

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 803**

51 Int. Cl.:

G02B 1/11 (2015.01)
A47G 1/06 (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)
G02B 1/10 (2015.01)
B82Y 20/00 (2011.01)
G02B 1/111 (2015.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2007** **PCT/EP2007/001178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2007** **WO07093340**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2007** **E 07703410 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017** **EP 1984764**

54 Título: **Método de fabricación de un artículo con propiedades anti-reflectantes y artículo obtenible por el mismo**

30 Prioridad:

14.02.2006 EP 06075305
10.11.2006 EP 06023433

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.09.2017

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL

72 Inventor/es:

THIES, JENS CHRISTOPH;
VRIJALDENHOVEN, PATRICK WILHELMUS
ANTONIUS y
LANGERMANS, HERMANUS ADRIANUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 634 803 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

Método de fabricación de un artículo con propiedades anti-reflectantes y artículo obtenible por el mismo.

- 5 La invención se refiere a un método de fabricación de un artículo con propiedades anti-reflectantes y un artículo obtenido a partir del mismo.

10 El uso de nanopartículas para fabricar un revestimiento anti-reflectante se conoce desde la década de los años 1940 (US2432484). La función óptica se logra por el índice de refracción efectivo del revestimiento que es menor que el del sustrato, conduciendo a un gradiente de índice de refracción desde el del aire al del sustrato. Esto conduce a una reducción en la cantidad de luz reflejada. El documento US 6921578 describe un método para preparar sistemas de revestimiento anti-reflectantes en el que se hidroliza un ligante (por ejemplo, tetra-orto-silicato, TEOS) en presencia de las nanopartículas mientras se utiliza un catalizador ácido. Si bien este enfoque puede conducir a un revestimiento con propiedades anti-reflectantes, adolece de varios inconvenientes.

15 Se ha encontrado que pueden conseguirse revestimientos con propiedades satisfactorias y reproducibles mediante el uso de un revestimiento poroso que comprende nanopartículas y un ligante basado en óxido metálico. Si bien no se desea quedar limitado por la teoría, se cree que las nanopartículas forman una composición de revestimiento más estable con el ligante, cuya estabilidad, sorprendentemente, se confiere adicionalmente al revestimiento cuando se aplica a un sustrato.

20 Estos revestimientos tienen inicialmente buenas propiedades tales como anti-reflectancia. Sin embargo, después de algún tiempo las propiedades pueden deteriorarse. El documento GB2424382 describe el cambio de reflectividad a lo largo del tiempo de capas anti-reflectantes mesoporosas sobre un sustrato plástico como PET.

25 **Sumario de la invención.**

En un primer aspecto, esta invención se refiere a un método de fabricación de un artículo con propiedades anti-reflectantes que comprende los pasos de:

- 30 (i) hacer reaccionar nanopartículas con una cantidad de agente modificador de la superficie;
 (ii) prehidrolizar un ligante;
 (iii) mezclar las partículas modificadas en la superficie del paso (i) con el ligante prehidrolizado del paso (ii);
 (iv) aplicar la composición de revestimiento a un sustrato;
 35 (v) curar el revestimiento;
 (vi) y lavar el revestimiento curado con agua.

En un segundo aspecto, esta invención se refiere a un artículo obtenido por el método anterior.

40 **Descripción detallada de la invención.**

El artículo de esta invención comprende al menos un sustrato y un revestimiento poroso anti-reflectante.

45 El sustrato es con preferencia un material inorgánico, con preferencia vidrio o cuarzo. Se prefiere vidrio flotante. Generalmente, el sustrato tiene un espesor aproximadamente 0,5 mm o mayor, con preferencia aproximadamente 1 mm o mayor, con más preferencia, aproximadamente 1,8 mm o mayor. Generalmente, el sustrato tiene un espesor aproximadamente 20 mm o menor, con preferencia aproximadamente 10 mm o menor, con más preferencia aproximadamente 6 mm o menor, con más preferencia todavía aproximadamente 4 mm o menor, y con más preferencia aún aproximadamente 3 mm o menos.

50 El sustrato tiene con preferencia una transparencia alta. Con preferencia, la transparencia es aproximadamente 94% o mayor para 2 mm de espesor y a una longitud de onda entre 425 y 675 nm, con más preferencia aproximadamente 96% o mayor, incluso con más preferencia aproximadamente 97% o mayor, con más preferencia aún aproximadamente 98% o mayor.

55 El sustrato es de vidrio y comprende una cantidad baja de sodio, con preferencia entre 0 y 7% en peso, con más preferencia entre 0,1 y 5% en peso.

60 Inesperadamente, la baja cantidad de sodio parece prevenir el deterioro de las propiedades del revestimiento.

El revestimiento del sustrato puede contener entre 0 y 1% en peso de sodio en los 10 nm superiores del revestimiento, como se mide con XPS. La medición XPS da un contenido de sodio de los 10 nm superiores del revestimiento del sustrato. Con preferencia, la cantidad de sodio es menor al 0,5% en peso en los 10 nm superiores del revestimiento.

