

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 660**

51 Int. Cl.:

**C09D 183/14** (2006.01)

**C03C 17/00** (2006.01)

**G02B 1/11** (2015.01)

**H01L 31/0216** (2014.01)

**C08G 77/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2011 E 11725474 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2582764**

54 Título: **Revestimiento de óxido inorgánico**

30 Prioridad:

**18.06.2010 EP 10166452**

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

**23.06.2015**

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)  
Het Overloon 1  
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**ARFSTEN, NANNING JOERG;  
BUSKENS, PASCAL JOZEF PAUL y  
HABETS, ROBERTO ARNOLDUS DOMINICUS  
MARIA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 538 660 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

## Revestimiento de óxido inorgánico

5 La invención se refiere a una composición de revestimiento de óxido inorgánico y a un procedimiento para aplicar un revestimiento sobre un sustrato utilizando dicha composición, más específicamente a una composición de revestimiento líquida para uso en un proceso de aplicar un revestimiento anti-reflectante sobre un sustrato transparente. La invención también se refiere a un sustrato revestido obtenido con dicho proceso, más específicamente a un sustrato transparente revestido que muestra una determinada reflexión máxima de la luz; y a un artículo tal como un panel solar, que comprende dicho sustrato revestido.

10 Revestimientos de óxidos inorgánicos, tales como los basados en sílice, se aplican comúnmente a un sustrato. Se pueden utilizar como capa única o como parte de un revestimiento multi-capas (o pila de revestimiento) para añadir una funcionalidad específica al sustrato. Ejemplos de revestimientos funcionales o pilas de revestimiento funcionales de este tipo son revestimientos de bloqueo de sodio, revestimientos de barrera al oxígeno, capas duras y revestimientos ópticos, p. ej., revestimientos anti-reflectantes. La capacidad de estos revestimientos de óxidos inorgánicos de mantener su rendimiento funcional durante el uso es a menudo crucial para la viabilidad de la tecnología que se basa en revestimientos de este tipo. En particular, la viabilidad económica de los paneles solares es sensible a la capacidad de los paneles solares de mantener un elevado rendimiento funcional (es decir, la generación de energía eléctrica o térmica a partir de la luz solar) durante un período prolongado. Se han logrado mejoras significativas en el rendimiento funcional de los paneles solares a través de la aplicación de revestimientos anti-reflectantes (AR) en el cristal de cubierta. Revestimientos AR de capa única típicos son capas delgadas de sílice porosa, y se han descrito, por ejemplo, en los documentos EP0597490, US4830879, US5858462, EP1181256, WO2007/093339, WO2008/028640, EP1674891, WO2010/043653 y WO2009/030703.

15 Estos tipos de revestimientos pueden, sin embargo, ser sensibles a la hidrólisis, haciéndolos menos adecuados para una aplicación al aire libre a largo plazo. La exposición prolongada a las condiciones al aire libre conduce típicamente a la formación de defectos del revestimiento y, por lo tanto, a una reducción de la funcionalidad y la estética del sustrato revestido. La degeneración hidrolítica del revestimiento se puede acelerar aún más mediante compuestos que migran desde el sustrato al revestimiento AR basado en sílice. En el caso de vidrio flotado, por ejemplo, los iones sodio y calcio migran al revestimiento, especialmente durante el curado térmico. Se sabe que estos elementos aceleran la degeneración hidrolítica del revestimiento de sílice.

20 Una forma de mejorar la estabilidad hidrolítica de revestimientos de sílice porosa de este tipo es la aplicación de una capa superior. Por ejemplo, el documento US2008/0193635 describe un procedimiento en el que una capa de carbono similar al diamante amorfo es depositada sobre un revestimiento anti-reflectante para mantener una conversión eficiente de la radiación en las células o paneles solares. Sin embargo, esta tecnología requiere que el revestimiento se forme por anodización y, por consiguiente, el procedimiento adolece de un alto coste y de dificultades en el aumento hasta alcanzar el tamaño requerido para satisfacer la creciente demanda. Alternativamente, las capas superiores hidrófobas más simples se pueden aplicar a un revestimiento AR, pero una etapa de revestimiento adicional de este tipo todavía conduce a un aumento de los costes de producción. Además, este tipo de revestimiento puede deteriorar la funcionalidad a la que se aspira. Además de ello, estos revestimientos contienen típicamente componentes orgánicos tales como compuestos de fluoroalquilo; afectando la sensibilidad UV de dichos compuestos a la durabilidad de la pila de revestimiento.

25 Un segundo enfoque para mejorar la estabilidad hidrolítica es la aplicación de una película de barrera entre el revestimiento de sílice y el sustrato, para reducir la migración de componentes alcalinos; tal como una capa de sílice densa o de óxido mixto. Una capa de este tipo, sin embargo, también necesita ser aplicada y curada en una etapa de revestimiento separada; lo que conduce a un aumento en los costos de producción. Adicionalmente, un revestimiento de este tipo puede ser incompatible con la funcionalidad a la que se aspira.

30 Otra manera de mejorar la estabilidad hidrolítica de un óxido inorgánico tal como sílice es la adición de otros elementos, que reemplazan a parte de los átomos de Si (u otros) en la red. Es conocido que un óxido mixto de sílice y alúmina muestra una resistencia mejorada a la hidrólisis; véase, por ejemplo R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley Nueva York (1979). Una desventaja de este método es que las propiedades mecánicas pueden verse afectadas de forma negativa. Además, la adición de otros precursores de óxidos inorgánicos tales como sales de aluminio puede reducir la estabilidad de la composición de revestimiento antes de la aplicación; especialmente, la estabilidad de una composición de revestimiento líquida que comprende los precursores de óxidos inorgánicos para su uso en un denominado proceso de sol-gel.

Un proceso de sol-gel, también conocido como deposición en disolución química, es una técnica química en húmedo que se utiliza típicamente para la producción de una capa (porosa) de óxido inorgánico a partir de un compuesto químico en forma de disolución o coloide (o sol), que actúa como precursor para formar una red integrada (o gel) de cualesquiera partículas discretas o polímeros de la red. En un proceso de este tipo, el sol evoluciona gradualmente a un sistema bifásico similar a un gel que contiene una fase tanto líquida como sólida. La separación de líquido restante (secado) viene generalmente acompañada de una contracción y una densificación, y afecta a la microestructura final y a la porosidad. Después de ello, un es a menudo necesario un tratamiento térmico a temperatura elevada para mejorar reacciones de condensación (curado) adicionales y para asegurar la estabilidad mecánica y estructural. Precursores de óxidos inorgánicos típicos son alcóxidos de metales y sales de metales, que se someten a diversas formas de reacciones de hidrólisis y condensación. Se entiende que el metal incluye silicio dentro del contexto de esta descripción. Para aumentar y controlar la porosidad y el tamaño de los poros, se pueden añadir agentes formadores de poros (además de disolvente). En los procesos para producir una capa anti-reflectante sobre un sustrato generalmente revistiendo composiciones se aplican que comprenden sólo pequeñas cantidades de componentes que formarán la capa sólida final, p. ej., un contenido en sólidos de hasta aproximadamente 10% en masa.

Por lo tanto, existe una necesidad en la industria de una composición de revestimiento que permita hacer un revestimiento de óxido inorgánico sobre un sustrato tal como una capa anti-reflectante sobre un sustrato transparente, revestimiento que muestra una estabilidad hidrolítica mejorada.

