

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 480 791**

21 Número de solicitud: 201232049

51 Int. Cl.:

C03C 17/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.12.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.07.2014

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2013/070900

71 Solicitantes:

ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A.

(100.0%)

CAMPUS PALMAS ALTASZ

C/ ENERGIA SOLAR, Nº 1

41014 SEVILLA, ES

72 Inventor/es:

CAPARRÓS JIMÉNEZ, Sebastián;

SALOMÓN LEVY COHÉN, David;

ZAYAT SOUSS, Marcos Daniel;

CASTELLÓN ELIZONDO, Erick y

ALMENDRO FUENTES, David

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE UN RECUBRIMIENTO ANTIRREFLEJANTE PARA DISPOSITIVOS ÓPTICOS Y TERMOELÉCTRICOS**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de un recubrimiento antirreflejante para dispositivos ópticos y termoeléctricos.

La presente invención se refiere a un procedimiento sol-gel para obtener un recubrimiento antirreflejante a partir de precursores tipo alcóxido, que posteriormente puede ser aplicado sobre sustratos de vidrio o plástico vía spray. La invención también se refiere a dispositivos ópticos y termoeléctricos que han sido recubiertos con dicho material antirreflejante. Este recubrimiento aumenta la transmitancia de los sustratos transparentes sobre los que se aplica, por lo que es útil para aplicar sobre módulos solares de alta concentración (HCPV), tanto en lentes primarias como secundarias, en silicio convencional o en tubos CSP.

ES 2 480 791 A1

Procedimiento de obtención de un recubrimiento antirreflejante para dispositivos ópticos y termoeléctricos.

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de recubrimientos antirreflejantes mediante la técnica de sol-gel sobre sustratos de vidrio o plástico. Este recubrimiento aumenta la transmitancia de los sustratos transparentes sobre los que se aplica, por lo que es útil para aplicar sobre módulos solares de alta concentración (HCPV), tanto en lentes primarias como secundarias, en silicio convencional o en tubos CSP en termoeléctrica. Además en ventanas de vidrio en receptores de torre.

10

Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de los dispositivos de energía solar y termoeléctrica.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Los colectores solares requieren una cubierta de vidrio exterior que reduzca las pérdidas ópticas de transmisión de luz. Para solucionar esta problemática y aumentar el rendimiento de un sistema, se emplea un recubrimiento con un determinado espesor sobre un sustrato cuya transmitancia oscila entre 0,90 y 0,92, de tal forma que la luz transmitida que se pierde oscila entre un 8 y 10% de la radiación solar incidente. Con el objetivo de reducir estas pérdidas se emplean recubrimientos antirreflejantes preparados por diferentes técnicas. Para un sustrato de vidrio con índice de refracción de 1,45 se debe utilizar un recubrimiento de índice inferior o recubrimiento antirreflejante con índice más bajo, de tal manera que el resultado es una reducción de las pérdidas por transmisión.

20

25

La tecnología sol-gel ha supuesto un gran avance en el campo de los recubrimientos. Esta técnica permite la preparación de formulaciones complejas de óxidos inorgánicos a temperatura ambiente obtenidos a partir de componentes líquidos que, mediante unas reacciones químicas, adoptan una estructura sólida (láminas delgadas) utilizadas para recubrimiento de sustratos, destacando su solidez y sus buenas propiedades ópticas.

30

35

Existen algunos recubrimientos comerciales aplicados mediante tecnología sol-gel aplicados en el campo de la energía solar. En el documento EP1329433A1 se describe la preparación sol-gel de recubrimientos porosos por inmersión o spray sobre diferentes sustratos utilizando Triton® en altas concentraciones y posterior tratamiento
5 térmico para quemar el Triton^T®. Estos recubrimientos requieren un curado a altas temperaturas (400-600°C) para quemar el surfactante y conseguir una estabilidad mecánica.

En el documento EP1074526A2 se describe la preparación sol-gel de película
10 antirreflejante y niveladora sobre sustratos de vidrio/óxido de estaño por inmersión. Estos recubrimientos están orientados a recubrir óxidos de estaño conductores cuya aplicación sobre sustratos de vidrio no resultaría en un recubrimiento antirreflejante.