Las mediciones pueden realizarse en un Quantum 2000 de ULVAC - PHI (Q2). Durante las mediciones, el ángulo entre el eje del analizador y la superficie de la muestra debe ser de 45°; la profundidad de la información es entonces aproximadamente 7 nm. Las mediciones se realizan utilizando radiación monocromática AlK (25 vatios) con una mancha de medición de 100 μm , barrido en un área de aproximadamente 1200 x 500 μm^2 . Mediante mediciones de barrido amplio pueden identificarse los elementos presentes en la superficie. Se utilizan factores de sensibilidad estándar para convertir las áreas de pico en concentraciones atómicas.

El revestimiento tiene con preferencia una rugosidad media aritmética de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 nm. La rugosidad media aritmética puede medirse mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y es con preferencia aproximadamente 2 nm o mayor, con más preferencia aproximadamente 5 nm o mayor, incluso con más preferencia aproximadamente 10 nm o mayor, con más preferencia aún aproximadamente 20 nm o mayor. La rugosidad media aritmética es con preferencia aproximadamente 50 nm o menor, con más preferencia 45 nm o menor.

El revestimiento presenta huecos y tiene una estructura porosa. Los huecos pueden ayudar a proporcionar propiedades anti-reflectantes. El volumen de huecos se define aquí como el espacio entre partícula/ligante que, dependiendo de las circunstancias ambientales, está en principio lleno con aire ambiente. Con preferencia, los huecos representan aproximadamente 15% o mayor, en volumen, del revestimiento. Con preferencia, los huecos representan aproximadamente 20% o mayor, en volumen, del revestimiento. Incluso con más preferencia, los huecos representan aproximadamente 30% o mayor, en volumen del revestimiento. Con preferencia, los huecos representan aproximadamente 90% o menor, en volumen, del revestimiento. Con más preferencia, los huecos representan aproximadamente 80% o menor, incluso con más preferencia 70% o menor, en volumen, del revestimiento.

Aunque no se desea quedar limitado por ninguna teoría, se cree que los compuestos higroscópicos que están presentes en el revestimiento atraen el agua y por tanto ensucian los poros del revestimiento. Cuando los poros del revestimiento están llenos de agua en lugar de aire, las propiedades tales como la anti-reflectancia se ven afectadas desfavorablemente. Los inventores han encontrado que los compuestos higroscópicos tales como compuestos de sodio tienden a migrar al revestimiento cuando éste se aplica a un sustrato y se cura subsiguientemente. Éste es un problema particular para los sustratos de vidrio flotante.

El revestimiento presente es con preferencia tal que, cuando se mide para un lado revestido a una longitud de onda entre 425 y 675 nm (la región de la luz visible), la reflexión mínima es aproximadamente 2% o menor, con preferencia aproximadamente 1,5% o menor, con más preferencia aproximadamente 1% o menos. Con preferencia, la reflexión media por un lado, en la región de 425 a 675 nm, será aproximadamente 2,5% o menor, con más preferencia aproximadamente 2% o menor, con más preferencia aún aproximadamente 1,5% o menor, con más preferencia aún aproximadamente 1% o menos. Generalmente, el mínimo de reflexión se alcanzará a una longitud de onda entre 425 y 650 nm, con preferencia a una longitud de onda de 450 nm o mayor, y con más preferencia a 500 nm o mayor. Con preferencia, el mínimo se alcanza a una longitud de onda de 600 nm o menor. La longitud de onda óptima para el ojo humano es una reflexión mínima aproximada de 550 nm, dado que ésta es la longitud de onda (color) a la que es más sensible el ojo humano. En caso de que se requiera un matiz de color, puede elegirse un mínimo a una longitud de onda menor o mayor. La reflexión puede medirse con cualquier reflectómetro o colorímetro adecuado como es conocido por el experto en la técnica. Generalmente, la reflexión presentará una pendiente o una curva a lo largo de la longitud de onda de 425-675 nm. El mínimo se define como un mínimo en una curva, o el extremo más bajo de la pendiente, que está en 675 o en 425 nm.

Preferentemente, la reflexión de una placa de vidrio (con revestimiento por los dos lados) a la longitud de onda que presenta un mínimo es aproximadamente 3% o menor, con preferencia aproximadamente 2% o menor, con más preferencia aproximadamente 1,5% o menos. La reflexión media en un intervalo de longitud de onda de 425-675 nm es con preferencia aproximadamente 4% o menor, con más preferencia aproximadamente 3% o menor, incluso con más preferencia aproximadamente 2,5% o menos. Con preferencia, la reflexión será aproximadamente 0,1% o mayor, tal como por ejemplo 0,2 ó 0,4%.

Con preferencia, el revestimiento reductor de la reflexión de la luz (o anti-reflectante) es un revestimiento que reduce la reflexión de la luz de un artículo al menos una longitud de onda entre 425 y 675 nm como se mide en el ángulo de incidencia normal para aproximadamente 30% o mayor. Las mediciones se llevan a cabo sobre el artículo revestido y no revestido. Con preferencia, la reducción en la reflexión es aproximadamente 50% o mayor, con más preferencia aproximadamente 70% o mayor, incluso con más preferencia aproximadamente 85% o mayor. La reducción de la reflexión expresada en porcentaje es igual a $100 \times (\text{reflexión del artículo no revestido} - \text{reflexión del artículo revestido}) / (\text{reflexión del artículo no revestido})$.

