

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 372**

51 Int. Cl.:

C09D 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2014 PCT/EP2014/075402**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15075229**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2014 E 14803090 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3071650**

54 Título: **Proceso para preparar una composición de recubrimiento antirreflectante y un recubrimiento poroso a partir de la misma**

30 Prioridad:

22.11.2013 EP 13194085

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

02.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DIJCK, VAN, MICHAEL ALPHONSUS CORNELIS
JOHANNES;
LANGERMANS, HERMANUS ADRIANUS y
VERMEULEN, JACOBUS ADRIAAN ANTONIUS**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 684 372 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

Proceso para preparar una composición de recubrimiento antirreflectante y un recubrimiento poroso a partir de la misma

5 La invención se refiere a un proceso para fabricar una composición de recubrimiento antirreflectante (AR) que comprende las etapas de preparación de una dispersión acuosa de nanopartículas de núcleo y cubierta orgánica-inorgánica, y opcionalmente añadir un compuesto polimérico inorgánico u orgánico o polimerizable como aglutinante.

10 La invención también se refiere a una composición de recubrimiento como se obtiene con dicho proceso, y a un proceso de aplicación de un recubrimiento antirreflectante poroso (ARC) sobre un sustrato que usa dicha composición, y al sustrato recubierto resultante.

15 Un ejemplo típico de ARC es una capa delgada de óxido inorgánico poroso, por ejemplo, una capa de espesor inferior a 0,2 μm , que consiste sustancialmente en un óxido inorgánico como sílice y tiene cierta porosidad. Dichos recubrimientos pueden aplicarse a un sustrato transparente para reducir la cantidad de luz que se refleja desde su superficie, es decir, desde la interfaz aire-sustrato, y así aumentar la cantidad de luz que se transmite a través del sustrato. Dichos recubrimientos se pueden usar como capa única o como parte de un recubrimiento de múltiples capas (o pila de recubrimiento). Los ARC típicos de capa única basados en capas de sílice porosas delgadas se han descrito, por ejemplo, en los documentos EP0597490, US4830879, US5858462, EP1181256, WO2007/093339, WO2008/028640, EP1674891, WO2009/030703, WO2009/140482, US2009/0220774, y WO2008/143429.

20 Un ARC de una sola capa sobre un sustrato transparente normalmente debería tener un índice de refracción entre los índices de refracción del sustrato y el aire, a fin de reducir eficazmente la cantidad de luz reflejada. Por ejemplo, en el caso de un vidrio con un índice de refracción 1,5, la capa AR normalmente debería tener un índice de refracción de aproximadamente 1,2-1,3, e idealmente de aproximadamente 1,22. Una capa de sílice porosa (u otro óxido inorgánico) que tiene una porosidad suficientemente alta puede proporcionar dichos índice de refracción y función tan bajos como recubrimiento AR, si su espesor de capa es aproximadamente 1/4 de la longitud de onda de la luz, lo que significa que en el intervalo de longitud de onda relevante de 300-800 nm, el espesor preferiblemente está en el intervalo de 70-200 nm.

25 La porosidad y el tamaño de poro óptimos en un ARC no solo dependen del espesor de la capa de recubrimiento, sino también de otras características de rendimiento deseadas. Por ejemplo, el tamaño de poro no debe ser demasiado grande para minimizar la dispersión de la luz y optimizar la transparencia. Por otro lado, si la capa contiene poros muy pequeños, esto puede dar lugar, en condiciones de uso ambiental, a una absorción de humedad no reversible a través de la condensación capilar, afectando el índice de refracción y haciendo que la capa de recubrimiento sea más propensa a las incrustaciones. Dichos efectos de condensación capilar se han descrito para la denominada sílice mesoporosa, especialmente con poros en el intervalo de 1-20 nm. La porosidad es necesaria para reducir el índice de refracción, pero un nivel de porosidad demasiado alto puede deteriorar la resistencia mecánica del recubrimiento, por ejemplo, reducir la dureza (lápiz) y la resistencia a la abrasión.

30 Por precursor de óxido inorgánico se entiende en el presente documento un compuesto que contiene metal y puede convertirse en un óxido metálico, por ejemplo, por hidrólisis y reacción de condensación.

35 Los recubrimientos porosos de AR pueden prepararse a partir de una composición de recubrimiento a base de disolvente que comprende un material aglutinante inorgánico u orgánico y un agente formador de poros. En el caso de un aglutinante inorgánico, por ejemplo basado en un precursor de óxido inorgánico, normalmente se usa un proceso de sol-gel para preparar una capa de óxido inorgánico (porosa), formándose un compuesto precursor en forma de solución o coloide (o sol) en una red integrada (o gel) de partículas discretas o polímeros de red. En dicho proceso, el sol evoluciona gradualmente a un sistema difásico similar a un gel que contiene una fase tanto líquida como sólida. La eliminación del líquido restante (secado) generalmente va acompañada de contracción y densificación, y afecta la microestructura y porosidad finales. Después, a menudo se aplica un tratamiento térmico a temperatura elevada para mejorar las reacciones de condensación (curado) y una estabilidad mecánica y estructural seguras. Los precursores de óxido inorgánico típicos utilizados son alcóxidos metálicos y sales metálicas, que pueden experimentar diversas formas de reacciones de hidrólisis y condensación. Se entiende que el metal incluye silicio dentro del contexto de esta descripción.

40 Dicha composición de recubrimiento AR contiene disolventes y ligandos orgánicos de precursores de óxido inorgánico organometálico, compuestos que inducirán cierta porosidad a la capa de óxido inorgánico, pero normalmente con poros menores a 10 nm. La presencia adicional de un agente formador de poros en la composición de recubrimiento ayudará a generar niveles de porosidad y tamaños de poros adecuados en la capa AR final para proporcionar el índice de refracción deseado. Los agentes formadores de poros adecuados, también llamados porógenos, conocidos de publicaciones de la técnica anterior incluyen compuestos orgánicos, como disolventes de mayor punto de ebullición, tensioactivos, polímeros orgánicos y partículas inorgánicas que tienen tamaño de partícula submicrométrico, incluyendo partículas porosas y nano-partículas de núcleo y cubierta orgánicas-inorgánicas.

El uso de nanopartículas porosas o huecas en un aglutinante o material de matriz representa una forma elegante de controlar el nivel de porosidad y los tamaños de poro en una capa de ARC porosa. Se pueden distinguir diversas estrategias sintéticas diferentes para preparar partículas inorgánicas huecas, como se describe por ejemplo en Adv. Mater. 2008, 20, 3987-4019. Un enfoque típico aplica una estructura orgánica de tamaño micro o nanométrico en un sistema de disolvente como molde o andamio para formar una capa externa de óxido inorgánico (también conocido como recubrimiento con óxido inorgánico), lo que da como resultado nanopartículas de núcleo y cubierta orgánica-inorgánicas híbridas (o recubiertas) como producto intermedio. Las capas de cubierta que comprenden sílice generalmente se preparan con un proceso de sol-gel basado en el denominado método de Stöber, en el que un alcoxi silano se hidroliza y se condensa en mezclas de agua/alcohol que contienen amoníaco.

Una composición de recubrimiento que comprende nanopartículas inorgánicas huecas prefabricadas y un aglutinante formador de matriz a base de precursores de sílice se describe, por ejemplo, en la patente EP1447433. Una desventaja de este enfoque es que las nanopartículas porosas o huecas, que pueden redispersarse en una composición líquida, son difíciles de fabricar.

Muchos documentos abordan el uso de nanopartículas de núcleo y cubierta orgánicas-inorgánicas con un núcleo de polímero orgánico como alternativa a la fabricación de una composición de recubrimiento AR. Después de aplicar y secar dicha composición de recubrimiento sobre un sustrato, el núcleo orgánico puede eliminarse del recubrimiento por diversos métodos, por ejemplo, exponiendo el recubrimiento a un disolvente para el polímero y extrayéndolo del recubrimiento. Como alternativa, el polímero orgánico puede eliminarse durante el curado térmico del recubrimiento, por ejemplo a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición del polímero (es decir, por pirólisis o calcinación). Las temperaturas adecuadas son de aproximadamente 250 a 900 °C. También se puede aplicar un tratamiento combinado de disolución y degradación/evaporación del polímero.

El documento WO2008/028640 representa un ejemplo de una publicación que describe la aplicación de dichas nanopartículas de núcleo y cubierta híbridas con un núcleo de polímero orgánico sacrificable. En este documento, se usan micelas de polímero catiónico o partículas de látex de polímero estabilizadas catiónicamente como molde orgánico para fabricar nanopartículas de núcleo y cubierta híbridas y composiciones de recubrimiento AR que comprenden dichas partículas de núcleo y cubierta y precursor de óxido inorgánico como aglutinante. El curado térmico de una capa aplicada da como resultado un recubrimiento poroso con partículas huecas formadas in situ incrustadas en el aglutinante, en el que el tamaño de poro depende del tamaño del molde de polímero utilizado para fabricar las partículas de núcleo y cubierta. Una desventaja del uso de nanopartículas con un núcleo polimérico es que para una eliminación eficaz puede ser necesaria la exposición a altas temperaturas, lo que limita su uso con un sustrato sensible térmicamente como los termoplásticos.

El documento JP 2011111558 describe una composición de recubrimiento donde las partículas se basan en una partícula de emulsión de polímero basada en monómero de vinilo polimerizado con un grupo funcional específico, compuesto de silicona hidrolizable, emulsionante y agua.

El documento EP2407521 describe una composición de recubrimiento que comprende

- (A) un óxido metálico que tiene un tamaño de partícula promedio en número de 1 nm a 400 nm, y
- (B) una partícula de polímero,

en el que el contenido de un componente de fase acuosa en el componente (B), representado por la siguiente expresión (I), es del 20 % en masa o menos:

El contenido del componente de fase acuosa (%) = (masa seca de un filtrado obtenido filtrando el componente (B) a un límite molecular de 50.000) x (100-masa total de contenido sólido)/(masa del filtrado-masa seca del filtrado) x100/la masa total de contenido sólido (I).