Es por tanto un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de revestimiento mejorada de este tipo.

La solución al problema anterior se consigue proporcionando la composición y el procedimiento como se describe aquí a continuación y como se caracteriza en las reivindicaciones.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición de revestimiento, que comprende:

- un precursor de óxido inorgánico  $A_{MOx}$  basado en al menos un elemento inorgánico A seleccionado del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio, zirconio, niobio, indio, estaño, antimonio, tántalo, y bismuto; y
  - un precursor de óxido inorgánico  $B_{MOx}$  basado en al menos un elemento inorgánico B seleccionado del grupo que consiste en escandio, itrio, lantano, y los lantánidos;
- en donde  $A_{MOx}$  y  $B_{MOx}$  son capaces de formar un óxido inorgánico mixto, y en donde la composición de revestimiento comprende 80 a 99,5 partes en peso de  $A_{MOx}$  y 0,5 a 20 partes en peso de  $B_{MOx}$  (basado en 100 partes en peso de  $A_{MOx}$  y  $B_{MOx}$ ).

Con la composición de revestimiento de la invención se puede producir un revestimiento de óxido inorgánico sobre un sustrato, revestimiento que muestra inesperadamente una estabilidad hidrolítica mejorada en comparación con un revestimiento que no comprende el elemento B o el componente  $B_{MOx}$ . El revestimiento es, por lo tanto, capaz de retener sus propiedades funcionales a lo largo de un tiempo prolongado al tiempo que está siendo sometido a las variaciones de temperatura y humedad. Una ventaja adicional de la composición de revestimiento de la invención, especialmente una composición de revestimiento líquida que comprende disolvente, es la estabilidad (al almacenamiento) del líquido de revestimiento a lo largo del tiempo.

El documento US2009/024611A1 describe una membrana de sílice microporosa sobre un soporte poroso para separaciones de gas y líquido. La membrana se prepara mediante un proceso de sol-gel utilizando una composición que comprende compuestos de bis-sililo o tris-sililo, además de alcoxi-silanos convencionalmente utilizados; dando como resultado que 5-40% del oxígeno en Si-O-Si es reemplazado por uno o más grupos orgánicos de fórmula  $Si-C_mH_n-Si$ , y una mejor estabilidad térmica. Se menciona que Si puede ser parcialmente reemplazado por otros metales tales como Y, La, Ti, Zr, Hf, Al, Ga, Ge y Sn; pero no se proporciona efecto técnico alguno de un reemplazamiento parcial de este tipo.

La composición de revestimiento de acuerdo con la invención comprende un precursor de óxido inorgánico  $A_{MOx}$  basado en al menos un elemento inorgánico A seleccionado del grupo que consiste en aluminio (Al), silicio (Si), titanio (Ti), zirconio (Zr), niobio (Nb), indio (In), estaño (Sn), antimonio (Sb), tantalio (Ta) y bismuto (Bi). Estos precursores se pueden transformar en óxidos inorgánicos en forma de una capa delgada; es decir, una capa que tiene un espesor de menos de 500 nm, preferiblemente menos de 400, 300, 200 o incluso menos de 150 nm. Preferiblemente, un revestimiento de este tipo muestra una alta transparencia. Los precursores son, por lo tanto, capaces de formar una capa de película, y preferiblemente muestran una buena adherencia a la superficie a la que

se aplican, también cuando están presentes otros componentes tales como pequeñas partículas. En este último caso, el precursor también actúa como un material de matriz o aglutinante.

5 Preferiblemente, la composición de revestimiento de acuerdo con la invención comprende un precursor de óxido inorgánico  $A_{MO_x}$  basado en al menos un elemento inorgánico A seleccionado del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio y zirconio; más preferiblemente, el precursor se basa en silicio y/o aluminio como elemento inorgánico A. En una forma de realización especial de la invención, la composición contiene un precursor de óxido inorgánico basado en silicio, que es un precursor de sílice.

10 Precursores de óxidos inorgánicos adecuados  $A_{MO_x}$  incluyen los compuestos que pueden reaccionar a través de hidrólisis y/o reacciones de condensación para formar el óxido correspondiente, como es bien conocido en la técnica. El precursor de óxido inorgánico  $A_{MO_x}$  puede ser una sal inorgánica o un compuesto organo-metálico tal como un alcoxi, un ariloxi, un haluro, un nitrato, un sulfato, y combinaciones de los mismos. Precursores preferidos incluyen alcóxidos tales como tetrametoxisilano (TMOS), tetraetoxisilano (TEOS), metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, tetraisopropóxido de titanio, butóxido de aluminio y butóxido de zirconio. Más preferiblemente, el al menos un precursor comprende TMOS y/o TEOS. El precursor de óxido inorgánico también puede ser una mezcla de compuestos precursores de óxidos inorgánicos y el óxido inorgánico correspondiente. Una mezcla de este tipo puede resultar, por ejemplo, en el caso de que un compuesto precursor haya pre-reaccionado o se haya pre-hidrolizado parcialmente para formar especies oligoméricas, típicamente en forma de partículas de tamaño nanométrico; un proceso bien conocido en la tecnología de sol-gel.

20 La composición de revestimiento de la invención también puede comprender una mezcla de diferentes precursores de óxidos inorgánicos  $A_{MO_x}$ , en cuyo caso se forma típicamente un óxido inorgánico mixto tal como es conocido, p. ej., para diferentes vidrios. Aunque es habitual en la técnica definir la composición de un óxido inorgánico mixto de este tipo por cantidades de diferentes óxidos inorgánicos, p. ej., la composición para un aluminosilicato hecho de precursores de óxido de Si y Al se expresa típicamente en contenidos en sílice y alúmina, en un óxido mixto de este tipo los elementos están conectados a través de átomos de oxígeno para formar parte de una red iónica o covalente, en lugar de que ellos estén presentes en una mezcla física de diferentes óxidos. En el contexto de la presente descripción, óxido inorgánico mixto se refiere a dicha definición. La formación de un óxido mixto puede, p. ej., determinarse mediante la evaluación de los cambios en el punto isoelectrónico de óxidos - p. ej., en forma de capas delgada - formada a partir de diferentes composiciones, o por técnicas analíticas tales como IR y RMN de estado sólido.

30 La composición de revestimiento de acuerdo con la invención comprende, además, un precursor de óxido inorgánico  $B_{MO_x}$ , que se basa en al menos un elemento B inorgánico seleccionado del grupo que consiste en escandio, itrio, lantano y los lantánidos. Los lantánidos consisten en los elementos con números atómicos 58-71; es decir, de cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb) y lutecio (Lu).

35 Preferiblemente, la composición de la invención comprende un precursor de óxido inorgánico  $B_{MO_x}$  basado en al menos un elemento B inorgánico seleccionado del grupo que consiste en escandio, itrio, disprosio, tulio y lutecio; ya que estos precursores mostraron una alta estabilidad hidrolítica en revestimientos de óxidos inorgánicos, especialmente en combinación con precursores de sílice. Más preferiblemente, el precursor  $B_{MO_x}$  se basa en al menos un elemento B inorgánico seleccionado del grupo que consiste en itrio, disprosio, tulio y lutecio, lo más preferiblemente el precursor  $B_{MO_x}$  se basa en itrio como elemento inorgánico; es decir, un precursor de óxido de itrio.