Las propiedades mecánicas pueden ensayarse como resistencia a la lana de acero. Con preferencia, el revestimiento tiene una resistencia a la lana de acero "aceptable" que se define como menos de 10 arañazos observables después de 10 frotamientos con lana de acero con una carga de 250 g. Con más preferencia, la resistencia a la lana de acero es "buena", lo que se define por 3 o menos arañazos observables después de 10 frotamientos con lana de acero con una carga de 250 g.

Los revestimientos se preparan por aplicación de composiciones de revestimiento al sustrato y curado de las composiciones de revestimiento a temperatura elevada.

- 5 Las composiciones de revestimiento comprenden con preferencia nanopartículas, ligante y con preferencia disolvente.

Las composiciones de revestimiento de esta memoria pueden comprender una mezcla de diferentes tipos de tamaños y formas de las partículas.

- 10 En una realización, las partículas utilizadas en esta memoria no son esféricas tales como, con preferencia, partículas de tipo varilla o de tipo lombriz, con preferencia partículas de tipo lombriz. Las partículas de tipo lombriz son partículas que tienen un eje central que se desvía de una línea recta. Ejemplos de partículas de tipo lombriz son conocidos por el nombre comercial Snowtex (IPA-ST-UP, partículas que tienen un diámetro de 9-15 nm con una longitud de 40-300 nm), disponible de Nissan Chemical. En lo sucesivo, las partículas de tipo varilla y tipo lombriz se designan también como partículas alargadas.

- 20 En una realización preferida, las partículas utilizadas en esta memoria son sustancialmente esféricas. Con preferencia, las partículas esféricas tienen una relación media de dimensiones aproximadamente 1,2 o menor, con preferencia aproximadamente 1,1 o menor. Con preferencia, las partículas tienen un tamaño medio aproximadamente 10 nm o mayor, con preferencia 20 nm o mayor. Con preferencia, las partículas tendrán un tamaño medio de 200 nm o menor, con preferencia 150 nm o menor, con más preferencia aún aproximadamente 100 nm o menor. Las partículas sustancialmente esféricas tienen la ventaja de que forman revestimientos en los que el volumen de nano-poros resultantes del espacio entre las partículas es pequeño con relación al volumen formado por partículas no esféricas. Por tanto, los revestimientos adolecen menos del llenado de los nano-poros por fuerzas capilares que puedan causar una pérdida de rendimiento. Estas partículas pueden tener una distribución de tamaños de partícula estrecha o amplia, con preferencia una distribución de tamaños de partícula amplia.

- 30 Los tamaños de las partículas se pueden determinar esparciendo una suspensión diluida de las partículas sobre una superficie y midiendo los tamaños de partículas individuales con empleo de técnicas microscópicas, con preferencia microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía de fuerza atómica (AFM). Con preferencia, los tamaños medios se determinan midiendo los tamaños de al menos 100 partículas individuales. La relación de dimensiones es la relación entre la longitud y la anchura de una partícula. En el caso de varillas y partículas de tipo lombriz, la longitud es la distancia máxima entre dos puntos de la partícula y la anchura es el diámetro máximo medido perpendicularmente al eje central de la partícula. Tanto la longitud como la anchura se miden a partir de la proyección de las partículas como se observa bajo el microscopio.

- 40 Ejemplos de partículas adecuadas incluyen partículas que comprenden fluoruro de litio, fluoruro de calcio, fluoruro de bario, fluoruro de magnesio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, dióxido de estaño dopado con antimonio, dióxido de estaño, óxido de aluminio, dióxido de silicio y mezclas de los mismos. Con preferencia, las partículas comprenden dióxido de silicio. Con más preferencia, las partículas comprenden al menos 90% en peso de dióxido de silicio.

- 45 Las nanopartículas se hacen reaccionar con preferencia con un agente modificador de la superficie de tal modo que se obtienen partículas que son reactivas con el ligante. El o los agente(s) modificador(es) de la superficie reaccionan con la nanopartícula haciendo que ésta se active de tal modo que sea más eficazmente capaz de reaccionar con el ligante. El agente modificador de la superficie es con preferencia uno que es capaz de formar óxidos. Con preferencia, el agente modificador de la superficie es un compuesto hidrolizable tal como, por ejemplo, un alcóxido metálico. Ejemplos adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, alcoxi-silanos, alcoxi-circonatos, alcoxi-aluminatos, alcoxi-titanatos, silicatos de alquilo, silicatos de sodio y mezclas de los mismos. Con preferencia se utilizan alcoxi-silanos, con más preferencia tri- y tetra-alcoxi-silanos. El tetra-alcoxi-silano es más preferido.

