejemplos comparativos R-5 y R-6, la medida del grosor de la película fue imposible, confirmando que no se había obtenido una película monomolecular. Los resultados anteriores sugieren que en la disolución formadora de película delgada orgánica, la generación de partículas agregadas de las moléculas que forman la película delgada orgánica, y un potencial zeta para aquellas partículas que sea mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película delgada orgánica, son factores importantes para permitir que se produzca rápidamente una película delgada orgánica favorable.

Además, incluso cuando se usó el tensioactivo M-2 a base de metal, todavía fue posible formar una película delgada orgánica SAM-32 favorable. Esto sugiere la formación de la película delgada orgánica que implica los grupos silanoles del tensioactivo a base de metal que tiene un grupo hidroxilo.

Los diagramas de difracción de rayos X para las películas SAM-25 a SAM-27 se muestran en la FIG. 1. A partir de la FIG. 1, está claro que las películas delgadas orgánicas muestran una cristalinidad favorable con un espaciamiento interplanar de 4,1 Å. De los resultados anteriores, es evidente que las moléculas que constituyen la película están dispuestas regularmente y con una densidad elevada, confirmando que se puede formar de manera extremadamente rápida una película monomolecular cristalina, incluso sobre un sustrato amorfo tal como un sustrato de vidrio.

Además, en el proceso de formación de la película para SAM-27 y SAM-31, el tiempo de inmersión se dividió en períodos, e, inspeccionando la superficie del sustrato después de cada período de tiempo usando SPM, se midieron los cambios durante el proceso de formación de la película. Los mapas de SPM resultantes se muestran en FIG. 2A, FIG. 2B, FIG.2C, FIG.2D, FIG. 3A, FIG. 3B, FIG.3C, y FIG. 3D respectivamente. FIG. 2A, FIG.2B, FIG.2C, y FIG.2D muestran los mapas de SPM después de los tiempos de inmersión de FIG. 2A; menos de 1 segundo, FIG. 2B; 15 segundos, FIG. 2C; 30 segundos, y FIG. 2D; 1 minuto, mientras que FIG. 3A, FIG. 3B, FIG.3C, y FIG. 3D muestran

los mapas de SPM tras tiempos de inmersión de FIG. 3A; menos de 1 segundo, FIG. 3B; 15 segundos, FIG. 3C; 1 minuto, y FIG. 3D; 5 minutos.

5 A partir de FIG. 2A, FIG.2B, FIG.2C, FIG.2D, FIG. 3A, FIG. 3B, FIG.3C, y FIG. 3D, es evidente que la película delgada orgánica se forma gradualmente sobre la superficie del sustrato a medida que transcurre el tiempo. Además, FIG. 2A y FIG. 3A sugieren que, en lugar de crecer en etapas de moléculas individuales, la película crece en unidades equivalentes a un único agregado.

10 Cuando el diámetro de las partículas de esos agregados se midieron de FIG. 2A y FIG. 3A, los resultados fueron aproximadamente 50 nm para FIG. 2A, FIG.2B, FIG.2C, y FIG.2D, y aproximadamente 200 nm para FIG. 3A, FIG. 3B, FIG. 3C, y FIG. 3D. Estos tamaños de partículas agregadas muestran una correlación favorable con las áreas superficiales de las partículas calculadas a partir de los tamaños de partículas observados en la disolución formadora de película delgada orgánica (SAM-27: 42 nm, SAM-31: 150 nm).

Los hallazgos anteriores sugieren que, en la disolución formadora de película delgada orgánica, los agregados de las moléculas que forman la película de autoensamblaje actúan como las unidades de crecimiento para el crecimiento rápido de la película delgada orgánica densa.

15 (20) Formación de película delgada orgánica -2

En condiciones que incluyen una temperatura de 25°C y una humedad de 35%, 10 piezas de sustratos de vidrio libre de álcalis, rectangulares, limpiados con ozono, de dimensiones 2 cm x 5 cm, se sumergieron simultáneamente en 100 g de la disolución SA-21, y tras 5 minutos de inmersión, los sustratos se retiraron, se sometieron a limpieza con ultrasonidos en tolueno, y después se secaron durante 10 minutos, produciendo así películas delgadas orgánicas. Esta operación se repitió 20 veces, y se evaluaron el contenido de agua en la disolución, y las características de las películas producidas químicamente adsorbidas. Además, se burbujeó después vapor de agua saturado a través de la disolución usada para devolver el contenido de agua a 250 ppm, y después se repitió la misma operación, produciendo películas delgadas orgánicas adicionales. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

Repetición de la inmersión	1ª repetición	5ª repetición	10ª repetición	15ª Repetición	20ª repetición	Tras el burbujeo
Contenido de agua (ppm)	250	208	156	112	101	250
Ángulo de contacto: agua (°)	107	95	92	86	83	108
Ángulo de contacto: tolueno (°)	35	28	23	16	12	36

25 A partir de la Tabla 3, es evidente que a medida que aumenta el número de repeticiones de la inmersión del sustrato, disminuye el contenido de agua en la disolución, y cae el ángulo de contacto de las películas delgadas orgánicas formadas. Estos resultados sugieren que si disminuye el contenido de agua, no se puede formar una película monomolecular densa en el mismo tiempo de inmersión que aquél usado para casos en los que el contenido de agua fue mayor.

30 (21) Formación de película delgada orgánica -3

(Preparación de disolución formadora de película delgada orgánica)

35 Se disolvieron 9,0 g de tetraisopropóxido de titanio (nombre de producto: A-1, pureza: 99%, concentración equivalente de óxido de titanio: 28,2% en peso, fabricado por Nippon Soda Co., Ltd.) en 91,0 g de tolueno en un matraz de cuatro bocas, y tras sustituir el aire en el interior del matraz por nitrógeno gaseoso, la temperatura se enfrió hasta -60°C en un baño modificado de alcohol/hielo seco. En una vasija separada, se mezclaron 2,0 g de agua de intercambio iónico ($H_2O/Ti = 3,5$ (relación molar)) con 98,0 g de isopropanol, se enfrió hasta una temperatura de -60 a -50°C, y después se añadió gota a gota al matraz anterior de cuatro bocas con agitación constante. Durante la adición gota a gota, la temperatura de líquido dentro del matraz se mantuvo a -60 a -50°C. Tras terminar la adición gota a gota, la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos con enfriamiento continuo, y después se agitó durante 40 una hora adicional a -40°C, y la temperatura se elevó entonces hasta la temperatura ambiente, produciendo una

disolución coloidal.

