

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 466**

51 Int. Cl.:

**C09D 183/02** (2006.01)

**C03C 17/00** (2006.01)

**C03C 17/25** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2008 E 08787176 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2181167**

54 Título: **Sustratos dotados de un revestimiento repelente al polvo y aerosoles, procedimiento para la preparación de los mismos y materiales para ello**

30 Prioridad:

**20.08.2007 DE 102007039164**

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

**21.02.2013**

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. (100.0%)  
Hansastraße 27c  
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**GLAUBITT, WALTHER;  
GRAF, WOLFGANG y  
GOMBERT, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 396 466 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

Sustratos dotados de un revestimiento repelente al polvo y aerosoles, procedimiento para la preparación de los mismos y materiales para ello

5

La presente invención se refiere a un revestimiento de sustrato, que repele el polvo y puede limpiarse fácilmente con agua de lluvia de suciedad adherida inorgánica y orgánica. El revestimiento confiere al vidrio en las configuraciones preferidas adicionalmente una propiedad antirreflectante y es adecuado, por tanto, especialmente para el revestimiento de vidrio que se usa en instalaciones para el aprovechamiento de la energía solar, por ejemplo vidrio laminado para cubrir módulos fotovoltaicos y colectores de agua caliente o vidrio tubular para la generación de agua caliente por energía solar, sin embargo eventualmente también de vidrios para la construcción o similares. Para la preparación del revestimiento se sumerge el sustrato que va a revestirse en una disolución de revestimiento y entonces se extrae de la disolución con velocidad adaptada. La película húmeda que queda en la superficie del vidrio se seca y finalmente en caso necesario para la elevación de la resistencia a la abrasión se seca al horno con varios cientos de grados, por ejemplo 500°C. El equipo técnico u otro sustrato, dotado de un vidrio mejorado de este modo, es adecuado sobre todo para regiones geográficas, en las que se produce mucho polvo en la atmósfera y debido a ello se reduce el rendimiento energético mediante una superficie de irradiación empolvada.

Ciertos componentes de nuestra atmósfera varían desde las moléculas de gas muy pequeñas con diámetros por debajo de un nanómetro hasta partículas de ceniza de 100 µm de tamaño. El grupo de los aerosoles son partículas sólidas o líquidas en el aire con un tamaño típico entre 0,01 y 10 µm así como (a diferencia de los gases de efecto invernadero) un tiempo de duración muy breve de pocos días. Los aerosoles pueden ser de origen natural y/o antropogénico (sal marina, polvo mineral, sulfato, hollín etc.). Las sustancias en forma de partícula desventajosas para la aplicación eficaz de instalaciones solares son sobre todo polvos poco solubles en agua con componentes inorgánicos y orgánicos u hollín o humo, que están compuestos principalmente por carbono. Los más pequeños de estos aerosoles tienen un diámetro de 10 nm (polvo ultrafino), que no sedimentan, pero sí se separan como coagulado muy superior alrededor de 100 nm mediante precipitación. El polvo de sedimentación presenta diámetros en el intervalo de micrómetros, según la definición superior a 10 µm.

Si se sedimentan aerosoles sobre la superficie de vidrio, se reduce la transmisión. A este respecto son especialmente perjudiciales ciertas partículas que se acumulan como capa de suciedad permanentemente sobre el vidrio y no pueden eliminarse ni mediante la lluvia ni el viento y requieren una limpieza accionada mecánica (por ejemplo con esponja y cepillo).

Ciertos estudios en superficies de vidrio ensuciadas de un colector han dado como resultado que sobre una capa base grasienta, con buena adherencia se encuentra una capa de cubierta de polvo. La capa de cubierta de polvo puede eliminarse aún mediante las gotas de lluvia, la capa base no. Es especial este ensuciamiento de acción permanente que altera el uso eficaz de instalaciones solares.

En tubos de vidrio ensuciados se analizó la composición química de la superficie con el procedimiento TOF-SIMS (espectrometría de masas de iones secundarios con detección de tiempo de vuelo; *time-of-flight-SIMS*). En intensidad alta se han encontrado Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Si y Pb. Además de Cl y NO<sub>x</sub>, que forman compuestos solubles en agua, se detectó también F y SO<sub>x</sub>, que pueden ser los dos también poco solubles cuando se encuentran como MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> o yeso. Además son compuestos orgánicos entre los cuales existen ácidos grasos de alto peso molecular, que igualmente son poco solubles y que explican la consistencia grasienta, oleosa de la capa base permanente.

Tal como se explica ya en el documento DE 103 51 467 A1, se conoce dotar objetos o bien de disoluciones hidrófobas o bien de capas hidrófilas, fotocatalíticas para evitar sedimentos de suciedad. Pueden generarse de manera distinta superficies hidrófobas. Por un lado, tal como es habitual en la industria de productos cerámicos, puede reticularse térmicamente o con luz UV una capa compuesta por una red de nanopartículas inorgánica-orgánica a través de grupos orgánicos insaturados. Ciertos ejemplos típicos son los polímeros híbridos inorgánicos-orgánicos que se conocen por la marca ORMOCERE® de Fraunhofer Instituts für Silicatiforschung. Por otro lado existe una pluralidad de disoluciones hidrófobas, orgánicas que pueden aplicarse tras la fabricación o también por el usuario final (por ejemplo disoluciones que se conocen por la marca "Clear Shield<sup>TM</sup>"). El documento WO 00/37374 muestra un ejemplo de este planteamiento de disolución. Los revestimientos descritos en este documento no son, sin embargo, muy resistentes mecánicamente y están limitados también por los componentes orgánicos con respecto a la temperatura de uso máxima. Adicionalmente se proponen vidrios para fachada con capas que pueden limpiarse fácilmente, hidrófilas, fotocatalíticas. Para obtener una acción de limpieza, a este respecto, es necesaria obligatoriamente sin embargo una activación por luz UV. Además, la tasa de degradación es muy baja y no es adecuada para ensuciamientos por contacto.