El documento WO2010/043653 describe partículas que tienen cada una un núcleo, que es hueco o comprende una composición de polímero orgánico, y una cubierta que comprende un óxido inorgánico, en el que la cubierta tiene:

- a. un espesor en el intervalo de 2 a 75 nm, y
- b. al menos uno y no más de cinco poros, cada poro que comunica entre el núcleo y una superficie exterior de la cubierta, y que tiene un diámetro de entre 5 y 300 nm medido usando un microscopio de fuerza atómica, dichos poros que son los poros más grandes de las partículas.

El documento FR2790264 describe un método para preparar un látex con propiedades fotocromáticas, no un recubrimiento antirreflectante de acuerdo con la invención, que comprende las siguientes etapas: (1) preparar una emulsión acuosa (I) de una composición (A) que comprende: al menos un monómero orgánico Z con un grupo C=C, capaz de polimerizar por radicales libres, y uno o más compuestos fotocromáticos orgánicos que contienen un núcleo y (2) composición polimerizante A de monómeros orgánicos en presencia de un iniciador soluble en agua para obtener dicho látex con propiedades fotocromáticas.

El documento JP2008274261 describe una composición de recubrimiento para formar una película de partículas de silicona hueca. Los ejemplos muestran que las partículas de silicona huecas se preparan fabricando primero un núcleo de partículas de polímero usando emulsionantes aniónicos o no iónicos y a continuación se añaden precursores de silicona para formar la cubierta, después de lo cual se retira el núcleo por extracción o calentamiento.

Una solución potencial a las restricciones térmicas indicadas anteriormente incluiría partículas de núcleo y cubierta que tienen un núcleo más volátil, por ejemplo que comprende un compuesto orgánico con un punto de ebullición por debajo de 300 °C. Numerosos grupos de investigación han publicado sobre la síntesis y las propiedades de partículas híbridas de núcleo y cubierta y nanopartículas huecas inorgánicas, ver, por ejemplo, reseñas como Adv. Mater. 2008, 20, 3987-4019. Sin embargo, la preparación de dispersiones estables de nanopartículas de núcleo y cubierta adecuadas basadas en moldes orgánicos de baja masa molar y que tienen un tamaño de partícula muy por debajo de aproximadamente 500 nm parece bastante difícil.

Por lo tanto, sigue habiendo una necesidad en la industria de una composición de recubrimiento antirreflectante basada en nanopartículas de núcleo y cubierta orgánicas-inorgánicas híbridas, composición que puede convertirse en un ARC a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo en sustratos térmicamente sensibles.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de recubrimiento AR mejorada de esta forma y un proceso de fabricación de la misma.

La solución al problema anterior se consigue proporcionando el proceso como se describe a continuación en la presente memoria y como se caracteriza en las reivindicaciones.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso de fabricación de una composición de recubrimiento antirreflectante que comprende las etapas de

1) Preparar una emulsión de aceite en agua mezclando

- un compuesto orgánico apolar A,
- un copolímero de adición catiónico C como estabilizador de emulsión, y
- medio acuoso a pH 2-6,

a una relación en masa C/A de 0,1 a 2, para dar como resultado el 1-50 % en masa (basado en la emulsión) de gotas emulsionadas de un tamaño de partícula 30-300 nm, y

2) Proporcionar una capa de recubrimiento de óxido inorgánico a las gotas emulsionadas añadiendo a la emulsión obtenida en la etapa 1) al menos un precursor de óxido inorgánico, para dar lugar a nanopartículas de núcleo y cubierta orgánicas/inorgánicas con una relación en masa de núcleo/cubierta de 0,2 a 25.

Con el proceso de la invención, es posible preparar una composición de recubrimiento que comprenda partículas de núcleo y cubierta basadas en gotas emulsionadas que contengan un compuesto orgánico apolar líquido y que tengan un tamaño de partícula en el intervalo de 30 a 300 nm. Este tamaño de partícula puede controlarse por el tipo de compuesto orgánico y la composición monomérica del copolímero catiónico, y/o seleccionando condiciones tales como la temperatura, pH, composición del medio acuoso y, en menor grado, la velocidad de agitación. Una ventaja adicional del presente proceso es que la dispersión de nanopartículas de núcleo y cubierta obtenida es estable bajo diferentes condiciones, aumentando su vida útil o tiempo de almacenamiento, y permitiendo por ejemplo la alteración de su concentración y sistema de disolvente, y la adición de diferentes aglutinantes y componentes auxiliares. La composición de recubrimiento obtenida con el proceso de acuerdo con la invención se puede usar ventajosamente para fabricar ARC porosos en un amplio intervalo de temperaturas sobre diferentes sustratos, que incluyen sustratos termoplásticos que tienen baja resistencia a la temperatura, debido a que el compuesto orgánico se puede eliminar fácilmente de las partículas de núcleo y cubierta por extracción con disolvente o evaporación a temperatura relativamente baja, y se puede usar aglutinante curable a baja temperatura.

El proceso de acuerdo con la invención comprende una etapa 1) en la que un compuesto orgánico apolar A, un copolímero de adición catiónico C, y una cantidad de un medio acuoso a pH 2-6 se mezclan a una relación en masa C/A de 0,1 a 2 para preparar una emulsión de aceite en agua. El compuesto orgánico apolar A usado en el presente documento normalmente es líquido a temperaturas por encima de 0 °C, preferiblemente por encima de 10 o 20 °C, con el fin de preparar una emulsión de aceite en agua. El compuesto A preferiblemente conserva el carácter líquido en las condiciones de fabricación de la emulsión, y durante las etapas posteriores del proceso y almacenamiento. Por otra parte, es una ventaja que durante la fabricación de un ARC a partir de la composición, especialmente durante una etapa de curado, el compuesto A pueda eliminarse fácilmente del recubrimiento por evaporación para crear porosidad. Por lo tanto, el compuesto A tiene preferiblemente un punto de ebullición de al menos 30, 40, 60, 80 o 100 °C, y como máximo de 350, 300, 250, 200 o 150 °C.

El compuesto A utilizado en el proceso de acuerdo con la invención tiene un carácter apolar (o hidrófobo), lo que significa que tiene una solubilidad en agua a temperatura ambiente como máximo de 5 kg/m³ y puede formar una fase separada del agua. El compuesto A es preferiblemente un compuesto que puede dispersarse en agua en

presencia del copolímero C como se describe a continuación. Preferiblemente, el compuesto A tiene una solubilidad en agua a temperatura ambiente como máximo de 4, 3, 2 o 1 kg/m³.

5 Es muy preferido que el compuesto A sea no polimérico. Por no polimérico se entiende en el presente documento que A no se construye a partir de más de 2 unidades monoméricas repetitivas ya que se ha comprobado que, particularmente para aplicaciones donde no es aceptable el curado a alta temperatura, puede requerir un tiempo prolongado para extraer o evaporar el compuesto A de las nano-partículas de núcleo y cubierta cuando el compuesto A es un polímero.

10 El compuesto A preferiblemente es inerte con respecto a otros componentes usados en el proceso o composición de la invención. En una manera especial de operar el proceso de acuerdo con la invención, el compuesto A puede ser reactivo con el aglutinante que se añade en la etapa 3) del proceso como se describe a continuación, especialmente en caso de que el medio acuoso de la composición de recubrimiento final difiera del de la etapa 1) y contenga, por ejemplo, más disolvente orgánico, y el compuesto A presente una solubilidad mejorada en comparación con el medio acuoso durante la preparación de la emulsión. En tal caso, el compuesto A puede extraerse parcialmente de la partícula de núcleo y cubierta dispersa en el medio que también puede contener aglutinante. El compuesto A puede ser, por ejemplo, un compuesto insaturado que puede reaccionar conjuntamente con un aglutinante polimerizable orgánico durante el curado de una capa de recubrimiento.

20 Los ejemplos del compuesto apolar A incluyen compuestos de hidrocarburo, ácidos grasos, alcoholes, ésteres, éteres, compuestos vinílicos y similares. Los ejemplos adecuados incluyen ciclohexano, decano, tolueno, trimetilbenceno, acetato de isoamilo, alcoholes C₈-C₂₂, estireno, alquil (met)acrilatos, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol y similares.

25 En el proceso de acuerdo con la invención, se puede usar un compuesto como compuesto A, pero también se puede aplicar una mezcla de compuestos como se ha definido anteriormente. También es posible usar un compuesto A en el que se disuelve una cantidad menor, por ejemplo menos del 4 o el 2 % en masa, de un compuesto hidrófobo que no satisface la definición anterior, lo que puede ayudar a dispersar el compuesto A. Un ejemplo de una mezcla adecuada es ciclohexano que contiene el 1 % en masa de heptadecano.