5 Subsiguientemente, se añadieron 0,65 g del tensioactivo M-1 a base de metal y 1,0 g de la disolución coloidal anterior a 98 g de tolueno hidratado (contenido de agua: 460 ppm) a temperatura ambiente, y la mezcla se sumergió entonces en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, logrando de ese modo la disolución y obteniendo una disolución formadora de película delgada orgánica (SA-101).

10 Además, con la excepción de añadir 20 mg de ácido titánico (hidróxido de titanio, fabricado por Mitsuiwa Chemicals Co., Ltd.) en lugar de la disolución coloidal anterior, la preparación se llevó a cabo de la misma manera que antes, y la mezcla se sumergió entonces en un baño de ultrasonidos durante una hora, produciendo una suspensión. Esta suspensión se filtró entonces para eliminar los componentes insolubles, produciendo de ese modo una disolución formadora de película delgada orgánica (SA-102).

Un matraz de cuatro bocas se cargó con 99 g de tolueno saturado con agua (contenido de agua: 460 ppm), y entonces se añadieron gota a gota 0,45 g de una disolución toluénica al 10% de tetraisopropóxido de titanio ($H_2O/Ti = 16$ (relación molar)) a temperatura ambiente con agitación continua, produciendo de ese modo una disolución coloidal.

15 Entonces se añadieron a esta disolución coloidal a temperatura ambiente 0,65 g del tensioactivo M-1 a base de metal, y la mezcla se sumergió entonces en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos, logrando de ese modo la disolución y produciendo una disolución formadora de película delgada orgánica (SA-103).

(Formación de película delgada orgánica, evaluación de película delgada orgánica)

20 Se prepararon tres portaobjetos de vidrio, y entonces se sumergieron durante 5 minutos en las disoluciones formadoras de película delgada orgánica (SA-101 a SA-103) preparadas anteriormente. Los portaobjetos de vidrio se retiraron entonces, se lavaron las superficies con tolueno, y los portaobjetos se secaron durante 10 minutos a 60°C, produciendo de ese modo portaobjetos de vidrio con una película delgada orgánica de ODS (SAM-101 a SAM-103) formada sobre las superficies de los mismos. Los conjuntos así obtenidos de tres portaobjetos de vidrio con película delgada orgánica se sometieron entonces a la evaluación <medición del ángulo de contacto> descrita más abajo.

30 Se usó una microjeringuilla para escurrir 5 μ l de agua o tetradecano sobre la superficie de muestras de los tres portaobjetos de vidrio obtenidos anteriormente revestidos con la película delgada orgánica, y los portaobjetos se dejaron entonces reposar durante 60 segundos. Subsiguientemente, el ángulo de contacto en la superficie de la gota de agua y tetradecano se midió usando un dispositivo de medición del ángulo de contacto (360 S, fabricado por Erma Inc.). Los resultados se muestran en la Tabla 4. En la Tabla 4, las unidades para los ángulos de contacto están en grados ($^{\circ}$).

Tabla 4

Película delgada orgánica	Disolución formadora de película delgada orgánica	Ángulo de contacto de película delgada orgánica ($^{\circ}$)	
		Agua	Tetradecano
SAM-101	SA-101	106,9	35,6
SAM-102	SA-102	99,7	28,7
SAM-103	SA-103	104	37,2

35 A partir de la Tabla 4, está claro que sumergiendo un portaobjetos de vidrio durante 10 minutos en una disolución formadora de película delgada orgánica, se puede formar rápidamente una película delgada orgánica con excelente repulsión al agua y repulsión a aceite.

(22) Formación de película delgada orgánica -4

40 Se disolvieron 0,65 g del tensioactivo M-1 a base de metal y 1,3 g de una disolución toluénica al 3,5% en peso de tetraisopropóxido de titanio en 99 g de tolueno hidratado (contenido de agua: 460 ppm), y la disolución se dejó envejecer durante un día. Entonces se añadieron 2,0 g de agua destilada a esta disolución, y la disolución resultante se dejó reposar durante otro día adicional, produciendo así una disolución formadora de película delgada orgánica (SA-104). Subsiguientemente, se sumergieron portaobjetos de vidrio durante 5 minutos en la disolución formadora de película delgada orgánica así preparada (SA-104), y estos portaobjetos de vidrio se retiraron entonces, las superficies se lavaron con tolueno, y los portaobjetos se secaron durante 10 minutos a 60°C, produciendo de ese

modo portaobjetos de vidrio con una película delgada orgánica de ODS (SAM-104) formada sobre las superficies de los mismos.

5 Se usó una microjeringuilla para escurrir 5 µl de agua o tetradecano sobre la superficie de muestra de portaobjetos de vidrio revestidos con película delgada orgánica obtenidos anteriormente, y los portaobjetos se dejaron entonces reposar durante 60 segundos. Subsiguientemente, el ángulo de contacto en la superficie de la gota del agua y tetradecano se midió usando un dispositivo de medición del ángulo de contacto (360S, fabricado por Erma Inc.). Los resultados revelaron un ángulo de contacto del agua de 106,3º, y un ángulo de contacto del tetradecano de 35,8º.

(23) Formación de película delgada orgánica -5

10 Se disolvieron 0,65 g del tensioactivo M-1 a base de metal y 0,3 g de oleato de titanio (fabricado por Mitsuwa Chemicals Co., Ltd.) en 99 g de tolueno hidratado (contenido de agua: 460 ppm), y la disolución se dejó envejecer durante un día. Entonces se añadieron 2,0 g de agua destilada a esta disolución, y la disolución resultante se dejó reposar durante otro día adicional, produciendo así una disolución formadora de película delgada orgánica (SA-105).
15 Subsiguientemente, se sumergieron portaobjetos de vidrio durante 5 minutos en la disolución formadora de película delgada orgánica así preparada (SA-105), y estos portaobjetos de vidrio se retiraron entonces, las superficies se lavaron con tolueno, y los portaobjetos se secaron durante 10 minutos a 60°C, produciendo de ese modo portaobjetos de vidrio con una película delgada orgánica de ODS (SAM-105) formada sobre las superficies de los mismos.