Por el documento WO 03/027015 A1 se conoce un sol híbrido que además de agua y disolvente contiene dos fracciones distintas de partículas de [SiO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>] con 0<y<4 y 0<x<2, presentando la primera fracción un tamaño de partícula de 4-15 nm y la segunda fracción un tamaño de partícula promedio de 20-60 nm. El sol puede obtenerse por policondensación hidrolítica de tetraalcoxisilanos en un medio acuoso que contiene disolvente, obteniéndose

65

partículas de hidróxido de óxido de silicio. Al medio se añade un sol de hidróxido de óxido de silicio monodisperso con un tamaño de partícula promedio de 20-60 nm, cuando se realiza la condensación hidrolítica de los silanos al menos parcialmente. El sol híbrido es adecuado para la preparación de capas antirreflectantes de SiO<sub>2</sub> resistentes a la abrasión sobre sustratos, preferentemente sobre vidrio, que son adecuadas especialmente para cubiertas de colectores solares y células fotovoltaicas. El documento WO 03/027034 A2 describe revestimientos de superficie antirreflectantes preparados a partir de tales soles con una proporción de partículas de la primera fracción con respecto a las de la segunda fracción en el intervalo de 3000:1 a 250:1. Hasta qué punto podrían ser repelentes al polvo o aerosoles estos revestimientos no se menciona en los documentos mencionados; según la declaración de los inventores de la presente solicitud que también son inventores de las capas descritas en los documentos WO mencionados, no se encontraron en ensayos de campo diferencias significativas en cuanto a la sedimentación de polvo entre el vidrio no revestido y el vidrio revestido.

Es objetivo de la invención encontrar un material de revestimiento que dé como resultado una capa tras la aplicación sobre un sustrato de vidrio u otra superficie, cuya superficie pueda limpiarse más fácilmente que con los revestimientos conocidos por el estado de la técnica, también cuando ésta está expuesta a un ensuciamiento fuerte por partículas atmosféricas pequeñas y muy pequeñas, debiendo presentar la capa que se genera al final preferentemente una alta transparencia.

Sorprendentemente, el objetivo pudo solucionarse mediante la facilitación de un material de revestimiento, que contiene

- (a) partículas oxídicas formadas mediante condensación hidrolítica en un intervalo de tamaño de 5-20 nm,
- (b) partículas en un intervalo de tamaño de 80-300 nm, que preferentemente, pero no necesariamente, son igualmente partículas oxídicas,
- (c) un primer disolvente que contiene agua, en el que está disuelto el material de partida para las partículas oxídicas que van a formarse mediante condensación hidrolítica y que permite o facilita su hidrólisis y condensación, y
- (d) un segundo disolvente, seleccionado entre alcoholes, éteres, ácidos orgánicos, ésteres, cetonas, aminas y amidas de ácido de fórmulas

ROH  
ROR<sup>1</sup>,  
RCOOH  
RCOOR<sup>1</sup>  
RC(O)R<sup>1</sup>,  
RCONR<sup>2</sup>₂,

en las que R y R<sup>1</sup> son eventualmente iguales o distintos y significan alquilo, alcoxilo o poliéteralcoxilo de cadena lineal o ramificado, saturado o insaturado, no sustituido o sustituido con hidroxilo, -NHR<sup>2</sup>, amido, imino, -COOR<sup>2</sup>, y/o alcocarbonilo con preferentemente 1, 2 ó 3 unidades de óxido de alquileo, y preferentemente en total de 1 a 10 átomos de carbono, o en las que R y R<sup>1</sup> con la formación de un grupo alquileo, oxialquileo o alquilen(poli)oxialquileo de cadena lineal o ramificado, insaturado o no sustituido o sustituido con hidroxilo, -NHR<sup>2</sup>, amido, imino, -COOR<sup>2</sup>, y/o alcocarbonilo están enlazados entre sí formando un anillo, con la condición de que R no sea ningún alquilo no sustituido, cuando el disolvente se encuentra en la fórmula ROH, y en las que R<sup>2</sup> puede ser igual o eventualmente distinto y significa H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, y que puede provocar una complejación o quelatización del material de partida para la condensación hidrolítica de las partículas oxídicas más pequeñas mencionadas anteriormente y/o puede provocar o fomentar una solvatación y/o peptización de ligera a moderada del material de partida o de las partículas que se forman.

Las partículas oxídicas obtenidas mediante condensación hidrolítica en un intervalo de tamaño de 5-20 nm pueden generarse de manera conocida con ayuda de la técnica de sol-gel. Así describe el documento WO 03/027015 A1 la preparación de tales partículas por policondensación hidrolítica de un tetraalcoxilano en un disolvente básico, acuoso que contiene un alcohol. Sin embargo, la presente invención no se limita a este modo de preparación y/o a dióxidos de silicio puro. Entonces son adecuadas partículas oxídicas arbitrarias para los fines de la invención, independientemente de los cationes usados. Así pueden obtenerse óxidos metálicos a partir de tetra o trialcóxidos de silano arbitrarios, que contienen en el último caso otro resto, por ejemplo unido a través de carbono, o a partir de otros silanos que pueden hidrolizarse y condensarse. En lugar de estos o en combinación con ellos pueden usarse compuestos, sobre todo hidróxidos o alcóxidos, de iones di, tri, tetra o pentavalentes de los grupos principales del sistema periódico y de los metales de transición, que pueden transformarse en óxidos mediante hidrólisis y condensación con la formación de enlaces metal-oxígeno, por ejemplo compuestos metálicos que pueden hidrolizarse de magnesio, de calcio, de boro, aluminio, germanio, estaño, titanio o circonio o una mezcla de los mismos. Se prefieren en este caso los iones (semi)metálicos que se encuentran (formalmente) en el estado tri y/o tetravalente. En cualquier caso se prefieren, a este respecto, respectivamente los hidróxidos y alcóxidos como materiales de partida, particularmente alcóxidos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de cadena lineal o ramificados o cíclicos.

