

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 192**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)

G02B 1/11 (2015.01)

G03F 7/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2012 PCT/EP2012/075492**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13098090**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012 E 12809207 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2798013**

54 Título: **Revestimiento antirreflexivo**

30 Prioridad:

30.12.2011 DE 102011057180

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

24.02.2017

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)
Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**DE OLIVEIRA, PETER WILLIAM;
CARVALHO MENEZES, ELISABETE
HENRIQUETTA SOARES DE;
JILAVI, MOHAMMAD y
KÖNIG, PETER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 603 192 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 antirreflexivo

Sector del invento

5 El invento se refiere a un revestimiento antirreflexivo, en particular a un revestimiento antirreflexivo de una sola capa, así como a un procedimiento para la producción de un tal revestimiento y a su utilización.

Estado de la técnica

10 La deposición física desde la fase de vapor (PVD, acrónimo del inglés "Physical vapour deposition") y la deposición química desde la fase de vapor (CVD, acrónimo del inglés "chemical vapour deposition") son unos usuales procedimientos para la producción de revestimientos antirreflexivos. No obstante, las instalaciones de vacío que se requieren para estos procedimientos dan lugar a que la producción de estos revestimientos sea muy cara, en particular para grandes superficies. Los métodos químicos en húmedo, tales como el método de sol-gel, son en este contexto unos procedimientos baratos para la producción de revestimientos antirreflexivos también para grandes superficies. Por regla general, unos revestimientos antirreflexivos de alto valor se consiguen mediante revestimientos de múltiples capas. Esto es no sólo costoso cronológicamente, sino también caro, en particular a causa del endurecimiento térmico, que es más costoso. Se ha puesto de manifiesto que la industria requiere por lo tanto unos revestimientos de una sola capa para grandes superficies y grandes números de unidades, tal como por ejemplo para celdas solares. Tales revestimientos de una sola capa muestran una transmisión en banda ancha del espectro solar, que es necesaria precisamente para celdas solares.

20 Según los procedimientos usuales hasta ahora, tales capas antirreflexivas de una sola capa o de un sólo estrato se producen a partir de un SiO₂ poroso en el procedimiento de sol-gel.

25 La porosidad de los revestimientos, en particular por medio del aire encerrado, reduce en este caso el índice de refracción del revestimiento desde en teoría 1,5 (del SiO₂ puro) a 1,1 - 1,45, en dependencia de la porosidad y del procedimiento de producción de la matriz de SiO₂ (1, 2, 3, 4, 5). La porosidad tiene que ser controlada exactamente, con el fin de obtener unos revestimientos de alto valor. Una conocida clase de compuestos, que constituyen unas estructuras porosas, son los polímeros de coordinación, en particular los denominados armazones organometálicos (MOFs, acrónimo del inglés "metal-organic frameworks") (6, 7, 8, 9, 10). Éstos son unos compuestos, que se componen de unos centros organometálicos puenteados a través de ligandos. Mediante la elección apropiada de los ligandos y de los centros organometálicos, es posible en estos compuestos ajustar la porosidad de la estructura obtenida. En este caso, también el disolvente o la mezcla de disolventes que se utiliza pueden desempeñar un cierto cometido. Estos compuestos se emplean sobre todo en el sector de la catálisis, puesto que los centros metálicos contenidos tienen frecuentemente también un efecto catalítico. Por lo tanto, por regla general los compuestos no son tampoco tratados térmicamente, puesto que entonces se perderían estas capacidades. No se conocen revestimientos antirreflexivos con MOFs.

35 El documento de patente china CN 10206112A divulga una composición para revestimientos ópticos, que comprende un sol y un polímero de coordinación.

Por lo tanto, la misión del invento es poner a disposición un revestimiento antirreflexivo, que permita un mejor control de la porosidad del revestimiento.

40 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante los inventos con las características de las reivindicaciones independientes. Unos perfeccionamientos ventajosos de los inventos son caracterizados en las reivindicaciones subordinadas. Los términos de todas las reivindicaciones son convertidos expresamente mediante su referencia en el contenido de esta descripción. Los inventos comprenden también todas las combinaciones convenientes y en particular todas las combinaciones mencionadas de las reivindicaciones independientes y/o dependientes.

45 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante una composición de revestimiento, que comprende por lo menos un compuesto de silano hidrolizable, por lo menos un compuesto metálico hidrolizable, pudiendo presentarse el compuesto también parcialmente hidrolizado y/o condensado, por lo menos un compuesto orgánico con por lo menos dos grupos de coordinación funcionales o unos compuestos precursores de éstos y por lo menos un disolvente, formando el por lo menos un compuesto de silano hidrolizable, el por lo menos un compuesto metálico hidrolizable y el por lo menos un compuesto orgánico por lo menos parcialmente un polímero de coordinación.

50 El concepto de "por lo menos un compuesto orgánico con por lo menos dos grupos de coordinación funcionales" designa a un compuesto orgánico, que contiene por lo menos dos grupos funcionales, que está en la situación de constituir enlaces de coordinación con un ion metálico preestablecido. Se prefieren en este caso unos grupos orgánicos, que pueden constituir dos o más enlaces funcionales. Se prefieren en este caso unos compuestos orgánicos, que a través de los grupos funcionales pueden formar enlaces de coordinación con dos o más, de manera preferida con dos átomos de metales. Tales compuestos preferidos son especialmente apropiados para la constitución de unos polímeros de coordinación.

Sin estar vinculado a una teoría determinada, se supone que en la composición se forman unos polímeros de coordinación, en particular unos MOFs. Para esto sirven en particular el compuesto metálico hidrolizable y el compuesto orgánico. No obstante, también el compuesto de silano participará en la formación del MOF. En conjunto, la constitución de un tal polímero de coordinación tiene la ventaja de que en la composición se forma un armazón definido, que conduce a una definida formación de poros.

Los enlaces de coordinación no deben de estar estructurados en este caso para formar un compuesto individual. También es posible que el compuesto orgánico una a unos condensados del compuesto metálico y/o del compuesto de silano. Naturalmente, también es posible que una parte de los compuestos, que no participan en el MOF, se deposite dentro de los poros.

La estructura definida dentro de la composición es también de gran importancia para el revestimiento antirreflexivo producido. Para la producción del revestimiento antirreflexivo, la composición aplicada se trata térmicamente. En este caso, se elimina el disolvente y los componentes orgánicos, es decir también los compuestos orgánicos, se consumen totalmente por combustión por regla general. No obstante, la estructura que se ha formado en la composición tiene una influencia sobre la estructura de la posterior capa antirreflexiva, en particular sobre su estructura porosa, que es importante para el índice de refracción obtenido. De esta manera, mediante una estructura definida en la composición, es posible influir sobre la estructura del posterior revestimiento antirreflexivo.

La composición contiene por lo menos un compuesto de silano hidrolizable. Éste es de manera preferida un compuesto de la fórmula



representando X uno o más radicales hidrolizables, que pueden ser iguales o diferentes.

Unos apropiados ejemplos de radicales hidrolizables X de las fórmulas antes mencionadas son hidrógeno, un halógeno (F, Cl, Br o I, en particular Cl o Br), un alcoxi (p.ej. un alcoxi de C₁₋₆, tal como p.ej. metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y n-, i-, sec.- o terc.-butoxi), un ariloxi (de manera preferida un ariloxi de C₆₋₁₀, tal como p.ej. fenoxi), un alcariloxi, p.ej. benzoiloxi, aciloxi, (p.ej. un aciloxi de C₁₋₆, de manera preferida un aciloxi de C₁₋₄, tal como p.ej. acetoxi o propioniloxi) y un alquil-carbonilo (p.ej. un (alquil de C₂₋₇)-carbonilo, tal como acetilo). Asimismo, son apropiados NH₂, un amino mono- o disustituido con alquilo, arilo y/o aralquilo, siendo unos ejemplos de los radicales alquilo, arilo y/o aralquilo los que se indican seguidamente para R¹, amido, tal como benzamido o grupos de aldoxima o cetoxima. Dos o tres grupos X pueden estar unidos también unos con otros, p.ej. en el caso de unos compuestos complejos de Si y polioles con glicol, glicerol o pirocatecol. Los grupos mencionados pueden contener eventualmente ciertos sustituyentes, tales como halógeno, hidroxilo, alcoxi, amino o epoxi. Unos preferidos radicales X separables hidrolíticamente son halógeno, unos grupos alcoxi y unos grupos aciloxi. Unos radicales separables hidrolíticamente, especialmente preferidos son unos grupos alcoxi de C₁₋₄, en particular metoxi y etoxi.

En este caso, "a" puede adoptar el valor 0, 1 o 2, se prefieren unos silanos con "a" igual a 0 ó 1, de manera especialmente preferida "a" es igual a 0. Éstos son unos silanos con cuatro radicales hidrolizables, que de manera preferida son todos idénticos.

R¹ representa uno o más radicales no hidrolizables. Éstos son p.ej. un alquilo (un alquilo de C₁₋₂₀, en particular un alquilo de C₁₋₄, tal como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec.-butilo y terc.-butilo), un alqueno (p.ej. un alqueno de C₂₋₂₀, en particular un alqueno de C₂₋₄, tal como vinilo, 1-propeno, 2-propeno y buteno), un alquino (p.ej. un alquino de C₂₋₂₀, en particular un alquino de C₂₋₄, tal como etino o propargilo), un arilo (en particular un arilo de C₆₋₁₀, tal como fenilo y naftilo) y unos correspondientes grupos aralquilo y alcarilo, tales como toliilo y bencilo, y unos grupos alquilo y alqueno de C₃₋₁₂ cíclicos tales como ciclopropilo, ciclopenteno y ciclohexilo.

Los radicales R¹ pueden tener unos sustituyentes usuales, en cuyos casos se puede tratar de unos grupos funcionales, a través de los cuales, según sea necesario, también es posible realizar una reticulación. Unos sustituyentes usuales son p.ej. un halógeno (p.ej. cloro o flúor), un epóxido (p.ej. glicidilo o glicidilo), hidroxilo, un éter, un éster, un amino, un monoalquil-amino, un dialquil-amino, eventualmente un anilino sustituido, un amido, carboxi, un alqueno, un alquino, acilo, aciloxi, metacilo, metaciloxi, mercapto, ciano, un alcoxi, un isocianato, un aldehído, un ceto, un alquil-carbonilo, un anhídrido de ácido y un ácido fosfórico. Estos sustituyentes están unidos al átomo de silicio a través de unos grupos de puenteo divalentes, en particular, unos grupos de puenteo alqueno, alqueno o arileno, que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno o grupos NH. Los grupos de puenteo contienen p.ej. de 1 a 18, de manera preferida de 1 a 8 y en particular de 1 a 6 átomos de carbono. Los mencionados grupos de puenteo divalentes se derivan p.ej. de los radicales alquilo, alqueno o arilo monovalentes más arriba mencionados. Naturalmente, el radical R¹ puede tener también más de un grupo funcional.

Ejemplos preferidos de unos radicales R¹ no hidrolizables con grupos funcionales, a través de los cuales es posible realizar una reticulación, son un radical glicidilo o glicidilo-alqueno de (C₁₋₂₀), tal como β-glicidilo, γ-glicidilo-propilo, δ-glicidilo-butilo, ε-glicidilo-pentilo, ω-glicidilo-hexilo, y 2-(3,4-epoxi-ciclohexil)etilo, un radical (met)acriloxi-alqueno de (C₁₋₆), p.ej. (met)acriloximetilo, (met)acriloxietilo, (met)acriloxipropilo o (met)acriloxibutilo, y

un radical 3-isocianato-propilo. Unos radicales especialmente preferidos son γ -glicidiloxipropilo y (met)acriloxipropilo. En este caso, (met)acriloxi representa acriloxi y metacriloxi.

Unos preferidos radicales R¹, que se emplean, son unos radicales sin sustituyentes o unos grupos funcionales, en particular unos grupos alquilo, de manera preferida con 1 hasta 4 átomos de carbono, en particular metilo y etilo, así como unos radicales arilo, tales como fenilo.

Ejemplos de compuestos de silano de la fórmula (I) son metil-trimetoxi-silano, metil-trietoxi-silano, etil-trietoxi-silano, isobutil-trimetoxi-silano, isobutil-trietoxi-silano, octil-trietoxi-silano, octil-trimetoxi-silano, (3-glicidiloxi-propil)-metil-dietoxi-silano, (3-glicidiloxi-propil)-trimetoxi-silano, fenil-trimetoxi-silano o fenil-trietoxi-silano, unos tetraalcoxi-silanos tales como tetrametoxi-silano (Si(OCH₃)₄), tetraetoxi-silano (Si(OC₂H₅)₄), tetrapropoxi-silano Si(O-n- o i-C₃H₇)₄, Si(OC₄H₉)₄, así como SiCl₄, HSiCl₃, Si(OOCCH₃)₄ o unas mezclas de tales compuestos de silano, siendo preferidos unos tetraalcoxi-silanos tales como tetrametoxi-silano (Si(OCH₃)₄), tetraetoxi-silano (Si(OC₂H₅)₄), tetrapropoxi-silano Si(O-n- o i-C₃H₇)₄, Si(OC₄H₉)₄, así como SiCl₄, HSiCl₃ (SiOOCCH₃)₄ o unas mezclas de éstos. Se prefieren especialmente unos tetraalcoxi-silanos tales como tetrametoxi-silano o tetraetoxi-silano o sus mezclas.

La composición contiene, además de ello, un compuesto metálico hidrolizable.

El compuesto metálico es un compuesto metálico hidrolizable, es decir que contiene por lo menos un grupo, que puede ser intercambiado por reacción con agua, a saber que es separable por hidrólisis.

Tales compuestos son, por ejemplo, unos halogenuros, tales como unos fluoruros, cloruros, bromuros o yoduros, unos alcóxidos, unos compuestos de ácidos carboxílicos, unos cianuros o unos sulfuros.