20 Se usó una microjeringuilla para escurrir 5 µl de agua o tetradecano sobre la superficie de portaobjetos de vidrio revestidos con película delgada orgánica separados obtenidos anteriormente, y los portaobjetos se dejaron entonces reposar durante 60 segundos. Subsiguientemente, el ángulo de contacto en la superficie de la gota del agua y tetradecano se midió usando un dispositivo de medición del ángulo de contacto (360S, fabricado por Erma Inc.). Los resultados revelaron un ángulo de contacto del agua de 103,5º, y un ángulo de contacto del tetradecano de 32,2º.

(24) Formación de película delgada orgánica -6

(Preparación de disolución de complejo de titanio)

25 A las muestras de tolueno hidratado se añadió 1 g de una disolución toluénica al 3,5% en peso de tetraisopropóxido de titanio, y los diversos compuestos de coordinación mostrados en la Tabla 5, produciendo así una serie de disoluciones de complejos de titanio (T-1 a T-5). La cantidad usada del tolueno hidratado, y la naturaleza y cantidad de cada uno de los compuestos de cada uno de los compuestos de coordinación se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Disolución del complejo de titanio	Disolución formadora de película delgada orgánica		Tolueno hidratado
	Tipo	Cantidad añadida	
T-1	Ácido trifluoroacético	0,40 g	26,9 g
T-2	Acetilacetona	0,35 g	26,9 g
T-3	Acetoacetato de etilo	0,46 g	26,8 g
T-4	Tetrahidroetano	0,25 g	27,0 g
T-5	Piridina	0,28 g	27,0 g

30

(Formación de película delgada orgánica, evaluación de película delgada orgánica)

35 Se añadieron 0,65 g del tensioactivo M-1 a base de metal, 1,3 g de una disolución de complejo de titanio (T-1 a T-5) y 2,0 g de agua destilada a muestras de 99 g de tolueno saturado con agua (contenido de agua: 460 ppm), y las disoluciones resultantes se dejaron envejecer durante un día, produciendo así disoluciones formadoras de película delgada orgánica (SA-106 a SA-110). Subsiguientemente, se sumergieron portaobjetos de vidrio durante 5 minutos en las disoluciones formadoras de película delgada orgánica así preparadas (SA-106 a SA-110), y estos portaobjetos de vidrio se retiraron entonces, las superficies se lavaron con tolueno, y los portaobjetos se secaron durante 10 minutos a 60°C, produciendo de ese modo portaobjetos de vidrio con una película delgada orgánica de ODS (SAM-106 a SAM-110) formada sobre las superficies de los mismos.

40 Se usó una microjeringuilla para escurrir 5 µl de agua o tetradecano sobre la superficie de muestra de portaobjetos

de vidrio revestidos con película delgada orgánica obtenidos anteriormente, y los portaobjetos se dejaron entonces reposar durante 60 segundos. Subsiguientemente, se midió el ángulo de contacto en las superficies de caída del agua y tetradecano usando un dispositivo de medición del ángulo de contacto (360S, fabricado por Erma Inc.). Los resultados se muestran en la Tabla 6. En la Tabla 6, las unidades para los ángulos de contacto están en grados (°).

5 Tabla 6

Película delgada orgánica	Disolución de complejo de titanio	Disolución formadora de película delgada orgánica	Ángulo de contacto de película delgada orgánica (°)	
			Agua	Tetradecano
SAM-106	T-1	SA-106	97,4	26,6
SAM-107	T-2	SA-107	103,0	27,4
SAM-108	T-3	SA-108	103,5	32,2
SAM-109	T-4	SA-109	105,8	35,5
SAM-110	T-5	SA-110	103,5	35,3

A partir de la Tabla 6, está claro que sumergiendo portaobjetos de vidrio durante 10 minutos en las disoluciones formadoras de película delgada orgánica (SA-106 a SA-110, se pueden formar rápidamente películas delgadas orgánicas con una excelente repulsión al agua y repulsión a aceite.

10 (25) Formación de película delgada orgánica -7

(Preparación de disolución de complejo de titanio)

Se añadieron 0,51 g de un producto de hidrólisis de alcoxitiatio (A-10, fabricado por Nippon Soda Co., Ltd.) a 19,2 g de tolueno hidratado, y entonces se añadieron 0,25 g de acetilacetona (o 0,33 g de acetoacetato de etilo) como compuesto de coordinación, formando así una disolución de complejo de titanio (T-6 o T-7).

15 (Formación de película delgada orgánica, evaluación de película delgada orgánica)

Se añadieron 0,65 g del tensioactivo M-1 a base de metal, 1,3 g de una disolución de complejo de titanio (T-6 o T-7), y 2,0 g de agua destilada a muestras de 99 g de tolueno hidratado (contenido de agua: 460 ppm), y las disoluciones resultantes se dejaron envejecer durante un día, produciendo así disoluciones formadoras de película delgada orgánica (SA-111 y SA-112). Subsiguientemente, se sumergieron portaobjetos de vidrio durante 5 minutos en las disoluciones formadoras de película delgada orgánica así preparadas (SA-111 y SA-112), y estos portaobjetos de vidrio se retiraron entonces, las superficies se lavaron con tolueno, y los portaobjetos se secaron durante 10 minutos a 60°C, produciendo de ese modo portaobjetos de vidrio con una película delgada orgánica de ODS (SAM-111 y SAM-112) formada sobre las superficies de los mismos.

25 Se usó una microjeringuilla para escurrir 5 µl de agua o tetradecano sobre la superficie de portaobjetos de vidrio revestidos con película delgada orgánica separados obtenidos anteriormente, y los portaobjetos se dejaron entonces reposar durante 60 segundos. Subsiguientemente, se midió el ángulo de contacto en las superficies de caída del agua y tetradecano usando un dispositivo de medición del ángulo de contacto (360S, fabricado por Erma Inc.). Los resultados se muestran en la Tabla 7. En la Tabla 7, las unidades para los ángulos de contacto están en grados (°).