30 En la etapa 1) del proceso de acuerdo con la invención, se prepara una emulsión de aceite en agua del compuesto A y un copolímero C de adición catiónico. El copolímero C comprende al menos una unidad de monómero que tiene una carga catiónica y al menos un monómero neutro o no iónico, preferiblemente un monómero apolar cuyo homopolímero correspondiente muestra una solubilidad limitada o nula en agua. En general, el copolímero catiónico debería tener un potencial zeta positivo. Preferiblemente, el copolímero C catiónico no es fácilmente soluble en agua, sino que tiende a formar agregados coloidales, lo que mejora su funcionamiento como estabilizador de la emulsión. El copolímero puede ser un copolímero aleatorio, pero también un copolímero de bloques, y puede comprender comonomeros estirénicos, acrílicos, metacrílicos, olefínicos y/o vinílicos. Dentro del contexto de esta solicitud, todos estos monómeros se denominan conjuntamente monómeros etilénicamente insaturados o monómeros de vinilo, es decir, que incluyen metacrilatos que comprenden un grupo metil-vinilo. Los compuestos acrílicos y metacrílicos normalmente se denominan monómeros (met)acrílicos en la materia. El copolímero de adición puede prepararse ventajosamente usando diversas técnicas de polimerización, como es conocido por una persona experta, y a partir de una gran cantidad de monómeros de vinilo adecuados, ofreciendo una amplia gama de composiciones para el copolímero. Los ejemplos adecuados incluyen polimerizaciones en masa, en solución y en emulsión usando iniciadores de radicales. El copolímero se proporciona preferiblemente como una dispersión en medio acuoso, que puede haber sido el resultado de una polimerización en emulsión de monómeros seleccionados, pero también a partir de la polimerización en un disolvente orgánico seguido de la dispersión del copolímero obtenido en un medio acuoso y opcionalmente neutralizando los grupos funcionales no iónicos, como se conoce en la materia.

50 El documento JP2011111558 no describe la presencia de un componente A en el núcleo que caiga dentro o incluso funcione como el componente A descrito en la presente invención, sino solamente el uso de un núcleo de polímero. Además, tampoco se describe el estabilizador de emulsión C en forma de copolímero de adición catiónico.

55 El documento JP208274261 sugiere en la descripción que el disolvente puede estar presente con el polímero o incluso reemplazar el polímero en el núcleo de las partículas de núcleo y cubierta del documento JP208274261. Sin embargo, no existe una divulgación que permita ni siquiera la presencia de disolvente en el núcleo y particularmente ninguna divulgación habilitante de que sería posible preparar una nanopartícula de núcleo y cubierta sin la presencia de un polímero de los tipos indicados en el documento JP208274261 en el núcleo. Además, el documento JP208274261 no describe el uso del estabilizador de emulsión C en forma de copolímero de adición catiónico.

60 En el proceso de acuerdo con la invención, el copolímero C es preferiblemente un copolímero obtenido a partir de

- al menos un monómero catiónico o básico (M1), que incluye compuestos con un grupo pendiente que puede combinarse con un protón para formar posteriormente un grupo catiónico, como monómeros con un grupo amino terciario,

- al menos un monómero neutro o no iónico (M2), preferiblemente un monómero apolar cuyo homopolímero correspondiente no es fácilmente soluble en medio acuoso, y
- opcionalmente al menos un monómero polar, aniónico o ácido (M3).

5 El comonómero catiónico M1, y opcionalmente M3, aumentará la solubilidad y dispersabilidad del copolímero en un sistema acuoso, mientras que las unidades de monómero M2 no iónico reducirán la solubilidad en agua, y promoverán la formación de agregados y la actividad como estabilizador de emulsión o agente tensioactivo polimérico, mediante interacciones no polares o hidrofóbicas. Una cantidad demasiado alta de M2 puede dar como resultado la insolubilidad y/o la precipitación del copolímero en un medio acuoso. El tipo y la cantidad de comonómeros se seleccionan preferiblemente de modo que el copolímero se pueda dispersar en un medio acuoso en partículas coloidales. Es una ventaja de la presente invención que los copolímeros aleatorios de dichos monómeros ya puedan funcionar como estabilizadores de emulsión en un medio acuoso, omitiendo así la necesidad de utilizar rutas de síntesis más complejas para fabricar copolímeros de bloques. El experto en la materia podrá seleccionar una composición de copolímero adecuada, que también depende del compuesto A a emulsionar y la composición del medio acuoso.

En una realización preferida, el copolímero C utilizado en el método de acuerdo con la invención es un copolímero obtenido a partir de

- 1-25 % molar de al menos un monómero M1,
- 50-99 % molar de al menos un monómero M2, y
- 0-25 % molar de al menos un monómero M3 (sumando la suma de M1, M2 y M3 hasta el 100 %).

Si se usa un comonómero M3 en la preparación del copolímero, especialmente un M3 aniónico, el monómero M1 se usa en tal cantidad, por ejemplo en un exceso molar sobre M3, dando como resultado un copolímero iónico que tiene una carga neta positiva.

Preferiblemente, el copolímero usado en el proceso de acuerdo con la invención es un copolímero catiónico obtenido a partir de

- 5-15 % molar de al menos un monómero M1,
- 75-95 % molar de al menos un monómero M2, y
- 0-10 % molar de al menos un monómero M3.

En realizaciones preferidas adicionales, el copolímero usado en el proceso de acuerdo con la invención es un copolímero catiónico obtenido a partir de al menos el 5, 6, 7, 8, 9 o 10 % molar, y como máximo el 25, 20, 15, 12 o 10 % molar de al menos un monómero M1, y al menos un monómero M2 en una cantidad tal que la suma de M1 y M2 es del 100 % molar.

Los monómeros M1 catiónicos que se pueden usar de manera adecuada en la formación del copolímero C utilizado en el proceso de acuerdo con la invención mediante polimerización por adición que incluye monómeros de vinilo con un grupo amino funcional pendiente, que pueden ser monómeros no iónicos que pueden neutralizarse durante o después de formar el copolímero, monómeros con un grupo amino funcional ya neutralizado o monómeros de vinilo con un grupo de amonio cuaternario permanente.

Los ejemplos de monómeros de vinilo que llevan grupos amino funcionales no iónicos incluyen N,N-dimetilaminoetil (met)acrilato, N,N-dimetilaminohexil (met)acrilato, N,N-dietilaminoetil (met)acrilato, N-metil-N-butil-aminoetil (met)acrilato, terc-butilaminoetil (met)acrilato, N,N-dimetilaminopropil (met)acrilato, 2-(1,1,3,3-tetrametilbutilamino)etil (met)acrilato, beta-morfolinoetil (met)acrilato, 4-(beta-acriloxietil) piridina, vinilbencilaminas, vinilfenilaminas, 2-vinilpiridinas o 4-vinilpiridinas, p-aminoestirenos, dialquiminoestirenos como N,N-diaminometilestireno, dialilaminas sustituidas, N-vinilpiperidinas, N-vinilimidazol, N-vinilimidazolina, N-vinilpirazol, N-vinilindol, (met)acrilamidas N-sustituidas como 2-(dimetilamino)etil (met)acrilamida, 2-(t-butilamino)etil (met)acrilamida, 3-(dimetilamino)propil (met)acrilamida, (met)acrilamida, N-aminoalquil (met)acrilamidas, vinil éteres como 10-aminodecil vinil éter, 9-aminooctil vinil éter, 6-(dietilamino) hexil vinil éter, 5-aminopentil vinil éter, 3-aminopropil vinil éter, 2-aminoetil vinil éter, 2-aminobutil vinil éter, 4-aminobutil vinil éter, 2-dimetilaminoetil vinil éter, N-(3,5,5-trietilhexil) aminoetil vinil éter, N-ciclohexilaminoetil vinil éter, N-terc-butilaminoetil vinil éter, N-metilaminoetil vinil éter, N-2-etilhexilaminoetil vinil éter, N-t-octilaminoetil vinil éter, beta-pirrolidinoetil vinil éter, o (N-beta-hidroxi-etil-N-metil) aminoetil vinil éter. También pueden usarse ureido o tiourea cíclicos que contienen monómeros etilénicamente insaturados como (met)acriloxietil etilenurea, (met)acriloxietil etilentiourea, (met)acrilamida etilenurea, (met)acrilamida etilentiourea y similares. Los monómeros preferidos son (met)acrilatos y (met)acrilamidas con función amino; especialmente N,N-dialquilaminoalquil (met)acrilatos, más específicamente t-butilaminoetil metacrilato, dimetilaminopropil metacrilato, dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) o dietilaminoetil metacrilato (DEAEMA), más preferiblemente DMAEMA y DEAEMA.

Los ejemplos dados anteriormente de monómeros M1 adecuados y preferidos también se pueden usar en su forma ionizada, tratando con, por ejemplo, un ácido, preferiblemente un ácido orgánico como un ácido carboxílico, antes de la polimerización.

5 Los ejemplos adecuados de monómeros M1 con un grupo de amonio cuaternario permanente incluyen cloruro de metacrilamidopropil trimetilamonio (MAPTAC), cloruro de dialil dimetilamonio (DADMAC), cloruro de metacrilato de etil 2-trimetilamonio (TMAEMC) y sales de amonio cuaternario de monómeros (met)acrílicos y (met)acrilamido sustituidos.

10 Los monómeros M2 neutros o no iónicos que se pueden usar de manera adecuada para formar el copolímero utilizado en el proceso de acuerdo con la invención mediante polimerización por adición incluyen una amplia gama de monómeros etilénicamente insaturados o monómeros de vinilo, incluyendo varios comonómeros estirénicos, (met)acrílicos, olefínicos y/o vinílicos. El al menos un monómero M1 es preferiblemente hidrófobo. Preferiblemente, el copolímero catiónico comprende una cierta cantidad de comonómeros no hidrosolubles o hidrófobos que
15 promoverán que el copolímero, al no ser totalmente soluble en agua, se autoensamble en partículas coloidales o agregados en un medio acuoso. El experto en la materia podrá seleccionar combinaciones adecuadas de monómeros y sus contenidos basándose en la información desvelada en esta descripción y experimentos, posiblemente asistida por algunos experimentos adicionales, y dependiendo de la composición del copolímero (como los tipos y cantidades de M1 y M2), las condiciones (como la composición del disolvente, la temperatura, el
20 pH) y el tipo de compuesto A.