En un perfeccionamiento del invento, el compuesto es un compuesto de la fórmula (II):



escogiéndose M entre los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa hasta VIa y Ib hasta VIIIb. Se prefieren especialmente Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi. Son especialmente preferidos Zn, Al, Mg, Ca, Ti, Zr, Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Rh y Co. Se prefieren en particular Zn, Al, Ti, Zr, Ni, Cu, Mg, Ca, Fe. En lo que respecta a los iones de estos elementos se han de mencionar en particular Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir²⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pt²⁺, Pt⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, Si²⁺, Ge⁴⁺, Ge²⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺ y Bi⁺. En este caso n corresponde a la valencia del metal.

Asimismo son empleables p.ej. unos compuestos hidrolizables de elementos de los grupos principales I y II del sistema periódico (p.ej. Na, K, Ca y Mg) y de los grupos secundarios V hasta VIII del sistema periódico (p.ej. Mn, Cr, Fe y Ni). También se pueden utilizar unos compuestos hidrolizables de los lantanoides tales como Ce. Se prefieren unos compuestos metálicos, siendo M igual a Al, B, Sn, Fe, Ti, Zr, V o Zn, de manera preferida Al, Fe, Ti o Zr, siendo especialmente preferido Ti. También se pueden emplear unas mezclas de varios compuestos metálicos.

X es un radical hidrolizable, que está definido de manera preferida tal como en la fórmula (I), pudiendo ser reemplazados dos grupos X por un grupo oxo.

Unos compuestos metálicos preferidos son p.ej. los alcóxidos o halogenuros de B, Al, Zr y en particular Ti. Unos apropiados compuestos metálicos hidrolizables son p.ej. Al (OCH₃)₃, Al (OC₂H₅)₃, Al (O-n-C₃H₇)₃, Al (O-i-C₃H₇)₃, Al (O-n-C₄H₉)₃, Al (O-sec.-C₄H₉)₃, AlCl₃, AlCl (OH)₂, Al (OC₂H₄OC₄H₉)₃, TiCl₄, Ti(OC₂H₅)₄, Ti(O-n-C₃H₇)₄, Ti(O-i-C₃H₇)₄, Ti (OC₄H₉)₄, Ti(2-etilhexoxi)₄, ZrCl₄, Zr(OC₂H₅)₄, Zr(O-n-C₃H₇)₄, Zr(O-i-C₃H₇)₄, Zr(OC₄H₉)₄, ZrOCl₂, Zr(2-etilhexoxi)₄, así como unos compuestos de Zr o Ti, que tienen unos radicales que forman complejos, tales como p.ej. una β -dicetona y unos radicales de (met)acriloxi, ácido bórico, BCl₃, B(OCH₃)₃, B(OC₂H₅)₃, SnCl₄, Sn(OCH₃)₄, Sn(OC₂H₅)₄, VOCl₃ y VO(OCH₃)₃. Los compuestos metálicos pueden presentarse también parcial o totalmente hidrolizados, p.ej. el TiOCl₂. Esto se puede conseguir mediante el recurso de que estos compuestos, antes de ser añadidos a la composición, se hacen reaccionar con agua de manera preferida con un exceso de agua, p.ej. en un exceso de 2 a 10 veces, referido a los grupos hidrolizables del compuesto, es decir de 2 a 10 moles de agua por cada mol del grupo hidrolizable. La hidrólisis se puede efectuar sin embargo también con unas cantidades estequiométricas o subestoequiométricas de agua.

Como grupos funcionales del por lo menos un compuesto orgánico, a través de los cuales se pueden constituir los mencionados enlaces de coordinación, se han de mencionar en particular, por ejemplo, los siguientes grupos funcionales: -CO₂H, -NH₂, -OH, -SH, -CS₂H, -NO₂, -B(OH)₂, -SO₃H, -Ge(OH)₃, -Sn(OH)₃, -Si(SH)₄, -Ge(SH)₄, -Sn(SH)₃, -PO₃H, -AsO₃H, -AsO₄H, -P(SH)₃, -As(SH)₃, -CH(RSH)₂, -C(RSH)₃, -CH(RNH₂)₂, -C(RNH₂)₃, -CH(ROH)₂, -C(ROH)₃, -CH(RCN)₂, -C(RCN)₃, siendo R por ejemplo de manera preferida un grupo alqueno con 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metileno, etileno, n-propileno, i-propileno, n-butileno, i-butileno, terc.-butileno o n-pentileno, o un grupo arilo, que contiene 1 o 2 núcleos aromáticos tales como, por ejemplo, 2 anillos de C₆, que eventualmente pueden estar condensados, y que, independientemente uno de otro, pueden estar

sustituídos de manera apropiada con por lo menos en cada caso un sustituyente, y/o que, independientemente uno de otro, pueden contener en cada caso por lo menos un heteroátomo tal como, por ejemplo, N, O y/o S. De acuerdo con unas formas de realización asimismo preferidas, se han de mencionar unos grupos funcionales, en los cuales no está presente el radical R más arriba mencionado. En este contexto se han de mencionar, entre otros, los grupos

5 -CH(SH)₂, -C(SH)₃, -CH(NH₂)₂, -C(NH₂)₃, -CH(OH)₂, -C(OH)₃, -CH(CN)₂ ó -C(CN)₃.

Unos grupos preferidos son un grupo amino, unos grupos de ácidos carboxílicos, unos grupos hidroxilo y unos tioles o unos grupos precursores de tales grupos, prefiriéndose los ácidos carboxílicos.

Unos grupos precursores para grupos de ácidos carboxílicos son, por ejemplo, unos grupos de anhídridos, ésteres o amidas. El compuesto puede contener también varios diferentes de tales grupos y/o grupos precursores.

10 Los por lo menos dos grupos funcionales pueden estar unidos fundamentalmente a cualquier compuesto orgánico apropiado, siempre y cuando que se garantice que el compuesto orgánico que contiene estos grupos funcionales esté capacitado para la formación del enlace de coordinación y para la producción del material de armazón, es decir para el enlace de coordinación con por lo menos uno de los compuestos metálicos y/o por lo menos un compuesto de silano.

15 De manera preferida, los compuestos orgánicos, que contienen los por lo menos dos grupos funcionales, se derivan de un compuesto alifático saturado o insaturado, o de un compuesto aromático o de un compuesto tanto alifático como también aromático.

El compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como también aromático puede ser lineal y/o ramificado/a y/o cíclico/a, siendo posibles también varios anillos por cada compuesto. De manera más preferida, el

20 compuesto alifático o la parte alifática del compuesto tanto alifático como también aromático, contiene de 1 a 15, de manera más preferida de 1 a 14, de manera más preferida de 1 a 13, de manera más preferida de 1 a 12, de manera más preferida de 1 a 11 y de manera particularmente preferida de 1 a 10 átomos de C, tal como, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de C. Se prefieren particularmente en este caso, entre otros, metano, adamantano, acetileno, etileno o butadieno.

25 El compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático puede contener uno o también varios núcleos, tales como, por ejemplo, dos, tres, cuatro o cinco núcleos, pudiendo presentarse los núcleos por separado unos de otros y/o por lo menos dos núcleos en una forma condensada. De manera especialmente preferida, el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto tanto aromático como también alifático tiene uno, dos o tres núcleos, prefiriéndose especialmente uno o dos núcleo(s). Independientemente unos

30 de otros, cada núcleo del mencionado compuesto puede contener además por lo menos un heteroátomo tal como, por ejemplo, N, O, S, B, P, Si, Al, de manera preferida N, O y/o S. De manera más preferida, el compuesto aromático o la parte aromática del compuesto aromático como también alifático contiene uno o dos núcleos de C₆, pudiendo presentarse los dos tanto separados uno de otro o en una forma condensada. En particular, como compuestos aromáticos se han de mencionar benceno, naftaleno y/o bifenilo y/o bipyridilo y/o piridilo.

35 Por ejemplo, se han de mencionar, entre otros, ácido trans-mucónico o ácido fumárico o ácido fenilén-bis-acrílico.

Por ejemplo, dentro del marco del presente invento se han de mencionar unos ácidos dicarboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido 1,4-butano-dicarboxílico, ácido 4-oxo-pirano-2,6-dicarboxílico, ácido 1,6-hexano-dicarboxílico, ácido decano-dicarboxílico, ácido 1,8-heptadecano-dicarboxílico, ácido 1,9-heptadecano-dicarboxílico, ácido heptadecano-dicarboxílico, ácido acetilén-dicarboxílico, ácido 1,2-benceno-dicarboxílico, ácido 2,3-piridina-dicarboxílico, ácido piridina-2,3-dicarboxílico, ácido 1,3-butadieno-1,4-dicarboxílico, ácido 1,4-benceno-dicarboxílico, ácido p-benceno-dicarboxílico, ácido imidazol-2,4-dicarboxílico, ácido 2-metil-quinolina-3,4-dicarboxílico, ácido quinolina-2,4-dicarboxílico, ácido quinoxalina-2,3-dicarboxílico, ácido 6-cloro-quininoxalina-2,3-dicarboxílico, ácido 4,4'-diamino-fenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido quinolina-3,4-dicarboxílico, ácido 7-cloro-4-hidroxi-quinolina-2,8-dicarboxílico, ácido diimida-dicarboxílico, ácido piridina-2,6-dicarboxílico, ácido 2-metil-imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tiofeno-3,4-dicarboxílico, ácido 2-isopropil-imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido tetrahidropirano-4,4-dicarboxílico, ácido perileno-3,9-dicarboxílico, ácido perileno-dicarboxílico, ácido Pluriol E 200-dicarboxílico, ácido 3,6-dioxa-octano-dicarboxílico, ácido 3,5-ciclohexadieno-1,2-dicarboxílico, ácido octadecarboxílico, ácido pentano-3,3-carboxílico, ácido 4,4'-diamino-1,1'-difenil-3,3'-dicarboxílico, ácido 4,4'-diamino-difenil-3,3'-dicarboxílico, ácido bencidina-3,3'-dicarboxílico, ácido 1,4-bis-(fenilamino)-benceno-2,5-dicarboxílico, ácido 1,1'-dinaftil-dicarboxílico, ácido 7-cloro-8-metil-quinolina-2,3-dicarboxílico, ácido 1-anilino-antraquinona-2,4'-dicarboxílico, ácido poli-tetrahidrofurano-250-dicarboxílico, ácido 1,4-bis-(carboximetil)-piperazina-2,3-dicarboxílico, ácido 7-cloro-quinolina-3,8-dicarboxílico, ácido 1-(4-carboxi)-fenil-3-(4-cloro)-fenilpirazolina-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4,5,6,7,7,-hexacloro-5-norborneno-2,3-dicarboxílico, ácido fenilindano-dicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxoimidazolidina-4,5-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico, ácido naftaleno-1,8-dicarboxílico, ácido 2-benzoil-benceno-1,3-dicarboxílico, ácido 1,3-dibencil-2-oxo-imidazolidina-4,5-cis-dicarboxílico, ácido 2,2'-biquinolina-4,4'-dicarboxílico, ácido piridina-3,4-dicarboxílico, ácido 3,6,9-trioxaundecano-dicarboxílico, ácido hidroxibenzofenona-dicarboxílico, ácido Pluriol E 300-dicarboxílico, ácido Pluriol E 400-dicarboxílico, ácido Pluriol E 600-dicarboxílico, ácido pirazol-3,4-dicarboxílico, ácido 2,3-pirazina-dicarboxílico, ácido 5,6-dimetil-2,3-pirazina-dicarboxílico, ácido 4,4'-diamino-difeniléter-diimida-dicarboxílico, ácido 4,4'-diamino-difenil-metano-diimida-

dicarboxílico, ácido 4,4'-diamino-difenilsulfona-diimida-dicarboxílico, ácido 2,6-naftaleno-dicarboxílico, ácido 1,3-adamantano-dicarboxílico, ácido 1,8-naftaleno-dicarboxílico, ácido 2,3-naftaleno-dicarboxílico, ácido 8-metoxi-2,3-naftaleno-dicarboxílico, ácido 8-nitro-2,3-naftaleno-carboxílico, ácido 8-sulfo-2,3-naftaleno-dicarboxílico, ácido antraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2',3'-difenil-p-terfenil-4,4"-dicarboxílico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico, ácido imidazol-4,5-dicarboxílico, ácido 4-(1H)-oxotiocromeno-2,8-dicarboxílico, ácido 5-terc.-butil-1,3-benceno-dicarboxílico, ácido 7,8-quinolina-dicarboxílico, ácido 4,5-imidazol-dicarboxílico, ácido 4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido hexatriacontano-dicarboxílico, ácido tetradecano-dicarboxílico, ácido 1,7-heptadecarboxílico, ácido 5-hidroxi-1,3-benceno-dicarboxílico, ácido pirazina-2,3-dicarboxílico, ácido furano-2,5-dicarboxílico, ácido 1-noneno-6,9-dicarboxílico, ácido eicoseno-dicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxi-difenilmetano-3,3'-dicarboxílico, ácido 1-amino-4-metil-9,10-dioxo-9,10-dihidroantraceno-2,3-dicarboxílico, ácido 2,5-piridina-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-2,3-dicarboxílico, ácido 2,9-diclorofluorrubina-4,11-dicarboxílico, ácido 7-cloro-3-metil-quinolina-6,8-dicarboxílico, ácido 2,4-dicloro-benzofenona-2',5'-dicarboxílico, ácido 1,3-benceno-dicarboxílico, ácido 2,6-piridina-dicarboxílico, ácido 1-metil-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido 1-bencil-1H-pirrol-3,4-dicarboxílico, ácido antraquinona-1,5-dicarboxílico, ácido 3,5-pirazol-dicarboxílico, ácido 2-nitro-benceno-1,4-dicarboxílico, ácido heptano-1,7-dicarboxílico, ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico, ácido 1,14-tetradecano-dicarboxílico, ácido 5,6-deshidronorbornano-2,3-dicarboxílico, o ácido 5-etil-2,3-piridina-dicarboxílico, ácidos tricarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido 2-hidroxi-1,2,3-propano-tricarboxílico, ácido 7-cloro-2,3,8-quinolina-tricarboxílico, ácido 1,2,4-benceno-tricarboxílico, ácido 1,2,4-butano-tricarboxílico, ácido 2-fosfona-1,2,4-butano-tricarboxílico, ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico, ácido 1-hidroxi-1,2,3-propano-tricarboxílico, ácido 4,5-dihidro-4,5-dioxo-1H-pirrol[2,3-F]quinolina-2,7,9-tricarboxílico, ácido 5-acetil-3-amino-6-metil-benceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 3-amino-5-benzoil-6-metil-benceno-1,2,4-tricarboxílico, ácido 1,2,3-propano-tricarboxílico o ácido aurina-tricarboxílico o unos ácidos tetracarboxílicos tales como, por ejemplo, 1,1-dióxido-perilo[1,12-BCD]tiofeno-3,4,9,10-tetracarboxílico, unos ácidos perileno-tetracarboxílicos tales como ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico o ácido perileno-1,12-sulfona-3,4,9,10-tetracarboxílico, unos ácidos butano-tetracarboxílicos tales como por, ejemplo, ácido 1,2,3,4-butano-tetracarboxílico o ácido meso-1,2,3,4-butano-tetracarboxílico, ácido decano-2,4,6,8-tetracarboxílico, ácido 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano-2,3,11,12-tetracarboxílico, ácido 1,2,4,5-benceno-tetracarboxílico, ácido 1,2,11,12-dodecano-tetracarboxílico, ácido 1,2,5,6-hexano-tetracarboxílico, ácido 1,2,7,8-octano-tetracarboxílico, ácido 1,4,5,8-naftaleno-tetracarboxílico, ácido 1,2,9,10-decano-tetracarboxílico, ácido benzofenona-tetracarboxílico, ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, ácido tetrahidrofurano-tetracarboxílico o unos ácidos ciclopentano-tetracarboxílicos tales como ácido ciclopentano-1,2,3,4-tetracarboxílico.