Las partículas oxídicas más grandes pueden ser cualquier partícula, por ejemplo partículas de un sol de sílice. En lugar de esto pueden usarse también óxido de otros y particularmente de los metales o semimetales mencionados anteriormente para las partículas con dimensión más pequeña, o las partículas pueden estar compuestas por dióxido de titanio o pueden contener éste en mezcla o como óxido mixto con uno o varios otros cationes metálicos. Otras alternativas son partículas de un material no oxídico, insoluble en agua o muy poco soluble a temperatura ambiente, por ejemplo  $MgF_2$ , o partículas con cualquier material en el interior, cuya "película" externa (es decir la zona más externa, de al menos aproximadamente 4-10 nm de espesor) está compuesta por uno de los materiales oxídicos mencionados anteriormente o  $MgF_2$ . Preferentemente, estas partículas se encuentran en una distribución de tamaño relativamente estrecha o incluso muy estrecha, o incluso están monodispersas (por ejemplo con una distribución de tamaño, cuyo máximo se encuentra entre 100 y 280 nm, preferentemente entre 100 y 150 nm y en la que alrededor del 80% de las partículas se encuentran en el intervalo de una desviación de diámetro de hasta 20 nm hacia abajo y hacia arriba, o partículas monodispersas con un diámetro de entre aproximadamente 100 nm y aproximadamente 250 nm, por ejemplo a aproximadamente 120 nm).

Ciertos ejemplos del primer disolvente mencionado en (c) son disolventes acuosos, que catalizan o fomentan la condensación hidrolítica de los materiales de partida mencionados anteriormente, eventualmente que contienen alcohol, preferentemente básicos, que pueden contener como base por ejemplo amoniaco, una amina, polietilenimina o similares. Como alcoholes sirven por ejemplo metanol, etanol, i- o n-propanol o n-, i- o t-butanol. Sin embargo la presencia de alcohol no se requiere obligatoriamente.

El segundo disolvente puede seleccionarse entre alcohalcoholes tales como metoxipropanol, metoxietanol o metoximetanol, polialcohalcoholes (poliéteralcoholes) con preferentemente 2 ó 3 unidades de óxido de alqueno (por ejemplo  $CH_3CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2OH$ ), preferentemente cetonas de bajo peso molecular simétricas o asimétricas tales como acetona o metilisobutilcetona, preferentemente éteres de bajo peso molecular, simétricos o asimétricos tales como dietiléter o dibutiléter o tetrahidrofurano, ésteres tales como éster etílico del ácido acético o ácidos (poli-)alcoxi-carboxílicos tales como  $CH_3-O-CH_2-O-CH_2CO_2H$  o alcoholes o polioles con grupos carboxilo.

Además, la invención en la resolución del objetivo mencionado facilita un sustrato dotado de un revestimiento, en el que el revestimiento está estructurado por al menos dos fracciones de partículas, presentando la primera fracción partículas oxídicas en un intervalo de tamaño de 5-20 nm o estando compuesta por estas partículas y presentando la segunda fracción partículas en un intervalo de tamaño de 80-300 nm, preferentemente de 100 nm a 300 nm y más preferentemente de 100 a 200 nm, que tienen una distancia promedio, medida entre conos de estas partículas, de aproximadamente 20-200 nm entre sí, presentando las partículas de las primeras fracciones poros con una distribución del radio de poro cuyo máximo se encuentra entre 1 y 6 nm.

Las partículas oxídicas de la primera fracción pueden estar compuestas de manera arbitraria; preferentemente están compuestas total o predominantemente por eventualmente dióxido de silicio modificado de manera orgánica o un óxido mixto de silicio con uno o varios cationes del grupo principal o de los metales de transición, preferentemente con un grado de oxidación formal de +2, +3, +4 o +5. Preferentemente puede tratarse en caso de los óxidos de aquéllos de magnesio, de calcio, de boro, aluminio, germanio, estaño, titanio o circonio o de mezclas u óxidos mixtos de los mismos.

Las partículas de la segunda fracción pueden tener la misma u otra composición que las partículas de la primera fracción; también éstas pueden estar compuestas por dióxido de silicio o un óxido mixto de silicio con uno o varios cationes del grupo principal o de los metales de transición, preferentemente con un grado de oxidación formal de +2, +3, +4 o +5, o por uno o varios óxidos de magnesio, de calcio, de boro, aluminio, germanio, estaño, titanio o circonio o por mezclas u óxidos de mixtos de los mismos. Las partículas pueden estar compuestas con ello por un óxido puro o mixto, por ejemplo  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  o  $TiO_2$ , que se obtuvieron a partir de aglomerados o soles correspondientes, por ejemplo soles de sílice. Como alternativa, las partículas de la segunda fracción, tal como se mencionaron anteriormente para el material de revestimiento, pueden estar compuestas por otro material muy poco soluble o casi nada soluble en agua al menos a temperatura ambiente, o pueden estar compuestas por un núcleo de un material cualquiera y una película o cubierta externa de uno de los materiales mencionados anteriormente.

Mediante la preparación de las primeras partículas con ayuda de la técnica de sol-gel usando el disolvente que puede usarse según la invención, estas partículas presentan diámetros de poro con un máximo en el intervalo inferior a 6 nm. Más preferentemente, el máximo de la distribución de poro se encuentra a aproximadamente 1,5-4 nm. También las partículas más grandes pueden tener tales poros; las partículas porosas de este tipo pueden obtenerse en el comercio. Si las partículas más grandes *per se* tienen o no poros en su superficie, no es crítico sin embargo para la realización de la invención, ya que están envueltas por las primeras partículas más pequeñas, de modo que su superficie más externa o sin embargo la envuelta, en la que están incluidas, presenta poros en cualquier caso.