En el documento US5580819A se describe la preparación sol-gel con diferentes
15 grupos funcionales de antirreflejantes sobre sustratos sólidos, curado y tratamiento con solución acuosa de electrolito para producir porosidad. Este procedimiento permite obtener películas sol-gel híbridas de fuerte carácter orgánico que estropean con electrolitos para conseguir porosidad, aunque estos recubrimientos no son adecuados para uso en exterior.

20

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

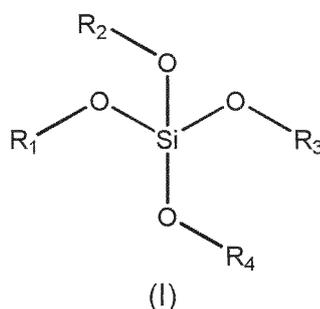
La presente invención describe la preparación de un recubrimiento con propiedades antirreflejantes mediante un procedimiento sol-gel, para ser aplicado posteriormente
25 sobre colectores solares mediante técnica de spray con objeto de optimizar su transmisión de luz e incrementar así la eficiencia del sistema. La ventaja principal del método que se describe, en comparación con otras técnicas de preparación de recubrimientos antirreflejantes, es la versatilidad de la técnica la cual permite obtener una formulación óptima para alcanzar las características ópticas deseadas con unas
30 buenas propiedades fotoquímicas y estabilidades químicas y mecánicas frente a los agentes medioambientales.

Las características físico-químicas del recubrimiento permiten su aplicación sobre los colectores mediante la técnica de spray, lo que supone diversas ventajas frente a otras
35 técnicas como la inmersión, que es la que actualmente más se usa para recubrimiento

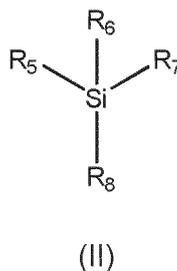
de tubos CSP, por ejemplo. Como ya es sabido, la aplicación en spray es más sencilla, permite trabajar con piezas de pequeño tamaño y es un proceso automatizable que no requiere equipos o procesos más complejos como los de vacío o evaporación. Asimismo la utilización de técnicas de deposición por centrifugación resulta en la
5 obtención de recubrimientos poco homogéneos.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento sol-gel de obtención de un recubrimiento antirreflejante que comprende las siguientes etapas:

10 a) Preparación de una disolución mediante mezclado de un compuesto de fórmula (I)



con un compuesto de fórmula (II)



15 donde R_1, R_2, R_3 o R_4 son grupos alquilo C_1-C_6 ramificados o lineales, iguales o diferentes; y R_5, R_6, R_7 o R_8 son iguales o diferentes y se seleccionan de entre grupos alquilo C_1-C_6 ramificados o lineales o grupos alcoxi C_1-C_6 ramificados o lineales, y donde al menos un grupo R_5, R_6, R_7 o R_8 es un grupo alquilo;

en un medio que comprende agua, un alcohol C_1-C_4 y un ácido inorgánico, dejando hidrolizar durante un tiempo de 1 a 10 horas y a una temperatura de
20 entre 50 y 100°C, preferiblemente a una temperatura de entre 60 y 90°C y más preferiblemente durante un tiempo de 2 a 5 horas y

25 b) adición de un aceite natural y un tensioactivo no iónico a la disolución obtenida en (a), dejando hidrolizar durante un tiempo de 1 a 10 horas y a una temperatura de entre 50 y 100°C, preferiblemente a una temperatura de entre 60 y 90°C y más preferiblemente durante un tiempo de 2 a 5 horas.

En la presente invención se entiende como “alquilo”, cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, etc.

5 Preferiblemente el grupo alquilo tiene entre 1 y 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, metilo, *n*-etilo, *n*-propilo, *n*-butilo. Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, azida, ácido carboxílico o un grupo sustituido o no sustituido seleccionado de entre amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido.

10

En la presente invención se entiende como “alcoxi” un grupo de fórmula $-OR_a$ en la que R_a es un alquilo como anteriormente descrito. Preferiblemente, el término alcoxi se refiere a metoxi, etoxi o propoxi.