Se prefieren muy especialmente unos ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos aromáticos, mono-, di-, tri-, tetra- o plurinuclearares, sustituidos eventualmente por lo menos una vez, pudiendo contener cada uno de los núcleos por lo menos un heteroátomo, pudiendo contener dos o más núcleos unos heteroátomos iguales o diferentes. Por ejemplo, se prefieren unos ácidos dicarboxílicos mononucleares, unos ácidos tricarboxílicos mononucleares, unos ácidos tetracarboxílicos mononucleares, unos ácidos dicarboxílicos dinucleares, unos ácidos tricarboxílicos dinucleares, unos ácidos tetracarboxílicos dinucleares, unos ácidos dicarboxílicos trinucleares, unos ácidos tricarboxílicos trinucleares, unos ácidos tetracarboxílicos trinucleares, unos ácidos dicarboxílicos tetranucleares, unos ácidos tricarboxílicos tetranucleares y/o unos ácidos tetracarboxílicos tetranucleares. Unos heteroátomos apropiados son, por ejemplo, N, O, S, B, P, Si, Al, unos heteroátomos preferidos son en este caso N, S y/u O. Como un sustituyente apropiado se han de mencionar a este respecto, entre otros, -OH, un grupo nitro, un grupo amino o un grupo alquilo o alcoxi.

De manera particularmente preferida, como unos compuestos orgánicos por lo menos bidentados se emplean el ácido acetileno-dicarboxílico (ADC), unos ácidos benceno-dicarboxílicos, unos ácidos naftaleno-dicarboxílicos, unos ácidos bifenil-dicarboxílicos tales como, por ejemplo el ácido 4,4'-bifenil-dicarboxílico (BPDC), unos ácidos bipiridina-dicarboxílicos tales como por ejemplo unos ácidos 2,2'-bipiridina-dicarboxílicos tales como por ejemplo el ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico, unos ácidos benceno-tricarboxílicos tales como por ejemplo el ácido 1,2,3-benceno-tricarboxílico o el ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico (BTC), el ácido 1,3,5,7-adamantano-tetracarboxílico (ATC), adamantano-dibenzoato (ADB) benceno-tribenzoato (BTB), metano-tetrabenzoato (MTB), adamantano-tetrabenzoato, ácido 1,2,4,5-benceno-tetracarboxílico o unos ácidos dihidroxitereftálicos tales como por ejemplo el ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico (DHBDC), el ácido 1,2,4,5-benceno-tetracarboxílico (= ácido piromelítico), ácido 3,3'-4,4'-bifenil-tetracarboxílico, el ácido 3,3'-4,4'-benzofenona-tetracarboxílico (= ácido 3,3'-4,4'-benzoil-benceno-tetracarboxílico), el ácido 3,3'-4,4'-isopropilideno-diftálico, el ácido 3,3'-4,4'-oxi-diftálico y el ácido (hexafluoroisopropilideno)diftálico.

De manera muy especialmente preferida, se emplean, entre otros, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico, ácido 1,2,3-benceno-tricarboxílico, ácido 1,3,5-benceno-tricarboxílico, ácido 1,2,4,5-benceno-tetracarboxílico o ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico.

Junto a los compuestos precedentemente mencionados se pueden emplear también ciertos compuestos precursores o ciertas variantes de estos ácidos, tales como p.ej. sus anhídridos, ésteres o amidas. En el caso de que se empleen unos disolventes con grupos hidroxilo, tales como p.ej. unos alcoholes inferiores tales como metanol, etanol, isopropanol o terc.-butanol, en la composición se pueden formar también los correspondientes ésteres. En el caso del empleo de unos anhídridos, a través de la adición de agua se puede ajustar el número de los grupos de ácidos libres. Los anhídridos se prefieren en particular cuando los grupos de ácidos carboxílicos que están presentes en el

compuesto orgánico pueden formar un anhídrido cíclico dentro del compuesto. Para los compuestos especialmente preferidos, un tal correspondiente anhídrido es el dianhídrido 1,2:4,5 1,2,4,5-benceno-tetracarboxílico.

Junto a estos compuestos orgánicos que son por lo menos bidentados, el MOF puede comprender también uno o varios ligandos monodentados.

5 Unos disolventes apropiados para la preparación de los MOFs son, entre otros, agua, unos alcoholes, de manera preferida unos alcoholes alifáticos inferiores (alcoholes de C₁-C₈), tales como metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol y 1-butanol, unas cetonas, de manera preferida unas dialquil-cetonas inferiores, tales como acetona y metil-isobutil-cetona, unos éteres, de manera preferida unos dialquil-éteres inferiores, tales como el dietil-éter, o unos monoéteres de dioles, tales como el etilenglicol o propilenglicol, con unos alcoholes de C₁-C₆, unas amidas, tales como dimetil-formamida, tetrahidrofurano, dioxano, sulfóxidos tales como dimetil-sulfóxido, sulfonas, acetonitrilo o butil-glicol y sus mezclas. De manera preferida se utilizan agua y ciertos alcoholes. También se pueden emplear
10 unos disolventes de alto punto de ebullición, p.ej. unos poliéteres tales como tri(etilenglicol), di(etilenglicol)-dietil-éter y tetra(etilenglicol)-dimetil-éter. En ciertos casos encuentran utilización también otros disolventes, p.ej. unas parafinas ligeras (éter de petróleo, alcanos y cicloalcanos), también unos compuestos aromáticos, tolueno, unos compuestos heteroaromáticos y unos hidrocarburos halogenados, tales como clorobenceno. También se pueden
15 utilizar ésteres de ácidos dicarboxílicos tales como el éster dimetílico de ácido succínico, el éster dimetílico de ácido adípico, el éster dimetílico de ácido glutárico y sus mezclas, así como unos ésteres de ácidos carboxílicos cíclicos, tales como carbonato de propileno y carbonato de glicerol.

Unos disolventes preferidos son ciertos alcoholes y éteres, de manera especialmente preferida unos alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol y 1-butanol, así como etilenglicol o tetrahidrofurano. Se prefieren el tetrahidrofurano o una mezcla a base de isopropanol y 1-butanol, de manera especialmente preferida en la relación de 10:1 a 1:10, de manera muy especialmente preferida de 2:1 a 1:2.

Es importante que el polímero de coordinación formado esté disuelto en la composición obtenida. Puede ser necesario centrifugar o filtrar la composición antes de la aplicación. Por esto, se prefieren unos polímeros de
25 coordinación, que son solubles en el disolvente escogido.

Simultáneamente es posible influir sobre la estructura del polímero de coordinación obtenido mediante la elección del disolvente.

Mediante la autoorganización del polímero de coordinación, la relación del compuesto de silano y del compuesto metálico al compuesto orgánico es variable dentro de amplios intervalos. Por ejemplo, ella se puede situar entre
30 100:1 y 1:100, medida en mmol de silicio al ion metálico. Usualmente, los compuestos de silanos y los compuestos metálicos se emplean en un exceso con respecto al compuesto orgánico, de manera preferida en la relación de 100:1 a 1:1, medida en mmol (la suma del silicio y de los iones metálicos en relación con el compuesto orgánico), de manera preferida entre 50:1 hasta 1:1. La relación puede ser dependiente de cuántos enlaces de coordinación pueda formar el compuesto orgánico, o respectivamente de con cuántos diferentes centros metálicos o de silicio
35 pueda formar el compuesto orgánico por lo menos un enlace de coordinación. Esta relación está entonces de manera preferida entre 50:n y n:1, de manera preferida entre 10:n y n:1. Cuando el compuesto orgánico puede constituir enlaces de coordinación por ejemplo con dos iones metálicos, la relación molar preferida está situada entre 50:1 y 2:1, de manera preferida entre 30:1 y 2:1, de manera muy especialmente preferida entre 10:1 y 2:1.

Otra magnitud importante es la relación entre el compuesto de silano y el compuesto metálico. Mediante la constitución del polímero de coordinación es posible, al contrario que los revestimientos antirreflexivos puros que se basan en silanos, integrar un alto contenido del compuesto metálico en la estructura del SiO₂ resultante, sin que la transmisión del revestimiento obtenido se haga significativamente peor. Medida en mmol, la relación entre el silicio en el compuesto de silano y el ion metálico en el compuesto metálico se sitúa de manera preferida entre 100:1 y 1:2, de manera especialmente preferida entre 100:1 y 1:1, de manera muy especialmente preferida entre 50:1 y 1:1. Ella
45 puede situarse también entre 30:1 y 1:1 o entre 20:1 y 1:1.

A través del alto contenido del compuesto metálico no sólo se puede influir sobre el índice de refracción de la capa antirreflexiva. El compuesto metálico puede conferir al revestimiento también todavía otras propiedades adicionales, tales como una dureza aumentada.

En un perfeccionamiento preferido, el compuesto metálico es un compuesto de titanio. De esta manera, la capa antirreflexiva contiene una cierta proporción de dióxido de titanio, que tiene unas propiedades fotocatalíticas. De esta manera, al revestimiento antirreflexivo se le pueden conferir también unas propiedades autolimpiadoras. En este caso, no se forman partículas separadas de dióxido de titanio, sino que el dióxido de titanio se integra en la estructura a causa del polímero de coordinación.

El contenido de disolvente se puede variar en dependencia de la elaboración ulterior de la composición. En un perfeccionamiento preferido del invento el contenido de compuesto(s) de silano y de compuesto(s) metálicos en la composición se sitúa entre 0,001 mol/l y 10 mol/l, de manera preferida entre 0,01 mol/l y 1 mol/l, de manera especialmente preferida entre 0,1 y 0,8 mol/l.

En dependencia de la utilización ulterior de la composición, el contenido de materiales sólidos de la composición antes de la aplicación sobre un substrato está situada de manera preferida entre 1 y 20 % en peso, de manera especialmente preferida entre 2 y 5 % en peso.

5 La composición puede contener todavía otros componentes. Éstos pueden ser unos aditivos usuales para sistemas ópticos. Ejemplos de ellos son agentes plastificantes, agentes sensibilizantes, agentes auxiliares de la humectación, agentes mediadores de adhesión, agentes de igualación, agentes antioxidantes, agentes estabilizadores, materiales colorantes y compuestos fotocromáticos o termocromáticos.

10 En un perfeccionamiento del invento, la composición puede contener todavía otras sustancias ópticamente activas, p.ej. para influir sobre el valor de refracción. Así, por ejemplo, es posible añadir todavía otras nanopartículas con un diámetro situado por debajo de 500 nm (medido con TEM = microscopía electrónica de transmisión). Éstas pueden ser, por ejemplo, unas partículas de SiO₂, ZrO₂ y/o TiO₂.

El invento se refiere además de ello a un procedimiento para la producción de un revestimiento antirreflexivo.

15 En lo sucesivo se describirán más detalladamente las etapas individuales del procedimiento. Las etapas no tienen que llevarse a cabo obligatoriamente en el orden de sucesión indicado, y el procedimiento que se va a exponer puede contener también otras etapas que no se mencionan.

En una primera etapa, se prepara en este caso una composición precedentemente descrita. Puede ser necesario adaptar la viscosidad y la concentración de la composición al procedimiento de revestimiento utilizado.

20 En una siguiente etapa, la composición se aplica sobre un substrato. El proceso de revestimiento se puede efectuar según unos métodos usuales, p.ej. mediante inmersión, inundación, aplicación con rasqueta, moldeo por colada, lanzamiento por centrifugación, inyección, extensión con brocha, revestimiento por ranura, revestimiento por menisco, moldeo por colada de láminas, hilatura o rociadura. La viscosidad necesaria se puede ajustar en este caso mediante adición o retirada de un disolvente. Unos espesores de capa preferidos (en el estado endurecido) se sitúan en 0,01 hasta 1 µm. De manera preferida, la cantidad aplicada se escoge por lo general en dependencia del índice de refracción deseado y del sector de uso de tal manera que se alcancen unos espesores de capa situados en el intervalo de 50 a 200 nm, de manera preferida de 100 a 150 nm.