Las partículas más pequeñas tienen debido a su preparación por regla general una forma irregular, por tanto no son esféricas o no están conformadas de manera casi esférica. Las partículas más grandes, por el contrario, son preferentemente esféricas (globulares) o casi esféricas. Por "casi esféricas" ha de entenderse a este respecto también elipsoides o configuraciones en forma de huevo o aquéllas que presentan estructuras irregulares más

pequeñas sobre su superficie, siempre que su cuerpo presente una forma básica esférica.

La proporción en peso o en masa de las partículas más pequeñas en la proporción con respecto a las partículas más grandes se encuentra de manera preferente aproximadamente en 25:1 a 1:5, más preferentemente en 5:1 a 1:1 y de manera muy especialmente preferente en aproximadamente de 1,5:1 a 1,2:1. El número de las partículas más pequeñas en la proporción con respecto a las partículas más grandes puede encontrarse, estimado de manera totalmente aproximativa, en aproximadamente de 1000:1 a 20:1, preferentemente en aproximadamente de 200:1 a 40:1.

Las partículas más grandes están cubiertas en el revestimiento por una capa delgada de las partículas más pequeñas, de modo que tienen igualmente poros en su "película externa" o envuelta; a este respecto sobresalen sin embargo de la capa que se forma por las partículas más pequeñas sobre el sustrato. Se usan en una cantidad que hace que su distancia entre sí se encuentre principalmente en el intervalo de 20 a 200 nm, medida entre conos de las partículas. Debido a ello se genera un revestimiento con tres tamaños de poro distintos en su superficie (por poros se designan en este caso espacios intermedios abiertos hacia fuera en el material): el primer tamaño de poro se determina mediante las distancias de las partículas más grandes entre sí, el segundo mediante las distancias de las partículas más pequeñas entre sí y el tercero mediante los poros en las partículas más pequeñas.

Estas superficies dejan que se extienda una gota de agua y presentan un ángulo de contacto pequeño. La propiedad se produce mediante una acción capilar de la capa porosa. El agua penetra en los poros y proporciona así un ángulo de contacto pequeño en la superficie límite exterior, visible. La hidrofilia observada de tales capas se diferencia con ello básicamente de aquéllas de capas de  $\text{TiO}_2$  fotocatalíticas que es de naturaleza química. La capa porosa según la invención presenta a diferencia de otras capas hidrófilas una acción de separación física. El agua puede penetrar en la capa, una partícula de aerosol no. Permanece sobre la superficie. Si la cantidad de agua es suficiente, se elimina por lavado y se lleva una partícula que se encuentra en la superficie porosa. De esta manera pueden eliminarse también aerosoles hidrófobos, que no pueden humedecerse con agua, ya que el agua debido a su alta energía de superficie prácticamente desplaza a cualquier sustancia físicamente adsorbida. Es decisivo que el agua puede acceder en lo posible sin trabas por debajo de la superficie de adhesión de una partícula de suciedad adherida (véase la figura 1).

Para ello y para la reducción del contacto del cuerpo sólido, la superficie de adhesión entre partículas de aerosol y la superficie de revestimiento está claramente reducida debido a los poros previstos según la invención y a una cierta rugosidad basada en esto, en comparación con capas del estado de la técnica. Las partículas de la segunda fracción más grande tienen una distribución de diámetro con centro en el intervalo de aproximadamente 80 nm a 300 nm y son por regla general así o completamente globulares. El máximo de la distribución de tamaño de diámetro de poro de las partículas más pequeñas, con las que están cubiertas, se encuentra preferentemente por debajo de 6 nm. Los poros son con ello tan pequeños que pueden penetrar en los poros sólo gases y líquidos, pero partículas de aerosol sólidas. La figura 2 muestra una distribución de tamaño típica de aerosol urbano. Según esto, la distribución de densidad numérica se aplica en la forma  $dN(r)/d\log(r)$  frente al logaritmo del radio de partícula  $r$  y de manera análoga para la distribución de superficie o de volumen los parámetros  $dS/d\log(r)$  y  $dV/d\log(r)$ . A este respecto significa a: espectro numérico, b: espectro de superficie, c: espectro de volumen.

La superficie porosa de la capa según la invención está adaptada a la distribución de tamaño de partícula del polvo ultrafino (diámetro 10 nm) y muestra en comparación con el mismo una superficie de adhesión correspondientemente baja. Las partículas que se forman de nuevo a partir de la fase gaseosa mediante nucleación, presentan un tamaño típico entre 10 nm y 60 nm, asumiéndose para nanopartículas < 10 nm una forma líquida. La tasa de difusión del polvo ultrafino es alta, por tanto éste coagula a decir verdad tras un tiempo de permanencia breve para formar partículas más grandes. El polvo ultrafino, sin embargo, debido a su alto número de partículas en relación con una alta tasa de difusión conduce también a ensuciamiento primario de la superficie de vidrio que va a protegerse. Por tanto, toda la superficie de la capa de protección según la invención en el vidrio está dotada de la estructura descrita, nanoestructurada. La figura 5 muestra de una capa de este tipo la distribución del radio de poro con un máximo en 2 nm, medido con un elipsómetro. La distribución del radio de poro es ancha y muestra que están presentes también poros más grandes. Además de la estructura de base porosa, nanoestructurada, la capa contiene concretamente una estructura secundaria que presenta los poros más grandes sobre todo en el intervalo de 5-20 nm y que sirve para rechazar partículas en el intervalo de tamaño promedio de 300 nm. Esta estructura de poros está documentada y puede distinguirse bien mediante registro en microscopio electrónico de barrido. Se realiza mediante las distancias entre las partículas más pequeñas (figuras 3 y 4).

