

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 552**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C04B 41/50 (2006.01)

C04B 41/87 (2006.01)

C03C 17/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013 PCT/FR2013/053219**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14102493**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013 E 13821880 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2938582**

54 Título: **Sustrato transparente, en particular un sustrato de vidrio, revestido con al menos una capa porosa al menos bifuncional, procedimiento de fabricación y aplicaciones**

30 Prioridad:

28.12.2012 FR 1262959

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

04.07.2017

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (50.0%)
18 avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BENAKLI, ANOUCHKA;
BOURGEAT-LAMI, ELODIE y
GUILLEMOT, FRANÇOIS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 621 552 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

Sustrato transparente, en particular un sustrato de vidrio, revestido con al menos una capa porosa al menos bifuncional, procedimiento de fabricación y aplicaciones

5 La presente invención se refiere a un sustrato transparente, especialmente un sustrato de vidrio, revestido por al menos una capa porosa al menos bifuncional, un procedimiento de fabricación de dicho sustrato revestido y su utilización como elemento de un dispositivo optoelectrónico o de un acristalamiento.

10 Se conocen acristalamientos destinados al mercado fotovoltaico revestidos por una capa de bajo índice de refracción (capa antirreflejante) depositada por vía líquida. Esta capa se elabora siguiendo el procedimiento sol-gel con ayuda de un precursor de sílice y nanopartículas orgánicas (látex). Esta capa porosa preparada de esta manera presenta la ventaja de ser poco costosa y presentar el muy buen rendimiento óptico antirreflejante buscado, así como una estabilidad de estos rendimientos frente al medio ambiente (humedad del aire, contaminación).

La solicitud de patente internacional PCT WO 2008/059170 A2 describe la formación de dicha capa porosa, esencialmente mineral y de tipo sol-gel, que presenta una serie de poros cerrados.

15 La solicitud de patente francesa 2 974 800 A1 describe un sustrato transparente revestido de un apilamiento de capas cuya capa porosa está recubierta por al menos otra capa. Las capas de este apilamiento se eligen por sus propiedades ópticas y mecánicas particulares. Se utilizan por ejemplo capas con índice de refracción variable para crear un gradiente de índice de refracción.

Los soportes revestidos por al menos una capa porosa del estado anterior de la técnica proporcionan completa satisfacción. Sin embargo, parece que podían perfeccionarse por diferentes apreciaciones:

20 - las capas porosas conocidas tienen por única función ser antirreflejantes; por ejemplo, si el sustrato revestido de dicha capa porosa antirreflejante se utiliza como vidrio de recubrimiento ("cubierta de vidrio") para panel fotovoltaico, puede ensuciarse fácilmente; la adición de valor a los vidrios y acristalamientos así revestidos de un revestimiento antirreflejante podría pasar, por lo tanto, por la adición de una segunda función al núcleo de la capa, en particular una función autolimpiadora o "fácil de limpiar"; en el caso citado previamente de vidrio de recubrimiento, un menor ensuciamiento permitiría mejorar las funciones energéticas del módulo;

25

- las capas porosas de sílice se degradan durante el envejecimiento de la capa por vía hidrolítica; en particular, la corrosión del sustrato de vidrio puede dar lugar a una disolución de la capa de sílice, que puede precipitar de nuevo en forma de una capa poco densa de gel de sílice; la adición de otro material a la superficie de los poros podría aportar una solución a este problema;

30 - las propiedades mecánicas de los materiales porosos son intrínsecamente menos buenas que las de un material denso; esto se manifiesta por una capa porosa antirreflejante por una resistencia al rayado poco elevada; la adición de otro material denso dentro de una capa porosa de sílice podría mejorar las propiedades mecánicas.

35 La empresa solicitante ha buscado una solución que permita responder al conjunto de los problemas mencionados anteriormente para proponer una capa porosa al menos bifuncional, que consta, además de la funcionalidad de la capa porosa como tal, de al menos otra funcionalidad, que puede ser de cualquier tipo, lo que permite proponer sustratos con diferentes propiedades, que son ventajosamente ajustables y lo que ofrece la ventaja complementaria de permitir construir apilamientos de capas con propiedades diversas y ajustadas según la aplicación considerada.