45 Precursores de óxidos inorgánicos adecuados  $B_{MO_x}$  incluyen compuestos según se definió anteriormente para el precursor de óxido inorgánico  $A_{MO_x}$ , siendo preferido alcóxidos y nitratos. El que los precursores  $A_{MO_x}$  y  $B_{MO_x}$  sean capaces de formar un óxido inorgánico mixto significa que estos compuestos pueden co-reaccionar unos con otros, o con óxido inorgánico ya formado a partir de un precursor, para dar un óxido inorgánico mixto (según se define arriba).

50 En la composición de revestimiento de acuerdo con la invención los precursores de óxidos inorgánicos  $A_{MO_x}$  y  $B_{MO_x}$  pueden ser compuestos puros, pero también puede comprender otros componentes que no reaccionan ni interfieren con reacciones que se producen durante la formación del revestimiento, o que tienen de otro modo efectos perjudiciales sobre el comportamiento del revestimiento. Los precursores comprenden, por lo tanto, preferiblemente al menos 80, 90 ó 95% en peso de dichos óxidos inorgánicos o precursores de los mismos.

En una realización de la invención, la composición de revestimiento comprende 80 a 99,5 partes en peso de  $A_{MO_x}$ ; y 0,5 a 20 partes en peso de  $B_{MO_x}$  (basado en 100 partes en peso de  $A_{MO_x}$  y  $B_{MO_x}$ ). En este intervalo de composiciones resulta una clara mejora en la estabilidad hidrolítica de un revestimiento hecho a partir de la composición, sin

deteriorar en una medida inaceptable otras propiedades del revestimiento tales como propiedades mecánicas tales como la resistencia al rayado, o propiedades ópticas tales como la transparencia, el color o el índice de refracción. Por esta razón, la composición de revestimiento comprende preferiblemente al menos 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ó 5 partes en peso de  $B_{MOx}$ , pero a lo sumo 15, 12,5, 10 ó 7,5 partes en peso de  $B_{MOx}$ . Por ejemplo, en el caso de que se haga un revestimiento anti-reflectante a partir de la composición, el tipo y la cantidad se eligen preferiblemente de tal manera que el índice de refracción de un revestimiento hecho a partir de la composición no cambie más de 0,2, más preferiblemente no más de 0,15 ó 0,1.

Alternativamente, cantidades relativas de  $A_{MOx}$  y  $B_{MOx}$  se expresan en relación molar de elementos inorgánicos A y B en ambos precursores. En una realización preferida, la composición de revestimiento comprende A y B en una relación molar de 100:1 a 1:2. Más preferiblemente, esta relación molar es a lo sumo 75, 50, 40, 30, 20 ó 15:1, pero al menos 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 ó 5:1.

La composición de revestimiento de la presente invención puede estar en forma sólida o líquida, o dispersada en uno o más disolventes. En el caso de que la composición no contenga disolvente, se proporciona en tal forma que se pueda aplicar a un sustrato utilizando una denominada técnica de aplicación en seco o de deposición tal como pulverización catódica o deposición química de vapor. Una composición de revestimiento que contiene disolvente o portadora de disolvente se puede aplicar a un sustrato a través de técnicas de aplicación o de deposición en húmedo; tales como métodos discontinuos tales como revestimiento por centrifugación y revestimiento por inmersión, así como métodos continuos tales como revestimiento por pulverización, revestimiento con rodillo, revestimiento de ranura-matriz de y similares.

El sustrato sobre el que se puede aplicar el revestimiento de acuerdo con la invención puede variar ampliamente, y puede ser orgánico o inorgánico y de diversas geometrías. Preferiblemente, el sustrato es transparente para la luz visible. Sustratos adecuados incluyen vidrios (p. ej., vidrio borosilicato, vidrio de sosa y cal, vitrocerámica, vidrio de aluminosilicato) y plásticos (p. ej., PET, PC, TAC, PMMA, PE, PP, PVC y PS) o materiales compuestos tales como estratificados. Preferiblemente, el sustrato es un vidrio tal como vidrio borosilicato; preferiblemente un vidrio plano tal como vidrio flotado con superficie lisa o con dibujos.

La composición de revestimiento de la invención se puede aplicar directamente al sustrato, pero también a otra capa de revestimiento ya presente en el sustrato; tal como una capa de barrera para los iones alcalinos, o una capa promotora de la adherencia.

En una realización de la invención, la composición de revestimiento es adecuada para ser aplicada a un sustrato a través de un método de aplicación en húmedo, y la composición de revestimiento de acuerdo con la invención comprende, además, al menos un disolvente. Los precursores de óxidos inorgánicos se pueden disolver en el disolvente o se pueden dispersar, p. ej., en forma coloidal. Con disolvente se quiere dar a entender un componente líquido que contiene los otros componentes del revestimiento en estado disuelto o disperso o coloidal dependiendo de la naturaleza del precursor, y se le podría aludir, por lo tanto, también como diluyente. Una composición de revestimiento de este tipo se denomina en esta memoria una composición de revestimiento líquida o líquido de revestimiento. Un líquido de revestimiento de este tipo a veces también se denomina un sol, ya que típicamente se prepara en un revestimiento a través de un proceso de sol-gel.

Dependiendo de la naturaleza de los compuestos precursores y de otros componentes opcionalmente presentes, se pueden utilizar muchos disolventes en la composición de la invención, incluyendo disolventes orgánicos no próticos y próticos tales como cetonas, ésteres, éteres, alcoholes y mezclas de los mismos. Ejemplos adecuados incluyen 1,4-dioxano, acetona, cloroformo, ciclohexano, acetato de dietilo, propanol, etanol, metanol, butanol, metil-etil-cetona, metil-propil-cetona, tetrahidrofurano, tolueno y tetrafluoroisopropanol. En realizaciones que emplean la química sol-gel para producir el revestimiento, el disolvente orgánico es miscible con agua o por lo menos puede disolver una determinada cantidad de agua. Preferiblemente, se utiliza como disolvente una mezcla de agua y un alcohol. Disolventes preferidos son metanol, etanol, isopropanol o 1-metoxipropan-2-ol; que comprende, más preferiblemente, 0,1-10% en peso de agua. Específicamente, se prefiere iso-propanol/agua.

La cantidad de disolvente determina en gran medida la viscosidad del líquido de revestimiento, que es relativamente baja para permitir la aplicación en películas delgadas. Típicamente, la viscosidad de la formulación de revestimiento óptico es de aproximadamente 0,2 mPa.s o más, preferiblemente 1,0 mPa.s o más, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 2,0 mPa.s o más. Generalmente, la viscosidad es de aproximadamente 100 mPa.s o menos, de preferencia aproximadamente 50, o 10 mPa.s o menos, más preferiblemente de aproximadamente 6,0 mPa.s o menos, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 3,0 mPa.s o menos para producir capas delgadas de espesor homogéneo. La viscosidad puede medirse con un aparato IP Ubbelohde PSL ASTM no 1 (tipo 27042).

La composición de revestimiento líquida de la invención tiene típicamente un contenido en sólidos de menos de aproximadamente 15% en peso, preferiblemente menos de 10% en peso; y un contenido mínimo en sólidos de aproximadamente 0,1% en peso, preferiblemente al menos 0,2, 0,5 ó 1,0% en peso.

5 En una forma de realización de la invención, la composición de revestimiento se puede transformar en un revestimiento transparente tal como una capa dura. Una composición de revestimiento duro de este tipo puede comprender, además, pequeñas partículas, especialmente nano-partículas inorgánicas tal como se define aquí en lo que sigue; como es conocido por una persona experta para mejorar, p, ej., propiedades mecánicas y la dureza del revestimiento.