En las imágenes del microscopio electrónico de barrido puede distinguirse además de la estructura de poros otra unidad estructural que es aún claramente más grande. Según esto se trata de partículas de la segunda fracción con tamaño de hasta 300 nm, que confieren a la capa según la invención una estructura en relieve, con una distancia irregular de los conos individuales en el intervalo de aproximadamente 20 nm a 200 nm. Los nanoconos pueden distinguirse especialmente bien en un pliegue (figura 4).

La estructura en relieve provoca que, con alta humedad del aire, se condense una película de agua de hasta 50 nm de espesor sobre la superficie de la capa, que dificulta una adherencia de partículas de suciedad. La formación de la

película de agua está documentada mediante la determinación elipsométrica del espesor de capa dependiendo de la humedad relativa (HR) (véase la figura 6). Esta figura muestra la determinación del espesor de capa total de una capa porosa, revestida con una película de agua, dependiendo de la humedad del aire relativa, medido con un elipsómetro.

Para la preparación de la estructura en relieve deseada pueden usarse en lugar de partículas de  $\text{SiO}_2$ , tal como se mencionó, otras partículas arbitrarias, por ejemplo partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o partículas de  $\text{TiO}_2$  agregadas o mezclas de las mismas. Las partículas de  $\text{TiO}_2$  confieren a la capa aún un efecto de limpieza adicional, de acción fotocatalítica. Las partículas deben ser simplemente lo suficientemente grandes para que puedan formar la estructura en relieve deseada.

La capa según la invención presenta polvo y puede limpiarse fácilmente no sólo de suciedad orgánica tal como en capas fotocatalíticas, sino además de suciedad inorgánica. La capa según la invención, debido a su estructura en relieve de nanoconos con una humedad del aire relativa del 50% al 70%, forma ya una película de agua de espesor suficiente, que expulsa las partículas de aerosol físicamente adsorbidas. La lluvia, tal como la requiere siempre una capa fotocatalítica para poder lavar los aerosoles orgánicos disgregados de la superficie, no es obligatoria para la capa según la invención. La capa según la invención se limpia lógicamente también mediante la lluvia, que sin embargo debe producirse raras veces y además puede ensuciarse mucho con aerosoles. En este caso ayuda la acción de separación ventajosa de la capa. La capa según la invención eleva la transparencia de vidrios dotados de la misma y no la reduce como en el caso de  $\text{TiO}_2$ , que presenta un índice de refracción más alto que el vidrio. Con ello es especialmente adecuada para la aplicación en el aprovechamiento de energía solar.

La preparación del material de revestimiento según la invención puede realizarse con ayuda de procedimientos habituales, por ejemplo con ayuda de la técnica de sol-gel. Tal como ya se mencionó anteriormente, pueden obtenerse comercialmente partículas en el orden de magnitud de las segundas partículas más grandes; pueden prepararse fácilmente también en una pluralidad de procedimientos que se conocen por el estado de la técnica, por ejemplo con ayuda del procedimiento de Stöber. Las partículas más pequeñas se preparan con ayuda del procedimiento sol-gel *in situ* en el primer disolvente; las partículas más grandes pueden añadirse tras la finalización o ya en el transcurso de la condensación hidrolítica de los correspondientes materiales. Finalmente se diluye la mezcla obtenida con el segundo disolvente de manera adecuada.

El material de revestimiento puede almacenarse eventualmente de esta forma; para la preparación del revestimiento según la invención se aplica éste sobre el sustrato, por ejemplo se pulveriza o se aplica con un dispositivo adecuado o el sustrato se saca del material de revestimiento. A continuación se seca la capa durante el tiempo suficiente a temperatura ambiente o temperatura elevada, hasta que se elimina el disolvente. Para elevar la adherencia y la resistencia a la abrasión, puede acondicionarse la capa además a temperaturas esencialmente elevadas, por ejemplo durante 15 minutos a  $250^\circ\text{C}$  hasta (preferentemente) aproximadamente  $550^\circ\text{C}$ . A esta temperatura se destruyen además los enlaces de Si-C, de modo que en el caso de la presencia de componentes orgánicos en las partículas (lo que sin embargo se prefiere poco) estos se eliminan finalmente en el acondicionamiento igualmente.

#### Ejemplo de realización

Se hidrolizan 213 g de tetrametoxisilano en 1500 g de etanol con 125 g de disolución acuosa de amoníaco 0,1 n. Al hidrolizado se añaden tras dos horas una dispersión acuosa de 8,4 g de aglomerado de  $\text{TiO}_2$  (P25, empresa Degussa) en 1680 g de agua y 16,4 g de sol de sílice acuoso que contiene partículas de 100 nm de tamaño (Levasil 50/50%, empresa H.C. Starck). Finalmente se diluye la mezcla con 5500 g de 1-metoxi-2-propanol. La disolución de revestimiento así obtenida puede aplicarse sobre tubos de vidrio mediante inmersión.

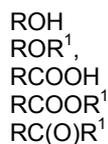
Para el acondicionamiento de la capa se expone el sustrato de vidrio revestido durante 15 min. a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$ . Se obtiene como resultado un revestimiento según la invención.

La figura 7 demuestra la acción repelente al polvo de una capa según la invención sobre un tubo de vidrio a una temperatura de  $21^\circ\text{C}$  y a una humedad del aire relativa del 50% en comparación con un tubo de vidrio no revestido. El tubo de vidrio de referencia no revestido puede verse en la izquierda, el tubo de vidrio derecho está dotado del revestimiento según la invención excepto su borde delantero.