Para el revestimiento se escogen de manera preferida unos substratos apropiados para usos ópticos, tales como, por ejemplo, un vidrio, un material cerámico, silicio, un metal, unos materiales semiconductores o unos materiales sintéticos (de manera preferida transparentes), tales como un PET, un PE y un PP, siempre y cuando que éstos sean apropiados para el tratamiento térmico.

30 También son posibles unos materiales cristalinos. En este caso se puede emplear cualquier material cristalino conocido, que sea apropiado para la respectiva finalidad. Unos ejemplos de substratos cristalinos preferidos son unos substratos constituidos a base de silicio, niobato de litio, tantalato de litio, cuarzo, zafiro, otras piedras preciosas o semipreciosas, y otros cristales ópticos, detectores cristalinos, p.ej. para la radiación electromagnética, tales como PbS o selenio, y filtros ópticos (para radiaciones UV, IR, NIR y VIS), prefiriéndose entre los substratos cristalinos especialmente el zafiro. En el caso del substrato cristalino se trata de manera preferida de un substrato transparente. El substrato puede presentarse p.ej. también como una capa superficial sobre un soporte constituido a base de otro material.

40 El substrato puede tener cualquier estructura deseada. Él puede ser p.ej. aplanado o abombado, p.ej. cóncavo o convexo. El substrato puede estar provisto, por un lado o por ambos lados, de un sistema óptico de múltiples capas. El substrato puede presentarse p.ej. en forma de un disco rectangular o circular o de una lente o en cualquier otra forma. En una forma de realización preferida, en el caso del substrato se trata de una oblea, una pantalla de imagen, un portaobjetos para instrumentos, un detector cristalino, un filtro óptico o un cristal de reloj a base de un material cristalino. En el caso de algunos sectores de empleo, es usual en el comercio o en la técnica, para algunas formas de realización la designación de "vidrios" para los substratos cristalinos utilizados, p.ej. cuando se pueden utilizar también unos vidrios auténticos para el uso.

50 En una siguiente etapa, la composición aplicada se trata térmicamente. En este caso, el revestimiento se calienta de manera preferida a unas temperaturas de 400 hasta 800 °C, de manera preferida de 400 hasta 600 °C y en particular de 400 hasta 500 °C, y por ejemplo se mantiene a esta temperatura durante 1 minuto hasta 1 hora. En este caso se efectúa una consumición total por combustión de los componentes orgánicos (que contienen carbono). De esta manera se obtiene una capa antirreflexiva inorgánica.

En particular, el procedimiento hace posible obtener ya en una sola etapa, es decir con solamente un revestimiento de un solo estrato, una capa antirreflexiva eficaz con una transmisión de más que 94 %, de manera preferida de más que 98 %.

55 Las capas producidas mediante el procedimiento tienen un espesor de capa situado entre 0,01 y 1 µm, de manera preferida en el intervalo de 50 a 200 nm, de manera especialmente preferida de 100 a 150 nm.

Elas contienen además dióxido de silicio y por lo menos un óxido metálico correspondientemente a las relaciones indicadas para la composición. Los óxidos metálicos son unos óxidos metálicos de los compuestos que se han descrito para la composición.

5 Referido a las relaciones molares del Si en el dióxido de silicio y del ion metálico en el óxido metálico, los revestimientos obtenidos tienen una proporción especialmente alta del óxido metálico mediando simultánea conservación de las propiedades antirreflexivas. La relación molar se sitúa entre 100:1 y 1:2, de manera especialmente preferida entre 100:1 y 1:1, de manera muy especialmente preferida entre 50:1 y 1:1. Ella puede situarse también entre 30:1 y 1:1 o entre 20:1 y 1:1.

10 Las capas obtenidas se distinguen en particular por su porosidad uniforme. Ésta puede ser controlada, tal como se ha descrito, a través de la elección del compuesto orgánico. De esta manera se obtienen unos revestimientos con una variación sólo pequeña del índice de refracción.

La superficie puede ser caracterizada también por su superficie específica según BET.

Los revestimientos ópticos conformes al invento son apropiados p.ej. como unos sistemas de interferencia y antirreflexivos para los siguientes usos:

15 Filtros ópticos: filtros antirreflexivos y reflexivos en el sector de la industria de las gafas, de los presentadores visuales, de las pantallas de imagen, de los láseres semiconductores, del revestimiento de microlentes, de las celdas solares, de las capas de láser resistentes a los daños (en inglés "damage-resistant"), de los filtros de paso de banda, de los filtros antirreflexivos, de los filtros de absorción y de los divisores de rayos.

20 Capas holográficas: sistemas de dirección de la luz, almacenamiento de información, acopladores de rayos láser, conductores de ondas, decoración y arquitectura.

Capas repujables: sistemas de eliminación de reflejos, enfocamiento en campos de detectores, iluminación de pantallas de imagen planas, generación de imágenes en fotocopiadoras, sistemas ópticos de fibras (acoplamiento de la luz).

25 Litografía: producción de elementos microópticos tales como conductores de luz, rejillas, agujeros de alfiler ópticos, rejillas de difracción (rejillas de puntos) así como en el sector de la técnica de presentadores visuales, del acoplamiento de chips de fibras y de la óptica de reproducción gráfica.

No obstante, también son posibles unos revestimientos para usos solares, tales como los colectores solares o las celdas solares.

30 Otros/as detalles y características adicionales resultan de la siguiente descripción de unos ejemplos de realización preferidos en vinculación con las reivindicaciones subordinadas. En este caso, las respectivas características se pueden realizar por sí solas o varias a la vez en combinación entre ellas. Las posibilidades para resolver el problema planteado por la misión, no están restringidas a los ejemplos de realización. Así, por ejemplo los datos acerca de intervalos comprenden siempre todos los valores intermedios - no mencionados - y todos los intervalos parciales concebibles.

35 Fig. 1 Espectros de transmisión de las muestras de los Ejemplos 5, 6 y 7 en la región visible. Como comparación se midió un soporte de vidrio no revestido;

Fig. 2 Espectros de reflexión de las muestras de los Ejemplos 5, 6 y 7 en la región visible;

40 Fig. 3 Espectros de transmisión de las muestras de los Ejemplos 8 hasta 11. Como comparación se midió un portaobjetos de vidrio no revestido;

Fig. 4 Fotografía con un microscopio óptico de la superficie del Ejemplo 5 después de un ensayo de la resistencia a los arañazos con un lápiz de dureza 1H;

Fig. 5 Fotografía con un microscopio óptico de la superficie del Ejemplo 6 después de un ensayo de la resistencia a los arañazos con un lápiz de dureza 8H;

45 Fig. 6 Fotografía con un microscopio óptico de la superficie del Ejemplo 7 después de un ensayo de la resistencia a los arañazos con un lápiz de dureza 8H;

Fig. 7 Fotografía con un microscopio óptico de la superficie investigada del Ejemplo 5 después del ensayo con una cinta adhesiva;

50 Fig. 8 Fotografía con un microscopio óptico de la superficie investigada del Ejemplo 6 después del ensayo con una cinta adhesiva;

- Fig. 9 Fotografía con un microscopio óptico de la superficie investigada del Ejemplo 7 después del ensayo con una cinta adhesiva;
- Fig. 10 Fotografía con un microscopio electrónico de barrido (REM, acrónimo del alemán *Rasterelektronenmikroskop*) de la superficie del Ejemplo 5 con un aumento de 10.000x;
- 5 Fig. 11 Fotografía con un microscopio electrónico de barrido de la superficie del Ejemplo 6 con un aumento de 10.000x;
- Fig. 12 Fotografía con un microscopio electrónico de barrido de la superficie del Ejemplo 7 con un aumento de 10.000x;
- 10 Fig. 13 Fotografía con un microscopio electrónico de barrido de la superficie del Ejemplo 5 con un aumento de 50.000x;
- Fig. 14 Fotografía con un microscopio electrónico de barrido de la superficie del Ejemplo 6 con un aumento de 50.000x;
- Fig. 15 Fotografía con un microscopio electrónico de barrido de la superficie del Ejemplo 7 con un aumento de 50.000x;
- 15 Fig. 16 Investigación de la actividad fotocatalítica del revestimiento del Ejemplo 11 con ayuda de la descomposición del violeta de metilo.

Materiales y métodos

Sustancias químicas

- 20 Dianhídrido de ácido piromelítico (dianhídrido 1,2:4,5 de ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico; de Merck Suchardt OHG); cloruro de titanio(IV) (TiCl_4) (de Fluka Analytical, Sigma-Aldrich Chemie GmbH); tetraetoxi-silano (de TEOS ABCR GmbH & Co. KG); tetrahidrofurano (THF de Alfa-Aesar GmbH & Co KG), isopropanol (iPrOH de CWR International S.A.S.); n-butanol (n-BuOH de Merck Schuchardt OHG). Como agua se utilizó una agua ultrapura (de Millipore).

Producción de los revestimientos

- 25 Las composiciones de revestimiento producidas se aplicaron sobre unos sustratos de vidrio (de Marienfeld). Para esto, se utilizó una máquina de revestimiento por inmersión (en inglés "dip coating"). Los revestimientos se produjeron a unas velocidades de 1, 2, 3 y 4 mm/s. Después de esto, todos los revestimientos fueron tratados térmicamente a 500 °C durante 2 horas.

Ejemplo 1

- 30 6,67 ml de TiCl_4 se añadieron a 25 ml de agua y se agitaron durante 30 minutos.

Ejemplo 2

2,73 g (12,5 mmol) de dianhídrido de ácido piromelítico y 225 mg (12, mmol) de agua se añadieron a una mezcla de iPrOH y n-BuOH (1:1: v/v; según el volumen) y se agitaron durante 48 horas.

Ejemplo 3

- 35 2,18 g (0,01 moles) de dianhídrido de ácido piromelítico y 0,36 g (0,02 moles) de agua se añadieron a 22,5 ml de THF y se agitaron durante 48 h.

Ejemplo 4

2,73 g (12,5 mmol) de dianhídrido de ácido piromelítico y 0,90 g (0,05 moles) de agua se añadieron a 50,0 ml de una mezcla de iPrOH y n-BuOH (1:1: v/v) y se agitaron durante 48 h.

- 40 Ejemplo 5

A 25,0 ml de una mezcla de iPrOH y n-BuOH (1:1 v/v) se les añadieron mediante agitación 5,0 ml del Ejemplo 2, 1,30 g (6,25 mmol) de TEOS y 0,16 ml del Ejemplo 1 y la mezcla se agitó durante 6 horas.

Ejemplo 6

- 45 A 25,0 ml de una mezcla de iPrOH y n-BuOH (1:1 v/v) se les añadieron mediante agitación 2,82 g del Ejemplo 3, 1,30 g (6,25 mmol) de TEOS y 0,16 ml del Ejemplo 1 y la mezcla se agitó durante 6 horas.

Ejemplo 7

Al Ejemplo 4 se le añadieron mediando agitación 6,50 g (31,3 mmol) de TEOS y 0,8 ml del Ejemplo 1 (gota a gota) y la mezcla se agitó durante 6 horas.

Ejemplo 8

- 5 A 50 ml del Ejemplo 4 se les añadieron mediando agitación 3,12 g (14,98 mmol) de TEOS, 5,26 ml del Ejemplo 1 (gota a gota) y 9,00 ml de una mezcla de iPrOH y n-BuOH (1:1 v/v) y la solución obtenida se agitó durante 6 horas.

Ejemplo 9

A 50 ml del Ejemplo 4 se les añadieron mediando agitación 3,73 g (17,90 mmol) de TEOS, 4,10 ml del Ejemplo 1 (gota a gota) y 9,00 ml de una mezcla de iPrOH y n-BuOH (1:1 v/v) y la solución obtenida se agitó durante 6 horas.

10 Ejemplo 10

A 50 ml del Ejemplo 4 se les añadieron mediando agitación 4,36 g (20,93 mmol) de TEOS, 2,10 ml del Ejemplo 1 (gota a gota) y 7,00 ml de una mezcla de iPrOH y n-BuOH (1:1 v/v) y la solución obtenida se agitó durante 6 horas.

Ejemplo 11

- 15 A 50 ml del Ejemplo 4 se les añadieron mediando agitación 4,98 g (23,90 mmol) de TEOS, 2,10 ml del Ejemplo 1 (gota a gota) y 7,00 ml de una mezcla de iPrOH y n-BuOH (1:1 v/v) y la solución obtenida se agitó durante 6 horas.

Las soluciones de todos los Ejemplos se filtraron con unos filtros de 0,2 μm antes de la dilución.

Caracterización de los revestimientos

Propiedades ópticas

- 20 Para todos los revestimientos producidos se pudo reconocer el efecto antirreflexivo ya directamente mediante observación visual.

Tanto los espectros de reflexión como también los de transmisión se midieron con un espectrómetro Carry 5000. Los espectros de transmisión y los espectros de reflexión de los Ejemplos 5 hasta 7 se muestran en las Figuras 1 y 2.

Medición de la estabilidad mecánica

- 25 La resistencia a los arañazos de los revestimientos se investigó con un ensayo de arañazos con un lápiz según la norma ASTM D3363 y se comprobó con un microscopio óptico. Para la investigación de la resistencia a los arañazos se utilizaron diferentes durezas de lápiz. Los resultados se muestran en las Figuras 4 hasta 6.

Investigaciones de la adhesión

- 30 La calidad de la adhesión de los revestimientos se investigó con un ensayo de corte con rejilla y mediante un ensayo con cinta adhesiva según la norma ASTM D3359. Los valores de adhesión medidos son de 5/5 (esto significa 100 % de adhesión en el caso del ensayo de corte con rejilla y 100 % de adhesión de acuerdo con el ensayo con cinta adhesiva sobre la superficie de ensayo cortada) para los Ejemplos 6 y 7 así como de 4/4 para el Ejemplo 5. Los resultados de los ensayos se han representado también en las Figuras 7 hasta 9 y se han recopilado en la Tabla 1.