10 En una realización adicional, la composición de revestimiento se puede transformar en un revestimiento anti-reflectante. Típicamente, la reflexión de una cara revestida de un sustrato (p. ej., vidrio) en la longitud de onda que exhibe un mínimo es de aproximadamente 3% o menos, preferiblemente de aproximadamente 2% o menos, y más preferiblemente de aproximadamente 1% o menos. La reflexión media a lo largo de un intervalo de longitudes de onda entre 425-675 nm es generalmente de aproximadamente 4% o menos, preferiblemente de aproximadamente 3% o menos, y más preferiblemente de aproximadamente 2% o menos.

15 Un revestimiento que reduce la reflexión de la luz o anti-reflectante (AR) es un revestimiento que reduce la reflexión de la luz a partir de un sustrato en una o más longitudes de onda entre 425 y 675 nm, medidas en un ángulo incidente de 85°. Las mediciones se llevan a cabo sobre el sustrato revestido y sin revestir. Preferiblemente, la reducción en la reflexión es de aproximadamente 30% o más, preferiblemente de aproximadamente 50% o más, más preferiblemente de aproximadamente 70% o más, incluso más preferiblemente de aproximadamente 85% o más. La reducción en la reflexión, según se expresa en porcentaje, es igual a  $100 \times (\text{reflexión del sustrato sin revestir} - \text{reflexión del sustrato revestido}) / (\text{reflexión del sustrato no revestido})$ .

20 La composición de revestimiento de acuerdo con la invención, que es adecuada para producir un revestimiento AR, de preferencia comprende, además, al menos un agente formador de poros, lo que ayuda a generar una porosidad adecuada en la capa AR final para proporcionar el índice de refracción deseado, menor que el del óxido inorgánico y del sustrato. La composición de revestimiento puede contener ya disolvente y ligandos orgánicos de compuestos precursores organometálicos, compuestos que, como tales, ya inducirán alguna porosidad de la capa de óxido inorgánico. Preferiblemente, la composición comprende agentes formadores de poros adicionales para potenciar y controlar la porosidad y los tamaños de los poros. Agentes formadores de poros adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en compuestos orgánicos, polímeros orgánicos y partículas inorgánicas que tienen un tamaño de partícula inferior a la micra, es decir, nano-partículas inorgánicas.

25 La composición de revestimiento puede comprender compuestos orgánicos o polímeros como aditivo formador de poros; poros típicamente que resultan de fenómenos de separación de fases durante las transiciones sol-gel. Compuestos orgánicos y polímeros como agente formador de poros, después de aplicar la composición de revestimiento a un sustrato, pueden estar presentes en etapas iniciales en forma disuelta, dispersa o de otra forma. Después de secar el revestimiento, estos compuestos orgánicos se pueden separar por métodos conocidos; por ejemplo mediante la exposición del revestimiento a un disolvente para el polímero, y el polímero se extrae del revestimiento. Alternativamente, un polímero se puede separar durante el curado térmico del revestimiento a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición del polímero orgánico. Temperaturas adecuadas son desde 350 hasta 900°C, preferiblemente por encima de 450, 500, 550 ó 600°C. También se puede aplicar un tratamiento combinado de disolver y degradar/evaporar el compuesto o polímero.

30 Polímeros adecuados como agente formador de poros incluyen los que se puede separar del revestimiento, y proporcionan un tamaño de poro deseado de aproximadamente 30-150 nm. Ejemplos incluyen polímeros derivados, entre otros, de monómeros estirénicos, acrílicos y olefínicos, incluyendo homopolímeros y diversos copolímeros. En el documento US4446171 se describen diversos polímeros orgánicos adecuados, incluyendo PMMA, nitrocelulosa, acetato-butirato de celulosa, poli(alcohol vinílico), y un copolímero acrílico con funcionalidad hidroxilo. Poli(acetato de vinilo) se empleó en el documento US5858462. En el documento EP0835849 se utilizó poli(óxido de etileno) como formador de poros.

35 En la composición de revestimiento de acuerdo con la invención también se pueden utilizar nano-partículas inorgánicas como agente formador de poros. Nano-partículas adecuadas comprenden al menos un óxido o fluoruro inorgánico, o un precursor del mismo. Ejemplos de partículas adecuadas son partículas que comprenden fluoruro de litio, fluoruro de calcio, fluoruro de bario, fluoruro de magnesio, dióxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de estaño impurificado con antimonio, óxido de estaño, óxido de aluminio y dióxido de silicio. Preferiblemente, el óxido inorgánico es alúmina o sílice. Preferiblemente, las partículas comprenden sílice, más preferiblemente las partículas comprenden al menos 60% en masa, incluso más preferiblemente al menos 80 y lo más preferiblemente al menos 90% en masa de sílice.

Las nano-partículas pueden ser de cualquier tamaño adecuado, pero preferiblemente tienen un tamaño medio de partícula por debajo de 500 nm, más preferiblemente por debajo de 250, 125, 100 ó 50 nm. El tamaño de partícula se define como  $0,5 \times (\text{longitud} + \text{anchura})$  para partículas no esféricas y como el radio para partículas esféricas. Preferiblemente, el tamaño medio de partícula es de 5 nm o más, más preferiblemente por encima de 7 o por encima de 10 nm. Los tamaños de las partículas pueden determinarse mediante la difusión de una suspensión diluida de las partículas sobre una superficie y la medición de los tamaños de partículas individuales mediante el uso de técnicas microscópicas, preferiblemente microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía de fuerza atómica (AFM) o un cierto número - tal como 100 - de partículas secas, o por dispersión de luz dinámica (DLS) en dispersiones.

Las nano-partículas pueden ser sólidas, porosas o huecas. En el caso de partículas sólidas, la porosidad en la capa revestida resulta de espacios entre partículas idealmente no empaquetadas que no están completamente llenas por la matriz de óxido inorgánico o aglutinante. Se utilizan preferiblemente partículas de diferentes formas, esféricas, a modo de varilla o a modo de gusano, o de diferentes distribuciones de tamaño de partícula. Ejemplos de revestimientos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos US2432484 y EP1430001, y los documentos citados en los mismos. El uso de nano-partículas porosas en la composición de revestimiento contribuirá adicionalmente a controlar la porosidad en el revestimiento curado.

En el documento JP08122501 se describe una composición de revestimiento líquida que se puede transformar en un revestimiento AR, composición que comprende al menos un compuesto seleccionado de compuestos de alcoxilano, alcóxidos de metales y sales de metales; disolvente orgánico; y nano-partículas de sílice de 5-30 nm. El alcóxido de metal o sal pueden seleccionarse de listas extensas, incluyendo compuestos de itrio. En esta publicación sin embargo, no ha sido en realidad descrita ni divulgada composición de revestimiento alguna que comprenda itrio; y no se han mencionado ni sugerido efectos sobre la estabilidad hidrolítica.