## REIVINDICACIONES

1. Material de revestimiento, que contiene

- 5 (a) primeras partículas oxídicas formadas por condensación hidrolítica en un intervalo de tamaño de 5-20 nm,  
 (b) segundas partículas con un diámetro en el intervalo de tamaño de 80-300 nm,  
 (c) un primer disolvente que contiene agua, en el que es soluble el material de partida para las partículas oxídicas formadas por condensación hidrolítica y que permite o facilita su hidrólisis y condensación,  
 10 preparándose las primeras partículas oxídicas formadas por condensación hidrolítica con ayuda del procedimiento sol-gel *in situ* en el primer disolvente, y  
 (d) al menos un segundo disolvente, seleccionado entre alcoholes, éteres, ácidos orgánicos, ésteres, cetonas, aminas y amidas de ácido de fórmulas



20 y



- 25 y mezclas de los mismos, en las que R y R<sup>1</sup> son eventualmente iguales o distintos y significan alquilo, alcoxilo o poliéteralcoxilo de cadena lineal o ramificado, saturado o insaturado, no sustituido o sustituido con hidroxilo, -NHR<sup>2</sup>, amido, imino, -COOR<sup>2</sup> y/o alcocarbonilo, o en las que R y R<sup>1</sup> con la formación de un grupo alquileo, oxialquileo o alquilen(poli)oxialquileo de cadena lineal o ramificado, insaturado o no sustituido o sustituido con hidroxilo, -NHR<sup>2</sup>, amido, imino, -COOR<sup>2</sup> y/o alcocarbonilo están enlazados entre sí formando un anillo, con la condición de que R no sea ningún alquilo no sustituido, cuando el disolvente se encuentra en la fórmula ROH, y en las que R<sup>2</sup> es eventualmente igual o distinto y significa H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

35 2. Material de revestimiento según la reivindicación 1, en el que las primeras partículas obtenidas por condensación hidrolítica se obtuvieron a partir de silanos que pueden hidrolizarse y condensarse y/o a partir de hidróxidos y/o alcóxidos de iones di, tri, tetra o pentavalentes de los grupos principales del sistema periódico y de los metales de transición.

40 3. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las primeras partículas presentan poros con un máximo de la distribución de diámetro de poro inferior a 6 nm, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 4 nm.

45 4. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las segundas partículas son partículas oxídicas y están compuestas por un óxido puro o mixto o por una mezcla de partículas de un óxido puro, seleccionándose el o los óxidos preferentemente entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>.

50 5. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que las segundas partículas son esencialmente esféricas y/o presentan un diámetro promedio de 100 a 150 nm, preferentemente en el intervalo de 100 nm.

55 6. Sustrato dotado de un revestimiento, en el que el revestimiento está estructurado por al menos dos fracciones de partículas, en el que las partículas de la primera fracción son partículas oxídicas que presentan un diámetro en el intervalo de tamaño de 5-20 nm, y las partículas de la segunda fracción presentan un diámetro en el intervalo de tamaño de 80-300 nm, en el que las partículas de la segunda fracción tienen una distancia promedio, medida entre conos de estas partículas, de 20-200 nm promedio entre sí, y en el que las partículas de la primera fracción de partículas presentan poros con una distribución del radio de poro cuyo máximo se encuentra entre 1 y 6 nm, determinado con la ayuda de la porosimetría elipsométrica.

60 7. Sustrato dotado de un revestimiento según la reivindicación 6, en el que las partículas de la primera fracción de partículas se seleccionan entre óxidos de iones di, tri, tetra o pentavalentes de los grupos principales del sistema periódico y de los metales de transición.

65 8. Sustrato dotado de un revestimiento según una de las reivindicaciones 6 ó 7, en el que las partículas de la primera fracción tienen al menos en la superficie del revestimiento una distancia promedio de 5-20 nm entre sí.

9. Sustrato dotado de un revestimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, preparado a partir de un material de

revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5.

5 10. Sustrato dotado de un revestimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el sustrato es un vidrio, preferentemente un vidrio laminado o un vidrio tubular, y de manera muy especialmente preferente un vidrio laminado para cubrir módulos fotovoltaicos o colectores de agua caliente o un vidrio tubular para la generación de agua caliente por energía solar.

10 11. Procedimiento para la preparación del material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por** las siguientes etapas:

(i) proporcionar al menos un compuesto, seleccionado entre silanos que pueden hidrolizarse y condensarse y/o hidróxidos y/o alcóxidos de iones di, tri, tetra o pentavalentes de los grupos principales del sistema periódico y de los metales de transición,  
15 (ii) disolver el (los) compuesto(s) según (i) en el primer disolvente según (c) tal como se define en la reivindicación 1, de manera que este (estos) compuesto(s) está(n) sujeto(s) a una condensación hidrolítica,  
(iii) añadir segundas partículas, que presentan un diámetro en el intervalo de tamaño de 80-300 nm, en el disolvente según (c), tal como se define en la reivindicación 1, y concretamente durante o tras la condensación hidrolítica según (ii),  
20 (iv) añadir el segundo disolvente según (d), tal como se define en la reivindicación 1, y concretamente durante o tras la condensación hidrolítica según (ii) y antes o con o tras la adición de las segundas partículas.

25 12. Procedimiento para la preparación del sustrato revestido según una de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado por** las siguientes etapas:

(i) aplicar un material de revestimiento, tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 5, sobre un sustrato,  
30 (ii) secar/acondicionar el material de revestimiento a una temperatura entre temperatura ambiente y aproximadamente 600°C.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el material de revestimiento se seca y se acondiciona durante aproximadamente 5 a 40 min. a aproximadamente 550°C.

35 14. Uso del material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 para el revestimiento de un sustrato con un revestimiento que es repelente al polvo y aerosoles y puede limpiarse con agua de lluvia de suciedad adherida inorgánica y orgánica.

40 15. Uso según la reivindicación 14, en el que el sustrato es un vidrio, preferentemente un vidrio laminado o un vidrio tubular, y de manera muy especialmente preferente un vidrio laminado para cubrir módulos fotovoltaicos o colectores de agua caliente o un vidrio tubular para la generación de agua caliente por energía solar.