40 Para ello, según la invención, se propone proceder a la funcionalización de la superficie de los poros por utilización de un látex de material nanocompuesto (a veces denominado en adelante látex de material compuesto). Dicho látex se presenta en forma de dispersión de nanopartículas orgánicas revestidas superficialmente por una materia inorgánica, especialmente por partículas inorgánicas, las cuales pueden ser fisisorbidas (interacción electrostática, por ejemplo) o quimisorbidas en la superficie de las partículas de polímero (enlace fuerte entre el material inorgánico y el polímero), estando dicha morfología de partículas denominada a veces como "morfología de frambuesa".

45 Una ventaja suplementaria de dicha propuesta es que los poros no se llenan por un segundo material, el cual no se deposita más que en la superficie de los poros. Así, cuando este segundo material es costoso o posee propiedades ópticas que limitarán el efecto antirreflejante, se hace mínima su cantidad en la capa, pero beneficiándose de sus propiedades de superficie.

50 La presente invención tiene, por lo tanto, primero por objeto un sustrato transparente de vidrio o cerámica o vitrocerámica, revestido por una capa funcional o por un apilamiento de al menos dos capas funcionales, siendo porosa dicha capa funcional o al menos una de dichas capas funcionales del apilamiento y estando hecha de un material inorgánico M1, caracterizado por que la capa funcional o al menos una de las capas funcionales porosas de material inorgánico M1 presenta, en la superficie de al menos una parte de sus poros, al menos un material inorgánico M2 diferente de M1.

Por la expresión "material inorgánico M2 diferente de M1", se incluyen los materiales de la misma naturaleza química

pero que se pueden presentar en formas físicas diferentes, tales como sílice menos densa y sílice más densa.

El material inorgánico M2 está presente ventajosamente en la superficie de todos los poros de una capa porosa de material inorgánico M1.

- 5 El material inorgánico M1 puede ser ventajosamente un material resultante de endurecimiento de una disolución sol-gel de al menos un precursor de óxido metálico y/o al menos un organosilano de fórmula general:



en la que:

- n es igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente es igual a 0 ó 1;
- 10 - los grupos X, iguales o diferentes cuando n es igual a 0, 1 ó 2, representan grupos hidrolizables elegidos entre los grupos alcoxi, aciloxi o halogenuro, preferiblemente alcoxi y
- los grupos R, iguales o diferentes cuando n es igual a 2 ó 3, representan grupos orgánicos o funciones orgánicas no hidrolizables ligadas a silicio por un átomo de carbono,

habiendo experimentado dicho o dichos precursores de óxido metálico y dicho o dichos organosilanos una hidrólisis y una condensación durante dicho endurecimiento.

- 15 En particular, un precursor de óxido metálico puede ser un precursor de un óxido de un metal elegido entre: Si, Ti, Zr, Al, Zn, Sn, Nb, Sb.

Los grupos X pueden elegirse ventajosamente entre los grupos alcoxi -O-R', representando R' un grupo alquilo en C₁-C₄, especialmente metoxi o etoxi, los grupos aciloxi -O-C(O)R", representando R" un radical alquilo, tal como un alquilo en C₁-C₆, especialmente metilo o etilo, los halogenuros tales como Cl, Br y I y sus combinaciones.

- 20 Los grupos R pueden elegirse ventajosamente entre los grupos metilo, glicidilo o glicidoxipropilo.

Los poros pueden representar por ejemplo 5 a 74% en volumen de una capa porosa de material inorgánico M1.

Los poros de una capa porosa pueden ser de forma esférica u ovoide.

El material inorgánico M2 puede presentarse ventajosamente en forma de nanopartículas adsorbidas en la superficie de los poros del material inorgánico M1.

- 25 El material inorgánico M2 puede presentarse también en forma de cubierta sobre toda la superficie interior de los poros.

El material inorgánico M2 procede ventajosamente de una fase inorgánica dispersable en forma de nanopartículas en agua y es adsorbible en la superficie de las partículas de látex, denominado látex de base, especialmente por heterocoagulación y ventajosamente con agitación por ultrasonidos.

- 30 Las nanopartículas del material M2 pueden ser nanopartículas catalíticas, tales como fotocatalíticas y termocatalíticas o partículas luminiscentes.

El material M2 puede ser de al menos un óxido metálico, tal como un óxido de Si, Ti, Zr, Al, Zn, Sn, Nb, Sb, Ce o un vanadato que contiene iones lantánidos.

- 35 La capa de material M1 puede tener un espesor de 50 nm a 5 µm, preferiblemente de 100 nm a 2 µm y que los poros que contiene presentan una dimensión media más grande de 30 a 600 nm.