15 En la presente invención se entiende como “alcohol” un grupo alquilo como descrito anteriormente que comprende al menos un grupo $-OH$ como sustituyente de un carbono, ya sea terminal o intermedio. Preferiblemente, el alcohol es metanol, etanol o propanol.

20 En una realización preferida, R_1 , R_2 , R_3 o R_4 son un alquilo C_1-C_4 igual o diferente. En una realización más preferida, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son etilo.

En otra realización preferida, al menos uno de R_5 , R_6 , R_7 o R_8 es un alquilo C_1-C_2 . En una realización más preferida, al menos uno de R_5 , R_6 , R_7 o R_8 es metilo.

25

En otra realización preferida, al menos uno de R_5 , R_6 , R_7 o R_8 es alcoxi C_1-C_4 igual o diferente. En una realización más preferida, al menos uno de R_5 , R_6 , R_7 o R_8 es etoxi. En otra realización más preferida, donde R_5 es metilo y R_6 , R_7 y R_8 son etoxi.

30 En otra realización preferida, el alcohol C_1-C_4 empleado en la etapa (a) es etanol.

El ácido inorgánico que se emplea en la etapa (a) puede ser cualquier ácido inorgánico conocido por un experto en la materia tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, aunque preferiblemente se emplea ácido nítrico.

35

El aceite natural de la etapa (b) puede ser cualquier aceite natural conocido por un experto en la materia tal como aceite de ricino, de oliva, de girasol, de argán, de coco, de nuez, de almendra, de cáñamo, de caléndula, de borraja etc. o mezclas de los mismos. Aunque preferiblemente se emplea aceite de ricino.

5

El tensioactivo no iónico puede ser cualquiera conocido por un experto en la materia como por ejemplo, pero sin limitarse a, los del tipo Lutensol®, Basoclean®, Basorol®, Basosol®, Triton®, Brij® o Tween®.

10 En una realización preferida la relación molar entre los compuestos de fórmula (I) y (II) está entre 2,5:1 y 3,5:1, la relación molar entre los compuestos de fórmula (I) más (II) y el alcohol C₁-C₄ en la etapa (a) está entre 1:3 y 1:4. La relación molar entre los compuestos de fórmula (I) más (II) y el agua ésta entre 1:1,8 y 1:2,2. La relación molar entre los compuestos de fórmula (I) más (II) y el ácido inorgánico ésta entre 1:0,1 y
15 1:0,15. La relación molar entre los compuestos de fórmula (I) más (II) y el tensioactivo ésta entre 1:0,10 y 1:0,15. La relación molar entre los compuestos de fórmula (I) más (II) y el aceite ésta entre 1:0,04 y 1:0,05.

La película antirreflejante formada por el procedimiento anteriormente descrito permite
20 mejorar la transmitancia a la luz del vidrio solar que se usa como substrato. Como caso representativo, se puede indicar que dicha transmitancia aumenta del 91,4% (600nm) a 94% cuando el recubrimiento se hace por una cara o al 97,6% cuando se realiza por ambas caras. Aplicando el recubrimiento sobre una cara de vidrio se ha observado una mejora del 5% en intensidad de corriente medida en célula fotovoltaica
25 (ver figura 1). Este aumento en intensidad es directamente proporcional al aumento de luz que recibe dicha célula. Esto repercute en una notable mejora cuando se trata del rendimiento de lentes para concentradores solares.

Referente a la estabilidad fotoquímica, indicar que la durabilidad del recubrimiento es
30 muy alta tal y como se ve en los ensayos de degradación del ejemplo 2, donde se demuestra que los recubrimientos tienen una degradación frente a la radiación solar que es mínima. Tras la exposición directa de la muestras a la luz solar, se observa tan solo una disminución de la transmitancia de 0,50-0,60% en la longitud de onda de 600 nm o a menos de 0,22% a la longitud de onda de 800 nm tal y como se ve en la Figura
35 2. Esto es equivalente a una bajada promedio de 0,55% de la transmitancia absoluta

del sustrato recubierto con respecto a su valor inicial. En la figura 2 se puede ver una comparativa con la transmisión óptica de los sustratos antes y después de los experimentos de degradación.