Índices de refracción (n) y espesores de los revestimientos

- 35 Los índices de refracción y el espesor de los revestimientos se midieron con una elipsometría (J. A. Woollan Co, Ic. M-2000 DI, Spectroscopic Ellipsometer). Los resultados se indican en la Tabla 2.

Investigaciones de la morfología y microestructura

La morfología y la microestructura de las estructuras se investigaron con ayuda de un microscopio electrónico de barrido (REM). Las ilustraciones de los revestimientos de los Ejemplos 5, 6 y 7 se han representado en las Figuras 10 hasta 15.

40 Actividad fotocatalítica

En la Figura 16 se muestra una medición de la actividad fotocatalítica del revestimiento del Ejemplo 11.

- 45 La medición se llevó a cabo en un Heraeus Suntest CPS con un radiador de xenón, para esto se cubrió el portaobjetos revestido con 150 g de una solución de 10 mg/l de violeta de metilo en agua y se irradió durante 10 h. El agua evaporada se completó regularmente (cada 30 min.). La medición se efectuó después de la finalización del ensayo tras de 10 horas.

Experimentos comparativos

Sin el compuesto metálico, es decir que en el Ejemplo 1 no se obtuvieron capas útiles

Tabla 1

	Ensayo de resistencia a los arañazos (dureza de lápiz)	Adhesión (ensayo de corte con rejilla / ensayo con cinta adhesiva)
Ejemplo 5	1H	4/4
Ejemplo 6	8H	5/5
Ejemplo 7	8H	5/5

5 Tabla 2

	Espesor (nm)	Índice de refracción (n)
Ejemplo 5	96	1.3189
Ejemplo 6	88	1.4090
Ejemplo 7	104	1.4588

Bibliografía citada:

- 1 F. Guillemot, A. Brunet-Bruneau, E. Bourgeat-Lami, T. Gacoin, E. Barthel y J.-P. Boilot, Chem. Mater. 2010, 22, 2822-2828.
- 10 2 M. C. Bautista y A. Morales, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2003, 80, 217-225.
- 3 B. B. Troitskii, Yu. A. Mamaev, A. A. Babin, M.A. Lopatin, V. N. Denisova, M. A. Novikova, L. V. Khokhlova y T. I. Lopatina, Glass Physics and Chemistry, 2010, 36 (5), 609-616.
- 4 P. Falcaro, L. Malfatti, T. Kidchob, G. Giannini, A. Falqui, M. F. Casula, H. Amenitsch, B. Marmiroli, G. Greci y P. Innocenzi, Chem. Mater. 2009, 21, 2055-2061.
- 15 5 K. Biswas, S. Gangopadhyay, H.-C. Kim y R. D. Miller, Thin Solid Films 2006, 514, 350-354.
- 6 O. M. Yaghi y H. Li, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 10401-10402.
- 7 C. Janiak, Dalton Trans., 2003, 2781-2804.
- 8 Jesse L.C. Rowsell, Omar M. Yaghi, Microporous and Mesoporous Materials 73 (2004) 3- 14.
- 9 J. D. Figueroa; T. Fout; S. Plasynski; H. Mclyried; R. D. Srivastava, Int. J. Greenhouse Gas Contr. 2008, 2, 9-20.
- 20 10 Corma, H. Garca y F. X. Llabrés i Xamena, Chem. Rev. 2010, 110, 4606-4655.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para la producción de un revestimiento antirreflexivo, caracterizada por que la composición abarca los siguientes componentes
 - a) por lo menos un compuesto de silano hidrolizable;
 - 5 b) por lo menos un compuesto metálico hidrolizable, pudiendo presentarse el compuesto también parcialmente hidrolizado y/o condensado;
 - c) por lo menos un compuesto orgánico con por lo menos dos grupos de coordinación funcionales o unos compuestos precursores de éstos; y
 - 10 d) por lo menos un disolvente, pudiendo formar los componentes a), b) y c) por lo menos parcialmente un polímero de coordinación.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el compuesto orgánico tiene por lo menos dos grupos funcionales o unos compuestos precursores de éstos, que se escogen entre el conjunto formado por un grupo amino, unos grupos de ácidos carboxílicos, unos grupos hidroxilo y tioles.
- 15 3. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el compuesto orgánico es un ácido di-, tri- o tetracarboxílico, un éster de ácido di-, tri- o tetracarboxílico y/o un anhídrido y/o un éster de tal compuesto.
4. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que el compuesto metálico hidrolizable es un compuesto de la fórmula MX_n , siendo X un radical hidrolizable y escogiéndose M entre los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa hasta VIa y Ib hasta VIIIb y correspondiendo n a la valencia del metal.
- 20 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada por que M se escoge entre el conjunto formado por Al, B, Sn, Fe, Ti, Zr, V o Zn.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada por M se escoge entre Ti o Zr.
7. La composición de acuerdo una de las reivindicaciones 2 hasta 6, caracterizada por que el grupo funcional es un grupo de ácido carboxílico o un compuesto precursor de éste.
- 25 8. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que el por lo menos un compuesto metálico se hace reaccionar con agua.
9. La composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, caracterizada por que la relación molar del silicio y el ion metálico de los compuestos a) y b) se sitúa entre 100:1 y 1:2.
10. Un procedimiento para la preparación de un revestimiento antirreflexivo que comprende las siguientes etapas
 - 30 a) preparación de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9
 - b) aplicación de la composición sobre un sustrato;
 - c) tratamiento térmico del revestimiento.
11. Un revestimiento antirreflexivo que se ha obtenido de acuerdo con el procedimiento según la reivindicación 10.
12. Un sustrato revestido con un revestimiento de acuerdo con la reivindicación 11.
- 35 13. Una utilización de un revestimiento antirreflexivo en elementos ópticos.