En el caso de nanopartículas adsorbidas en la superficie de los poros del material M1, éstas pueden tener una dimensión de 5 a 100 nm.

En el caso en que el material inorgánico M2 se presente en forma de una cubierta sobre la superficie interior de los poros, esta cubierta puede tener un espesor de 2 a 50 nm.

- 40 Según un modo de realización más particular, el material M1 procede de un precursor de SiO₂ hidrolizado y el material M2 es TiO₂, siendo la capa porosa una capa antirreflejante de bajo índice de refracción y que presenta una funcionalidad autolimpiadora.

- 45 En un modo de realización particular, el sustrato revestido según la invención consta de un apilamiento de capas funcionales del que forma o forman parte la capa o las capas funcionales porosas de material inorgánico M1 presentando, en la superficie de al menos una parte de sus poros, al menos un material inorgánico M2 diferente de M1, habiendo sido depositada la capa o las capas funcionales distintas de la capa o las capas funcionales porosas citadas previamente por vía líquida o por pulverización catódica, tal como PVD, CVD o por pirólisis líquida.

La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de un sustrato revestido tal como se definió anteriormente, caracterizado por que, sobre un sustrato de vidrio o cerámica o vitrocerámica, se deposita por vía líquida al menos una capa de una mezcla acuosa de precursor de material inorgánico M1 y un látex de material compuesto acuoso cuyas partículas están constituidas cada una por un núcleo orgánico que presenta en la superficie un material M2, y que se calienta hasta eliminación o eliminación sustancial de los núcleos orgánicos y agua presente en la mezcla de precursor y látex de material compuesto.

Se utiliza ventajosamente, como precursor de material inorgánico M1, una disolución sol-gel de al menos un precursor de óxido metálico y/o al menos un organosilano de fórmula general:



en la que:

- n es igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente es igual a 0 ó 1;

- los grupos X, iguales o diferentes cuando n es igual a 0, 1 ó 2, representan grupos hidrolizables elegidos entre los grupos alcoxi, aciloxi o halogenuro, preferiblemente alcoxi y

- los grupos R, iguales o diferentes cuando n es igual a 2 ó 3, representan grupos orgánicos o funciones orgánicas no hidrolizables, ligados a silicio por un átomo de carbono,

obteniéndose el material inorgánico M1 por endurecimiento de dicha disolución sol-gel, durante el cual dicho precursor o dichos precursores de óxido metálico y dicho organosilano o dichos organosilanos experimentan una hidrólisis y una condensación.

Un precursor de óxido metálico puede ser un precursor de un óxido de un metal elegido entre: Si, Ti, Zr, Al, Zn, Sn, Nb, Sb.

Los grupos X pueden elegirse entre los grupos alcoxi -O-R', representando R' un grupo alquilo en C₁-C₄, especialmente metoxi o etoxi, los grupos aciloxi -O-C(O)R", representando R" un radical alquilo, tal como un alquilo en C₁-C₆, especialmente metilo o etilo, los halogenuros tales como Cl, Br y I y sus combinaciones.

Los grupos R pueden elegirse entre los grupos metilo, glicidilo o glicidoxipropilo.

En un modo de realización particular, se utiliza tetraetoxisilano (TEOS) como precursor de material inorgánico M1.

Según un modo de realización particularmente ventajoso, se prepara el látex de material compuesto acuoso mezclando un látex denominado de base obtenido por polimerización en emulsión acuosa de un polímero o copolímero P con una dispersión en agua de nanopartículas de material orgánico M2 en condiciones de heterocoagulación y, ventajosamente con agitación por ultrasonidos, para obtener un látex denominado material nanocompuesto, partículas de polímero o copolímero P constituyentes de dichos núcleos orgánicos que llevan en la superficie dichas nanopartículas de material M2.

La heterocoagulación y agitación por ultrasonidos conducen a una dispersión estable de partículas de polímero revestidas de nanopartículas.

En el caso en que el material inorgánico M2 se presente en forma de cubierta en toda la superficie interior de los poros de una capa porosa, se puede preparar el látex de material compuesto acuoso mezclando un látex denominado de base obtenido por polimerización en emulsión acuosa de un polímero o copolímero P con un precursor de material inorgánico M2 en disolución y ajustando las condiciones de reacción para que se produzca una reacción de condensación en toda la superficie de las partículas del látex de base, formando un revestimiento de dichas partículas por el material inorgánico M2.