5 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un recubrimiento antirreflejante obtenible según el procedimiento anteriormente descrito y caracterizado porque presenta un índice de refracción de entre 1,2 y 1,3 y preferiblemente alrededor de 1,25.

10 En una realización preferida, el recubrimiento antirreflejante presenta un espesor de entre 80 y 200 nm y preferiblemente alrededor de 160 nm.

En tercer aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo óptico o termoeléctrico que comprende al menos una capa del recubrimiento descrito
15 anteriormente.

El recubrimiento de la presente invención es aplicable a cualquier dispositivo termoeléctrico u óptico empleado en instalaciones de aprovechamiento de la energía solar y que requiera una mejora de la eficiencia reduciendo las pérdidas por refracción.
20 Preferiblemente, estos dispositivos se seleccionan de entre módulos solares de alta concentración, paneles de silicio o tubos CSP.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del dispositivo descrito anteriormente que comprende las siguientes etapas:

- 25 a) Aplicación del recubrimiento antirreflejante obtenido según el procedimiento descrito mediante técnica de spray sobre un sustrato.
- b) Curado de la película aplicada en la etapa anterior a una temperatura de entre 90-200°C durante un tiempo de entre 10 a 60 minutos, preferiblemente a una temperatura de 95-150°C durante 12 a 30 minutos.

30 Preferiblemente, se realiza una etapa adicional de curado del producto obtenido en (b) a una temperatura de entre 200 a 400°C durante un tiempo de entre 5 a 15 horas, preferiblemente de entre 100-350°C durante 7 a 13 horas.

Cuando la estructura y características del sustrato lo permitan, éste puede ser recubierto por ambas caras.

5 El sustrato puede ser cualquier material transparente conocido por un experto en la materia con las características físico-químicas adecuadas para la suficiente adherencia del recubrimiento antirreflejante. Ejemplos no limitantes de sustratos adecuados son los vidrios, cristal, el silicio o los plásticos.

10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

15

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Muestra los espectros de transmisión de los sustratos sin el recubrimiento antirreflejante, y con el recubrimiento en una y en las dos caras del sustrato (A). Para mayor claridad se ha ampliado la parte de interés de la figura (B).

20

Figura 2. Muestra los espectros de transmisión referidos a la durabilidad del recubrimiento frente a la radiación solar. Antes de exponer el recubrimiento al sol, después de 9.120 h y después de 14.400 h. Asimismo, se muestran los espectros del sustrato sin recubrimiento, antes y después de la irradiación.

25

EJEMPLOS

A continuación se detalla el procedimiento de preparación y procesado de los tratamientos antirreflejantes y los ensayos llevados a cabo que demuestran sus propiedades ventajosas.

30

Ejemplo 1: preparación del recubrimiento antirreflejante y deposición sobre sustratos de vidrio.

35

En primer lugar se procede a la preparación de la disolución sol mezclando 2.147 μl de TEOS (Tetraetil ortosilicato) con 639 μl de MeTES (Trietoximetilsilano), 2.637 μl de etanol absoluto, 462 μl de H_2O desionizada y 114 μl de ácido nítrico al 60%. Se mezcla con agitación continua y se hidroliza este sol durante 3 horas a 65°C en baño
5 termostático a 300 rpm. Se toman 5 ml del sol hidrolizado y se añaden 436 mg de aceite de ricino y 10 ml de Brij56 (tensioactivo no iónico) disuelto en etanol (11,2% m/m), se mezclan vigorosamente y se vuelve a hidrolizar durante 3 horas a 65°C en baño termostático a 300 rpm. Después se deja enfriar unos minutos a temperatura ambiente.

10

Posteriormente se procede a la deposición mediante spray del sol-gel anteriormente obtenido para formar la película antirreflejante. En primer lugar se procede a la limpieza de los sustratos de vidrio a depositar con etanol. Después, se prepara una dilución 1:2 del sol hidrolizado y atemperado en etanol (por cada ml de sol se añaden
15 2 ml de etanol) y se introduce la dilución en el depósito de la pistola de spray que está fija a 11 cm del porta muestras. Se coloca la muestra en el centro del porta muestras para que pase por debajo de la pistola, en el centro del dibujo que forma el spray, y se procede a depositar sobre el sustrato. Por último se deja evaporar el disolvente unos 10 segundos al aire y se retira la muestra para depositar sobre la siguiente.