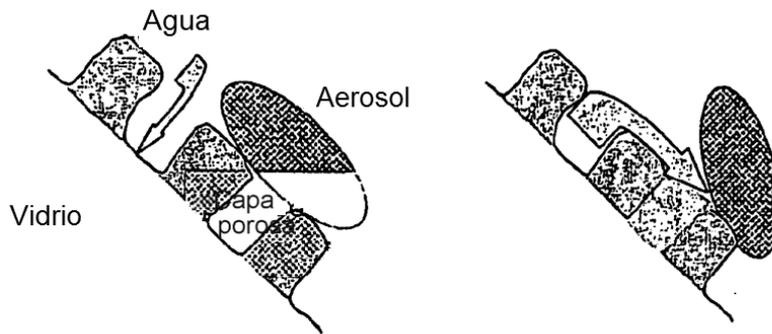


Figura 1

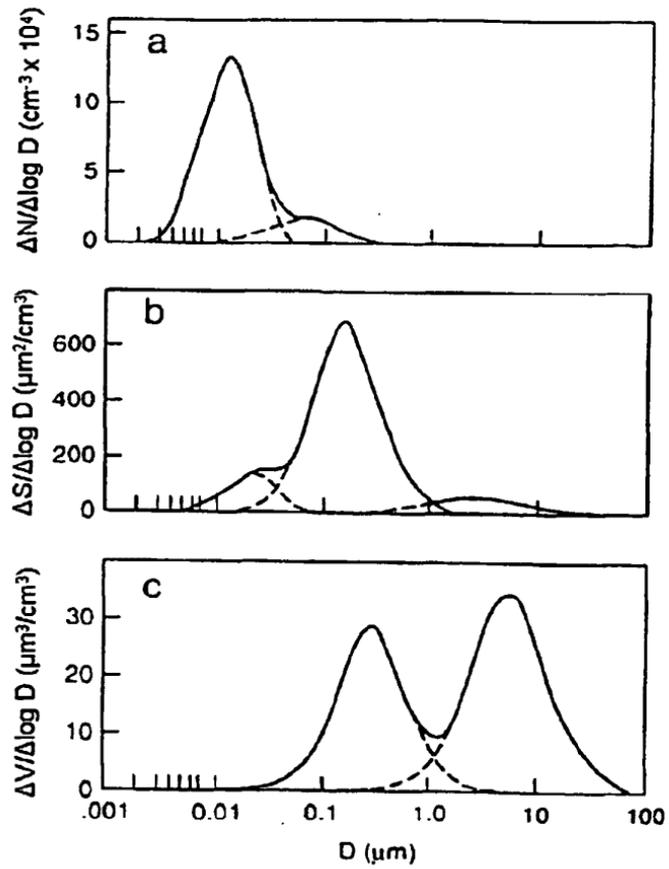


Figura 2

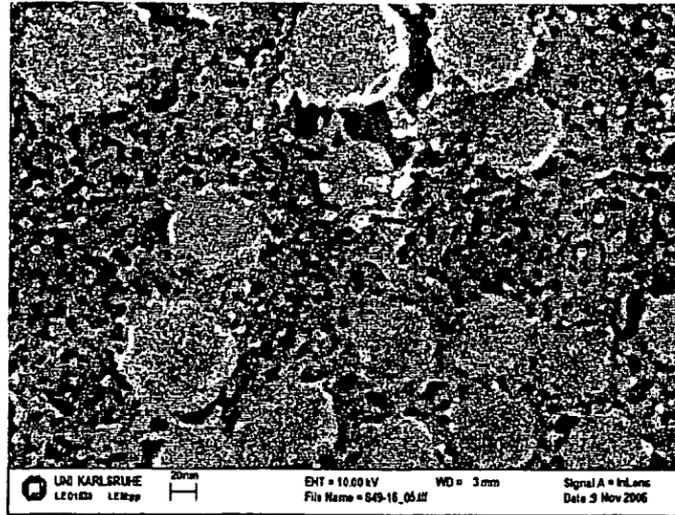


Figura 3

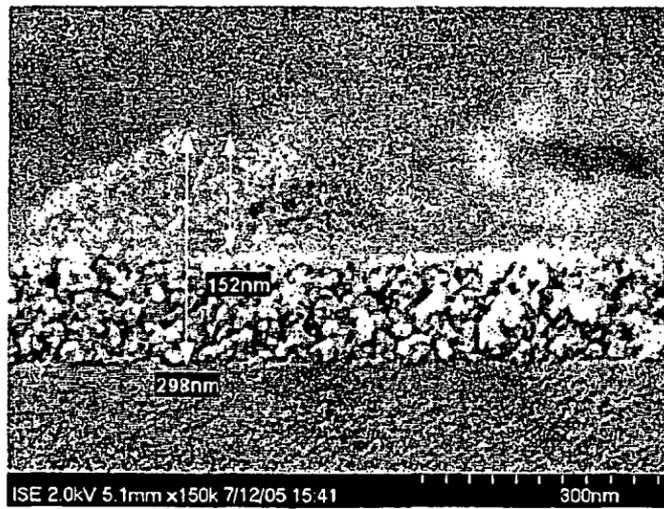