Tabla 7

Película delgada orgánica	Disolución de complejo de titanio	Disolución formadora de película delgada orgánica	Ángulo de contacto de película delgada orgánica (°)	
			Agua	Tetradecano
SAM-111	T-6	SA-111	101,2	34,8
SAM-112	T-7	SA-112	104,9	33,1

30 A partir de la Tabla 7, está claro que sumergiendo portaobjetos de vidrio durante 10 minutos en las disoluciones formadoras de película delgada orgánica SA-111 y SA-112, se pueden formar rápidamente películas delgadas

orgánicas con una excelente repulsión al agua y repulsión a aceite

(26) Formación de película delgada orgánica -8

(Preparación de disolución formadora de película delgada orgánica)

5 A tolueno hidratado con un contenido de agua de 350 ppm se añadió una cantidad suficiente del tensioactivo M-1 a base de metal para producir una concentración final de ODS de 0,5% en peso, y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. A esta disolución se añadió entonces una cantidad suficiente de una disolución en tolueno hidratado al 1% en peso de tetraquis(trimetilsiloxi)titanio (T-8) (fabricado por AZmax Co., Ltd.) para producir una relación (número de moles de ODS): (número de moles equivalentes de óxido de titanio en (T-8)) de 98:2, y la mezcla resultante se agitó entonces durante tres horas a temperatura ambiente. Una muestra de 100 g de la disolución de la reacción resultante se transfirió a una botella con una capacidad interna de 1000 ml, y, usando un soplador de 18 litros/minuto y un filtro de bola de vidrio Kinoshita, se burbujeó vapor de agua saturado a través de la disolución a 25°C, produciendo una disolución formadora de película delgada orgánica (SA-113) en la que el contenido de humedad se había ajustado a 510 ppm.

(Formación de película delgada orgánica, evaluación de película delgada orgánica)

15 Sustratos de vidrio libre de álcalis (número de producto: AN 100, fabricados por Asahi Glass Co., Ltd.) y obleas de silicio (Si) que se habían sometido a limpieza con ultrasonidos y a limpieza con ozono se sumergieron en la disolución formadora de película delgada orgánica obtenida anteriormente durante los períodos de tiempo de inmersión mostrados en la Tabla 8, y entonces se retiraron de la disolución. Los sustratos se sometieron entonces a limpieza con ultrasonidos en tolueno, y después se secaron a 60°C durante 10 minutos, formando de ese modo sustratos con películas delgadas orgánicas formadas sobre las superficies de los mismos (SAM-113 (AN100) y SAM-114 (Si)).

25 Subsiguientemente, se usó una microjeringuilla para escurrir 5 µl de agua o tetradecano sobre la película delgada orgánica sobre la superficie de cada uno de los sustratos (AN100 y Si) obtenidos anteriormente, y se midió el ángulo de contacto en la superficie de la película delgada orgánica usando un dispositivo de medida de ángulos de contacto (360S, fabricado por Erma Inc.). Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Sustrato con película delgada orgánica formada sobre él	Sustrato	Tiempo de inmersión (minutos)	Ángulo de contacto de la película delgada orgánica (°)	
			Agua	Tetradecano
SAM-113	AN-100	3	104	34
SAM-114	Si	5	105	33

30 Además, las películas delgadas orgánicas formadas sobre las superficies de cada uno de los sustratos (AN 100, Si) se sometieron entonces a limpieza con ultrasonidos durante una hora en agua, y entonces se volvieron a medir los ángulos de contacto. Para ambos sustratos (AN 100, Si) no se observó ninguna reducción en el ángulo de contacto como resultado de la limpieza con ultrasonidos, confirmando que, en ambos casos, se había formado sobre la superficie del sustrato una película delgada orgánica con excelente adhesividad.

(27) Formación de película delgada orgánica -9

(Preparación de disolución formadora de película delgada orgánica)

35 A tolueno hidratado con un contenido de agua de 350 ppm se añadió una cantidad suficiente del tensioactivo M-1 a base de metal para producir una concentración final de ODS de 0,5% en peso, y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. A esta disolución se añadió entonces una cantidad suficiente de una disolución en tolueno hidratado al 1% en peso de ácido benzoico (T-9) para producir una relación (número de moles de ODS): (número de moles de ácido benzoico en (T-9)) de 10:1, la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente, se transfirió una muestra de 100 g de la disolución de la reacción a una botella con una capacidad interna de 1000 ml, y, usando un soplador de 18 litros/minuto y un filtro de bola de vidrio Kinoshita, se burbujeó vapor de agua saturado a través de la disolución a 25°C, produciendo una disolución formadora de película delgada orgánica (SA-114) en la que el contenido de humedad se había ajustado a 452 ppm.

45 Con la excepción de usar una disolución en tolueno hidratado al 1% en peso de ácido cáprico (T-10) o una disolución en tolueno hidratado al 1% en peso de ácido acético (T-11) en lugar del ácido benzoico, se prepararon de

la misma manera como se describe anteriormente las disoluciones formadoras de película delgada orgánica (SA-115 y SA-116) en las que el contenido de humedad se había ajustado a 317 ppm y 434 ppm, respectivamente.

(Formación de película delgada orgánica, evaluación de película delgada orgánica)

- 5 Se sumergieron durante 30 minutos sustratos de vidrio de soda y cal (S-1126, fabricado por Matsunami Glass Ind., Ltd.), que se habían sometido a limpieza con ultrasonidos y a limpieza con ozono, en cada una de las disoluciones formadoras de película delgada orgánica (SA-114 a SA-116) obtenidas anteriormente, y entonces se retiraron de la disolución. Las superficies de los sustratos se sometieron entonces a limpieza con ultrasonidos en tolueno, y después se secaron a 60°C durante 10 minutos, formando de ese modo sustratos con películas delgadas orgánicas formadas sobre las superficies de los mismos.
- 10 Se usó una microjeringuilla para escurrir 5 µl de agua o tetradecano sobre la superficie de cada uno de los sustratos, y los sustratos se dejaron entonces reposar durante 60 segundos. Subsiguientemente, se midió el ángulo de contacto en la superficie de la gota del agua y tetradecano usando un dispositivo de medida de ángulos de contacto (360S, fabricado por Erma Inc.). Los resultados se muestran en la Tabla 9. En la Tabla 9, pKa se refiere al valor obtenido midiendo la constante de disociación del ácido para una disolución acuosa del ácido orgánico usado. En la
- 15 Tabla 9, las unidades para los ángulos de contacto están en grados (°).

Tabla 9

Disolución formadora de película delgada orgánica	Disolución de ácido orgánico		Ángulo de contacto de la película delgada orgánica (°)	
	Tipo	pKa	Agua	Tetradecano
SA-114	Ácido benzoico (T-9)	4,20	104,6	32,1
SA-115	Ácido cáprico (T-10)	4,89	114,4	25,3
SA-116	Ácido acético (T-11)	4,56	83,8	19,6

- 20 A partir de la Tabla 9, está claro que cuando se usa un ácido orgánico con un pKa de 1 a 6, y preferentemente de 2 a 5, no se observa reducción en el ángulo de contacto como resultado de la limpieza con ultrasonidos, confirmando que para ambos sustratos se forma en la superficie de los sustratos una película delgada orgánica con excelente adhesividad.