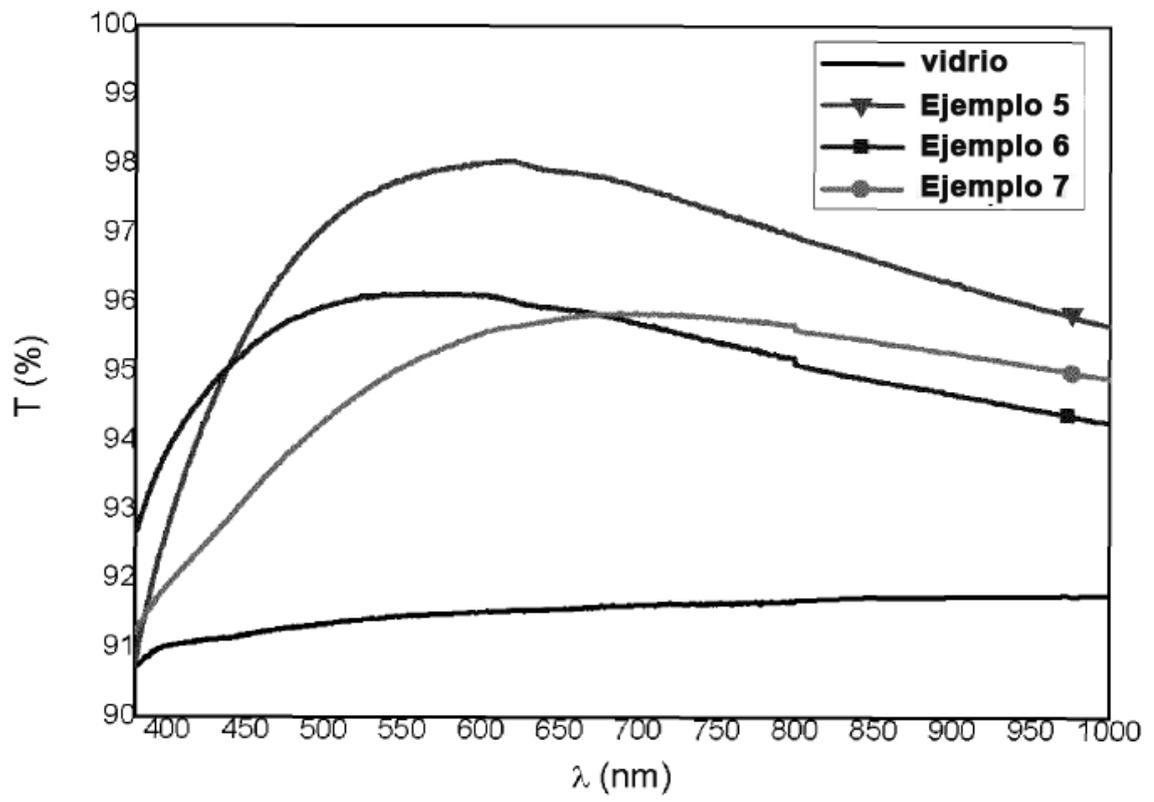


Fig. 1

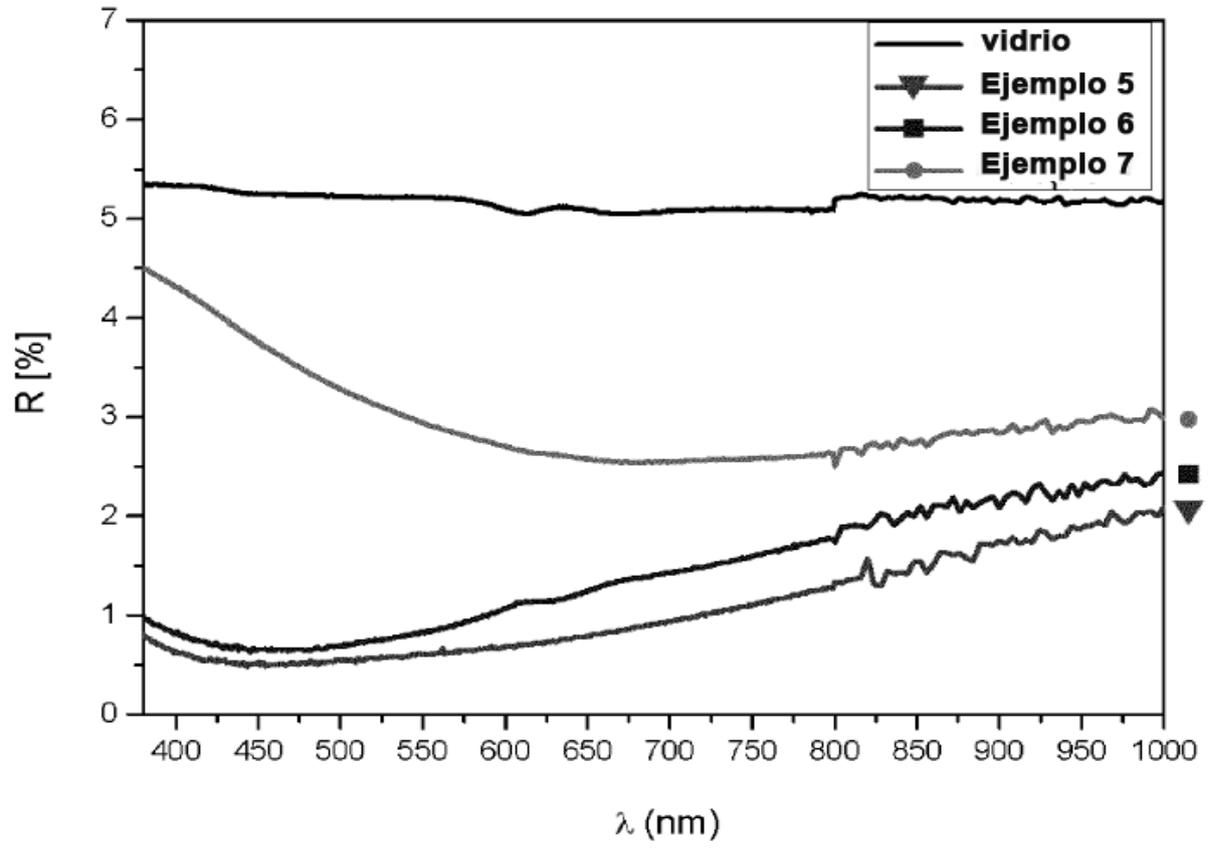


Fig. 2

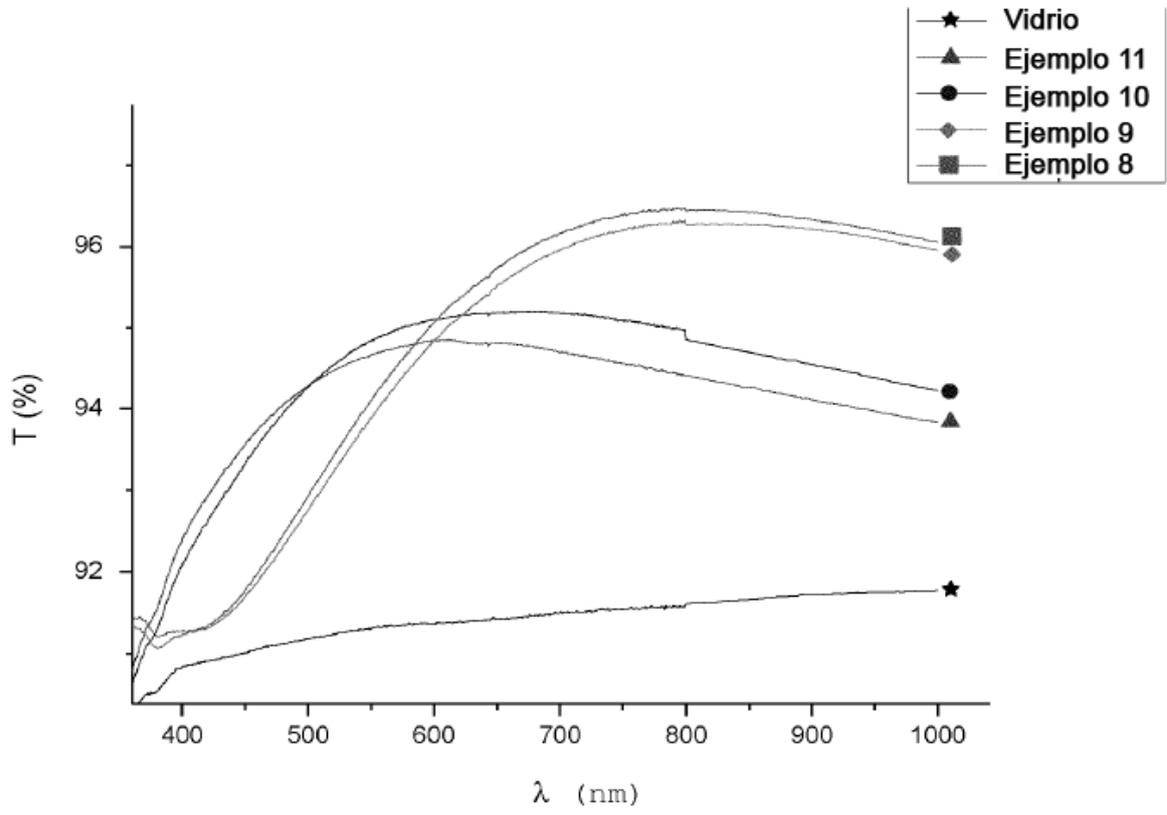
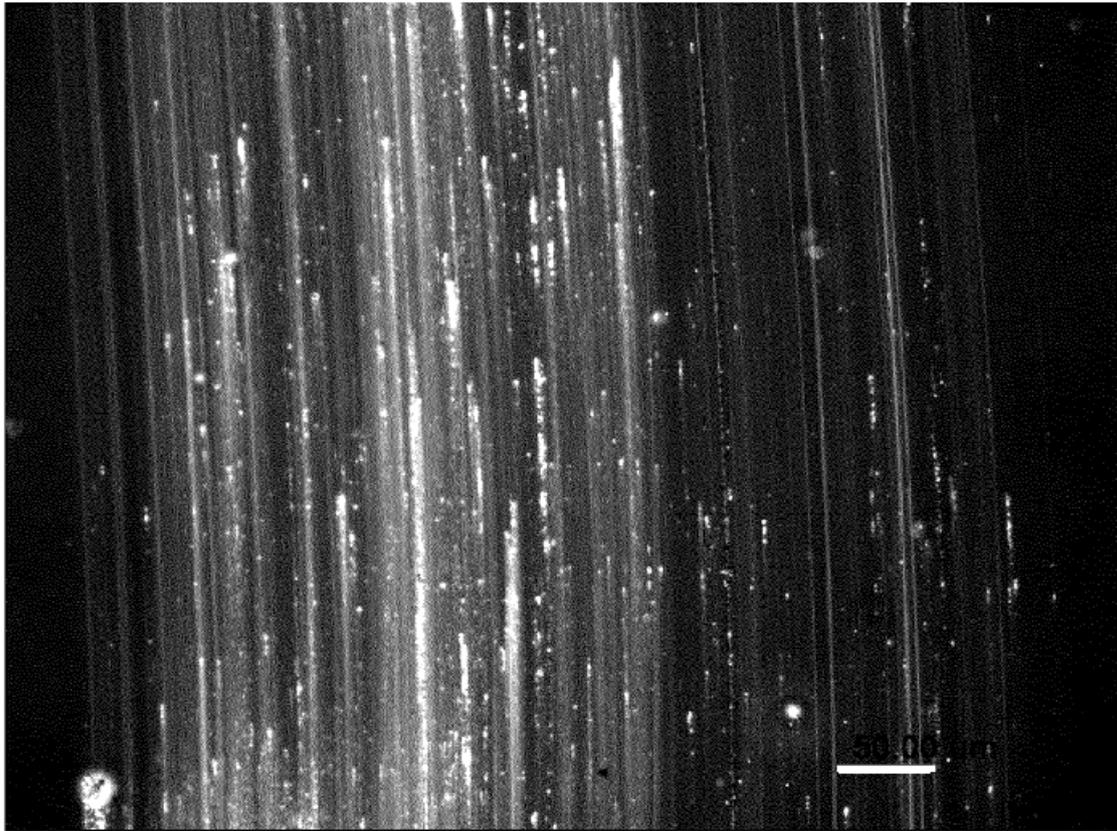