En una forma de realización preferida de la invención, la composición comprende nano-partículas de óxido inorgánico huecas como agente formador de poros. Una partícula hueca también se puede describir como un núcleo hueco rodeado por una envuelta inorgánica. Preferiblemente, las partículas tienen un tamaño de los huecos mayor que 1 ó 3 nm, más preferiblemente mayor que 6 ó 10 nm. Preferiblemente, el núcleo hueco es menor que 250 nm, más preferiblemente menor que 100, 80 o incluso 70 nm. La fracción de huecos es preferiblemente de al menos aproximadamente 5%, más preferiblemente de al menos 10, 15, 25 ó 25%; y a lo sumo de aproximadamente 90%, más preferiblemente a lo sumo de 70, 80, 60 ó 50% del volumen de la partícula. La fracción de huecos ( $x$ ) se puede calcular de acuerdo con la ecuación  $x = 100 \times (4 \pi r_a^3/3) / (4 \pi r_b^3/3)$ , en donde  $r_a$  es el radio del núcleo y  $r_b$  es el radio de la envuelta exterior (para una partícula esférica).

Preferiblemente, la envuelta es de al menos 1 nm de espesor, más preferiblemente de al menos 5, 10, 15 ó 20 nm; y a lo sumo de 75 nm de espesor, más preferiblemente a lo sumo de 50, 40, 30 ó 25 nm de espesor.

En una realización adicional, la composición de revestimiento comprende nano-partículas de núcleo-envuelta con una envuelta inorgánica y un núcleo orgánico, núcleo que puede ser parcial o completamente separado - de manera similar al compuesto orgánico o polímero según se describe arriba, para dar lugar a partículas huecas. Preferiblemente, el tamaño del núcleo orgánico y de la envuelta inorgánica es similar a las dimensiones dadas para las partículas huecas.

Nano-partículas de núcleo-envuelta y sus síntesis se han descrito en numerosas publicaciones, incluyendo las revisiones de Q. Zhang et al. en Nano Today 4, 494-507 (2009) y por Y. Ma et al. en J Coll. Interf. Sci 335, 1-10 (2009). Partículas adecuadas se han descrito, entre otros, en los documentos US5100471, US6685966, WO2008028640, WO2008028641 y WO2009030703, y en los documentos citados en los mismos.

El núcleo orgánico de la partícula de núcleo-envuelta es preferiblemente un polímero orgánico, que se puede separar por extracción con disolvente, degradación térmica, descomposición catalítica, foto-degradación, haz de electrones o irradiación con láser, y combinaciones de los mismos; típicamente seguido por evaporación de los productos de degradación. El material del núcleo se puede separar, parcial o virtualmente por completo, antes, durante o después de transformar la composición en un revestimiento. Cuando se separa el material de núcleo antes de la aplicación del revestimiento, esto se puede conseguir de cualquier manera adecuada en cualquier punto adecuado en el proceso de producción. Preferiblemente el núcleo se separa después de que las partículas se hayan añadido a una composición de revestimiento que se utiliza en la formación de un revestimiento. Por lo tanto, el alcance de la presente invención abarca revestimientos que comprenden partículas de núcleo-envuelta en donde el núcleo está presente y también en donde el núcleo se ha separado parcial o totalmente.

Polímeros orgánicos adecuados incluyen los que se vuelven lábiles a 600 °C o menos, preferiblemente a 450 °C o 350 °C o menos. Preferiblemente, los polímeros se vuelven lábiles a temperatura ambiente o superior, más

preferiblemente a 150 °C o 250 °C o superior. Ejemplos de polímeros lábiles al calor adecuados incluyen poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, polímeros de vinilo tales como poliestirenos, poli(met)acrilatos y combinaciones de los mismos. Se pueden utilizar homopolímeros, copolímeros aleatorios, copolímeros de bloque, copolímeros de dibloque, copolímeros multibloque, y combinaciones de los mismos. Ejemplos adecuados se dan en el documento WO2008/028640, en la página 5, línea 31 a la página 7, línea 5, que se incorpora aquí como referencia.

En una realización preferida de la invención, la composición de revestimiento comprende nano-partículas inorgánicas, en donde la nano-partícula inorgánica por sí misma o la envuelta inorgánica de una partícula de núcleo-envuelta se basa en un precursor de óxido inorgánico  $A_{MOx}$ . La composición puede ser la misma que el compuesto precursor en la composición, o puede ser diferente. Composiciones preferidas para nano-partículas o envueltas de partículas de núcleo-envuelta son similares a como se describió anteriormente para el compuesto precursor. Preferiblemente, la envuelta comprende dióxido de silicio, más preferiblemente el material de la envuelta comprende al menos 60% en peso, más preferiblemente al menos 80 ó 90% en peso de dióxido de silicio. En una forma de realización especial, la envuelta consiste esencialmente en sílice.

Cuando una composición de revestimiento de este tipo que comprende nano-partículas inorgánicas se transforma en un revestimiento, no sólo se formará óxido inorgánico mixto como matriz o aglutinante del revestimiento, sino también se puede formar óxido mixto a partir de los precursores en al menos una capa de superficie de las nano-partículas, o en la envuelta de una partícula núcleo-envuelta.

Incluso es de esperar que las partículas formen parte de la red final de la matriz / aglutinante.

La cantidad de nano-partículas en la composición de revestimiento de acuerdo con la invención depende de su uso como revestimiento y puede variar ampliamente. Sobre la base de 100% de sólidos, el contenido de nano-partículas puede ser, por ejemplo, mayor que 50% en peso, preferiblemente mayor que 60 ó 70% en peso en el revestimiento final. La concentración de sólidos o el contenido en sólidos es el contenido de todos los componentes que no se evaporan después de haber aplicado la composición de revestimiento al sustrato y subsiguientes etapas de secado y, si es necesario, de curado.

La composición de revestimiento de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente otros componentes no volátiles o sólidos, preferiblemente no más de 20%, más preferiblemente no más de 10% y lo más preferiblemente menos de 5% en peso de la fracción de sólidos. Estos componentes pueden añadirse para afectar a otras funcionalidades del revestimiento o para ayudar en el procesamiento de la composición de revestimiento. Ejemplos de otros componentes incluyen un aglutinante adicional, agentes tampón, catalizadores, agentes de acoplamiento, agentes tensioactivos, agentes quelantes y agentes de nivelación.

La composición de revestimiento de acuerdo con la invención también puede comprender un aglutinante adicional, además de los precursores de óxidos inorgánicos. Este aglutinante adicional puede co-reaccionar para formar una red con los precursores, pero también para formar un polímero o de la red por sí mismo. Un aglutinante adicional de este tipo puede, por ejemplo, mejorar adicionalmente las propiedades mecánicas del revestimiento resultante, o mejorar la adherencia al sustrato.

Se ha encontrado que una composición de revestimiento líquida de acuerdo con la invención muestra una buena estabilidad a lo largo del tiempo; es decir, el líquido puede ser almacenado en condiciones ambientales sin cambios significativos en la viscosidad ni en el tamaño de partículas dispersas; sin la necesidad de añadir un agente quelante o ligando complejante para los precursores de óxidos inorgánicos, especialmente para  $B_{MOx}$ . No obstante, con el fin de aumentar adicionalmente la estabilidad de almacenamiento y para evitar la variación en las propiedades reológicas, la composición de revestimiento puede comprender, además, un agente quelante. El agente quelante sirve para aplazar la formación de la red a través de hidrólisis de  $B_{MOx}$  con  $A_{MOx}$  o con la superficie de nano-partículas para depositar posteriormente un revestimiento sobre un sustrato, y posterior secado y curado. De esta manera se controla incluso mejor la extensión de la reacción de  $A_{MOx}$  y  $B_{MOx}$  en la composición de revestimiento, de manera que la composición de revestimiento se puede aplicar de manera consistente y reproducible, incluso después de períodos de almacenamiento prolongados.