(28) Formación de película delgada orgánica -10

- 25 En una habitación limpia en condiciones que incluyen una temperatura de 25°C y una humedad de 30% de RH u 80% de RH, se sumergió un sustrato de vidrio libre de álcalis, rectangular, limpiado con ozono, de dimensiones 2 cm x 5 cm, en 100 g de la disolución SA-2 (contenido de agua: 480 ppm), y este proceso de inmersión se repitió consecutivamente para 7 sustratos, con un intervalo de 10 minutos entre repeticiones de inmersión. Para cada repetición, el sustrato se sumergió durante 3 minutos, se retiró de la disolución, se sometió a limpieza con ultrasonidos en tolueno, y después se secó a 60°C durante 10 minutos, formando de ese modo una película delgada orgánica. Los resultados se resumen en la Tabla 10.

- 30 Tabla 10

Repetición de inmersión	Ángulo de contacto de la película delgada orgánica: agua (°)	
	Humedad 30% RH	Humedad 80% RH
1ª repetición	104	105
4ª repetición	86	104
7ª repetición	77	105
Contenido de agua al finalizar	180 ppm	600 ppm

A partir de la tabla 10, está claro que, en el entorno a una humedad de 80% de RH, es posible producir películas

5 delgadas con un gran ángulo de contacto de 100° o más con buena reproducibilidad con tiempos de inmersión cortos. Por el contrario, en el entorno a una humedad de 30% de RH, el ángulo de contacto cayó a medida que aumentó el número de repeticiones. A partir de este hallazgo está claro que, en un entorno de baja humedad, el contenido de agua de la disolución formadora de película delgada orgánica disminuye durante el proceso de inmersión, haciendo imposible formar películas monomoleculares densas.

(29) Formación de película monomolecular

(Preparación de disolución formadora de película monomolecular)

Se preparó una disolución formadora de película monomolecular usando una disolución catalítica y el tensioactivo a base de metal descritos a continuación.

10 La disolución catalítica (C-2) preparada anteriormente en (2) Preparación de catalizador -2. n-octadeciltrimetoxisilano (ODS: fabricado por Gelest Inc., denominado como tensioactivo M-1 a base de metal) como se describe anteriormente en (8) Tensioactivo a base de metal -1.

15 Usando el mismo método como el descrito anteriormente en (11) Método de preparación de disolución formadora de película delgada orgánica -2, se añadió el tensioactivo M-1 a base de metal a tolueno hidratado con un contenido de agua de 350 ppm en una cantidad suficiente para producir una concentración final de 0,5% en peso, y la mezcla se agitó entonces a temperatura ambiente durante 30 minutos. Subsiguientemente, se añadió gota a gota a la disolución el catalizador C-2 en la cantidad predeterminada mostrada en la Tabla 11, y, tras terminar la adición gota a gota, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante tres horas. Una muestra de 100 g de la disolución así formada se transfirió a una botella, se sumergió en el fondo de la botella un papel de filtro de fibra de vidrio de diámetro 3 cm (GA-100, fabricado por Toyo Roshi Co., Ltd.) que se había humedecido a conciencia con agua, y la botella se cerró herméticamente. La botella se dejó entonces reposar a temperatura ambiente durante dos horas, produciendo una disolución formadora de película monomolecular (SA-201). El contenido de agua fue 550 ppm. Los resultados se resumen en la Tabla 11. En la Tabla 11, el contenido de agua antes del tratamiento representa el contenido de agua antes de ajustar el contenido de agua de la disolución formadora de película monomolecular.

25 El contenido de agua se midió usando un medidor de humedad de Karl Fischer (CA-07, fabricado por Dia Instruments Co., Ltd.), usando un método de valoración colorimétrico.

Tabla 11

Disolución formadora de película monomolecular	Catalizador (C)	Relación de mezclamiento* de M-1 y C	Contenido de agua (ppm)	
			Contenido de agua antes del tratamiento	Contenido de agua de la disolución formadora de película monomolecular
SA-201	C-2	90:10	350	550
* La relación de (número de moles de M-1): (número equivalente de óxido de metal de moles de componente metálico en la disolución C)				

(Método de producción de película monomolecular -1)

30 Un sustrato de vidrio de soda y cal (SLG), un sustrato de vidrio libre de álcalis (AN100, fabricado por Asahi Glass Co., Ltd.), y una oblea de silicio (Si) que se habían sometido a limpieza con ultrasonidos y limpieza con ozono se pulverizaron cada uno con la disolución formadora de película monomolecular (SA-201), usando una pistola de pulverización de baja presión, hasta que toda la superficie del sustrato estuvo húmeda. Después de una pausa de 10 segundos, toda la superficie del sustrato se pulverizó una vez más con la disolución SA-201. Durante la primera aplicación de la pulverización, la disolución SA-201 mostró características de humectación favorables a lo largo de toda la superficie del sustrato. Durante la segunda aplicación de la pulverización, la superficie del sustrato pareció que repelía la disolución SA-201. Tras la confirmación de esta repulsión, se pulverizó disolvente toluénico puro a partir de la misma pistola de pulverización para lavar la superficie del sustrato. Subsiguientemente, cada uno de los sustratos se secó a 60°C durante 10 minutos, produciendo una película monomolecular (SAM-201 a 203).

40 (Método de producción de película monomolecular -2)

La disolución formadora de película monomolecular (SA-201), preparada usando el método descrito anteriormente en (29) Formación de película monomolecular -1, se escurrió sobre un sustrato de vidrio de soda y cal (SLG), un sustrato de vidrio libre de álcalis (AN 100, fabricado por Asahi Glass Co., Ltd.), y una oblea de silicio (Si) que se habían sometido a limpieza con ultrasonidos y limpieza con ozono, se superpuso sobre la parte superior de cada

5 muestra una película de poliéster, y entonces se laminó un rodillo de caucho sobre la superficie de la película, extendiendo de ese modo uniformemente y de forma delgada la disolución formadora de película monomolecular (SA-201) entre el sustrato y la película. Después de dejar reposar en este estado durante un período predeterminado, la película se separó por pelado de cada muestra, y los sustratos se sometieron a limpieza con ultrasonidos en tolueno y entonces se secaron a 60°C durante 10 minutos, produciendo así películas monomoleculares (SAM-204 a 206).