Se puede elegir el polímero o copolímero P entre poli(metacrilato de metilo), copolímeros de metacrilato de metilo-acrilato de butilo y poliestireno.

Se puede utilizar ventajosamente un material M2 a base de al menos un óxido metálico, tal como un óxido de Si, Ti, Zr, Al, Zn, Sn, Nb, Sb, Ce o un vanadato que contenga iones lantánidos.

Se puede depositar la capa de mezcla por revestimiento por centrifugación.

Para formar un apilamiento de capas, se deposita ventajosamente al menos otra capa funcional por vía líquida o por pulverización catódica, tal como PVD, CVD, o por pirólisis líquida, en el orden deseado para el apilamiento de las capas.

La presente invención tiene igualmente por objeto la utilización del sustrato revestido tal como se definió anteriormente o fabricado por el procedimiento tal como se definió anteriormente como elemento de un dispositivo

optoelectrónico, tal como módulo fotovoltaico y dispositivo electroluminiscente o de un acristalamiento monolítico o laminado, simple o múltiple, para construcción y vehículos de transporte.

5 La presente invención tiene igualmente por objeto un módulo fotovoltaico que consta de un sustrato revestido tal como se definió anteriormente o fabricado por el procedimiento tal como se definió anteriormente como vidrio de recubrimiento.

La presente invención tiene igualmente por objeto un dispositivo electroluminiscente que consta de un sustrato revestido tal como se definió anteriormente o fabricado por el procedimiento tal como se definió anteriormente como diodo orgánico electroluminiscente (DOEL).

10 La presente invención tiene igualmente por objeto un acristalamiento monolítico o laminado, simple o múltiple, para construcción y vehículos de transporte, que consta de al menos un sustrato revestido tal como se definió anteriormente o fabricado por el procedimiento tal como se definió anteriormente como cristal o lámina de vidrio de un acristalamiento múltiple.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención sin limitar, sin embargo, el alcance.

Ejemplo 1: Preparación de una disolución de precursor de sílice hidrolizado (denominado disolución de sílice).

15 En un matraz, se introducen 14,2 ml (n_{Si} = número de moles de precursor de sílice = $6,4 \cdot 10^{-2}$ moles) de tetraetoxisilano (TEOS), 11,2 ml de etanol ($3n_{Si}$ moles de etanol) y 4,62 ml de una disolución de ácido clorhídrico en agua desionizada cuyo pH vale 2,5 ($4n_{Si}$ moles de agua). Se lleva la mezcla a 60°C durante 60 min con agitación. El objetivo era entonces preparar una disolución conteniendo el precursor de sílice a 2,90 moles/l en agua, habiendo eliminado tanto etanol como era posible. Para obtener la concentración deseada, el volumen final de disolución debía ser 22 ml.

Después de la primera etapa, la disolución contenía $7n_{Si}$ moles de etanol (etanol inicial, más etanol liberado por hidrólisis), lo que correspondía a un volumen de 26 ml (la densidad del etanol valía 0,79).

A la disolución procedente de la primera etapa, se adicionan 20 ml de disolución de ácido clorhídrico cuyo pH valía 2,5. Se lleva la mezcla a vacío y se calienta ligeramente en un evaporador rotatorio para retirar el etanol.

25 Después de esta etapa, se adicionó el volumen de disolución a 22 ml con la disolución de ácido clorhídrico cuyo pH valía 2,5 y estuvo dispuesta la disolución de sílice.

Ejemplo 2: Preparación de un látex de base.

30 En un reactor encamisado de 500 ml, termostatzado a 70°C, provisto de agitador mecánico, refrigerante y una entrada para burbujear nitrógeno, se introdujeron 151 g de agua desionizada (resistividad > 16 M) y dos tensioactivos: 0,45 g de TERGITOTM NP-30 (Dow Chemical) y 0,02 g de dodecilsulfato de sodio.

En paralelo, se ponen los monómeros: 24 g de metacrilato de metilo (MMA, 99%, Aldrich) y 6,1 g de acrilato de butilo (ABu, Aldrich) por una parte y cebador: 0,3 g de persulfato de sodio diluido en un poco de agua (retenida sobre los 151 g), por otra parte, en frascos separados provistos de tapones con faldón.