Figura 4

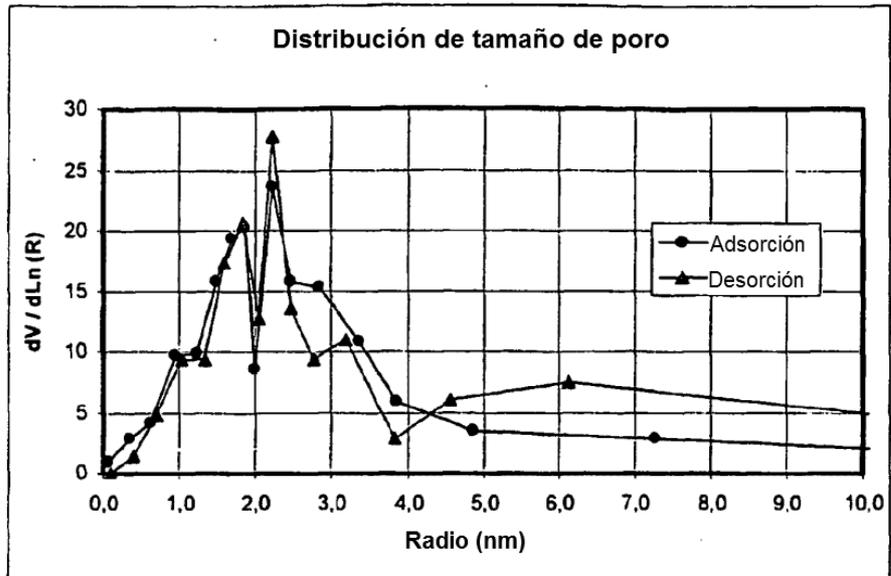


Figura 5

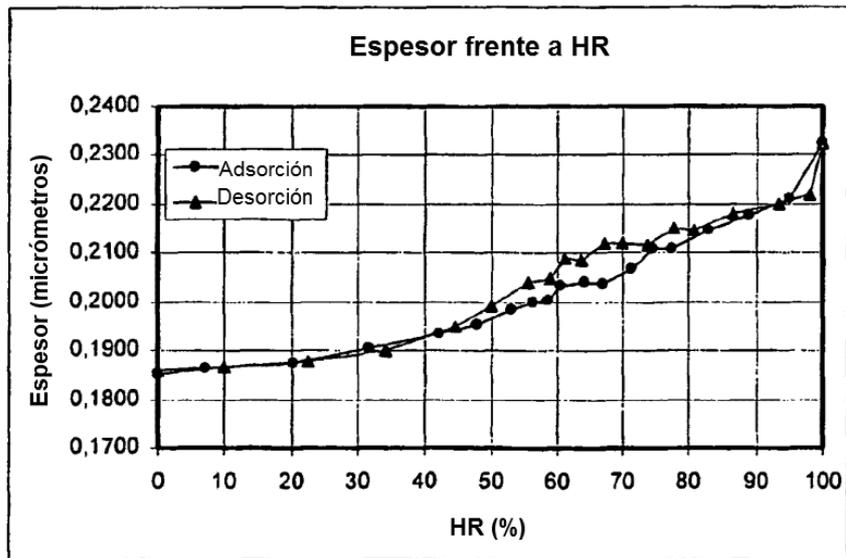


Figura 6

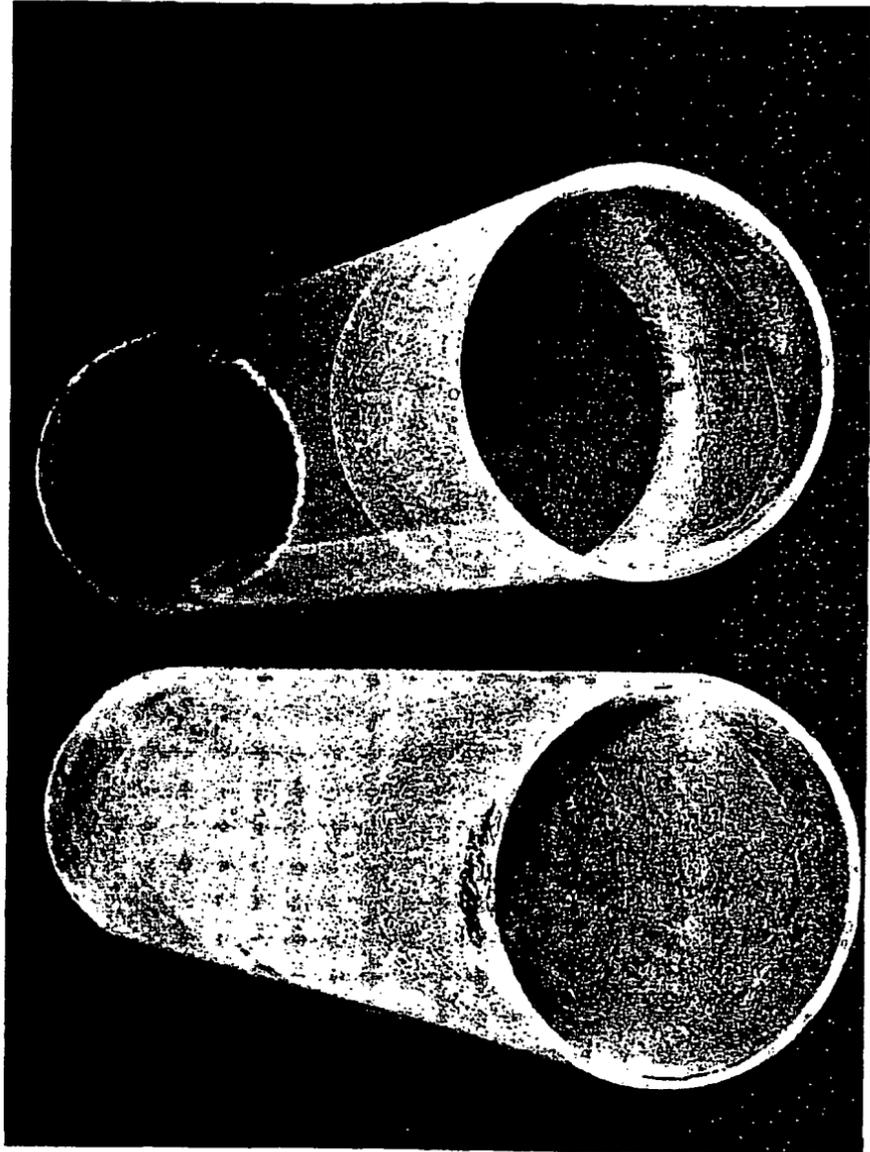


Figura 7