(Evaluación de la película monomolecular)

10 Los resultados de la evaluación (ángulo de contacto, adhesividad de la película, análisis de XPS) para las películas monomoleculares, que se midieron usando los métodos descritos anteriormente en (19) Evaluación de películas delgadas orgánicas, se resumen en la Tabla 12.

Tabla 12

Película monomolecular	Producción de película monomolecular			Propiedades de la película		
	Método de producción de la película	Sustrato	Tiempo de reposo (minutos)	Ángulo de contacto de la película (°)		Adhesividad
				Agua	Tolueno	
SAM-201	Método de producción -1	SLG	-	105	35	O
SAM-202	"	AN100	-	106	36	O
SAM-203	"	Si	-	102	30	O
SAM-204	Método de producción -2	SLG	1	106	36	O
SAM-205	"	AN100	2	104	34	O
SAM-206	"	Si	5	105	32	O

15 A partir de la Tabla 12, está claro que, en el método de producción -1 y en el método de producción -2, se están obteniendo con períodos de tiempo cortos películas monomoleculares con una repulsión favorable al agua, repulsión a aceite, y adhesividad. Convencionalmente, se pensó que los tensioactivos a base de metal que tienen grupos hidrolizables tales como grupos alcoxi y similares sólo se podrían usar para formar películas monomoleculares usando métodos de inmersión, pero empleando el método de la presente invención ahora es posible la formación de una película monomolecular en un gran sustrato usando una pequeña cantidad de disolución. La confirmación de la producción de películas monomoleculares se realizó mediante análisis de XPS.

20 Aplicabilidad industrial

Usando un método para producir una película delgada orgánica según la presente invención, se puede producir una película monomolecular de autoensamblaje densa con mínimas impurezas. Además, se puede formar, incluso sobre un sustrato amorfo, una película altamente cristalina, monomolecular, y homogénea, químicamente adsorbida, con excelente adhesividad.

25 Una película químicamente adsorbida de la presente invención se puede usar en la formación de patrones de diseño para dispositivos electrónicos y similares, también se puede aplicar de forma extremadamente fácil a dispositivos que requieran resistencia al calor, resistencia a la intemperie, y revestimientos ultradelgados resistentes a la abrasión, incluyendo productos electrónicos, y particularmente aparatos electrónicos, vehículos, equipo industrial, espejos, y lentes ópticas y similares, y como tal se puede afirmar que tienen un valor industrial muy elevado.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir una película delgada orgánica, en el que se forma una película delgada orgánica sobre una superficie de un sustrato, que comprende una etapa de (A) poner en contacto dicho sustrato con una disolución de disolvente orgánico que comprende un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidrolizable, y un catalizador capaz de interactuar con dicho tensioactivo a base de metal, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para las partículas agregadas de las moléculas que forman la película delgada orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película delgada orgánica.
2. Método para producir una película delgada orgánica según la reivindicación 1, en el que dicha disolución de disolvente orgánico se prepara usando de 0,001 a 1 mol, o una cantidad equivalente de óxido de 0,001 a 1 mol, de dicho catalizador capaz de interactuar con dicho tensioactivo a base de metal, por 1 mol de dicho tensioactivo a base de metal.
3. Método para producir una película delgada orgánica, en el que se forma una película delgada orgánica sobre una superficie de un sustrato, que incluye una etapa (A) de poner en contacto dicho sustrato con una disolución de disolvente orgánico que comprende un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidrolizable, y un catalizador capaz de interactuar con dicho tensioactivo a base de metal, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para partículas agregadas de las moléculas que forman la película delgada orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película delgada orgánica, y dicha etapa (A) se repite al menos dos veces usando una disolución idéntica.
4. Método para producir una película delgada orgánica según la reivindicación 3, en el que, al repetir dicha etapa (A) dos o más veces, dicha etapa (A) se lleva a cabo con dos o más sustratos usando una disolución idéntica.
5. Método para producir una película delgada orgánica según la reivindicación 1 ó 3, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 a 1.000 ppm.
6. Método para producir una película delgada orgánica según la reivindicación 1 ó 3, en el que dicho catalizador capaz de interactuar con el tensioactivo a base de metal es al menos un material seleccionado de un grupo que consiste en óxidos metálicos; hidróxidos metálicos; alcóxidos metálicos; compuestos metálicos quelados o coordinados; productos de la hidrólisis parcial de alcóxidos metálicos; productos de la hidrólisis obtenidos tratando un alcóxido metálico con una equivalencia de dos veces o más de agua; ácidos orgánicos; catalizadores de la condensación de silanol; y catalizadores ácidos.
7. Método para producir una película delgada orgánica según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 3, en el que dicho tensioactivo a base de metal, que tiene al menos un grupo hidrolizable, es un compuesto representado por una fórmula (I) mostrada a continuación:
- $$R^1_nMX_{m-n} \quad (I)$$
- (en la que R¹ representa un grupo hidrocarbonado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado halogenado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado que contiene un grupo enlazante, o un grupo hidrocarbonado halogenado que contiene un grupo enlazante, M representa al menos un átomo metálico seleccionado de un grupo que consiste en un átomo de silicio, átomo de germanio, átomo de estaño, átomo de titanio, y átomo de circonio, X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, n representa un número entero de 1 a (m-1), m representa la valencia atómica del metal M, y en aquellos casos en los que n es 2 o mayor, dichos grupos R¹ pueden ser iguales o diferentes, y en aquellos casos en los que (m-n) es 2 o mayor, dichos grupos X pueden ser iguales o diferentes, aunque de los (m-n) grupos, al menos un grupo X es un grupo hidrolizable).
8. Método para producir una película delgada orgánica, en el que se forma una película delgada orgánica sobre una superficie de un sustrato, que comprende una etapa de poner en contacto dicho sustrato con una disolución de disolvente orgánico que comprende un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para las partículas agregadas de las moléculas que forman la película delgada orgánica es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película delgada orgánica.
9. Método para producir una película delgada orgánica según la reivindicación 8, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 a 1.000 ppm.