35 El contenido del reactor, así como el de los dos matraces se ha desaireado durante 15 min por burbujeo de nitrógeno.

40 Los monómeros y el cebador de polimerización se introdujeron después de una vez en el reactor con agitación mecánica (26 rad/s (250 vueltas/minuto)). Toda la reacción prosigue con el reactor cerrado, con la corriente de nitrógeno mantenida justo por encima del medio de reacción. Se agitó el medio de reacción rápidamente después de la adición de los monómeros por la formación de gotitas de monómeros. Después de algunos minutos, el medio tomó una coloración blanca, signo de la difusión de la luz por las partículas ya formadas. Prosiguió la polimerización durante dos horas y se vació el reactor. La conversión lograda fue de 99,1%.

45 El látex se caracterizó por difusión dinámica de la luz (*Particle size analysis - Photon correlation spectroscopy 13.321:1.996, International Standards Organization*) y medición de potencial zeta en un aparato ZetaSizer comercializado por la compañía Malvern. Así, el diámetro medio de los objetos medidos es de 230 nm y el índice de polidispersidad valía 0,016. Se midió el potencial zeta a -31,8 mV.

Ejemplo 3: Preparación de un látex de material nanocompuesto por heterocoagulación.

A 10 g del látex preparado previamente y colocado en un baño de ultrasonidos, se añadieron nanopartículas de TiO₂ por adición a 5,7 g de una dispersión acuosa de estas nanopartículas.

50 La dispersión de las partículas de TiO₂ utilizada era el producto comercializado por la Compañía Cristal Global con la referencia SA-300A correspondiente a una dispersión acuosa estable de partículas de TiO₂ a 23% en masa con respecto a la masa total de la dispersión, presentando una superficie específica BET de aproximadamente 330 m²/g

y un diámetro medio del orden de 50 nm.

La utilización de un bato de ultrasonidos permitió limitar el fenómeno de floculación observada cuando se adicionaba una gota de nanopartículas de TiO₂ a la suspensión de látex. Esta desestabilización inmediata se asocia a una interacción electrostática muy fuerte entre las partículas de TiO₂ y las partículas de polímeros.

- 5 Ejemplos 4A a 4D: Preparación de mezclas de disolución de sílice del Ejemplo 1 - látex de material nanocompuesto del Ejemplo 3.

Se realizaron cuatro mezclas de disolución de sílice del Ejemplo 1 con el látex de material nanocompuesto del Ejemplo 3 en las proporciones indicadas en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	4A	4B	4C	4D
Masa de disol., de sílice (g)	1,79	1,61	1,44	1,25
Masa de látex de material nanocompuesto (g)	0,16	0,32	0,49	0,66
Masa de disolución de HCl a pH=2 (g)	0,06	0,07	0,08	0,09
Porosidad (%)	10	20	30	40

10

Ejemplos 5A a 5D: Formación de capas porosas según la invención.

Se depositó en la pipeta Pasteur cada una de las mezclas de los Ejemplos 4A a 4D en toda la superficie de una placa de vidrio fijada sobre un soporte horizontal rotativo y se hizo girar el soporte a 209 rad/s (2.000 vueltas/min) durante 60 s hasta la obtención de una capa uniforme (técnica de revestimiento por centrifugación "recubrimiento por rotación").

15

Cada una de las capas se calcinó después a 450°C durante una hora y media.

Se tomaron imágenes de microscopio electrónico de barrido (MEB) de capas porosas y se observó en estas fotografías la morfología deseada de los poros tapizados de nanopartículas de TiO₂. La Figura única del dibujo adjunto muestra una fotografía de MEB de la capa porosa correspondiente al Ejemplo 5C.

- 20 Se midió el índice de refracción a 600 nm de cada una de estas capas por elipsometría y su reflectancia a 600 nm por espectroscopía UV-Visible.

Los resultados se proporcionan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Capa del Ejemplo	5A	5B	5C	5D
Índice de refracción a 600 nm	1.430	1.395	1.378	1.345
Reflectancia a 600 nm	NA	5%	4%	3%

Se indicó que la reflectancia de los sustratos revestidos podía ser más reducida que la del vidrio de base (4%).

- 25 El diagrama de medición del índice de refracción que se puede trazar en función de las porosidades utilizando las porosidades proporcionadas en la Tabla 1 y los índices de refracción proporcionados en la Tabla 2 muestra una recta, que indica que es simple ajustar el índice de refracción y que muestra la conformidad con el modelo de medio eficaz de Bruggeman.