- 55 En una realización de la invención, la reacción entre el agente modificador de la superficie y las partículas es sustancialmente completa. Es decir, en la solución no está presente prácticamente cantidad libre alguna del agente modificador de la superficie. La cantidad de agente es con preferencia al menos aproximadamente 1% en peso con relación a las partículas más el agente activador de la superficie. Con más preferencia, la cantidad de agente es al menos aproximadamente 2%, en peso. Dicha cantidad será por lo general menor que aproximadamente 80% en peso con preferencia menor que aproximadamente 60%, en peso. Se pueden conseguir un proceso y una dispersión estables con, por ejemplo, de 10 a 60% en peso de agente modificador de la superficie con relación a las partículas más el agente modificador de la superficie. Con una mayor cantidad de agente activador de superficie, las partículas pueden hacerse de tamaño 5, 10 o 20 nm mayor, lo que puede ser ventajoso.

- 65 En otra realización, la reacción entre las partículas y el agente modificador de la superficie no es 'completa', sino que queda algo de ligante en la solución. Si ocurre esto, no tiene que añadirse cantidad alguna de ligante o sólo una cantidad menor durante la formulación de la composición de revestimiento.

La reacción del compuesto modificador y las partículas es con preferencia tal que la reacción se completa aproximadamente en un 80% o más completa, con más preferencia aproximadamente 90% o mayor. Esto parece proporcionar una ventaja con relación a la estabilidad de las propiedades de la composición. A fin de conseguir una reacción sustancialmente completa puede ser útil calentar la mezcla de reacción. Temperaturas de reacción adecuadas incluyen aproximadamente 50°C o mayor, con preferencia 55°C o mayor, con más preferencia 65°C o mayor. Con preferencia, la temperatura es aproximadamente 100°C o menor, con preferencia aproximadamente 80°C o menos.

Es posible medir la extensión de la reacción con GC y titulación Karl-Fisher midiendo la cantidad de alcohol y agua que se ha liberado.

Las composiciones comprenden con preferencia entre aproximadamente 0,1% y aproximadamente 99,8% en peso de la fracción sólida de nanopartículas modificadas en la superficie, con relación a la composición de revestimiento final. Más preferiblemente, las composiciones de esta memoria comprenden desde aproximadamente 6% a aproximadamente 85% en peso de la fracción sólida de nanopartículas modificadas en la superficie. Todavía más preferiblemente, las composiciones de esta memoria comprenden desde aproximadamente 10% a aproximadamente 65% en peso de la fracción sólida de nanopartículas modificadas en la superficie.

Generalmente, la reacción se lleva a cabo en un disolvente. Dependiendo de la química del ligante, son útiles muchos disolventes. Ejemplos adecuados de disolventes incluyen agua, disolventes orgánicos no próticos, y alcoholes. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, isopropanol, etanol, acetona, etil-celcosolve, metanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, metil-etil-éter, metil-butil-éter, 1-metoxi-propan-2-ol, tolueno, metil-etilcetona, y mezclas de los mismos. Se prefieren isopropanol, etanol, metanol, propanol y mezclas de los mismos.

En una realización de la invención, la reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico. Con preferencia, la cantidad de agua será aproximadamente 5% o menor en peso con relación al disolvente. Esto es preferible cuando las nanopartículas tienen cierta acidez en su superficie. Si los grupos ácidos se concentran en una cantidad suficientemente baja de agua, no es necesario ningún catalizador para la reacción entre el agente modificador de la superficie y las partículas. Adicionalmente, la reacción tiene lugar preferentemente en o cerca de la superficie de las partículas. Adicionalmente, cuando la cantidad de catalizador ácido en la composición de revestimiento es muy baja, pueden lograrse beneficios tales como una mayor estabilidad. Con más preferencia, la cantidad de agua es aproximadamente 20% en peso o menos, por ejemplo aproximadamente 10%, 5% o menos. Puede ser necesaria cierta cantidad de agua para que se produzca la hidrólisis del compuesto modificador de la superficie. Con preferencia, la cantidad de agua será aproximadamente 1% en peso o mayor, con preferencia aproximadamente 2% en peso o mayor.

En una realización preferida de la invención se utilizan cantidades molares de agua aproximadamente iguales o mayores con relación a las cantidades molares de grupos hidrolizables. Es más preferido utilizar aproximadamente 3 veces o más de agua que de los grupos hidrolizables, incluso con más preferencia alrededor de 5 veces o más. Con preferencia, la cantidad molar relativa de agua es aproximadamente 20 veces o menos que la cantidad molar de grupos hidrolizables, con más preferencia aproximadamente 15 veces o menos.

La composición de revestimiento tal como se aplica al sustrato comprende con preferencia un ligante, que tiene la función primaria de mantener las partículas activadas en la superficie unidas unas a otras y al sustrato. Preferentemente, el ligante forma enlaces covalentes con las partículas y el sustrato. Para este fin, el ligante - antes del curado - comprende con preferencia compuestos inorgánicos con grupos alquilo o alcoxi. Adicionalmente, el aglomerante se polimeriza con preferencia consigo mismo para formar una red polímera sustancialmente continua.

Con preferencia, el ligante del revestimiento está constituido sustancialmente por un ligante inorgánico. Se ha encontrado que un revestimiento de este tipo presenta muy buenas propiedades mecánicas y buena adhesión al sustrato, dando como resultado, por ejemplo, alta resistencia a la perforación, alta resistencia al rayado y resistencia al desgaste satisfactoria.