10. Método para producir una película delgada orgánica la reivindicación 8, en el que dicho tensioactivo a base de metal, que tiene al menos un grupo hidroxilo, es un compuesto representado por una fórmula (III) mostrada a continuación:



(en la que R^1 representa un grupo hidrocarbonado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado halogenado que puede contener un sustituyente, un grupo hidrocarbonado que contiene un grupo enlazante, o un grupo hidrocarbonado halogenado que contiene un grupo enlazante, M representa al menos un átomo metálico seleccionado de un grupo que consiste en un átomo de silicio, átomo de germanio, átomo de estaño, átomo de titanio, y átomo de circonio, X representa un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, n representa un número entero de 1 a (m-1), m representa la valencia atómica de dicho metal M, y en aquellos casos en los que n sea 2 o mayor, dichos grupos R^1 pueden ser iguales o diferentes, y en aquellos casos en los que (m-n) es 2 o mayor, dichos grupos X pueden ser iguales o diferentes).

15 11. Método para producir una película delgada orgánica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 u 8, en el que dicha etapa de poner en contacto dicho sustrato con dicha disolución de disolvente orgánico se lleva a cabo en un espacio que se mantiene a una humedad de al menos 40% de RH.

20 12. Método para producir una película delgada orgánica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 u 8, en el que dicha etapa de poner en contacto dicho sustrato con dicha disolución de disolvente orgánico se lleva a cabo en un espacio que se mantiene a una humedad de al menos 60% de RH.

25 13. Método para producir una película delgada orgánica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 u 8, en el que dicha disolución de disolvente orgánico es una disolución de disolvente a base de hidrocarburos, o una disolución de disolvente a base de hidrocarburos fluorados.

30 14. Método para producir una película delgada orgánica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 u 8, en el que dicha película delgada orgánica es una película delgada orgánica cristalina.

35 15. Método para producir una película delgada orgánica según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 u 8, en el que dicha película delgada orgánica es una película monomolecular.

40 16. Disolución formadora de una película de autoensamblaje para formar una película de autoensamblaje sobre una superficie de un sustrato, en la que las moléculas para formar dicha película de autoensamblaje forman un agregado en dicha disolución, en la que dicha disolución tiene un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo seleccionado de grupo hidroxilo y grupo hidrolizable, en la que el contenido de agua de un disolvente orgánico se ajusta o se mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en la que el valor del potencial zeta del agregado es mayor que el potencial zeta del sustrato en la misma disolución.

45 17. Disolución formadora de una película de autoensamblaje según la reivindicación 16, en la que las moléculas para formar dicha película de autoensamblaje son moléculas de un tensioactivo a base de metal que tiene al menos un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, o un derivado del mismo.

50 18. Disolución formadora de una película de autoensamblaje según la reivindicación 16, en la que dicho agregado se obtiene tratando un tensioactivo a base de metal, que tiene al menos un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable, con un catalizador capaz de interactuar con dicho tensioactivo a base de metal, y agua.

55 19. Disolución formadora de una película de autoensamblaje según la reivindicación 16, en la que un diámetro medio de partículas de dicho agregado está en un intervalo de 10 a 1.000 nm.

60 20. Disolución formadora de una película de autoensamblaje según la reivindicación 16, en la que un potencial zeta de dicho agregado es igual o mayor que un potencial zeta de dicho sustrato en una disolución idéntica.

21. Película químicamente adsorbida formada sobre un sustrato, en la que dicho sustrato no es cristalino, y dicha película químicamente adsorbida es cristalina, en la que la película químicamente adsorbida se forma según cualquiera de las reivindicaciones 1-15.

22. Método para producir una película monomolecular, que comprende una etapa de aplicar una disolución de disolvente orgánico que comprende un tensioactivo a base de metal que tiene un grupo hidroxilo, grupo hidroxicarbonoxi, o grupo aciloxi, a un sustrato usando al menos un método seleccionado de un grupo que consiste en métodos de inmersión, métodos de revestimiento por giro, métodos de revestimiento con rodillo, métodos con barra de Meyer, métodos de serigrafía, métodos de impresión *offset*, métodos de revestimiento mediante cepillo, y métodos de pulverización, en el que el contenido de agua en dicha disolución de disolvente orgánico se ajusta o se

mantiene en un intervalo de 50 ppm hasta el contenido saturado de agua para el disolvente orgánico, en el que un potencial zeta para partículas agregadas de las moléculas que forman la película delgada orgánica, que se usa para obtener una película monomolecular, es mayor que el potencial zeta del sustrato sobre el que se forma la película monomolecular.