Los monómeros M2 de estireno adecuados incluyen estireno, alfa-metilestireno y otros estirenos sustituidos. Los monómeros (met)acrílicos M2 adecuados incluyen alquil o cicloalquil (met)acrilatos, preferiblemente alquil C₁-C₁₈ (met)acrilatos o alquil C₁-C₈ (met)acrilatos, como metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, butil (met)acrilato (todos los isómeros), isobutil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, propil (met)acrilato (todos los isómeros) o isobornil (met)acrilato. Los monómeros (met)acrílicos más preferidos incluyen metil metacrilato (MMA), etil metacrilato (EMA), n-butil metacrilato (BMA). De manera similar, se pueden usar N-alquil (met)acrilamidas como monómero M2. También se pueden usar otros monómeros que pueden copolimerizarse con M1 como monómero
25 M2, incluido butadieno, monómeros de vinilo como cloruro de vinilo, laurato de vinilo, vinil alquil éteres y similares.

30 Como monómero M3 pueden usarse diversos compuestos que pueden copolimerizarse con M1 y M2, que incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, monómeros de vinilo tales como vinilpirrolidona, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo o propionato de vinilo y similares. También se pueden usar monómeros aniónicos o ácidos M3 para formar el copolímero usado en el método de acuerdo con la invención, como monómeros con un grupo ácido fosfórico, sulfónico o carboxílico pendiente. Los monómeros adecuados incluyen monómeros vinílicos con un grupo ácido carboxílico, siendo ejemplos ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, como ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico y especialmente monómeros (met)acrílicos con un grupo ácido carboxílico, tal como ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA) y β-carboxietilacrilato. Un copolímero que comprende grupos aniónicos y catiónicos se puede denominar polianfolito. Las interacciones intra e intermoleculares resultantes entre
35 los grupos iónicos pueden mejorar su funcionamiento como estabilizadores de emulsión en el proceso de la invención.

40 En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, el copolímero catiónico se obtiene a partir del 5-15 % molar de al menos un monómero M1 seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos y (met)acrilamidas con funciones amino, y el 85-95 % molar de al menos un monómero M2 seleccionado del grupo de alquil C₁-C₁₈ (met)acrilatos.

45 En otras realizaciones preferidas del proceso de acuerdo con la invención, se aplica un copolímero catiónico que se obtiene a partir del 5-10 % molar de dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) como monómero M1, y el 90-95 % molar de MMA como monómero M2, o un copolímero compuesto del 5-12 % molar de DMAEMA y el 88-95 % molar de isobornil acrilato (IBOA).

50 En el proceso de acuerdo con la invención, la masa molar del copolímero C puede variar ampliamente. Normalmente, el copolímero tiene una masa molar promedio en peso (Mw) en el intervalo de 1-500 kDa (kg/mol), preferiblemente la Mw es de al menos 2, 5, 10, 15 o incluso de 20 kDa, pero como máximo de 250, 200, 150, 100, 50 o incluso de 40 kDa para optimizar la actividad como estabilizador de emulsión. La masa molar del copolímero puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando polimetilmetacrilatos de masas molares conocidas como patrón y hexafluoro iso-propanol como disolvente.

55 En la etapa 1) del proceso de acuerdo con la invención, se prepara una emulsión de aceite en agua mezclando el compuesto A y el copolímero C en un medio acuoso a pH 2-6, como resultado de la presencia de ácido orgánico y/o inorgánico o compuestos tampón. Dentro de este intervalo de pH, el copolímero C se cargará catiónicamente, también si el monómero M1 tiene un grupo pendiente de amina terciaria (neutralizado). La temperatura para la mezcla no es crítica, pero generalmente es de temperatura ambiente a aproximadamente 50 °C.

65

Por medio acuoso se entiende en el presente documento un líquido que comprende agua. El medio acuoso, además del agua, puede comprender al menos un disolvente orgánico que puede disolverse o mezclarse con agua, como alcoholes, cetonas, ésteres o éteres. Los ejemplos incluyen 1,4-dioxano, acetona, acetato de dietilo, propanol, etanol, metanol, butanol, metil etil cetona, metil propil cetona y tetrahidrofurano. Preferiblemente, el medio acuoso comprende agua y un alcohol alifático (C₁-C₈) inferior, como metanol, etanol, iso-propanol o 1-metoxipropan-2-ol, más preferiblemente etanol o iso-propanol. Si hay presente un disolvente orgánico, su cantidad se selecciona para que el compuesto A y el copolímero C no se disuelvan, asegurando la formación de gotas emulsionadas de compuesto A y copolímero C. Preferiblemente, la cantidad de disolvente orgánico es como máximo del 10 % en masa, más preferiblemente como máximo del 8, 6 o 4 % en masa (basado en la composición total). Preferiblemente, la composición de disolvente del medio acuoso también es adecuada para la siguiente etapa 2) de formación de una capa de cubierta.

En el proceso de acuerdo con la invención, la manera y el orden en el que se añaden los componentes A y C y se mezclan con el medio acuoso no es particularmente crítico. Por ejemplo, el compuesto A y el copolímero C pueden añadirse simultánea o secuencialmente, de forma opcional bajo agitación. La formación de gotas emulsionadas puede facilitarse mediante agitación, por ejemplo con una barra de agitación a velocidad relativamente baja, con un mezclador de alta velocidad, con un homogeneizador de alta presión o con sonicación. Las velocidades de agitación reales (o ajustes similares cuando se usan dispositivos de mezcla alternativos como se ha ejemplificado anteriormente) pueden variar y se seleccionan para realizar una emulsión de aceite en agua como se determina mediante experimentación rutinaria por el experto.

En la etapa de preparar una emulsión de aceite en agua mezclando el compuesto orgánico A y el copolímero C en medio acuoso, la relación en masa de C a A es de 0,1 a 2. Se necesita una cierta cantidad mínima de copolímero catiónico para estabilizar la emulsión, pero también para dotar a las gotas emulsionadas de un cierto nivel de carga relevante para formar una capa de cubierta de precursor de óxido inorgánico al menos parcialmente reaccionado en la etapa 2) posterior. Una cantidad demasiado alta de copolímero, es decir, una cantidad relativamente baja de compuesto A, podría reducir el nivel de porosidad potencial que se puede formar en una capa de recubrimiento a partir de la composición tal como se obtiene. Por lo tanto, la relación en masa C/A es preferiblemente de al menos 0,15, 0,2, 0,3 o 0,4, y como máximo de 1,5, 1,2, 1,0, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6 o 0,5.

Si se desea, en el proceso de acuerdo con la invención, se puede añadir un tensioactivo convencional adicional de baja masa molar en la etapa 1), para ayudar a la formación de gotas dispersadas y para estabilizar adicionalmente la emulsión obtenida. El tensioactivo utilizado puede ser no iónico, catiónico o aniónico, o una combinación de los mismos. Preferiblemente, no se usa nada, o solo una pequeña cantidad de tensioactivo, tal como el 0,1-3, más preferiblemente el 0,2-1,5 % en masa.

El proceso de la invención da como resultado la etapa 1) en una dispersión del 1-50 % en masa de gotas emulsionadas (en base a la emulsión total). La emulsión se puede preparar con un amplio intervalo de concentración de partículas emulsionadas, dependiendo de las etapas y usos posteriores. Generalmente, se prefiere una concentración relativamente alta en la etapa 1), permitiendo una dilución adicional con agua u otros disolventes de acuerdo con se requiera durante las etapas posteriores. Preferiblemente, se prepara una dispersión en la etapa 1) que contiene al menos el 2, 4, 6, 8 o 10 % en masa de gotas emulsionadas, y como máximo del 40, 30, 25 o 20 % en masa. En base a la información proporcionada anteriormente, la persona experta puede determinar las cantidades relativas de compuesto A, copolímero C, medio acuoso y opcionalmente otros compuestos a usar en el proceso.

El proceso de la invención da como resultado, en la etapa 1), una dispersión de gotas emulsionadas de tamaño de partícula 30-300 nm. La formación y el tamaño de las gotas emulsionadas se pueden controlar mediante diversas técnicas, por ejemplo, mediante dispersión dinámica de la luz (DLS). En vista de usar la composición obtenida con el proceso de acuerdo con la invención para preparar un recubrimiento AR, las variables del proceso como se ha descrito anteriormente se seleccionan de manera que el tamaño de partícula sea preferiblemente de al menos 35, 40, 45 o 50 nm, y como máximo de 250, 200, 175, 150 o 125 nm (medido con DLS).

El proceso de la invención comprende una etapa 2) de proporcionar una capa de cubierta de óxido inorgánico a las gotas emulsionadas, añadiendo a la emulsión obtenida en la etapa 1) al menos un precursor de óxido inorgánico para dar como resultado nanopartículas de núcleo-cubierta orgánicas/inorgánicas con una relación en masa de núcleo/cubierta de 0,2 a 25. El núcleo en el presente documento es la suma de compuesto A y estabilizador de emulsión C y la cubierta es equivalente de SiO₂ del precursor de óxido inorgánico. Por equivalente de óxido metálico de precursor de óxido inorgánico en el presente documento se entiende la masa de óxidos de los precursores que se convierten, por conversión completa, en óxidos metálicos, tales como TMOS y TEOS cada uno que cuenta como un SiO₂, tetraisopropóxido de titanio cada uno que cuenta como un TiO₂ y nitrato de aluminio que cuenta como medio Al₂O₃. En la etapa 2) del proceso de acuerdo con la invención, las gotas emulsionadas actúan como molde sobre el que se forma una capa de cubierta a partir de partículas de sol de precursor parcialmente reaccionado. Dicha formación de una capa de cubierta inorgánica mediante un proceso de sol-gel se ha descrito en muchas publicaciones, que incluyen documentos citados en esta solicitud, y en publicaciones a las que se hace referencia.