Se puede utilizar cualquier agente quelante adecuado en la composición de revestimiento de acuerdo con la invención, la selección de tipo y cantidad de agente quelante está dentro del conocimiento de los expertos en la técnica. Ejemplos adecuados incluyen acetoacetato de etilo, 2,4-pentanodiona (acetilacetona), 3,5-heptanodiona, 4,6-nonandiona o 3-metil-2,4-pentanodiona (2-metilacetilacetona), y ácidos carboxílicos tales como ácido cítrico o ácido láctico. Preferiblemente, como agente quelante se utiliza acetilacetona. La relación molar de agente quelante a



precursor de óxido inorgánico puede variar ampliamente; por ejemplo de 5 a 0,1, preferiblemente de 2 a 0,5, o 1,2 a 0,8.

5 Además, se ha encontrado que la modificación de nano-partículas inorgánicas, especialmente de partículas de núcleo-envuelta con precursor de óxido inorgánico  $B_{MOx}$  o elemento de B, como se ha descrito anteriormente en esta memoria, también puede hacerse en estas partículas en una etapa separada; es decir, no durante el proceso de producción de un revestimiento a partir de una composición que comprende dichas partículas; para dar lugar a partículas de núcleo-envuelta que tienen al menos una capa exterior o envuelta que muestra una mejor resistencia a la hidrólisis, ofreciendo asimismo ventajas en diversos otros usos de estas partículas.

10 La presente invención se refiere, por lo tanto, también a una nano-partícula inorgánica que tiene al menos una capa externa que comprende un óxido inorgánico mixto basado en un precursor de óxido inorgánico  $A_{MOx}$  y un precursor de óxido inorgánico  $B_{MOx}$ , preferiblemente a una nano-partícula de núcleo-envuelta que tiene una envuelta inorgánica y un núcleo orgánico, en donde la envuelta comprende un óxido inorgánico mixto basado en precursor de óxido inorgánico  $A_{MOx}$  y precursor de óxido inorgánico  $B_{MOx}$ , según se define arriba en esta memoria. Partículas de núcleo-envuelta se hacen típicamente utilizando un proceso de sol-gel, y los autores de la invención asumen que como resultado de ello se forma una capa de envuelta que tiene una determinada porosidad, envuelta que es fácilmente accesible a la reacción con precursores  $B_{MOx}$ . Definiciones y formas de realización preferidas para estos nano-partículas modificadas y partículas de núcleo-envuelta corresponden a las definidas anteriormente para precursores de óxidos inorgánicos  $A_{MOx}$  y  $B_{MOx}$  en la presente descripción. Tales nano-partículas, y especialmente partículas de núcleo-envuelta se pueden utilizar para varias aplicaciones; incluidos los revestimientos AR, pero también para otros usos como se ha mencionado en las referencias citadas anteriormente.

La invención también se refiere, por lo tanto, a una composición de revestimiento que comprende las partículas de núcleo-envuelta de acuerdo con la invención, y opcionalmente al menos un aglutinante y al menos un disolvente.

En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para aplicar un revestimiento de óxido inorgánico sobre un sustrato, que comprende las etapas de:

- 25 a) proporcionar una composición de revestimiento de acuerdo con la invención y según se define arriba en esta memoria;  
b) aplicar la composición de revestimiento al sustrato.

30 El proceso de revestimiento se lleva a cabo con el objetivo de aplicar un revestimiento de un espesor consistente y propiedades ópticas a través del sustrato. La persona experta sabrá qué equipo debe seleccionar, así como elegir las condiciones adecuadas para el revestimiento y etapas de secado y curado opcionales.

Es una ventaja de la presente invención que el revestimiento no sea particularmente sensible a la humedad. Así, el sustrato revestido no necesita ser almacenado en un entorno de humedad controlada; es aceptable una variación de humedad relativa entre, por ejemplo, 30 y 80%. Además, el revestimiento inorgánico tampoco es sensible a las demoras en el tiempo entre el revestimiento y el curado.

35 En caso de que la composición de revestimiento de la presente invención esté en forma sólida o líquida y no contenga disolvente, se puede utilizar en el procedimiento de la invención una técnica de aplicación en seco o de deposición tal como pulverización catódica o deposición química de vapor. Una composición de revestimiento que contiene disolvente o portadora de disolvente se puede aplicar a un sustrato, siendo el procedimiento de la invención técnicas de aplicación o de deposición en húmedo; tales como métodos discontinuos tales como revestimiento por centrifugación y revestimiento por inmersión, así como métodos continuos tales como revestimiento por pulverización, revestimiento con rodillo, revestimiento de ranura-matriz de y similares.

En una forma de realización preferida de la invención, una composición de revestimiento líquida se aplica a través de una técnica de aplicación en húmedo. La invención se refiere también, por lo tanto, a un procedimiento para aplicar un revestimiento de óxido inorgánico sobre un sustrato, que comprende las etapas de:

- 45 a) proporcionar una composición de revestimiento líquida de acuerdo con la invención y según se define arriba en esta memoria;  
b) aplicar la composición de revestimiento al sustrato;  
c) secar el revestimiento aplicado y, opcionalmente,  
d) curar el revestimiento.

50 La capa de revestimiento o de película aplicada en la etapa b) comprende un componente disolvente, que se separa tras el secado en la etapa c), con ello forma una película seca, que comprende los sólidos o componentes

formadores de película de la composición de revestimiento. La evaporación puede producirse ya sea en condiciones ambientales, o a presión reducida y/o temperatura elevada.

5 La etapa de secado tiene lugar preferiblemente en condiciones ambientales, aunque se pueden utilizar también temperaturas elevadas (p. ej. por encima de 40 °C, preferiblemente por encima de 50 °C), opcionalmente bajo presión reducida, para acortar el tiempo total de secado. Las condiciones exactas de secado pueden ser determinadas por una persona experta en la técnica, basándose en el disolvente o agente diluyente que se evapora.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede aplicar más de una capa de revestimiento, realizándose un secado intermedio después de la aplicación de cada una de las capas. En algunas formas de realización, el secado intermedio y el curado se realizan después de la aplicación de algunas o de todas las capas.

10 Después del secado, es decir, después de separar sustancialmente los componentes volátiles, el revestimiento aplicado se cura preferiblemente. El curado se puede realizar utilizando un cierto número de técnicas que incluyen el curado térmico, curado por UV, curado por haz de electrones, curado inducido por láser, curado por radiación gamma, curado de plasma, curado por microondas y combinaciones de los mismos.

15 Las condiciones de curado dependen de la composición de revestimiento y del mecanismo de curado, y del tipo de sustrato. Por ejemplo, en caso de un sustrato de vidrio, el curado se puede realizar a temperaturas relativamente altas; por ejemplo, hasta la temperatura de reblandecimiento del vidrio. Esto tiene la ventaja de que también se pueden separar térmicamente compuestos orgánicos aún presentes en la capa revestida tales como polímeros orgánicos presentes como agente formador de poros, como tales o en una partícula de núcleo-envuelta. Una ventaja adicional es que el curado se puede combinar con una etapa de atemperado; es decir, calentar el vidrio a aproximadamente 630-700 °C, seguido de un enfriamiento rápido, para resultar en vidrio templado o de seguridad.

20 En caso de que el sustrato sea un polímero orgánico, la temperatura de curado está limitada a por debajo del punto de fusión o de reblandecimiento del polímero semi-cristalino o amorfo. Basado en el caso específico, la persona experta será capaz de determinar las condiciones adecuadas.