20

Finalmente, se procede al curado de las películas antirreflejantes depositadas introduciendo las muestras a 100°C durante 15 minutos en una estufa u horno. Adicionalmente, se puede proceder a un segundo curado a 300°C durante 10 horas. Esto permite un secado óptimo de los recubrimientos sin deterioro de la fórmula
25 química inicial, además de mejorar notablemente las propiedades mecánicas.

La caracterización de las películas depositadas mediante modelización por software partiendo del espectro de transmitancia de la muestra, exhibe recubrimientos porosos de unos 160 nm de espesor con un índice de refracción de entre 1,2 y 1,25.

30

Ejemplo 2: medida de la transmitancia de los sustratos recubiertos obtenidos en el ejemplo 1.

Posteriormente, se procedió a medir la transmitancia en función de la longitud de onda de los sustratos recubiertos obtenidos en el ejemplo 1 mediante un espectrofotómetro
35 Cary 50-UV. Se procedió también a medir los sustratos recubiertos por ambas caras.

Los datos obtenidos se muestran en la figura 1. Como se ha mencionado anteriormente, dicha transmitancia aumenta del 91,4% (600nm) a 94% cuando el recubrimiento se hace por una cara o al 97,6% cuando se realiza por ambas caras.

5 Ejemplo 3: ensayo de estabilidad fotoquímica de los sustratos recubiertos obtenidos en el ejemplo 1.

Para ensayar la estabilidad fotoquímica de los sustratos recubiertos se recurre a un simulador solar que reproduce el espectro de luz solar y permite concentrar la luz para
10 acelerar la medida. Los sustratos de vidrios recubiertos obtenidos en el ejemplo 1 se exponen a irradiación durante 45 días, a una temperatura de 120°C recibiendo una fuente de radiación concentrada equivalente a "10x Soles", que es equivalente a 600 días de irradiación solar o a 14.400 horas de irradiación solar directa a 1 sol. En la figura 2 se muestra que el porcentaje de transmitancia se mantiene prácticamente
15 igual (con una bajada promedio de 0,55% de la transmitancia absoluta del sustrato recubierto con respecto a su valor inicial) a pesar de haber estado expuesto más de 14400 horas.

20 Ejemplo 4: medida de la eficiencia de sistemas ópticos sin recubrir y con el recubrimiento de la invención.

Se procedió a medir la intensidad generada por un sistema óptico, concretamente por un módulo fotovoltaico de alta concentración. Como instrumento de medida se utilizó un voltímetro. Las medidas fueron las siguientes:

- 25
- sin el tratamiento antirreflejante, se midieron 2,7 Amperios.
 - con el tratamiento antirreflejante en la óptica secundaria del módulo fotovoltaico de alta concentración se midieron 2,85 Amperios.

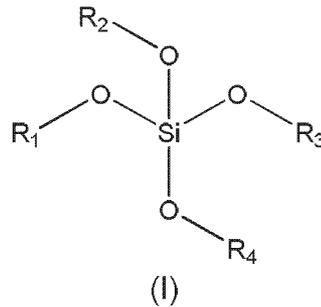
La subida en corriente es directamente proporcional a la cantidad de luz que le llega al
30 secundario.

Según estos datos, con la aplicación del recubrimiento antirreflejante se ha producido un aumento del 5% de la intensidad de corriente transmitida a partir de la misma radiación captada, con lo que se deduce que este recubrimiento provoca un aumento
35 de la eficiencia de los sistemas fotovoltaicos.