Con preferencia, el ligante inorgánico se deriva de uno o más óxidos inorgánicos. Con preferencia, el ligante es un compuesto hidrolizable tal como los alcóxidos metálicos. Con preferencia, el ligante se selecciona de alcoxi-silanos, alcoxi-circonatos, alcoxi-aluminatos, alcoxi-titanatos, silicatos de alquilo, silicatos de sodio y mezclas de los mismos. Son preferidos alcoxi-silanos, con preferencia tri- y tetra-alcoxi-silanos. Con preferencia, se utilizan ligantes de silicato, aluminato, circonato y/o titanato de etilo. El más preferido es tetra-alcoxi-silano.

La cantidad de ligante en la composición de revestimiento es con preferencia 1% o mayor, con más preferencia 2% o mayor, en peso de la fracción sólida. Con preferencia, la cantidad será aproximadamente 40% o menor, con más preferencia 25% o menor, en peso de la fracción sólida. El porcentaje se calcula como la cantidad de óxido metálico en el ligante con relación a la cantidad de óxido metálico en las nanopartículas modificadas superficialmente. Por tanto, se utiliza el porcentaje de óxido metálico de las partículas más el compuesto activador de la superficie.

La pre-reacción de la composición ligante puede realizarse con un compuesto para catalizar la conversión del precursor en los oligómeros. En el caso de ligantes de alcoxi-silano o silicato de etilo como precursor, se puede utilizar como catalizador con preferencia un ácido, por ejemplo ácido acético. La cantidad de catalizador puede ser relativamente baja, dado que sólo tiene que reaccionar el ligante.

Con preferencia, se utiliza un catalizador en la pre-reacción de la composición ligante. La presencia del catalizador lleva el pH de la solución a aproximadamente 2 o mayor, con más preferencia aproximadamente 3 o mayor. El pH es con preferencia aproximadamente 5,5 o menor, con más preferencia aproximadamente 4,5 o menor. Catalizadores adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, ácidos orgánicos como ácido acético, ácido fórmico, ácido nítrico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácidos inorgánicos como ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y mezclas de los mismos, aunque se prefieren ácidos con capacidad tampón.

La pre-reacción se realiza con preferencia en un disolvente, que con preferencia es una mezcla de agua y un disolvente orgánico. Dependiendo de la química del ligante, son útiles muchos disolventes. Disolventes adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, agua, disolventes orgánicos no próticos, alcoholes y combinaciones de los mismos. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, isopropanol, etanol, acetona, etil-cellosesolve, metanol, propanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, metil-etil-éter, metil-butil-éter, tolueno, metil-etilcetona y combinaciones de los mismos.

En una realización de la invención, la pre-reacción de la composición ligante se lleva a cabo en un disolvente orgánico. Con preferencia, la cantidad de agua será aproximadamente 30%, en peso con relación al disolvente o menor, con más preferencia aproximadamente 20% en peso o menor.

En una realización preferida de la invención, se utilizan cantidades molares de agua iguales o mayores con relación a las cantidades molares de grupos hidrolizables. Es más preferido utilizar aproximadamente 3 veces o más de agua que de los grupos hidrolizables, incluso con más preferencia alrededor de 5 veces o más. Con preferencia, la cantidad molar relativa de agua es aproximadamente 30 veces o menos que la cantidad molar de grupos hidrolizables, con más preferencia aproximadamente 20 veces o menos.

La reacción se realiza con preferencia a temperaturas aproximadamente 25°C o mayores. Generalmente, la temperatura será aproximadamente 100°C o menor.

La reacción requiere por lo general entre 4 horas y 7 días. El alcance de la reacción se puede determinar ensayando las propiedades del revestimiento frente a la lana de acero.

La composición de revestimiento puede contener componentes adicionales, como por ejemplo disolvente adicional, catalizador, agente hidrófobo, agente de igualación y análogos.

Están disponibles varios métodos para la aplicación de revestimientos finos sobre sustratos. Cualquier método de aplicación de una composición de revestimiento húmeda adecuada para obtener el espesor requerido sería aceptable. Métodos preferidos incluyen el revestimiento de menisco (por contacto suave), revestimiento por pulverización, revestimiento a rodillo, revestimiento por centrifugación y revestimiento por inmersión. Se prefiere el revestimiento por inmersión, dado que aporta revestimiento por todos los lados del sustrato que está sumergido, y proporciona un espesor repetible y constante. El revestimiento por centrifugación puede utilizarse fácilmente si se emplean placas de vidrio más pequeñas, como las que tienen 20 cm o menos de anchura o de longitud. El revestimiento de menisco, a rodillo y por pulverización es útil para procesos continuos.