Ejemplo 6: Ensayo fotocatalítico.

- 30 Para evaluar la actividad fotocatalítica de las capas porosas en UV-A, se ha realizado un ensayo de fotodegradación de ácido esteárico.

Este ensayo consiste en depositar por centrifugación ("recubrimiento por rotación") en las capas una cierta cantidad de ácido esteárico, utilizado como contaminante de la capa, después de seguir la evolución de su concentración, por espectroscopía IR en transmisión, tras el depósito, después durante la exposición a UV en la gama 315-400 nm.

5 El espectro infrarrojo en transmisión se vuelve a tratar por sustracción del espectro de la muestra obtenida antes de la deposición de ácido esteárico. Después, se obtiene el espectro de absorbancia, a partir de la inversa del espectro de transmitancia, centrado sobre la región $2.825\text{-}2.950\text{ cm}^{-1}$. Se observa en el espectro de absorción una disminución de la intensidad de las bandas de vibraciones características del ácido esteárico, a medida que se expone la muestra a UV-A.

Con este ensayo, la capa del Ejemplo 5A degradó el 18% de la cantidad de ácido esteárico depositado bajo irradiación UV-A durante 150 min.

REIVINDICACIONES

1. Sustrato transparente de vidrio o cerámica o vitrocerámica, revestido por una capa funcional o por un apilamiento de al menos dos capas funcionales, siendo porosa dicha capa funcional o al menos una de dichas capas funcionales del apilamiento y estando hecha de un material inorgánico M1, caracterizado por que la capa funcional porosa o al menos una de las capas funcionales porosas de material inorgánico M1 presenta, en la superficie de al menos una parte de sus poros, al menos un material inorgánico M2 diferente de M1.
2. Sustrato revestido según la reivindicación 1, caracterizado por que el material inorgánico M2 está presente en la superficie de todos los poros de una capa porosa de material inorgánico M1.
3. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el material inorgánico M1 es un material que resulta del endurecimiento de una disolución sol-gel de al menos un precursor de óxido metálico y/o al menos un organosilano de fórmula general:
- $$R_nSiX_{4-n},$$
- en la que:
- n es igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente es igual a 0 ó 1;
 - los grupos X, iguales o diferentes cuando n es igual a 0, 1 ó 2, representan grupos hidrolizables elegidos entre los grupos alcoxi, aciloxi o halogenuro, preferiblemente alcoxi y
 - los grupos R, iguales o diferentes cuando n es igual a 2 ó 3, representan grupos orgánicos o funciones orgánicas no hidrolizables, ligados a silicio por un átomo de carbono,
- habiendo experimentado dicho precursor o dichos precursores de óxido metálico y dicho organosilano o dichos organosilanos una hidrólisis y una condensación durante dicho endurecimiento.
4. Sustrato revestido según la reivindicación 3, caracterizado por que un precursor de óxido metálico es un precursor de un óxido de un metal elegido entre: Si, Ti, Zr, Al, Zn, Sn, Nb, Sb.
5. Sustrato revestido según la reivindicación 3, caracterizado por que los grupos X se eligen entre los grupos alcoxi -O-R', representando R' un grupo alquilo en C₁-C₄, especialmente metoxi o etoxi, los grupos aciloxi -O-C(O)R", representando R" un radical alquilo, tal como un alquilo en C₁-C₆, especialmente metilo o etilo, halogenuros tales como Cl, Br y I y sus combinaciones.
6. Sustrato revestido según la reivindicación 3, caracterizado por que los grupos R se eligen entre los grupos metilo, glicidilo o glicidoxipropilo.
7. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que los poros representan 5 a 74% en volumen de una capa porosa de material inorgánico M1.
8. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por que los poros son de forma esférica u ovoide.
9. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el material inorgánico M2 se presenta en forma de nanopartículas adsorbidas en la superficie de los poros del material inorgánico M1.
10. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el material inorgánico M2 se presenta en forma de cubierta en toda la superficie interior de los poros.
11. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el material inorgánico M2 procede de una fase inorgánica dispersable en la forma de nanopartículas en agua y es adsorbible en la superficie de las partículas de un látex, llamado látex de base, especialmente por heterocoagulación y ventajosamente con agitación por ultrasonidos.
12. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que las nanopartículas del material M2 son nanopartículas catalíticas, tales como fotocatalíticas y termocatalíticas o partículas luminiscentes.
13. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el material M2 es a base de al menos un óxido metálico, tal como un óxido de Si, Ti, Zr, Al, Zn, Sn, Nb, Sb, Ce o un vanadato que contiene iones lantánidos.
14. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la capa de material M1 tiene un espesor de 50 nm a 5 μm, preferiblemente de 100 nm a 2 μm y que los poros que contiene presentan una dimensión media más grande de 30 a 600 nm.
15. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 9 y 11 a 14, caracterizado por que las nanopartículas tienen

una dimensión de 5 a 100 nm.

16. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que la cubierta en toda la superficie interior de los poros tiene un espesor de 2 a 50 nm.

5 17. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que el material M1 procede de un precursor de SiO₂ hidrolizado y el material M2 es TiO₂, siendo la capa porosa una capa antirreflejante de bajo índice de refracción y que presenta una funcionalidad autolimpiadora.

10 18. Sustrato revestido según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que consta de un apilamiento de capas funcionales, del que forma o forman parte la capa o las capas funcionales porosas de material inorgánico M1 que presentan, en la superficie de al menos una parte de sus poros, al menos un material inorgánico M2 diferente de M1, habiendo sido depositada la capa o las capas funcionales distintas de la capa o las capas funcionales porosas citadas previamente por vía líquida o por pulverización catódica, tal como PVD, CVD o por pirólisis líquida.

15 19. Procedimiento de fabricación de un sustrato revestido tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado por que, sobre un sustrato de vidrio o cerámica o vitrocerámica, se deposita por vía líquida al menos una capa de una mezcla acuosa de precursor de material inorgánico M1 y un látex de material compuesto acuoso cuyas partículas están constituidas cada una por un núcleo orgánico que presenta en la superficie un material M2, y que se calienta hasta eliminación o eliminación sustancial de los núcleos orgánicos y agua presente en la mezcla de precursor y látex de material compuesto.

20 20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que se utiliza, como precursor de material inorgánico M1, una disolución sol-gel de al menos un precursor de óxido metálico y/o al menos un organosilano de fórmula general:



en la que:

- n es igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente es igual a 0 ó 1;

25 - los grupos X, iguales o diferentes cuando n es igual a 0, 1 ó 2, representan grupos hidrolizables elegidos entre los grupos alcoxi, aciloxi o halogenuro, preferiblemente alcoxi y

- los grupos R, iguales o diferentes cuando n es igual a 2 ó 3, representan grupos orgánicos o funciones orgánicas no hidrolizables, ligados a silicio por un átomo de carbono,

30 obteniéndose el material inorgánico M1 por endurecimiento de dicha disolución sol-gel, durante el cual dicho precursor o dichos precursores de óxido metálico y dicho organosilano o dichos organosilanos experimentan una hidrólisis y una condensación.

21. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que un precursor de óxido metálico es un precursor de un óxido de un metal elegido entre: Si, Ti, Zr, Al, Zn, Sn, Nb, Sb.

35 22. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que los grupos X se eligen entre los grupos alcoxi -O-R', representando R' un grupo alquilo en C₁-C₄, especialmente metoxi o etoxi, los grupos aciloxi -O-C(O)R", representando R" un radical alquilo, tal como un alquilo en C₁-C₆, especialmente metilo o etilo, halogenuros tales como Cl, Br y I y sus combinaciones.

23. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado por que los grupos R se eligen entre los grupos metilo, glicidilo o glicidoxipropilo.

40 24. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado por que se utiliza tetraetoxisilano (TEOS) como precursor de material inorgánico M1.

45 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones 19 a 24, caracterizado por que se prepara el látex de material compuesto acuoso mezclando un látex denominado de base obtenido por polimerización en emulsión acuosa de un polímero o copolímero P con una dispersión en agua de nanopartículas de material orgánico M2 en condiciones de heterocoagulación y, ventajosamente con agitación por ultrasonidos, para obtener un látex denominado material nanocompuesto, partículas de polímero o copolímero P que constituyen dichos núcleos orgánicos que llevan en la superficie dichas nanopartículas de material M2.

50 26. Procedimiento según una de las reivindicaciones 19 a 24, caracterizado por que en el caso en que el material inorgánico M2 se presente en forma de cubierta en toda la superficie interior de los poros de una capa porosa, se puede preparar el látex de material compuesto acuoso mezclando un látex denominado de base obtenido por polimerización en emulsión acuosa de un polímero o copolímero P con un precursor de material inorgánico M2 en disolución y ajustando las condiciones de reacción para que se produzca una reacción de condensación en toda la superficie de las partículas del látex de base, formando un revestimiento de dichas partículas por el material

inorgánico M2.