Los precursores de óxidos inorgánicos adecuados incluyen sales metálicas, quelatos metálicos y compuestos organometálicos, preferiblemente alcóxidos metálicos, y combinaciones de los mismos. Dichos compuestos pueden experimentar diversas reacciones de hidrólisis y/o condensación en un medio acuoso para finalmente formar los correspondientes óxidos u óxidos mixtos. Dentro de la presente aplicación, se considera que el silicio (Si) es un metal. Los metales adecuados incluyen Si, Al, Bi, B, In, Ge, Hf, La y lantánidos, Sb, Sn, Ti, Ta, Nb, Y, Zn y Zr, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el metal es al menos uno de Si, Al, Ti y Zr. Los precursores preferidos incluyen alcoxi silanos, preferiblemente tetra- o tri-alcoxi silanos como tetrametoxi silano (TMOS), tetraetoxi silano (TEOS), metiltrimetoxi silano, metiltrietoxi silano, tetraisopropóxido de titanio, nitrato de aluminio, butóxido de aluminio, nitrato de itrio y butóxido de zirconio. Dichos compuestos precursores pueden reaccionarse o hidrolizarse previamente de forma parcial para formar especies oligoméricas, normalmente en forma de partículas de tamaño nanométrico de aproximadamente 1-20, 1-10 o incluso 1-5 nm, también denominadas partículas de sol.

En una realización preferida de la invención, el al menos un precursor inorgánico comprende un alcoxi silano, más preferiblemente TMOS y/o TEOS. Preferiblemente, la capa de cubierta formada sustancialmente consiste en sílice (precursor) como óxido inorgánico, la cubierta, por ejemplo, comprende al menos el 80, 85 o 90 % molar de Si como metal en el óxido inorgánico, más preferiblemente al menos el 95 % molar de Si.

En el proceso de acuerdo con la invención, la etapa de formar una capa de cubierta a partir del precursor sobre el molde para dar como resultado nanopartículas de núcleo y cubierta normalmente se realiza en condiciones suaves. Como se ha mencionado anteriormente, el medio acuoso puede comprender un disolvente orgánico que es miscible con agua, como alcoholes, cetonas, ésteres o éteres, preferiblemente un alcohol como metanol, etanol o isopropanol. El agua sirve como disolvente o diluyente para la composición, pero también reaccionará con el precursor de óxido inorgánico, por ejemplo con un alcoxi silano. La cantidad de agua presente en la composición es, por tanto, al menos la cantidad necesaria para dicha reacción o reacciones deseadas, como la hidrólisis (parcial) de, por ejemplo, tetraetoxi silano. En caso de que se pretenda una hidrólisis completa de TEOS, la composición debe contener agua en al menos una relación molar de 4:1 respecto al Si.

La temperatura no es demasiado crítica en esta etapa del proceso de la invención y puede variar ampliamente siempre que no se rompa la emulsión. La temperatura puede ser de hasta 100 °C, pero normalmente es a temperatura ambiente, es decir, de aproximadamente 15 a 40 °C. Dado que dicha reacción de hidrólisis es exotérmica, el enfriamiento puede usarse para controlar la temperatura en esta etapa. El pH está en el intervalo de 2-6, preferiblemente de 3-5 o 3-4,5. Una ventaja de aplicar dichas condiciones es que las nanopartículas formadas a partir del precursor normalmente tienen una carga negativa y se depositarán al menos parcialmente sobre el exterior de gotas emulsionadas de carga opuesta. De esta manera, se puede formar una capa abierta o "esponjosa" o más condensada de óxido inorgánico (precursor) alrededor de las partículas de la emulsión, dependiendo de las condiciones de reacción.

En el proceso de acuerdo con la invención, formar una capa de cubierta del precursor sobre las gotas de molde se realiza en una proporción tal de masa de precursor de óxido inorgánico a molde orgánico que se producen nanopartículas de núcleo y cubierta orgánicas/inorgánicas con una relación en masa de núcleo/cubierta de 0,2 a 25. Se prefiere que la relación en masa de núcleo/cubierta sea de 0,2 a 5 y particularmente de 0,2 a 2. Más preferiblemente, el proceso da como resultado nanopartículas de núcleo y cubierta con una relación en masa de núcleo/cubierta de 0,3-2, más preferiblemente de 0,4-1,8. La alta relación en masa de núcleo y cubierta tal como de 2 a 25 y particularmente de 4 a 23 es particularmente ventajosa cuando no se incluye una etapa 3) de adición de ligante separada en el método de acuerdo con la invención. En este caso, el precursor de óxido añadido en la etapa 2) también puede actuar como aglutinante integrado, en el sentido de que parte del precursor de óxido formará la cubierta de las nanopartículas de núcleo-cubierta y parte del precursor de óxido permanecerá no unido o solo se unirá de forma muy débil a las nanopartículas y durante la preparación del ARC actuará como ligante.

La formación de una capa de cubierta a partir del precursor en el molde puede controlarse midiendo el cambio en las dimensiones de las gotas emulsionadas, por ejemplo, por DLS. Aunque la técnica de DLS tiene sus inconvenientes, por ejemplo, la detección principalmente de las partículas más grandes, y que el tamaño de las partículas también puede cambiar como resultado de compuestos liberados del precursor, como un alcohol, que podría ser absorbido en el núcleo, se trata de un proceso simple y conveniente para observar la formación de la cubierta. La formación de la cubierta puede ralentizarse o detenerse cuando la carga neta de la partícula de núcleo emulsionada ha disminuido debido a que el óxido inorgánico (precursor) tiene una carga opuesta a la del copolímero. Es probable que quede cierto nivel de carga para mantener las partículas dispersas. Como se cree que la formación de la cubierta resulta de la formación de complejos de nanopartículas inorgánicas con la capa externa de las gotas emulsionadas que comprenden copolímero catiónico, se espera que se forme una estructura abierta o esponjosa en el medio acuoso, en lugar de una capa densa (como en partículas secas).

En realizaciones del proceso de acuerdo con la invención, la estructura de la cubierta formada, al igual que su densidad o propiedades superficiales, puede optimizarse adicionalmente extendiendo el tiempo de reacción, haciendo reaccionar con un agente de acoplamiento u otro tratamiento conocido en la materia. El espesor de la capa de cubierta así formada normalmente está en el intervalo de 1-20 nm, preferiblemente de 2-10 nm. El espesor de la cubierta de las nanopartículas de núcleo y cubierta y su morfología se puede evaluar en partículas con técnicas

como TEM, especialmente crio-TEM, SAXS o SANS. Considerando la capa de cubierta relativamente delgada, el tamaño de partícula de las partículas de núcleo y cubierta está en intervalos similares a los de las gotas emulsionadas.

5 Con el proceso de acuerdo con la invención se obtienen nanopartículas de núcleo y cubierta dispersas, cuya composición muestra una estabilidad de almacenamiento y manejo notablemente buena, lo que significa que la composición muestra poca tendencia a cambiar la viscosidad o la gelificación en comparación con otras dispersiones basadas en procesos de sol-gel. Se descubrió además que el contenido de sólidos de la dispersión se puede ajustar por evaporación o dilución con agua o un disolvente orgánico como un alcohol, lo que aumenta enormemente las posibilidades de ajustar la composición para que coincida con los requisitos para aplicaciones de recubrimiento.

15 El proceso de acuerdo con la invención comprende preferiblemente una etapa adicional 3) de añadir el 2-70 % en masa de al menos un compuesto polimérico o polimerizable como aglutinante (% en masa basado en la suma de partículas de núcleo y cubierta y aglutinante). En principio, la composición obtenida después de la etapa 2) puede usarse para formar un ARC sobre un sustrato, que muestra un cierto nivel de adhesión a la superficie del sustrato después del secado y opcionalmente curado, que resulta de una reacción adicional del precursor de óxido inorgánico, que generalmente no ha reaccionado completamente durante la preparación de la capa del cubierta. Preferiblemente, se añade un aglutinante en la etapa 3) a la composición de recubrimiento AR, aglutinante que puede ser al menos un compuesto polimérico o polimerizable inorgánico u orgánico. Al formar un ARC a partir de la composición, el aglutinante puede actuar como formador de película y mantener unidas las nanopartículas de núcleo y cubierta, dando como resultado propiedades mecánicas mejoradas del recubrimiento formado y una mejor adhesión a un sustrato después de secado y/o curado. La adición de aglutinante reducirá el nivel de porosidad de un recubrimiento fabricado a partir de la composición. De este modo, en la etapa 3) del proceso se añade preferiblemente al menos el 2, 5, 10, 15, 20 o 25 % en masa de aglutinante, pero como máximo se usa el 65, 55, 50, 40 o 30 % en masa (basado en la suma de partículas de núcleo y cubierta y aglutinante) de aglutinante.

30 Los aglutinantes orgánicos adecuados en el proceso de acuerdo con la invención incluyen una gama de polímeros diferentes y monómeros curables térmicamente o por radiación, por ejemplo, UV, como saben los expertos en la materia. Los aglutinantes orgánicos, especialmente los aglutinantes curables por radiación, generalmente tienen la ventaja de que se pueden curar a temperaturas relativamente bajas, preferiblemente inferiores a 250 °C, compatibles con, por ejemplo, sustratos termoplásticos, y en los que también el compuesto orgánico A puede evaporarse a partir de las nanopartículas hasta crear in situ partículas huecas. Puede preferirse el uso de aglutinantes inorgánicos para dar como resultado recubrimientos con unas propiedades mecánicas y una durabilidad mejoradas, pero que a menudo requieren el curado a temperaturas elevadas de aproximadamente 250-900 °C. Una ventaja de la presente invención es que el proceso permite que el experto seleccione y utilice un aglutinante que proporcione las propiedades deseadas para una determinada aplicación del recubrimiento. Ejemplos de aglutinantes orgánicos adecuados que pueden aplicarse incluyen composiciones curables por radicales, iniciadas por peróxido o por fotocompuestos, que comprenden monómeros de vinilo y polímeros de vinilo que tienen grupos insaturados, como acrilatos, metacrilatos, maleato/éteres de vinilo, etc.) o poliésteres o poliuretanos insaturados curables por radicales en estireno y/o (met)acrilatos.