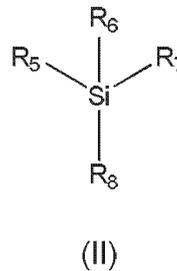
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento sol-gel de obtención de un recubrimiento antirreflejante que comprende las siguientes etapas:

5 a) Preparación de una disolución mediante mezclado de un compuesto de fórmula (I)



con un compuesto de fórmula (II)



10 donde R₁, R₂, R₃ o R₄ son grupos alquilo C₁-C₆ ramificados o lineales, iguales o diferentes; y R₅, R₆, R₇ o R₈ son iguales o diferentes y se seleccionan de entre grupos alquilo C₁-C₆ ramificados o lineales o grupos alcoxi C₁-C₆ ramificados o lineales, y donde al menos un grupo R₅, R₆, R₇ o R₈ es un grupo alquilo; en un medio que comprende agua, un alcohol C₁-C₄ y un ácido inorgánico,

15 dejando hidrolizar durante un tiempo de 1 a 10 horas y a una temperatura de entre 50 y 100°C, y

b) adición de un aceite natural y un tensioactivo no iónico a la disolución de la etapa (a), dejando hidrolizar durante un tiempo de 1 a 10 horas y a una temperatura de entre 50 y 100°C.

20

2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde R₁, R₂, R₃ o R₄ son un alquilo C₁-C₄ igual o diferente.

3. Procedimiento según la reivindicación 2 donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son etilo.

25

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde al menos uno de R₅, R₆, R₇ o R₈ es un alquilo C₁-C₂.
5. Procedimiento según la reivindicación 4 donde al menos uno de R₅, R₆, R₇ o R₈ es metilo.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde al menos uno de R₅, R₆, R₇ o R₈ es alcoxi C₁-C₄ igual o diferente.
7. Procedimiento según la reivindicación 6 donde al menos uno de R₅, R₆, R₇ o R₈ es etoxi.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde R₅ es metilo y R₆, R₇ o R₈ son etoxi.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el alcohol C₁-C₄ empleado en la etapa (a) es etanol.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el ácido inorgánico empleado en la etapa (a) es ácido nítrico.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el aceite natural de la etapa (b) se selecciona de la lista que comprende aceite de ricino, de oliva, de girasol, de argán, de coco, de nuez, de almendra, de cáñamo, de caléndula, de borraja o mezclas de los mismos.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde en la etapa (a) y en la etapa (b) se deja hidrolizar a una temperatura de entre 60 y 90°C.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde en la etapa (a) y en la etapa (b) se deja hidrolizar durante un tiempo de entre 2 y 5 horas.
14. Recubrimiento antirreflejante obtenible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 caracterizado porque presenta un índice de refracción de entre 1,2 y 1,3.

15. Dispositivo óptico o termoelectrico que comprende el recubrimiento antirreflejante según la reivindicación 14.
- 5 16. Dispositivo según la reivindicación 15 que se selecciona de entre módulos solares de alta concentración, paneles de silicio o tubos CSP.
17. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16 donde el recubrimiento antirreflejante presenta un espesor de entre 80 y 200 nm.
- 10 18. Procedimiento de obtención del dispositivo según la reivindicación 16 que comprende las siguientes etapas:
- a) Aplicación del recubrimiento según la reivindicación 14 mediante técnica de spray sobre un sustrato.
- 15 b) Curado de la película aplicada en la etapa anterior a una temperatura de entre 90-200°C durante un tiempo de entre 10 a 60 minutos.
19. Procedimiento según la reivindicación 18 en el que la etapa (b) se realiza a una temperatura de entre 95-150°C durante un tiempo de entre 12 a 30 minutos.
- 20 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 18 ó 19 que comprende una etapa adicional de curado del producto obtenido en (b) a una temperatura de entre 200 a 400°C durante un tiempo de entre 5 a 15 horas.
- 25 21. Procedimiento según la reivindicación anterior en la que la etapa adicional de curado se realiza a una temperatura de entre 100-350°C durante un tiempo de entre 7 a 13 horas.