El revestimiento tiene con preferencia un espesor de 1-10 µm antes del secado. El espesor húmedo requerido depende del contenido de sólidos del revestimiento. El espesor se mide por lo general después de secado y curado, pero puede medirse después de secado solamente, es decir, después de la evaporación del o de los disolventes no reactivo(s). El espesor del revestimiento húmedo está influenciado por la viscosidad del revestimiento, y la velocidad de inmersión en el caso de revestimiento por inmersión; cada técnica tiene sus propias vías para influir en el espesor de un revestimiento. El espesor del revestimiento cuando está sustancialmente seco (es decir, con aproximadamente 20% en peso o menos de disolvente no reactivo con relación al material sólido) es por lo general aproximadamente 300 nm o menor, con preferencia aproximadamente 200 nm o menos, y de modo muy preferible aproximadamente 170 nm o menos. Generalmente, el revestimiento seco sin curar tendrá un espesor aproximadamente 30 nm o mayor, con preferencia aproximadamente 50 nm o mayor, lo con más preferencia aproximadamente 60 nm o mayor. El espesor se mide espectroscópicamente (por reflectometría o elipsometría) o por observación directa de una superficie de fractura mediante microscopía electrónica.

En una realización, el precursor del ligante inorgánico se reticula y se convierte en el ligante. Este último paso se lleva a cabo por lo general con calentamiento, por ejemplo, a aproximadamente 150°C o más, con preferencia aproximadamente 200°C o más. Con preferencia, la temperatura será aproximadamente 700°C o menor, con más preferencia aproximadamente 500°C o menor. El curado tiene lugar por lo general en 30 segundos o mayor. Generalmente, el curado se realiza en 10 horas o menos, con preferencia 4 horas o menos.

En otra realización, el ligante se cura utilizando un catalizador con temperaturas de aproximadamente 20°C o más, y por lo general será 200°C o menos, con preferencia 140°C o menos.

5 En una realización de esta invención, la temperatura de curado del revestimiento es menor que 250°C. El curado a temperaturas 'bajas' ahorra costes de energía y puede reducir la cantidad de migración de material higroscópico al revestimiento.

10 En una realización del proceso, la aplicación de revestimiento se aplica a una placa de vidrio antes de un paso de temple de la misma. El paso de temple se realiza normalmente para introducir tensiones internas en una placa de vidrio ordinaria, en virtud de lo cual la placa se fragmentará en pequeños trozos cuando se rompe el vidrio. El paso de temple se lleva a cabo normalmente a una temperatura de hasta 600°C. Una ventaja del revestimiento conforme a la invención es que el revestimiento puede soportar este proceso de temple y aún puede curarse antes o durante el proceso de temple. En el último caso, el proceso de curado y temple se lleva a cabo así en un solo paso.

15 Generalmente, en el caso de sustratos planos tales como placas de vidrio, al menos un lado del sustrato necesita ser revestido, v.g. en el caso de que un producto se pegue al otro lado (no revestido) del sustrato. Sin embargo, en una realización de la invención, el sustrato es una placa de vidrio que tiene un revestimiento por ambos lados. Esto puede lograrse revistiendo ambos lados de una placa de vidrio. También es posible estratificar dos placas de vidrio que están revestidas por un solo lado, en cuyo caso los lados no revestidos se estratifican uno a otro. Se prefiere
20 que una placa de vidrio en uso tenga en ambos lados exteriores un revestimiento, con más preferencia, un revestimiento anti-reflectante. Sin embargo, también es posible combinar diferentes técnicas para obtener propiedades anti-reflectantes o antideslumbrantes. En una realización, un lado de una placa de vidrio está revestido con un revestimiento anti-reflectante fabricado por un proceso conforme a esta invención y el otro lado del vidrio está estratificado con un film transparente provisto de un revestimiento antideslumbrante o anti-reflectante, con
25 preferencia un revestimiento producido conforme a esta invención; los revestimientos conforme a esta invención pueden ser iguales o diferentes en composición química. En una realización adicional de la invención, el film utilizado para pegar una a otra dos placas de vidrio puede ser un film absorbente de UV para proporcionar propiedades de apantallado UV al cuadro o la imagen.

30 Otras funcionalidades útiles incluyen revestimientos anti-empañamiento, anti-ensuciamiento, anti-adherentes, fáciles de limpiar, untuosos, antiestáticos, de baja emisión (tales como baja emisión de calor) y análogos.

Para todos los procesos de revestimiento, la limpieza del sustrato es un paso importante, dado que pequeñas cantidades de contaminante tales como polvo, grasa y otros compuestos orgánicos hacen que un revestimiento anti-reflectante, u otros revestimientos, acusen defectos. La limpieza puede hacerse de diversas maneras, tales como
35 ignición (calentamiento hasta 600-700°C, aplicable si se utiliza un sustrato inorgánico); y/o limpieza con un fluido limpiador tal como jabón en agua desmineralizada, alcohol, o sistemas detergentes ácidos o básicos. Cuando se utiliza un fluido limpiador, la placa de vidrio se seca por lo general a una temperatura entre 20°C y 400°C, opcionalmente con aplicación de una corriente de aire.

40 En una realización, el proceso para fabricar un sustrato anti-reflectante comprende el paso de limpieza del sustrato.

Opcionalmente, se aplica una capa de revestimiento al sustrato, lo que reduce la migración de sodio a la capa de revestimiento. La capa bloqueante se proporciona con preferencia sobre el vidrio antes de aplicar el revestimiento
45 poroso. Un ejemplo preferido de una capa bloqueante es una capa que comprende CeO₂. Otros ejemplos de capas bloqueante incluyen óxido de aluminio, óxido de cinc, óxido de titanio, óxido de estaño, óxido de circonio, óxidos de niobio, óxidos de tántalo, óxidos de silicio y mezclas de los mismos.