5

FIG. 1

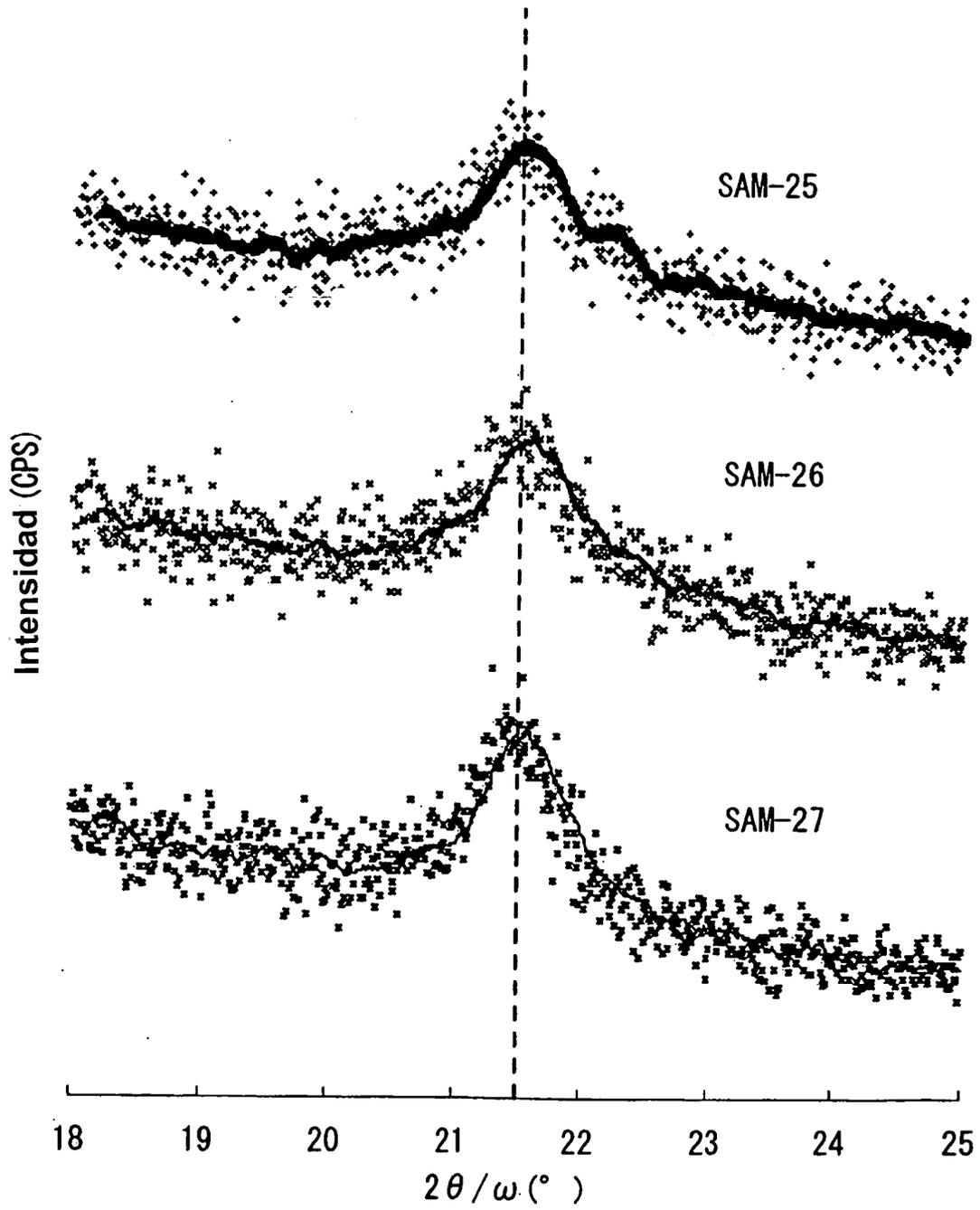


FIG. 2A

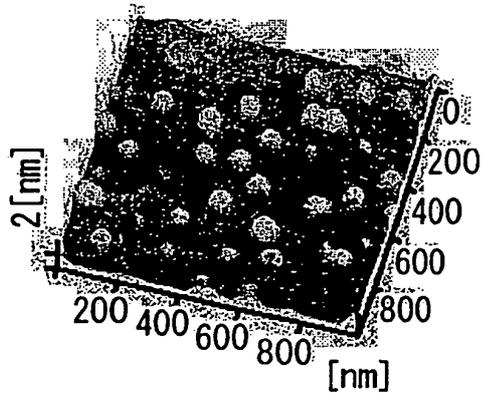


FIG. 2B

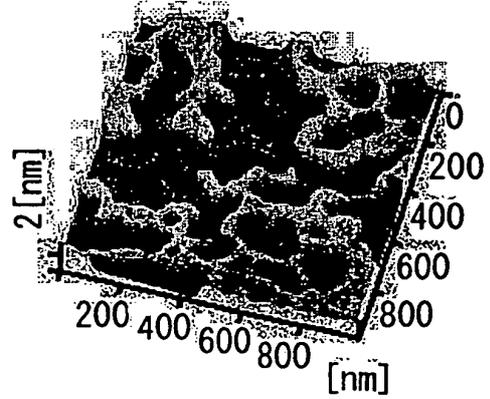


FIG. 2C

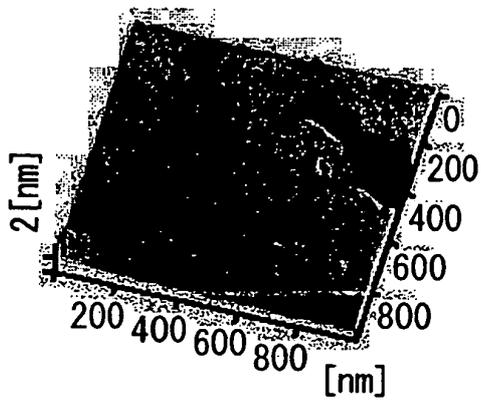


FIG. 2D

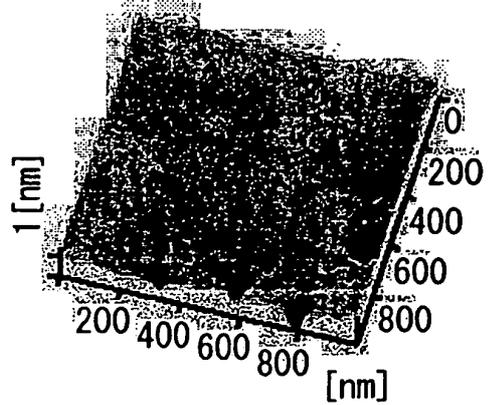


FIG. 3A

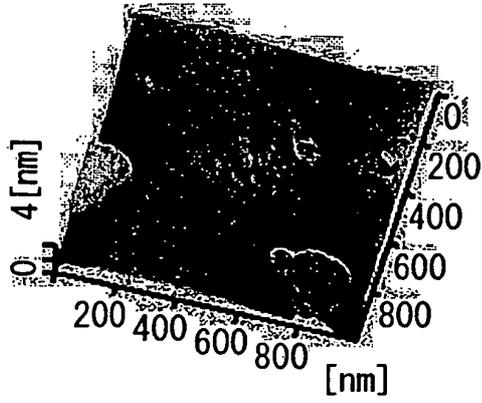


FIG. 3B

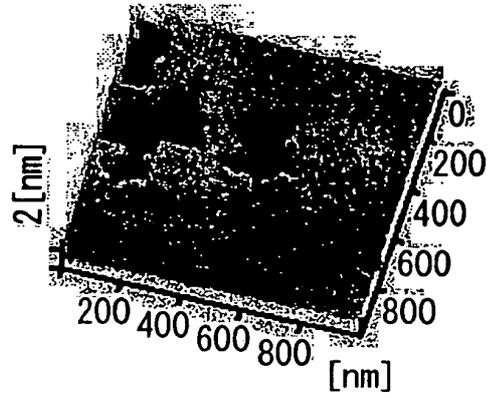


FIG. 3C

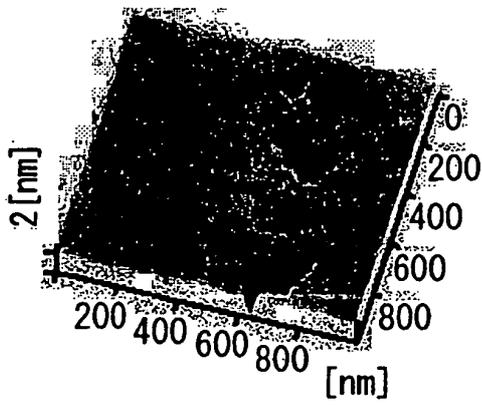


FIG. 3D