25 Preferiblemente, la composición de revestimiento se aplica al sustrato en un espesor que finalmente resulta en un espesor después del secado o curado de aproximadamente 20 nm o más, preferiblemente de al menos aproximadamente 50 ó 90 nm. Preferiblemente, la capa de revestimiento aplicada tiene un espesor de menos de aproximadamente 1000 nm, más preferiblemente de alrededor de aproximadamente a lo sumo 500, 400, 300 ó 200 nm.

30 En una realización preferida, el revestimiento aplicado es una capa anti-reflectante, que tiene un espesor de al menos aproximadamente 50 ó 90 nm y a lo sumo aproximadamente 160 ó 140 nm.

Más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento para aplicar un revestimiento de óxido inorgánico sobre un sustrato, que comprende las etapas de:

- 35 a) proporcionar una composición de revestimiento líquida que comprende
- un precursor de óxido inorgánico  $A_{MOx}$  basado en al menos un elemento inorgánico A seleccionado del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio, zirconio, niobio, indio, estaño, antimonio, tántalo y bismuto; y
  - un precursor de óxido inorgánico  $B_{MOx}$  basado en al menos un elemento B inorgánico seleccionado del grupo que consiste en escandio, itrio, lantano, y los lantánidos; en donde  $A_{MOx}$  y  $B_{MOx}$  son capaces de formar un óxido inorgánico mixto;
- 40 • al menos un disolvente;
- al menos un agente formador de poros;
- b) aplicar la composición de revestimiento al sustrato;
- c) secar el revestimiento aplicado; y
- d) curar el revestimiento;

45 en donde modos preferidos de realizar el procedimiento y composiciones preferidas son como se define anteriormente en esta memoria.

En una realización adicional, la invención se refiere a un sustrato revestido obtenido con el procedimiento de acuerdo con la invención y según se describe anteriormente en esta memoria. Un sustrato revestido de este tipo puede utilizarse en muchas diferentes aplicaciones y usos finales, especialmente aquellos en los que la capa

revestida se expone a condiciones que pueden provocar la hidrólisis de una capa de revestimiento; tales como acristalamiento de ventanas o vidrio de cubierta para módulos solares.

5 Más específicamente, la invención se refiere a un sustrato provisto de una capa de revestimiento que comprende un óxido inorgánico mixto, hecho a partir de un precursor de óxido inorgánico  $A_{MO_x}$  a base de al menos un elemento inorgánico A seleccionado del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio, zirconio, niobio, indio, estaño, antimonio, tántalo y bismuto; y un precursor de óxido inorgánico  $B_{MO_x}$  a base de al menos un elemento inorgánico B seleccionado del grupo que consiste en escandio, itrio, lantano, y los lantánidos.

10 En una realización, el sustrato revestido está provisto de una capa de revestimiento de acuerdo con la invención que tiene propiedades anti-reflectantes; el sustrato revestido que tiene una reflexión mínima de menos de 4% a lo largo de una longitud de onda entre 425 y 675 nm, preferiblemente de menos de aproximadamente 3%, o incluso de menos de aproximadamente 2%.

15 En una realización adicional, la invención se refiere a un artículo que comprende el sustrato revestido obtenido con el procedimiento de acuerdo con la invención. Un ejemplo de un artículo de este tipo incluye paneles solares tales como un panel solar térmico o un módulo fotovoltaico, que comprenden un sustrato revestido provisto de una capa de revestimiento de acuerdo con la invención y que tienen propiedades anti-reflectantes.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "en peso de la fracción sólida" (% en peso) se refiere al porcentaje en peso después de la separación de todo el disolvente, incluyendo agua.

20 A lo largo de la descripción y reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras "comprenden" y "contienen" y variaciones de las palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprende", significa "incluyendo, pero no limitado a", y no se pretende excluir (y no se excluyen) otros restos, aditivos, componentes, números enteros o etapas.

A lo largo de la descripción y reivindicaciones de esta memoria descriptiva, el singular abarca el plural, a menos que el contexto requiera lo contrario. En particular, cuando se utiliza el artículo indefinido, la memoria descriptiva debe entenderse como contemplando pluralidad así como singularidad, a menos que el contexto requiera lo contrario.

25 Características, números enteros, características, compuestos, restos químicos o grupos descritos en unión con un aspecto particular, realización o ejemplo de la invención han de entenderse que son aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en esta memoria, a menos que sean incompatibles con el mismo.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos.

### Experimentos

#### *Propiedades ópticas*

30 Las propiedades ópticas, incluyendo la reflexión, se midieron con un espectrofotómetro. El rendimiento de la reflexión se determinó en el intervalo de 350 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro de UV, UV 2401pc de Shimadzu, equipado con una esfera de integración para la transmisión y una reflectancia especular (ángulo de 5 ° incidente) para las mediciones de reflexión. La reflexión mínima reseñada es el valor mínimo observado en este intervalo de longitudes de onda.

#### 35 *Resistencia a la hidrólisis*

Placas de vidrio revestidas se sometieron al denominado ensayo de humedad/calor (IEC 61215); la reflexión se midió antes y después de almacenar las placas a 85 °C y una humedad relativa del 85% durante 1000 h (ensayo 85/85).

#### *Experimento comparativo A*

40 Partículas de núcleo-envuelta se prepararon en iso-propanol / agua utilizando látex de copolímero acrílico (NeoCryl XK-30 -DSM NeoResins BV, NL) como molde catiónico y tetrametoxisilano (TMOS) como precursor de sílice, de acuerdo con el método descrito para el Ejemplo 1 en el documento WO2009/030703. La dispersión resultante tenía siguientes propiedades:

pH después de la dilución con iso-propanol: 5,7  
 Tamaño de las partículas de látex en agua (determinado por DLS): 79 nm  
 Tamaño de partícula de las partículas de núcleo-envuelta en iso-propanol (por DLS): 95 nm  
 Polidispersidad: < 0,1

5 Punto isoelectrico: 4 a 5  
 Después, se añadió ácido nítrico para dar lugar a un pH de 3,6. La dispersión resultante contiene aproximadamente 3% en peso de partículas de núcleo-envuelta.

10 A una disolución de tetraetoxisilano (TEOS) en iso-propanol se añadió un exceso molar de agua para pre-hidrolizar el compuesto de silano. Después de volver a enfriar a temperatura ambiente, se añadió ácido acético, y después de 24 h de agitación se añadieron más iso-propanol y ácido nítrico. La dispersión resultante contenía aproximadamente 4% en peso de partículas de sílice de un tamaño de aproximadamente 3-5 nm.

Se preparó una composición de revestimiento mezclando 87,4 g de la dispersión de partículas de núcleo-envuelta con 27,4 g de dicha dispersión de TEOS, 10 g de agua y 70 g de iso-propanol (en condiciones ambientales). El contenido en sólidos de esta composición era de aproximadamente 2,9% en peso.

15 Al menos 5 placas de vidrio de 500x500x2 mm se revistieron por inmersión con esta composición utilizando una velocidad de retirada de 3,5 mm s<sup>-1</sup>, y se curó a 650 °C durante 2,5 min. Las placas de vidrio revestidas tenían una reflexión media de menos de 1% en el intervalo de 425 a 675 nm. Después de medir la reflexión, las placas revestidas se sometieron al ensayo 85/85. Las características de reflexión se midieron de nuevo después de 1000 horas de exposición; la reflexión mínima se reseña en la Tabla 2.