50 La capa bloqueante puede tener también otras funciones tales como la capacidad de bloquear la luz UV.

Esta invención comprende un proceso para fabricar el artículo que tiene un revestimiento poroso, comprendiendo el proceso los pasos de:

- (i) hacer reaccionar nanopartículas con un ligante para formar una composición de revestimiento porosa;
- 55 (ii) aplicar la composición de revestimiento a un sustrato;
- (iii) curar el revestimiento;
- (iv) lavar el revestimiento curado.

60 En otra realización, esta invención comprende un proceso para fabricar el artículo que tiene un revestimiento poroso, comprendiendo el proceso los pasos de:

- (i) hacer reaccionar nanopartículas con una cantidad de agente modificador de la superficie;
- (ii) prehidrolizar un ligante;
- (iii) mezclar las partículas modificadas en la superficie del paso (i) con el ligante prehidrolizado del paso (ii);
- 65 (iv) aplicar la composición de revestimiento a un sustrato;
- (v) curar el revestimiento;

(vi) lavar el revestimiento curado.

El paso de lavado (vi) se añade al proceso para eliminar cualquier material higroscópico del revestimiento y puede realizarse con agua desmineralizada, agua corriente o disolventes que sean adecuados para disolver el material higroscópico. Ejemplos de disolventes adecuados son ácidos diluidos de, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y análogos.

Se cree que el material higroscópico comprende sales de sodio, como por ejemplo hidróxido de sodio y carbonato de sodio. El experto en la materia será capaz de encontrar disolventes adecuados basándose en su conocimiento general y su experiencia sin experimentación excesiva.

EJEMPLOS

La presente invención se ilustra adicionalmente con varios ejemplos que, sin embargo, no deben considerarse limitantes del alcance de esta invención.

Ejemplo 1. Limpieza de placas de vidrio envejecidas

Se preparó una composición por reacción de los componentes indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente		Cantidad	% en Peso
Isopropanol (IPA)		123,7	59,3
IPA-ST-UP	(15,6 % SiO ₂)	30,93	14,8 (2,31% SiO ₂)
TEOS ¹	(28,8% SiO ₂)	23,2	11,1 (3,19% SiO ₂)
Agua		30,93	14,8
Isopropanol	Adicional	570	Hasta 1,5 % en peso de SiO ₂
¹ Ortosilicato de tetraetilo			

El isopropanol se mezcló con partículas IPA-ST-UP y se añadió el agente modificador de la superficie (TEOS) con agitación. Después de 5 minutos se añadió el agua. La composición se agitó y se calentó a 80°C durante 4 horas. Se añadieron a la composición 20 g de ligante (TEOS prehidrolizado).

Se prepararon films delgados de la composición sobre un portaobjetos de vidrio (20x20 cm) por el procedimiento siguiente. Se lavó una placa de vidrio y se secó concienzudamente para prepararla para el proceso de revestimiento por inmersión. El portaobjetos de vidrio se sumergió a continuación en la formulación de revestimiento. Se extrajo el mismo de la formulación con cierta velocidad, depositando así una fina capa de líquido de la formulación de revestimiento sobre la placa de vidrio. Después de evaporación del disolvente, el revestimiento inorgánico seco se curó en un horno durante 4 horas a 450°C para asegurar el curado completo.

La muestra de vidrio revestida proporcionó una reflexión de 1,1%, medida a una longitud de onda de 520 nm, y tenía una resistencia a la lana de acero de A.

La reflexión se midió utilizando un espectrofotómetro Minolta CM-2600D en condiciones estándar.

El vidrio revestido se guardó durante 2 semanas y se midió la reflexión. La reflexión había aumentado en 0,6-0,7%. Se limpiaron varias placas de vidrio por enjuagado de las mismas con diferentes disolventes tales como agua desmineralizada (agua DI), agua corriente, o soluciones diluidas de ácido acético y ácido fosfórico, durante 30 segundos a la temperatura ambiente. Las placas se secaron posteriormente al aire ambiente durante 1 hora. La reflexión disminuyó a valores próximos a la reflexión original de dos semanas antes. El vidrio se guardó de nuevo durante dos semanas. Se encontró que la reflectividad del vidrio sin lavar había aumentado hasta valores mayores que 2% después de 4 semanas (Tabla 2).

Tabla 2

Ejemplo	Disolvente	t=0 días	t=14 días	t=14 días + enjuagado	t=28 días
CE1	Ninguno	1,1	1,8	1,8	2,3
1.1	Agua DI	1,1	1,7	0,9	1,1
1.2	Agua corriente	1,1	1,6	1,1	1,3

Ejemplo	Disolvente	t=0 días	t=14 días	t=14 días + enjuagado	t=28 días
1.3	Ácido acético al 1%	1,1	1,6	1,0	1,2
1.4	Ácido fosfórico al 1%	1,1	1,8	0,9	1,1

La muestra 1.1 contenía aproximadamente 2,5% de sodio después de curado en los 7 nm del revestimiento. Después de aclarado con agua DI este valor cayó a 0,1-0,5%.