27. Procedimiento según una de las reivindicaciones 25 y 26, caracterizado por que se elige el polímero o copolímero P entre poli(metacrilato de metilo), copolímeros de metacrilato de metilo-acrilato de butilo y poliestireno.
- 5 28. Procedimiento según una de las reivindicaciones 19 a 27, caracterizado por que se utiliza un material M2 a base de al menos un óxido metálico, tal como un óxido de Si, Ti, Zr, Al, Zn, Sn, Nb, Sb, Ce o un vanadato que contiene iones lantánidos.
29. Procedimiento según una de las reivindicaciones 19 a 28, caracterizado por que se deposita la capa de mezcla por revestimiento por centrifugación.
- 10 30. Procedimiento según una de las reivindicaciones 19 a 29, caracterizado por que, para formar un apilamiento de capas, se deposita al menos otra capa funcional por vía líquida o por pulverización catódica, tal como PVD, CVD o por pirólisis líquida, en el orden deseado para el apilamiento de las capas.
- 15 31. Utilización del sustrato revestido tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 18 o fabricado por el procedimiento tal como se define en una de las reivindicaciones 19 a 30, como elemento de un dispositivo optoelectrónico, tal como módulo fotovoltaico y dispositivo electroluminiscente o de un acristalamiento monolítico o laminado, simple o múltiple, para construcción y vehículos de transporte.
32. Módulo fotovoltaico que consta de un sustrato revestido tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 18 o fabricado por el procedimiento tal como se define en una de las reivindicaciones 19 a 30, como vidrio de recubrimiento.
- 20 33. Dispositivo electroluminiscente que consta de un sustrato revestido tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 18 o fabricado por el procedimiento tal como se define en una de las reivindicaciones 19 a 30, como diodo orgánico electroluminiscente.
- 25 34. Acristalamiento monolítico o laminado, simple o múltiple, para construcción y vehículos de transporte, que consta de al menos un sustrato revestido tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 18, o fabricado por el procedimiento tal como se define en una de las reivindicaciones 19 a 30, como cristal o lámina de vidrio de un acristalamiento múltiple.

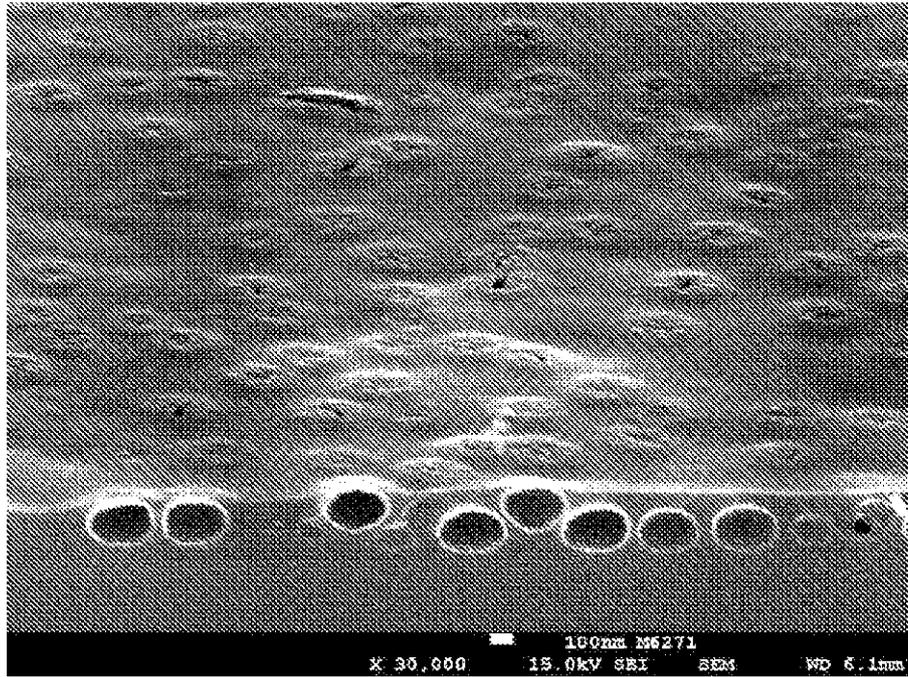


FIGURA ÚNICA