20 *Experimento comparativo B*

25 CE A se repitió, pero ahora también se añadieron a la mezcla 1,5 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O, y se agitó durante al menos 16 horas. La estabilidad de la composición de revestimiento líquida resultante se siguió a lo largo del tiempo midiendo el tamaño de partícula medio (de las partículas de núcleo-envuelta), con dispersión de luz dinámica. En la Tabla 1 se resumen los resultados como el cambio relativo en el tamaño de partícula (valor inicial de aproximadamente 96 nm). Se puede ver claramente que la adición de sal de Al resulta en un aumento significativo en el tamaño de partícula en la composición de revestimiento. Un crecimiento del tamaño de partícula de este tipo a lo largo del tiempo resulta en una viscosidad incrementada, que puede deteriorar las propiedades anti-reflectantes de un revestimiento hecho de dicha composición envejecida, y la capacidad de aplicar la disolución de revestimiento con alta consistencia a un sustrato.

30 La presencia de la sal de Al como precursor en la composición de revestimiento da como resultado una estabilidad hidrolítica mejorada del revestimiento hecho a partir de la misma, según se demuestra por los resultados recogidos en la Tabla 2.

*Ejemplos 1-6*

35 CE B se repitió, pero ahora se añadieron 1,5 g de sales hidrato de nitrato de tulio, itrio, disprosio, gadolinio, neodimio y lutecio, respectivamente. Las composiciones que contienen sales de itrio o de lantánidos muestran una estabilidad acusadamente mejor que los líquidos de revestimiento que contienen alúmina (CE B), y un comportamiento similar al CE A de referencia (sin sal metálica añadida); véase la Tabla 1.

40 Las composiciones de revestimiento se evaluaron en cuanto a la estabilidad hidrolítica, y los resultados se dan en la Tabla 2. La relación molar Si/B refleja la relación de Si en la composición, de origen tanto de TMOS en las partículas de núcleo-envuelta como de TEOS en el aglutinante, y la sal de metal añadida. Se puede observar que la adición de itrio y lantánidos resulta en una estabilidad hidrolítica mejor con relación a un revestimiento a base de sílice sin modificar. La presencia de sales de itrio, lutecio, tulio y disprosio también da lugar a revestimientos con una mejor estabilidad hidrolítica con relación a la formulación de revestimiento que contiene nitrato de aluminio.

*Tabla 1*

<b>Experimento</b>	<b>Sal nitrato</b>	<b>2 días</b>	<b>33 días</b>	<b>51 días</b>
A	-	0%	6%	12%
B	Alúmina	2%	23%	26%
1	Tulio	2%	6%	14%
2	Itrio	2%	10%	12%

ES 2 538 660 T3

3	Disproso	1%	9%	11%
4	Gadolinio	0%	10%	14%
5	Neodimio	2%	12%	16%
6	Lutecio	0%	10%	12%

Tabla 2

<b>Exp.</b>	<b>Sal nitrato</b>	<b>Relación molar Si/B</b>	<b>Reflexión mínima (%) antes/después de ensayo 85/85</b>	
			0 h	1000 h
A	-	-	0,43	3-24
B	Alúmina	9,8	0,42	1,73
1	Tulio	12,1	0,23	0,90
2	Itrio	10,0	0,73	0,69
3	Disproso	11,9	0,33	1,30
4	Gadolinio	11,8	0,38	2,28
5	Neodimio	11,5	0,37	2,40
6	Lutecio	12,3	0,36	1,23

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento, que comprende:  
 un precursor de óxido inorgánico  $A_{MOx}$  basado en al menos un elemento inorgánico A seleccionado del grupo que  
 5 consiste en aluminio, silicio, titanio, zirconio, niobio, indio, estaño, antimonio, tántalo, y bismuto; y  
 un precursor de óxido inorgánico  $B_{MOx}$  basado en al menos un elemento inorgánico B  
 seleccionado del grupo que consiste en escandio, itrio, lantano, y los lantánidos;  
 en donde  $A_{MOx}$  y  $B_{MOx}$  son capaces de formar un óxido inorgánico mixto, y en donde la  
 composición de revestimiento comprende 80 a 99,5 partes en peso de  $A_{MOx}$  y 0,5 a 20 partes  
 en peso de  $B_{MOx}$  (basado en 100 partes en peso de  $A_{MOx}$  y  $B_{MOx}$ ).
- 10 2. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos  
 un elemento inorgánico A se selecciona del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio y  
 zirconio.
3. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el precursor  
 de óxido inorgánico  $A_{MOx}$  se basa en silicio.
- 15 4. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3,  
 en donde el al menos un elemento inorgánico B se selecciona del grupo que consiste en  
 escandio, itrio, disprosio, tulio y lutecio.
5. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4,  
 en donde el precursor de óxido inorgánico  $B_{MOx}$  se basa en itrio.
- 20 6. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5,  
 en donde la composición de revestimiento comprende 85 a 99,0 partes en peso de  $A_{MOx}$ ; y 1,0  
 a 15 partes en peso de  $B_{MOx}$  (basado en 100 partes en peso de  $A_{MOx}$  y  $B_{MOx}$ ).
7. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6,  
 25 en donde la composición de revestimiento comprende A y B en una relación molar de 100:1 a  
 1:2.
8. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7,  
 que comprende, además, al menos un disolvente.
9. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende,  
 además, al menos un agente formador de poros.
- 30 10. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el agente formador de poros es  
 una nano-partícula de núcleo-envuelta con una envuelta inorgánica y un núcleo orgánico.
11. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la envuelta inorgánica se basa  
 en un precursor de óxido inorgánico  $A_{MOx}$ .
- 35 12. Una nano-partícula de núcleo-envuelta que tiene una envuelta inorgánica y un núcleo orgánico, en donde la  
 envuelta comprende un óxido inorgánico mixto basado en un precursor de óxido inorgánico  $A_{MOx}$  y un precursor de  
 óxido inorgánico  $B_{MOx}$ , según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
13. Un procedimiento para aplicar un revestimiento de óxido inorgánico sobre un sustrato, que comprende las etapas  
 de:
- 40 a) proporcionar una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11;  
 b) aplicar la composición de revestimiento al sustrato.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar una composición de revestimiento líquida de acuerdo con una cualquiera de las  
 reivindicaciones 8-11;  
 b) aplicar la composición de revestimiento al sustrato;  
 45 c) secar el revestimiento aplicado y, opcionalmente,  
 d) curar el revestimiento.
15. Un sustrato revestido, obtenido con el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14.

- 5 16. El sustrato revestido de acuerdo con la reivindicación 15, provisto de una capa de revestimiento que comprende un óxido inorgánico mixto, hecho a partir de un precursor de óxido inorgánico  $A_{MO_x}$  basado en al menos un elemento inorgánico A seleccionado del grupo que consiste en aluminio, silicio, titanio, zirconio, niobio, indio, estaño, antimonio, tántalo, y bismuto; y un precursor de óxido inorgánico  $B_{MO_x}$  basado en al menos un elemento inorgánico B seleccionado del grupo que consiste en escandio, itrio, lantano, y los lantánidos.
17. El sustrato revestido de acuerdo con la reivindicación 15 ó 16, que tiene propiedades anti-reflectantes.
18. Un artículo, que comprende el sustrato revestido de acuerdo con la reivindicación 17.