45 Los aglutinantes inorgánicos adecuados en el proceso de preparación de una composición de recubrimiento AR de la invención incluyen precursores de óxido inorgánico como alcóxidos metálicos, quelatos metálicos, sales metálicas y mezclas de los mismos. Los metales adecuados incluyen al menos un elemento seleccionado entre Si, Al, Be, Bi, B, Fe, Mg, Na, K, In, Ge, Hf, La y lantánidos, Sb, Sn, Ti, Ta, Nb, Y, Zn, y Zr, preferiblemente el metal es al menos un elemento seleccionado entre Si, Al, Ti y Zr. Los precursores de óxido inorgánico adecuados incluyen aquellos compuestos que pueden reaccionar mediante reacciones de hidrólisis y/o condensación para formar el óxido correspondiente, como es bien conocido en la materia. El precursor de óxido inorgánico (que en el contexto de la presente invención se considera polimerizable a través de, por ejemplo, hidrólisis y/o condensación, o polimerizado en una fase vítrea, de sol-gel o cristalina) puede ser una sal metálica o un compuesto organometálico, como un alcoxi, un ariloxi, un halogenuro, un nitrato o un compuesto de sulfato, y combinaciones de los mismos. Los precursores preferidos incluyen alcoxi silanos, incluyendo derivados halogenados, especialmente fluorados, como tetrametoxi silano (TMOS), tetraetoxi silano (TEOS), metiltrimetoxi silano, metiltriethoxi silano, fluoroalcoxisilanos como trifluoropropil trimetoxi silano, tetrakispropóxido de titanio, nitrato de aluminio, butóxido de aluminio, nitrato de itrio y butóxido de zirconio. Más preferiblemente, el precursor comprende TMOS y/o TEOS.

60 El precursor de óxido inorgánico puede ser una mezcla de compuesto precursor de óxido inorgánico y óxido inorgánico correspondiente. Dicha mezcla puede dar lugar, por ejemplo, en caso de que un compuesto precursor reaccione o se hidrolice previamente de forma parcial en medio acuoso durante la preparación de la composición para formar especies oligoméricas, normalmente en forma de partículas de tamaño nanométrico, que es un proceso bien conocido en la tecnología sol-gel.

65 En una realización preferida adicional, el aglutinante usado en el proceso de la invención comprende una mezcla de diferentes precursores de óxido inorgánico, en cuyo caso normalmente se forma un óxido inorgánico mixto como se conoce, por ejemplo, para diferentes vidrios. En dicho óxido mixto, los elementos se conectan a través de átomos de

oxígeno para formar parte de una red iónica o covalente, en lugar de estar presentes como una mezcla física de diferentes óxidos. Dentro del contexto de la presente descripción, el óxido inorgánico mixto se refiere a dicha definición. La formación de un óxido mixto puede determinarse, por ejemplo, evaluando los cambios en el punto isoelectrónico de óxidos, por ejemplo, en forma de capas delgadas formadas a partir de diferentes composiciones, o mediante técnicas analíticas, como IR y RMN en estado sólido. Sin embargo, es habitual en la materia definir la composición de dicho óxido inorgánico mixto por las cantidades teóricas de óxido inorgánico para cada metal presente, por ejemplo, la composición de un aluminosilicato preparado a partir de precursores de óxido de Si y Al normalmente se expresa en contenidos de sílice y alúmina. En el caso de un óxido mixto como aglutinante, un elemento metálico principal se selecciona preferiblemente entre Si, Al, Ti y Zr, y un segundo elemento se selecciona entre Si, Al, Be, Bi, B, Fe, Mg, Na, K, En, Ge, Hf, La y lantánidos, Sb, Sn, Ti, Ta, Nb, Y, Zn y Zr, con una relación molar de elemento principal a segundo elemento de aproximadamente 75:25 a 99: 1

Preferiblemente, el aglutinante usado en la etapa 3) del proceso comprende una mezcla de un precursor de sílice y un precursor de óxido de Al o de óxido de Y, ya que el óxido mixto formado muestra una alta resistencia o durabilidad en exteriores.

El proceso de acuerdo con la invención también puede comprender la adición de una combinación de aglutinantes inorgánicos y orgánicos, para, por ejemplo, mejorar adicionalmente las propiedades del recubrimiento resultante, como el comportamiento antiincrustante, o mejorar la adhesión al sustrato. Estos aglutinantes pueden formar polímeros o redes por sí solos, pero también pueden co-reaccionar.

En una realización preferida, el aglutinante utilizado en el proceso de acuerdo con la invención consiste en al menos un precursor de óxido inorgánico.

El proceso de acuerdo con la invención puede comprender opcionalmente una etapa adicional de adición de al menos un componente auxiliar, que normalmente es un componente sólido o no volátil. Preferiblemente, los componentes auxiliares se añaden en una cantidad de menos del 20 % en masa en base a la suma de partículas de núcleo y cubierta y aglutinante, más preferiblemente de menos del 10 o 5 % en masa. Estos componentes se pueden añadir para ayudar en el procesamiento de la composición de recubrimiento o para afectar a otras funcionalidades del recubrimiento que se realizará a partir de la composición. Los ejemplos de componentes auxiliares incluyen ácidos, agentes tampón, catalizadores, agentes de acoplamiento, tensioactivos, agentes antiespumantes, agentes quelantes, agentes de deslizamiento, agentes espesantes y agentes de nivelación.

El proceso de acuerdo con la invención comprende opcionalmente una etapa adicional de ajuste del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento eliminando o añadiendo agua y/o disolvente orgánico. La composición de recubrimiento AR hecha con el proceso de la invención normalmente tiene un contenido de sólidos de menos de aproximadamente el 20, 15, 10, 5 o incluso el 3 % en masa, y un contenido mínimo de sólidos de aproximadamente el 0,1 % en masa, preferiblemente de al menos el 0,2, 0,5 o 1,0 % en masa. Dentro del contexto de esta solicitud, el contenido de sólidos significa el total de componentes añadidos excluyendo el compuesto A, el agua y los disolventes orgánicos, que es la suma del copolímero C, el precursor de óxido inorgánico, el aglutinante y los componentes auxiliares.

La composición preparada con el proceso de la invención comprende agua y disolvente orgánico como se ha definido anteriormente, el agua y el disolvente orgánico también se denominan conjuntamente disolvente. El disolvente de la composición de recubrimiento obtenido con el proceso es un componente líquido que contiene los otros componentes de recubrimiento en estados coloidales, dispersos o disueltos, y por lo tanto también podría denominarse diluyente. La cantidad de disolvente puede variarse para obtener una viscosidad deseada de la composición de recubrimiento, viscosidad que puede ser relativamente baja para permitir la aplicación fácil a un sustrato en películas delgadas, por ejemplo, para usar como recubrimiento AR. Normalmente, la viscosidad de la composición de recubrimiento es de al menos aproximadamente 0,6 mPa·s, preferiblemente de al menos 1,0 o 2,0 mPa·s. Dependiendo de la tecnología de deposición aplicada, la viscosidad puede llegar a 1000 mPa·s. Preferiblemente, la viscosidad es como máximo de 500, 300 o 200 mPa·s. para preparar capas delgadas de espesor homogéneo. La viscosidad se puede medir con métodos conocidos, por ejemplo con un Ubbelohde PSL ASTM IP n.º 1 (tipo 27042) especialmente para gamas de baja viscosidad, o con un viscosímetro Brookfield. El contenido de sólidos se puede ajustar eliminando el disolvente, por ejemplo, por evaporación o añadiendo disolvente.

En un aspecto preferido adicional del proceso de acuerdo con la invención, el pH de la composición de recubrimiento obtenida se modifica a un nivel en el que el óxido inorgánico y/o su precursor, presente en partículas de núcleo y cubierta y/o como aglutinante, no reaccionarán, incluyendo la reacción al menos solo muy lentamente, para evitar la aglomeración de partículas de núcleo y cubierta y el curado prematuro del aglutinante, en el caso de precursores de sílice preferiblemente a un pH de aproximadamente 2-3, o incluso por debajo de 2 (medido con un electrodo de pH convencional en dispersión acuosa o alcohólica). De esta forma, el proceso da como resultado una composición con propiedades de almacenamiento favorables y una vida útil prolongada. Para ajustar el pH, se puede añadir un ácido inorgánico u orgánico, como una solución de ácido nítrico.

El almacenamiento a una temperatura por debajo de temperatura ambiente, más preferiblemente por debajo de 15 o 10 °C pero por encima de la temperatura de congelación, también aumentará la vida útil de la composición de recubrimiento obtenida.

5 Las etapas descritas anteriormente del proceso de acuerdo con la invención normalmente se realizan a presión ambiente, pero la persona experta se dará cuenta de que también se puede aplicar una presión incrementada (o reducida).

10 La invención se refiere además a una composición de recubrimiento AR obtenida con el proceso de acuerdo con la invención como se ha descrito anteriormente, que incluye todas las combinaciones y perturbaciones de las etapas, componentes, características y realizaciones indicadas.

15 En un aspecto adicional, la invención también se refiere a un proceso para preparar un ARC sobre un sustrato transparente que comprende las etapas de

- aplicar la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención u obtenida con el proceso de acuerdo con la invención al sustrato, y
- secar y curar la capa de recubrimiento aplicada.