A

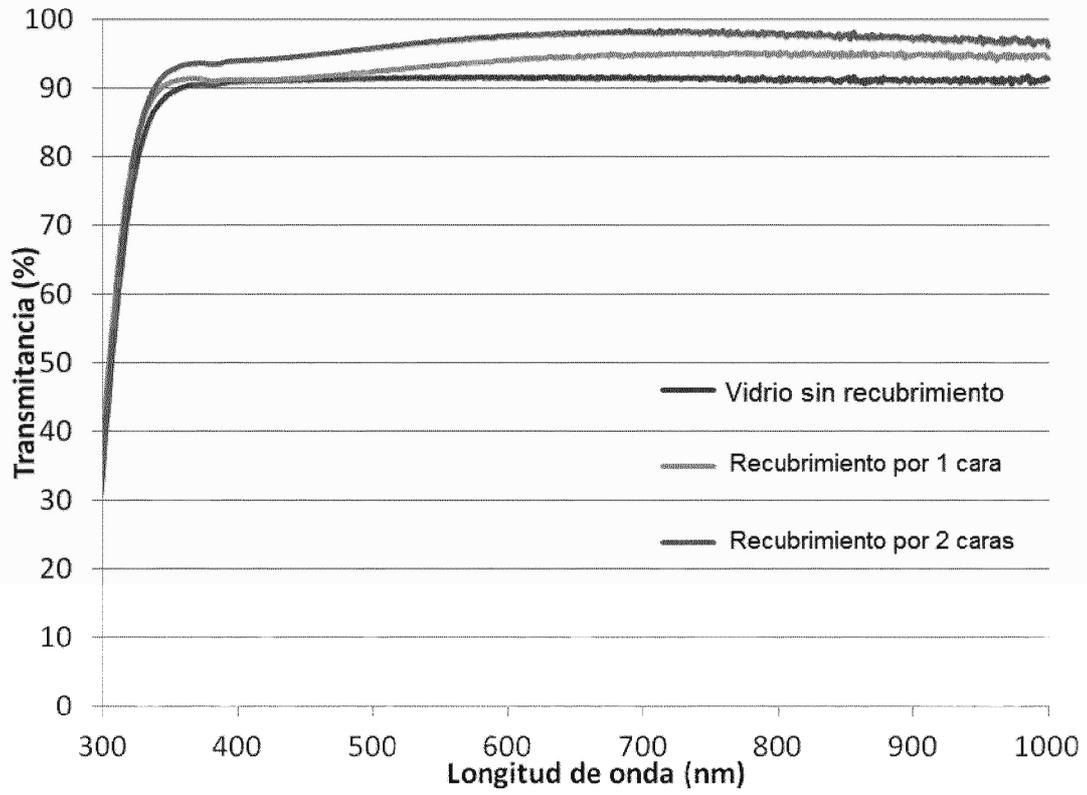


FIG. 1 (cont.)