- 5 Resultó sorprendente que la pérdida de anti-reflectividad que se observó en los primeros 14 días no se repitiera en los segundos 14 días a pesar de las condiciones de almacenamiento idénticas.

Ejemplo 2. Limpieza de placas de vidrio recién revestidas

- 10 Se revistieron placas de vidrio (que contenían entre 13 y 15% en peso de óxido de sodio) con un revestimiento AR, conforme al procedimiento detallado en el Ejemplo 1. La reflexión inicial de las placas de vidrio era 1,0%, medida a una longitud de onda de 520 nm (la reflexión se midió utilizando un espectrofotómetro Minolta CM-2600D en condiciones estándar).
- 15 Se limpiaron varias placas de vidrio por enjuagado de las mismas con agua DI durante 30 segundos a la temperatura ambiente, y posteriormente se secaron al aire ambiente durante 1 hora. El vidrio se guardó durante dos semanas. La reflectividad del vidrio sin lavar había aumentado hasta valores superiores a 2% después de 2 semanas (véase Tabla 3, CE2 y CE3). Las placas lavadas tenían (dos semanas después) una reflectividad comparable a las placas recién fabricadas (Tabla 3).

20

Tabla 3

Ejemplo	Disolvente utilizado para el enjuagado	T=0 días	t=0 días + enjuagado	t=14 días
CE2	Ninguno	1,1	1,2	2,2
2.1	Agua DI	1,0	0,8	1,1

Ejemplo 3. Vidrio bajo en sodio.

- 25 Se preparó un revestimiento AR sobre un vidrio de borosilicato, que comprendía aproximadamente 5% en peso de óxido de sodio conforme al proceso detallado en el Ejemplo 1. El vidrio revestido tenía una reflectividad de 1,0%. Cinco meses más tarde la reflectividad había aumentado sólo a 1,3%, mientras que la reflectividad de las placas de vidrio sosa-cal (13-15% en peso de óxido de sodio) había aumentado a 2,6%.

Ejemplo 4. Curado a 250°C

Se revistieron sustratos de vidrio que comprendían entre 13 y 15% en peso de óxido de sodio con la composición de revestimiento AR conforme al Ejemplo 1. Se curaron dos placas de vidrio a 450°C durante 4 horas, y otras dos a una temperatura de 250°C, durante 4 horas.

35

Se ensayó la estabilidad de las placas de vidrio, para lo cual algunas placas se enjuagaron con agua desmineralizada (Tabla 4).

Ejemplo	Disolvente utilizado para el enjuagado	T=0 días	t=0 días + enjuagado	t=14 días
CE2	Ninguno	1,1	1,2	2,2
4.1	Ninguno	0,9	1,0	1,3
4.2	Agua DI	0,8	0,7	0,9

Ejemplo 5. Capa bloqueante

40

Un sustrato de vidrio que comprendía entre 13 y 15% en peso de óxido de sodio se revistió con una capa de CeO₂. Para ello, 60 g de partículas de CeO₂ (de 36 nm de tamaño) dispersadas en agua e IPA (5,66% en peso) se hicieron reaccionar con 6,55 g de TEOS en 4 horas a la temperatura ambiente. Se añadieron 94 g de IPA para diluir la formulación. La lámina de vidrio se sumergió a continuación en la formulación de revestimiento. Se extrajo la placa de la formulación con cierta velocidad, depositando así una capa líquida delgada de la formulación de revestimiento sobre la placa de vidrio. Después de la evaporación del disolvente, el revestimiento inorgánico seco se dejó sobre la placa de vidrio. Después de la aplicación de la capa de CeO₂, el sustrato se revistió con la composición de revestimiento descrita en el Ejemplo 1 y se curó a 450°C como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

50

Tabla 5

Ejemplo	Disolvente utilizado para el enjuagado	t=0 días	t=0 días + enjuagado	t=14 días
CE2	Ninguno	1,1	1,2	2,2
5.1	Ninguno	0,3	0,3	0,6
5.2	Agua DI	0,4	0,4	0,5

El Ejemplo 5 muestra que la aplicación de un revestimiento bloqueante reduce espectacularmente la reflexión del objeto. El mismo muestra también que la adición de una capa bloqueante de CeO₂-UV mejora adicionalmente la estabilidad del objeto revestido.

5

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un artículo con propiedades anti-reflectantes que comprende los pasos de:
 - (i) hacer reaccionar nanopartículas con una cantidad de agente modificador de la superficie;
 - (ii) prehidrolizar un ligante;
 - (iii) mezclar las partículas modificadas en la superficie del paso (i) con el ligante prehidrolizado del paso (ii);
 - (iv) aplicar la composición de revestimiento a un sustrato;
 - (v) curar el revestimiento;
 - (vi) lavar el revestimiento curado.
2. El método conforme a la reivindicación 1, en el que la temperatura de curado está entre 200 y 500°C.
3. Método conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el que el revestimiento curado se lava con agua desmineralizada, agua corriente o disolventes adecuados para disolver el material higroscópico.
4. Método conforme a la reivindicación 3, en el que los disolventes son ácidos diluidos seleccionados del grupo constituido por ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico.
5. Un artículo obtenible por el proceso conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.