20 El sustrato transparente sobre el que se puede aplicar la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención puede variar ampliamente, y puede ser orgánico o inorgánico y de diversas geometrías. Preferiblemente, el sustrato es transparente para al menos luz visible. Los sustratos adecuados incluyen vidrios inorgánicos (por ejemplo, vidrio de borosilicato, vidrio de cal sodada, vidrio cerámico, vidrio de aluminosilicato) y plásticos (por ejemplo, PET, PC, TAC, PMMA, PE, PP, PVC y PS) o materiales compuestos como laminados. Preferiblemente, el sustrato es un
25 vidrio, como vidrio de borosilicato, preferiblemente un vidrio plano como vidrio flotado con superficie lisa o estampada.

30 La composición de recubrimiento de la invención se puede aplicar directamente al sustrato, pero también a otra capa de recubrimiento ya presente en el sustrato, como una capa de barrera para iones alcalinos, una capa promotora de la adhesión, una capa de recubrimiento duro, o una capa que tiene un índice de refracción más alto (que el sustrato).

35 El proceso de acuerdo con la invención también puede aplicar más de una capa de recubrimiento, preferiblemente con secado intermedio realizado después de la aplicación de cada capa. En algunas realizaciones, el secado y el curado intermedios se llevan a cabo después de aplicar algunas o todas las capas.

40 En el proceso de acuerdo con la invención, la composición de recubrimiento AR se puede aplicar al sustrato con diversas técnicas de deposición, como es sabido por una persona experta en la fabricación de capas delgadas de recubrimiento homogéneas. Los métodos adecuados incluyen recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por laminación, recubrimiento por matriz con ranura, recubrimiento por aerosol y similares. Los métodos preferidos son el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento por laminación y el recubrimiento por matriz con ranura. El espesor de la capa de recubrimiento húmeda a aplicar depende de la cantidad de componentes formadores de película sólida en la composición de recubrimiento, y del espesor de capa deseado después del secado y curado subsiguientes. El experto podrá seleccionar métodos y condiciones apropiados de acuerdo con la situación.

45 La composición de recubrimiento se aplica preferiblemente al sustrato para fabricar un recubrimiento AR de una sola capa con dicho espesor húmedo que dará como resultado un espesor después del secado y/o curado de aproximadamente 20 nm o más, preferiblemente el recubrimiento curado aplicado tiene una capa de un espesor de al menos aproximadamente 50 o 70 nm y como máximo de aproximadamente 200, 180, 160 o 140 nm. En el caso
50 de un recubrimiento de múltiples capas, la persona experta puede seleccionar diferentes espesores de capa.

55 En el proceso de recubrimiento de acuerdo con la invención, la etapa de secado y curado de la composición de recubrimiento aplicada comprenderá secar para evaporar al menos parte del disolvente y otros componentes volátiles que incluyen el compuesto A, y a continuación curarlo para completar la reacción del aglutinante en, por ejemplo, óxido u óxidos inorgánicos, y la eliminación de volátiles residuales y opcionalmente componentes orgánicos no volátiles como el copolímero, dependiendo de la temperatura de curado.

60 El secado tiene lugar preferiblemente en condiciones ambientales (por ejemplo, 15-30 °C), aunque también pueden usarse temperaturas elevadas (por ejemplo, hasta aproximadamente 250 °C, más preferiblemente hasta 100, 50 o 40 °C) para acortar el tiempo total de secado. El secado puede promoverse aplicando un flujo de gas inerte o reduciendo la presión. Las condiciones de secado específicas pueden ser determinadas por una persona experta en la materia en base a los componentes a evaporar.

65 Durante el secado también puede eliminarse al menos parcialmente el compuesto A y/o el disolvente orgánico contenido en las partículas de núcleo y cubierta dispersadas, dando como resultado partículas porosas o huecas.

Una ventaja específica de la invención es que se puede realizar un recubrimiento AR a temperatura relativamente baja, lo que permite el uso de sustratos con resistencia térmica limitada, como sustratos de plástico, de tal manera que realizar el proceso de la invención, también la etapa de curado, se realiza a una temperatura compatible con el sustrato. Después de curar, se obtiene de este modo un sustrato provisto de un recubrimiento poroso y que muestra las propiedades AR.

Preferiblemente, la capa aplicada se cura después del secado, es decir, después de eliminar sustancialmente los volátiles. El curado se puede realizar usando varias técnicas que incluyen curado térmico, calentamiento instantáneo, curado por UV, curado por haz de electrones, curado inducido por láser, curado por radiación gamma, curado por plasma, curado por microondas o combinaciones de los mismos. Las condiciones de curado dependen de la composición de recubrimiento y del mecanismo de curado del aglutinante, y del tipo de sustrato. El experto puede seleccionar técnicas y condiciones adecuadas. Se prefieren los recubrimientos de curado térmico a, por ejemplo, temperaturas superiores a 250 °C para precursores de óxido inorgánico como aglutinante para dar como resultado, por ejemplo, mejores propiedades mecánicas. Dichas condiciones a menudo no son posibles para curar un sustrato plástico en un horno, y tampoco es necesario para generar un nivel de porosidad deseado con la composición de recubrimiento AR de la invención. Si se desea un curado a alta temperatura, se puede aplicar ventajosamente una técnica de calentamiento de superficie como calentamiento instantáneo para minimizar la exposición del sustrato a alta temperatura, como se describe, por ejemplo, en el documento WO2012037234.

En una forma preferida de operar el proceso de la invención, el curado se realiza a una temperatura de como máximo 300 °C, más preferiblemente como máximo de 250 o 200 °C. Después de curar el recubrimiento, los compuestos orgánicos residuales que incluyen el copolímero C opcionalmente pueden eliminarse adicionalmente mediante métodos conocidos, por ejemplo, exponiendo el recubrimiento a un disolvente y extrayendo el compuesto orgánico del recubrimiento.

Como alternativa, especialmente en el caso del aglutinante inorgánico y el sustrato de vidrio, el curado se puede realizar calentando a temperaturas de aproximadamente 250 a 900 °C, preferiblemente por encima de 300, 400, 450, 500, 550 o 600 °C, durante al menos varios minutos. Dicho calentamiento por encima de la temperatura de descomposición del compuesto orgánico o polímero eliminará dichos compuestos para dar como resultado porosidad, y también promoverá la formación de óxidos a partir de precursores de óxido inorgánico, especialmente cuando están en presencia de oxígeno, dando como resultado tanto el curado como la eliminación de compuestos orgánicos por calcinación. En el caso de un sustrato de vidrio inorgánico, el curado se puede realizar a temperaturas relativamente altas, de hasta la temperatura de ablandamiento del vidrio. Dicho curado por calentamiento se realiza preferiblemente en presencia de aire, y a menudo se denomina cocción en, por ejemplo, la industria del vidrio. Si se desea, el aire puede comprender mayores cantidades de agua (vapor) para mejorar aún más el curado y la formación de un recubrimiento de óxido inorgánico. El producto obtenido por dicho proceso normalmente es un recubrimiento poroso completamente inorgánico.

En una realización preferida adicional del proceso de recubrimiento de la invención, dicha etapa de curado se combina con una etapa de atemperado del vidrio, es decir, calentar el sustrato de vidrio recubierto a aproximadamente 600-700 °C durante unos minutos, seguido de templado, para dar como resultado un vidrio templado o de seguridad recubierto con AR.

La invención se refiere además a un sustrato transparente recubierto con AR que se puede obtener o se obtiene mediante el proceso de acuerdo con la invención y como se ha descrito anteriormente, que incluye todas las combinaciones y perturbaciones de las características y realizaciones indicadas.

Un recubrimiento antirreflejante (AR) o reductor de la reflexión de la luz es un recubrimiento que reduce la reflexión de la luz de la superficie de un sustrato en una o más longitudes de onda entre 425 y 675 nm, medida en un ángulo incidente de 5°. Las mediciones se llevan a cabo sobre el sustrato recubierto y no recubierto. Preferiblemente, la reducción en la reflexión es de aproximadamente el 30 % o más, preferiblemente de aproximadamente el 50 % o más, más preferiblemente de aproximadamente el 70 % o más, incluso más preferiblemente de aproximadamente el 85 % o más. La reducción en la reflexión expresada en porcentaje es igual a $100 \times (\text{reflexión del sustrato no recubierto} - \text{reflexión del sustrato recubierto}) / (\text{reflexión del sustrato no recubierto})$.

Normalmente, el sustrato recubierto con AR que se puede obtener mediante el proceso de acuerdo con la invención muestra muy buenas propiedades AR, en combinación con un buen rendimiento mecánico, como la resistencia a la abrasión, que pasa la prueba de fieltro como se define en la norma EN1096-2. El sustrato recubierto con AR de acuerdo con la invención muestra sobre un lado recubierto una reflexión mínima del 2 % o menos a una cierta longitud de onda, preferiblemente de aproximadamente el 1 % o menos, y más preferiblemente de como máximo aproximadamente el 1,4, 1,2, 1,0, 0,8 o 0,6 % (para un sustrato recubierto por dos caras). La reflexión promedio en un intervalo de longitud de onda de 425-675 nm para un sustrato recubierto por dos caras preferiblemente es de aproximadamente el 3 % o menos, y más preferiblemente como máximo aproximadamente el 2,5, 2, 1,8, 1,7, 1,6 o 1,5 %.

El sustrato recubierto con AR de acuerdo con la invención se puede usar en muchas aplicaciones y usos finales diferentes, como acristalamiento de ventanas, vidrio de cobertura para módulos solares, incluyendo sistemas solares térmicos y fotovoltaicos, o vidrio de cobertura para pantallas de TV y monitores. La invención se refiere además a un artículo que comprende el sustrato recubierto con AR obtenido con el proceso de acuerdo con la invención. Ejemplos de dichos artículos incluyen paneles solares, como un panel solar térmico o un módulo fotovoltaico, monitores, pantallas táctiles para teléfonos móviles, tabletas o PC todo en uno, y televisores.