Fig. 3



50 μm

Fig. 4

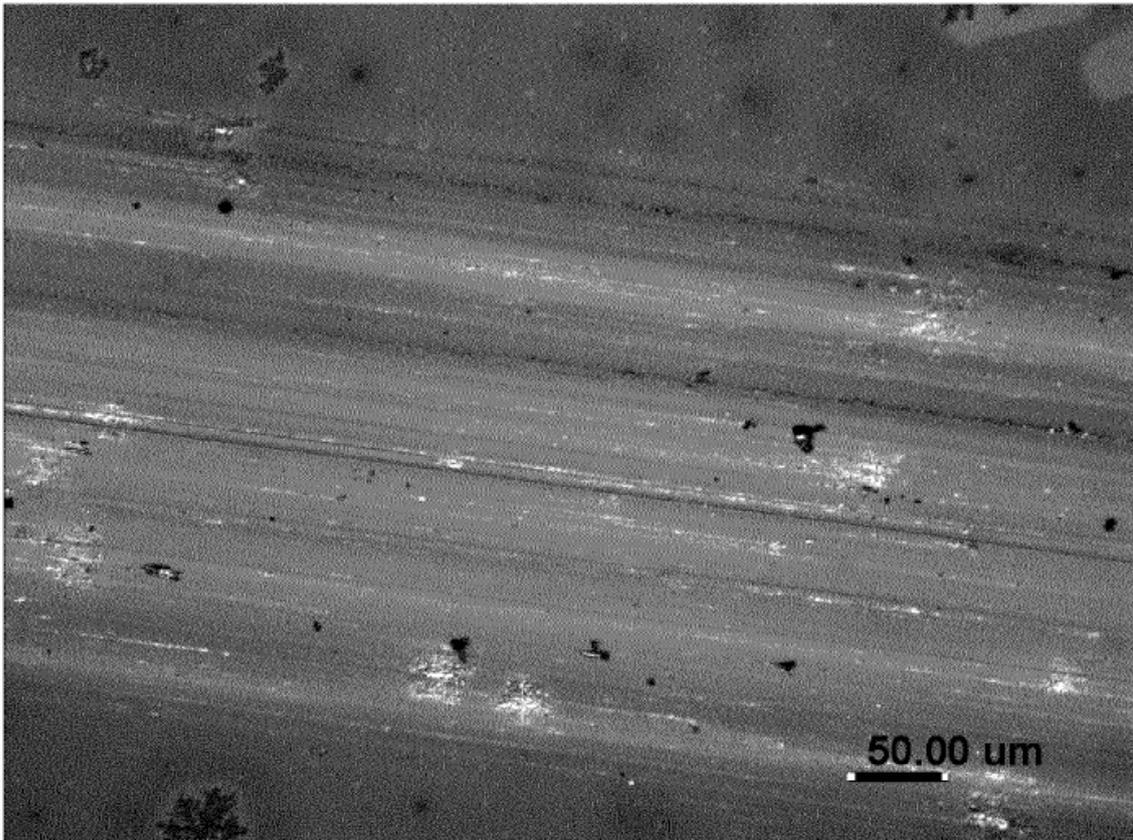


Fig. 5

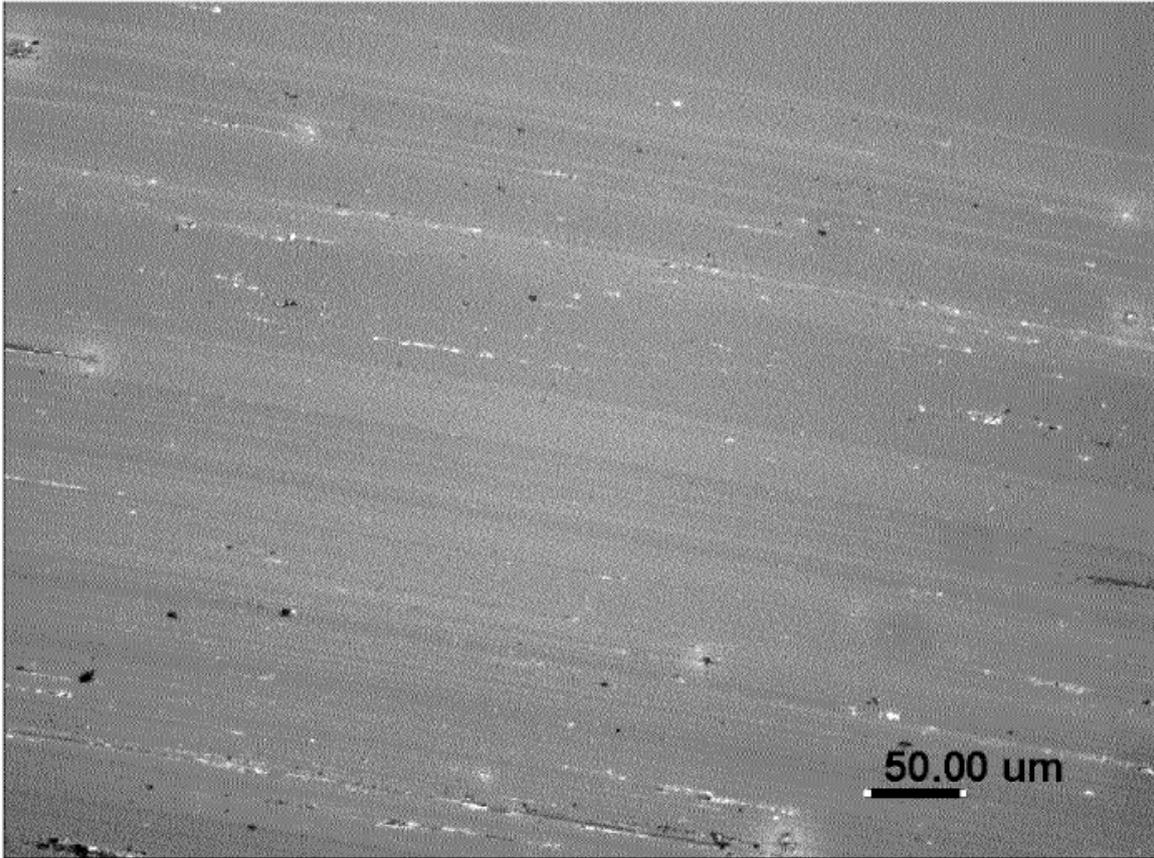


Fig. 6

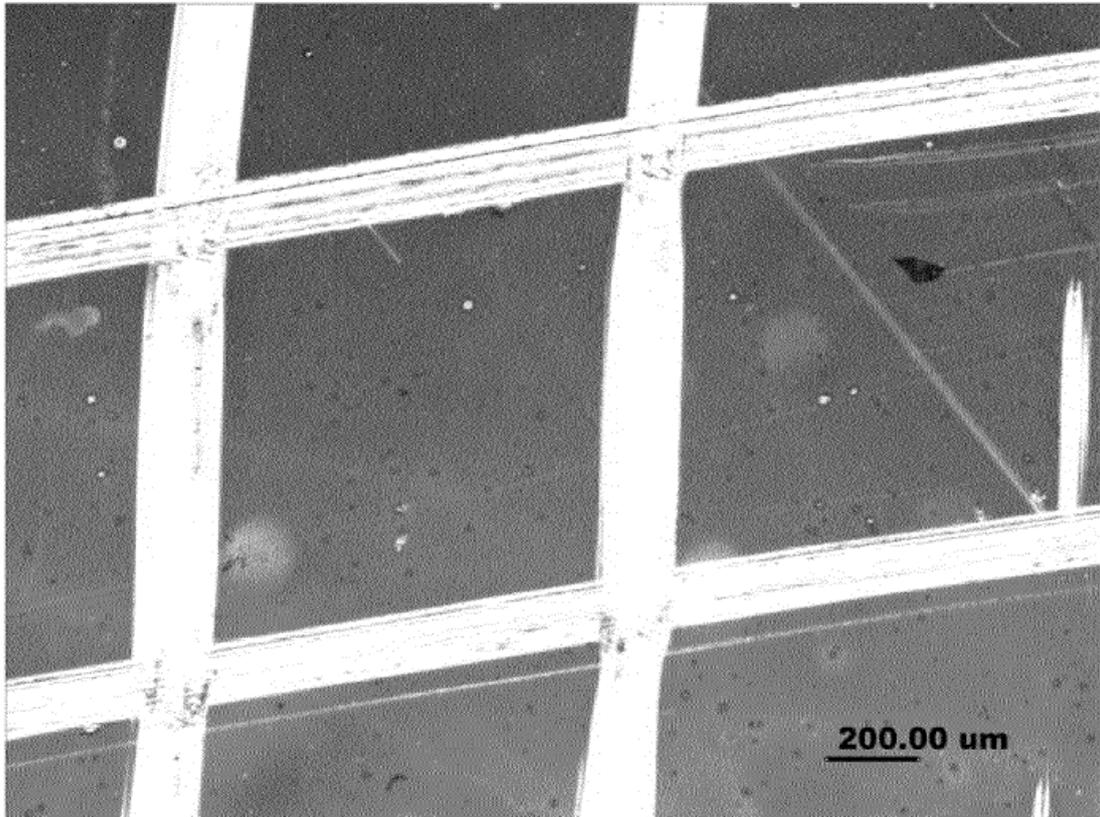


Fig. 7

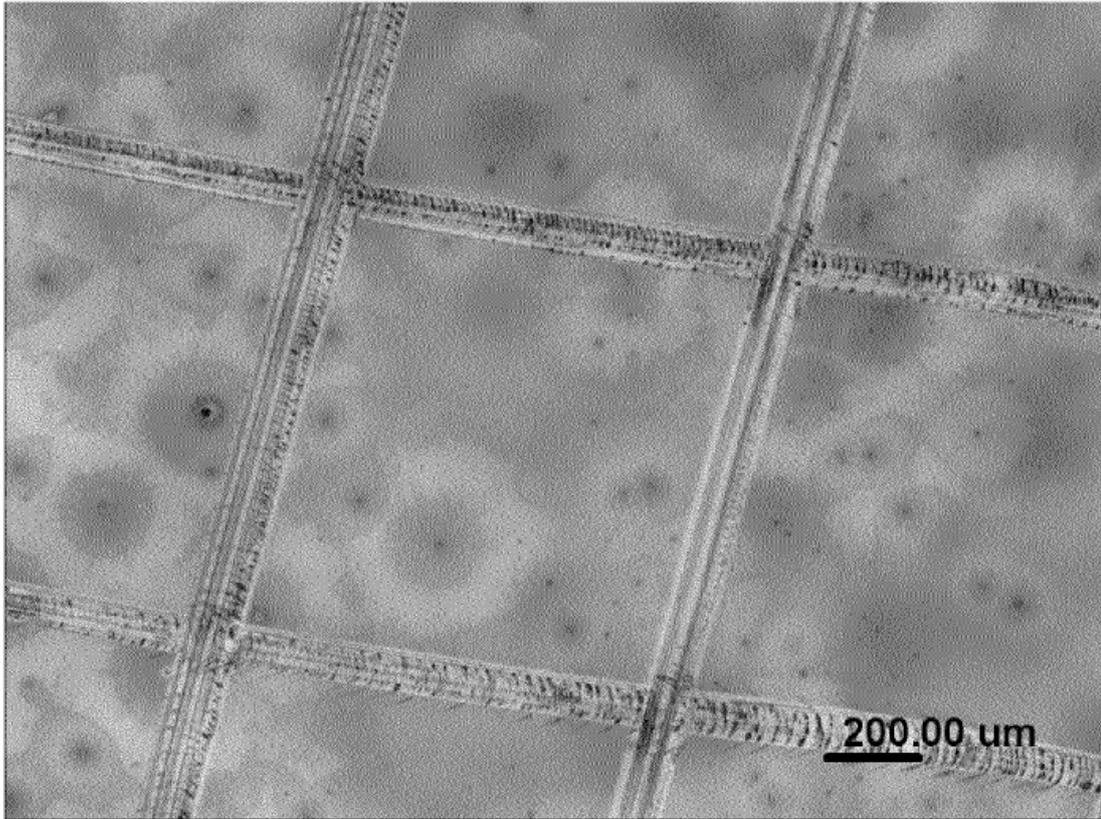


Fig. 8

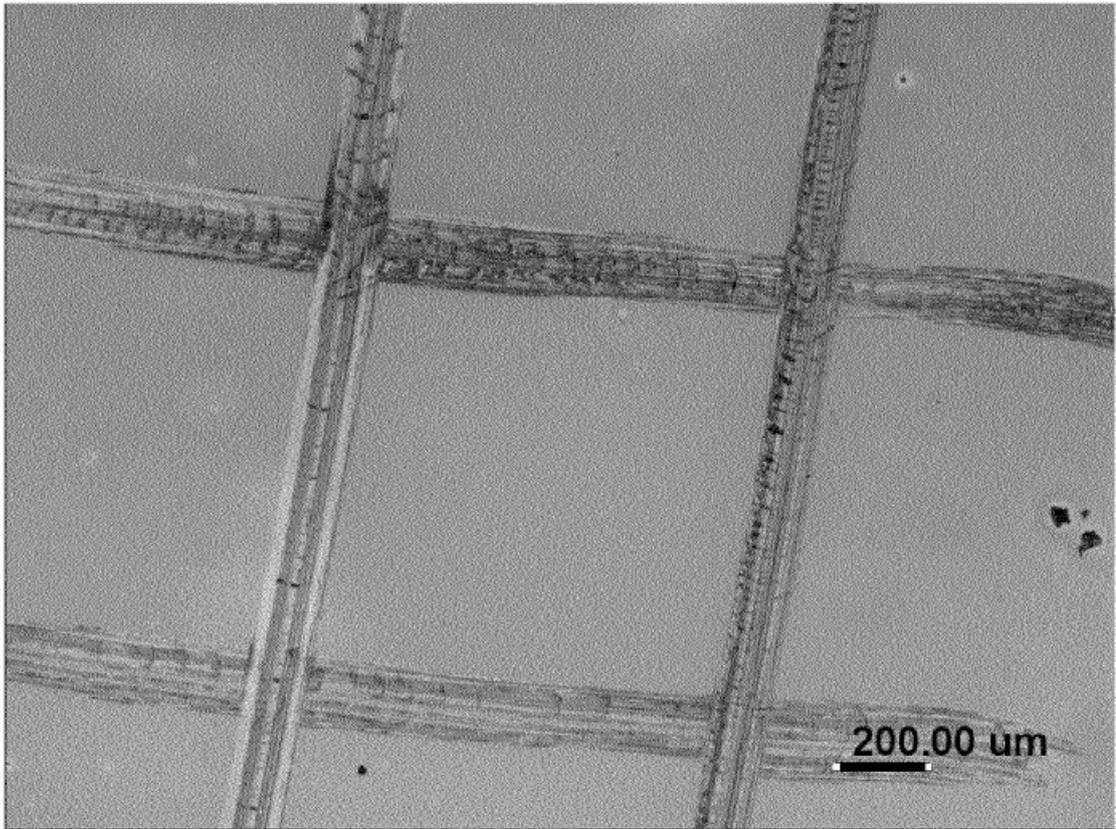


Fig. 9

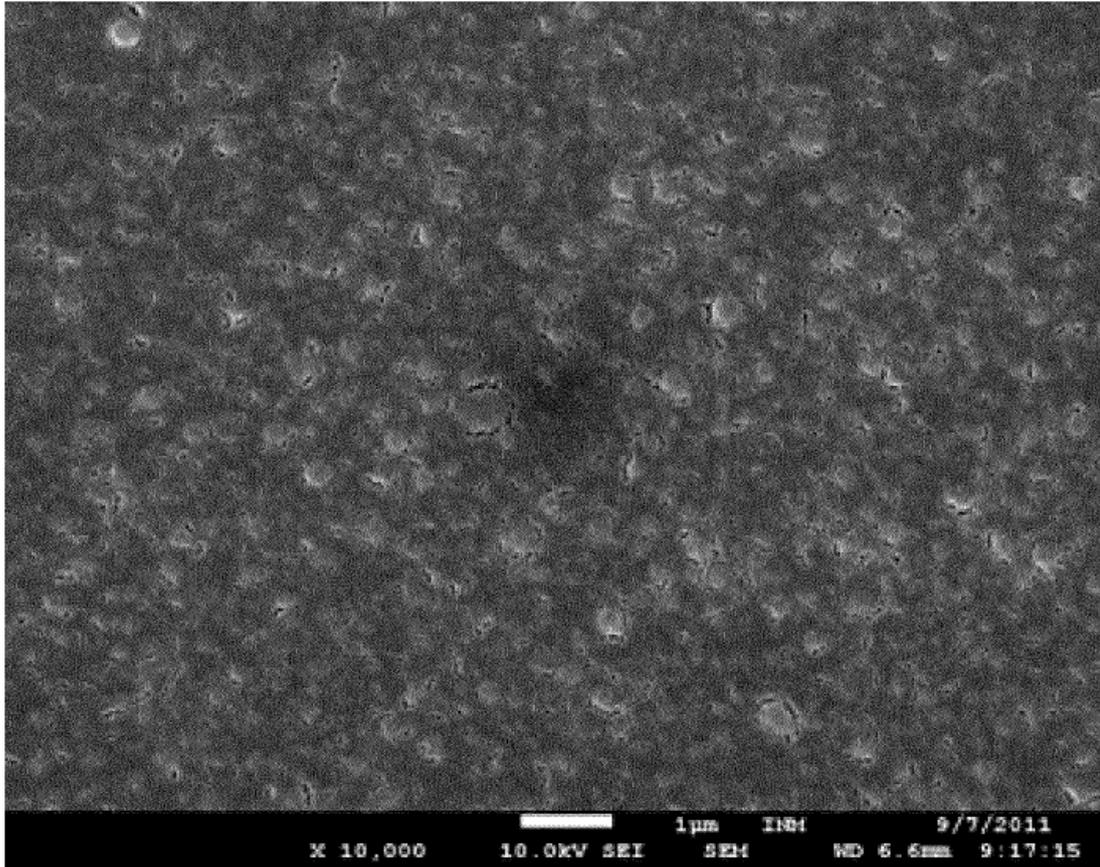