B

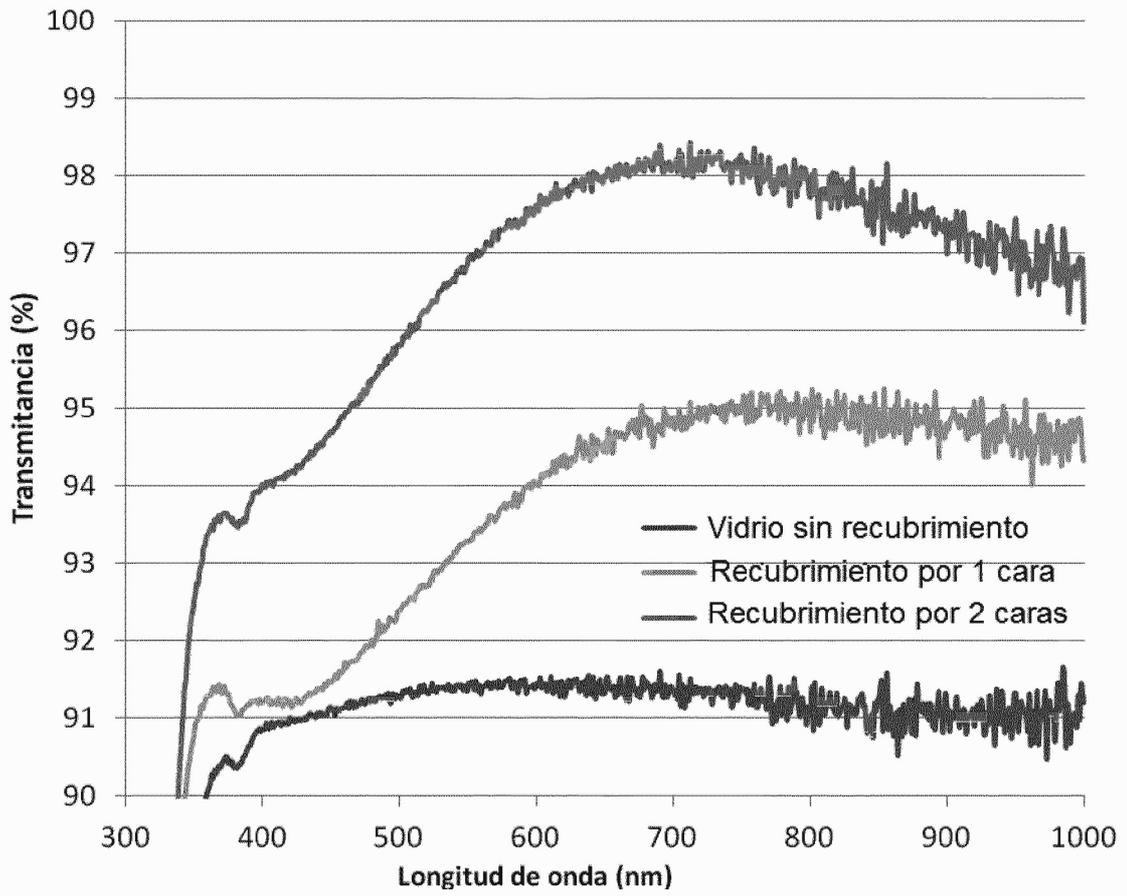


FIG. 1

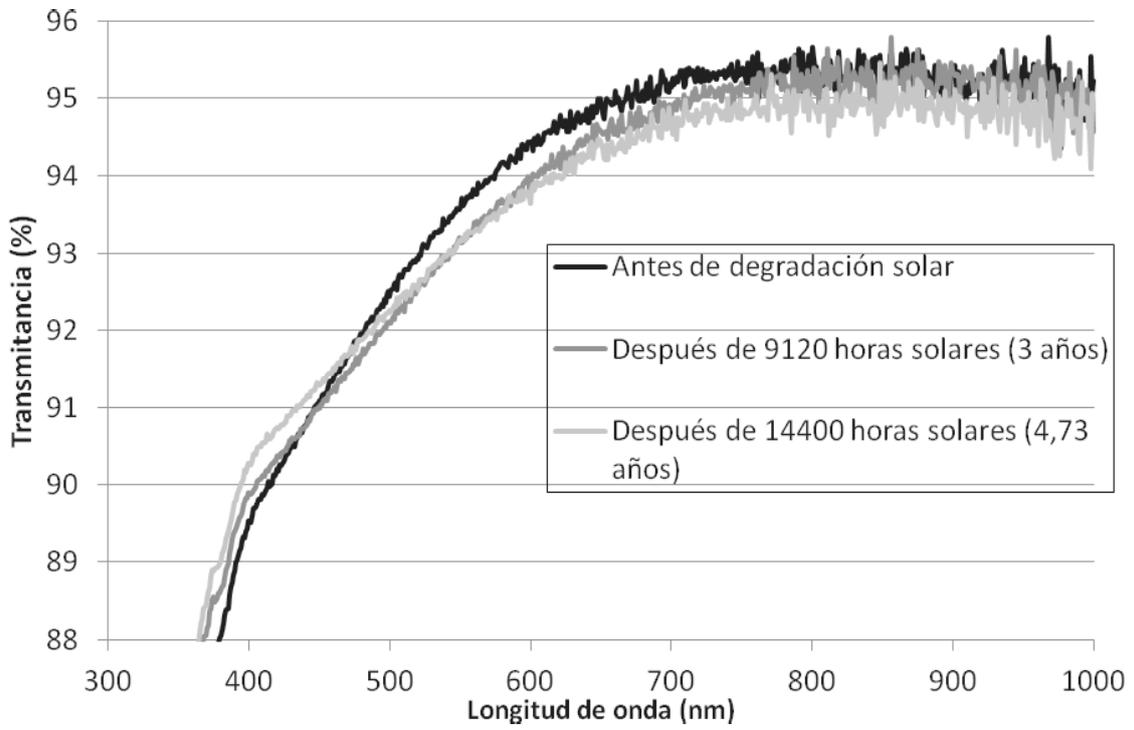


FIG. 2