Fig. 10

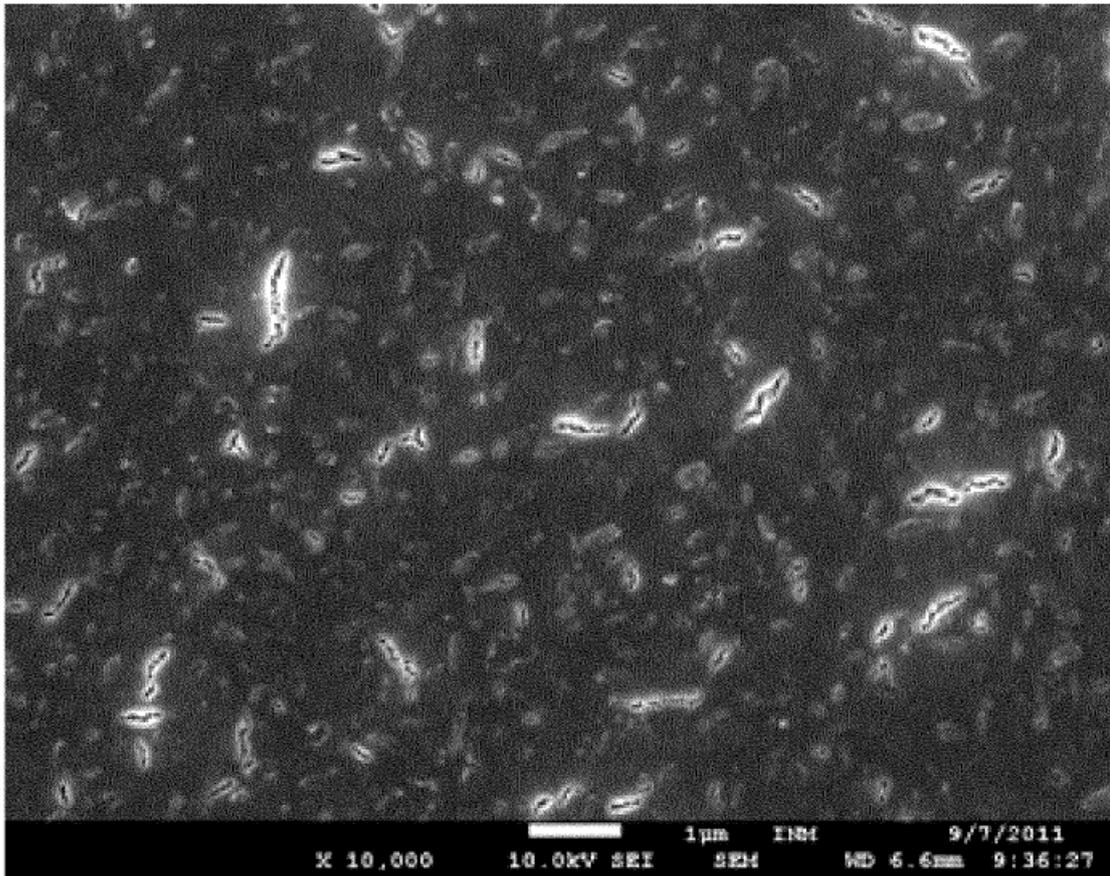


Fig. 11

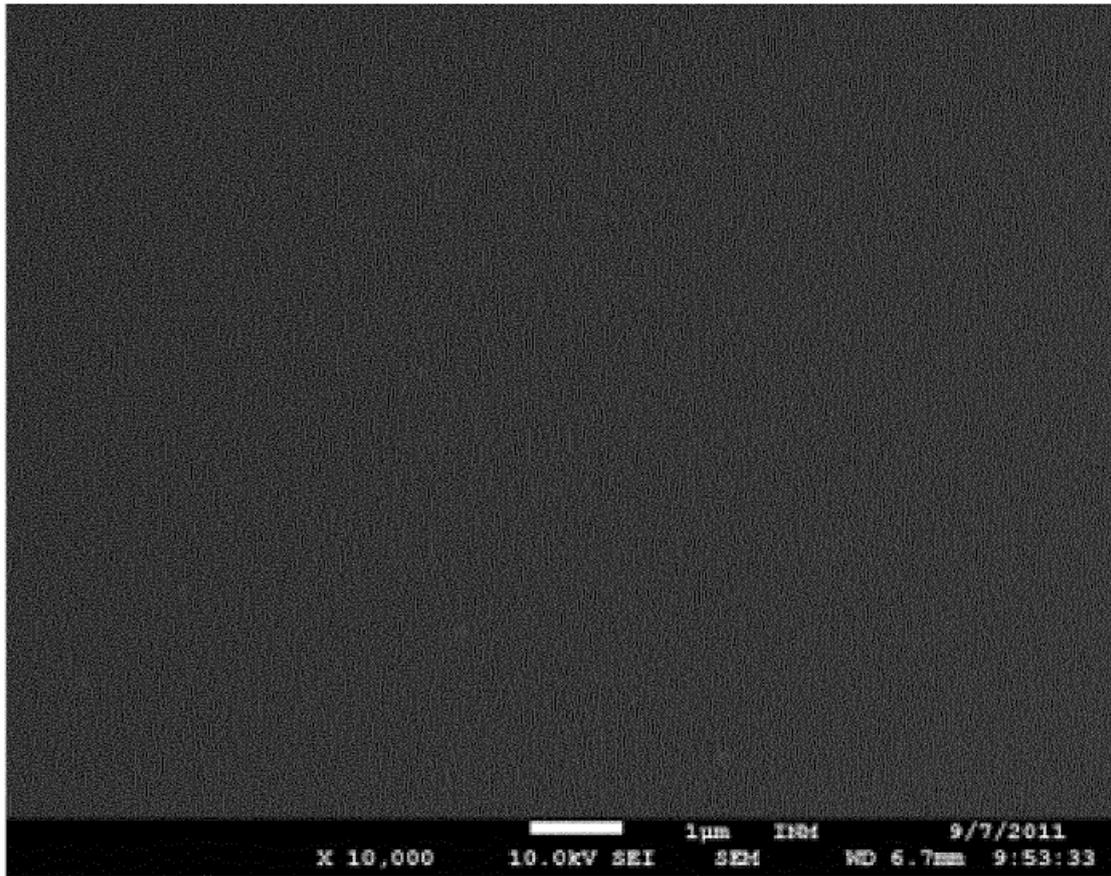


Fig. 12

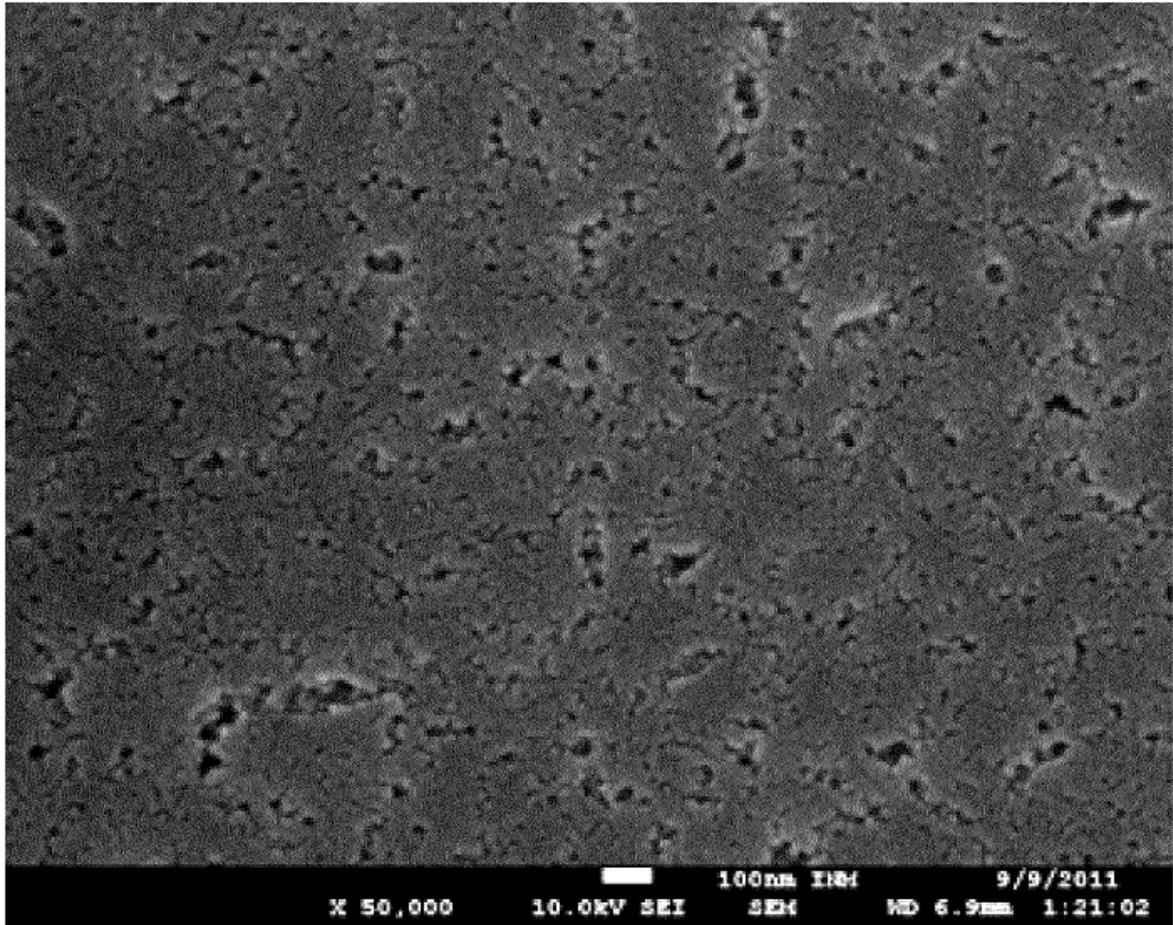


Fig. 13

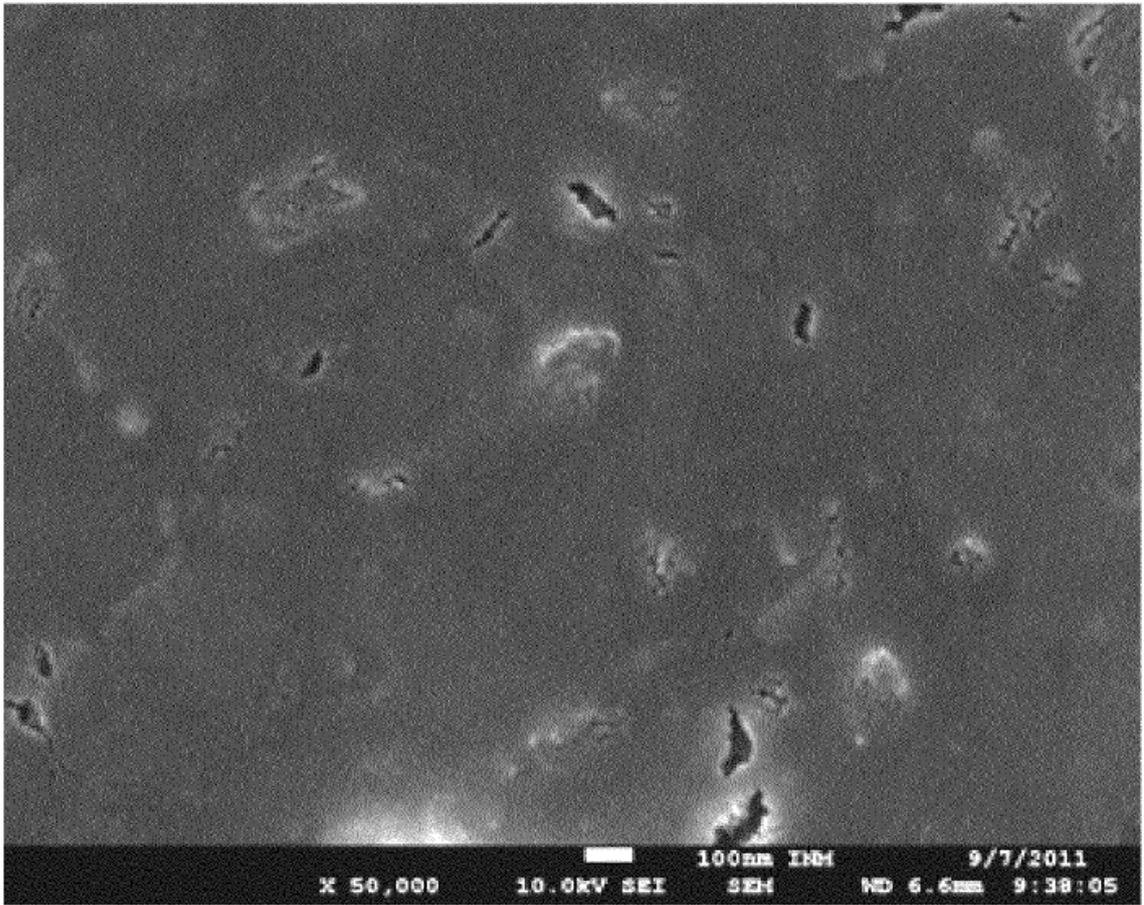


Fig. 14

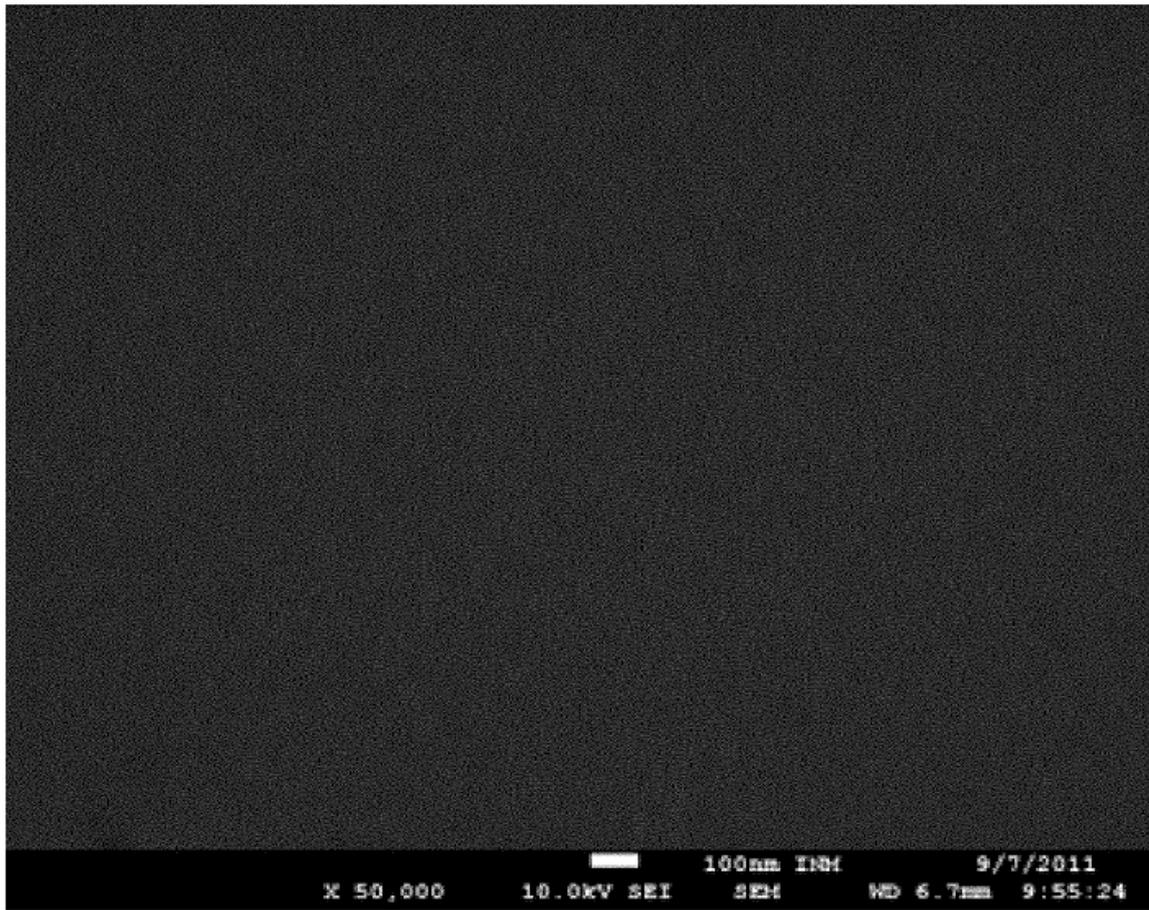


Fig. 15

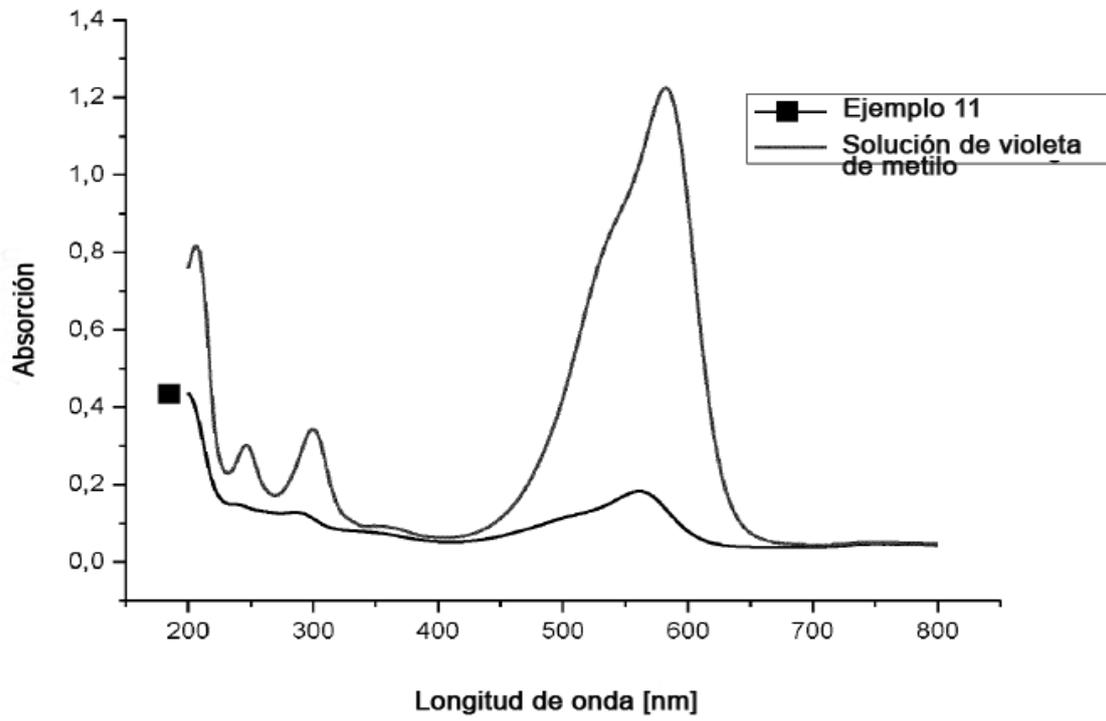


Fig. 16