La invención se refiere además a un método para fabricar nanopartículas de núcleo y cubierta orgánicas-inorgánicas o nanopartículas huecas inorgánicas. Más específicamente, la invención se refiere a un método para fabricar partículas de núcleo y cubierta orgánicas-inorgánicas que comprende las etapas 1) y 2) del proceso de fabricación de una composición de recubrimiento antirreflectante como se ha descrito anteriormente, que incluye todas las realizaciones preferidas. El método además puede comprender una etapa de aislamiento de las nanopartículas de la dispersión obtenida, usando cualquier método conocido en la materia como técnicas de filtración, liofilización o secado por pulverización.

La invención también se refiere a un método para fabricar nanopartículas inorgánicas huecas que comprende las etapas 1) y 2) del proceso de fabricación de una composición de recubrimiento antirreflectante como se describe en el apartado anterior y una etapa adicional de eliminación al menos parcial del núcleo o molde desde las nanopartículas de núcleo y cubierta para dar como resultado un núcleo poroso o hueco (para simplificar, denominado conjuntamente núcleo hueco). El núcleo orgánico puede comprender el compuesto A, el disolvente orgánico, el copolímero C y, opcionalmente, otro tensioactivo. Este núcleo puede eliminarse al menos parcialmente mediante la evaporación de componentes volátiles, y/o por extracción con disolvente o ataque químico, degradación térmica, descomposición catalítica, fotodegradación, haz de electrones o irradiación con láser, y combinaciones de los mismos, opcionalmente seguido de la evaporación de los productos de degradación. El método puede comprender además una etapa de aislamiento de las nanopartículas de la dispersión obtenida, usando cualquier método conocido en la materia como técnicas de filtración, liofilización o secado por pulverización. El material del núcleo puede eliminarse, parcial o virtualmente por completo, mientras las nanopartículas aún están en forma dispersa, pero también durante o después de la separación de las partículas de la dispersión para un uso posterior.

La invención se refiere adicionalmente a nanopartículas de núcleo y cubierta orgánicas-inorgánicas o nanopartículas huecas inorgánicas tal como se obtienen con dichos métodos de la invención, a composiciones que comprenden dichas nanopartículas, y a diferentes usos de dichas nanopartículas y composiciones. Los productos obtenidos con los métodos de acuerdo con la invención son partículas orgánicas-inorgánicas híbridas o nanopartículas inorgánicas huecas, en forma dispersa o como nanopartículas secas. Se encontró que el producto disperso muestra una estabilidad de almacenamiento y manejo notablemente buena, lo que significa que la dispersión muestra poca tendencia a cambiar la viscosidad o la gelificación en comparación con otras dispersiones basadas en procesos de sol-gel. Se encontró además que el contenido de sólidos de la dispersión se puede ajustar por evaporación o dilución, lo que aumenta enormemente las posibilidades de usar la dispersión obtenida en varias aplicaciones diferentes.

Las nanopartículas preparadas con el método de acuerdo con la invención normalmente tienen un tamaño de partícula de como máximo 300 nm, más preferiblemente como máximo de 250, 200, 150 o 100 nm. Preferiblemente, el tamaño de partícula es preferiblemente de al menos 35, 40, 45 o 50 nm. El tamaño y la forma de las nanopartículas de núcleo y cubierta individuales varían considerablemente para las nanopartículas de una composición de recubrimiento de acuerdo con la invención. Por lo tanto, se enfatiza que el tamaño de partícula en este documento se refiere al diámetro hidrodinámico promediado en Z medido como se determina por dispersión dinámica de luz (DLS) sobre dispersiones en un Malvern Nano ZS como se ha descrito anteriormente.

La invención se refiere además a composiciones que comprenden las nanopartículas tal como se obtienen con los métodos de acuerdo con la invención, y a diferentes usos de dichas nanopartículas y composiciones, así como a productos que comprenden o están hechos a partir de dichas nanopartículas y composiciones, que incluyen composiciones de pintura, composiciones cosméticas, medicamentos de liberación controlada y materiales compuestos.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria, las palabras "comprender" y "contener" y variaciones de las palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprende", significan "que incluyen pero no limitadas a", y no están destinadas a excluir (y no excluye) otros restos, aditivos, componentes, números enteros o etapas.

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

Las características, números enteros, características, compuestos, restos o grupos químicos descritos junto con un aspecto, realización o ejemplo particular o preferido de la invención debe entenderse que son aplicables a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en el presente documento a menos que se indique lo contrario o sea obviamente incompatible con el mismo.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y experimentos comparativos, sin limitarse a ellos.

Experimentos

Compuestos orgánicos

La Tabla 1 proporciona datos relevantes sobre los compuestos A que se aplican en experimentos como núcleo orgánico o molde.

Tabla 1

| Referencia | Compuesto | Punto de fusión (°C) | Punto de ebullición (°C) | Solubilidad en agua (kg/m ³) |
|------------|---------------------|----------------------|--------------------------|--|
| A1 | Ciclohexano | 6,5 | 81 | 0,04 |
| A2 | Tolueno | -93 | 110 | 0,5 |
| A3 | Acetato de isoamilo | -78 | 142 | 1,1 |

Copolímeros catiónicos

La Tabla 2 presenta la composición monomérica para varios copolímeros catiónicos C, que se obtienen siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental de la patente EP2178927, que se incorpora en el presente documento como referencia. Se usaron copolímeros en forma de dispersión acuosa con una concentración de aproximadamente el 20 % en masa, con un pH de aproximadamente 4 (acidificado con ácido fórmico). Los copolímeros tenían un Mw en el intervalo de 25-40 kDa (GPC).

Tabla 2

| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|----------|-----------------------------------|------|------|------|------|
| monómero | Contenido de comonomero (% molar) | | | | |
| DMAEMA | 10,1 | 38,3 | 17,5 | 10,3 | 8,3 |
| MMA | 89,9 | 61,7 | 82,5 | - | 91,7 |
| IBOA | - | - | - | 89,7 | |

Mediciones DLS

Se usó un instrumento de dispersión de luz dinámica Malvern Nano ZS para medir el tamaño de partícula de las partículas dispersas en 1 gota de dispersión en 10 ml de solución acuosa de KCl (1 mmol/l) a 25 °C y en modo de retro-dispersión. El tamaño de partícula en este documento se refiere al tamaño de partícula medio medido como diámetro hidrodinámico promediado en Z.

Prueba del fieltro

La resistencia al rayado de las capas de recubrimiento aplicadas se evaluó mediante la prueba del fieltro de acuerdo con la norma EN1096-2.

Propiedades ópticas

La reflexión y la transmisión de sustratos transparentes recubiertos se evaluaron con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450. La reflectancia especular relativa se midió en un ángulo incidente de 5° con un accesorio de reflectancia. Para medir la transmisión, el accesorio de la esfera integradora se instaló en el compartimento de la muestra, y el ángulo de incidencia fue de 0° (normal a la superficie de la muestra).

Los valores promedio de reflexión se calculan para el intervalo de longitud de onda 425-675 nm. Las mediciones se realizan en placas recubiertas por dos caras.

Ejemplo 1

Se dispersaron 20 gramos de ciclohexano (p.a.) que contenía el 1 % en peso de heptadecano usando una unidad Ultra-turrax T25 en una mezcla de 14 gramos de agua Milli-Q, 1 gramo de 2-propanol y 15 gramos de una dispersión que contenía el 21,5 % en masa de copolímero catiónico C1 (Mw aproximadamente 30 kDa). La emulsión gruesa resultante se dispersó adicionalmente usando un homogeneizador de alta presión (DeBee, operado a una presión de 30 kPsi, usando un orificio de diamante y aplicando enfriamiento por agua) en 9 ciclos de aproximadamente 15 golpes cada uno y permitiendo que la temperatura disminuyera después de cada ciclo a 40 °C. Esto dio como resultado una emulsión estable con gotas de emulsión de tamaño de partícula (diámetro hidrodinámico promediado Z por DLS) de 265 nm (Índice de polidispersidad, PDI 0,28). A esta emulsión se le añadieron 2 gramos de copolímero C1, lo que produjo una carga positiva clara de las gotas, indicada por el potencial zeta > +11 mV (pH 4). A continuación la silicatación se realizó añadiendo gradualmente (90 minutos) mediante bomba de perfusión 41,5 g de tetrametoxi silano (TMOS) a una mezcla de 35 g de la emulsión resultante y 80 g de agua Milli-Q, bajo agitación

5 firme con barra de agitación magnética. Después de completar la adición, se continuó la agitación durante otros 90 minutos. 100 g de la mezcla se diluyeron con 100 g de agua Milli-Q y se acidificaron con 6 gotas de HNO₃ concentrado. El tamaño por DLS del producto final fue de 255 nm (PDI 0,20) y el análisis de TEM reveló partículas esféricas de sílice con un tamaño de partícula en el intervalo de 60-120 nm (véase Figura 1).

10 El ciclohexano podría eliminarse mediante un tratamiento de evaporación rotativa, mientras se aumenta gradualmente la temperatura del agua del baño de agua de 30 a 40 °C y se reduce la presión de 300 a 100 mbar (10-30 kPa). La dispersión final contenía el 6,4 % en masa de partículas de sílice huecas con un tamaño por DLS de 219 nm (PDI 0,35) y un potencial zeta de 12 mV (pH = 4), y se comprobó que era estable en el tiempo.

15 *Ejemplo 2*

Se repitió el Ejemplo 1, pero ahora se usaron 20,7 g de TMOS. Después de la evaporación del ciclohexano, el análisis TEM mostró esferas de sílice huecas de tamaño similar al del Ejemplo 1, pero las partículas parecían estar parcialmente colapsadas, probablemente debido a la resistencia limitada de la capa de sílice durante la preparación de la muestra para el análisis TEM.

20 *Experimento comparativo 3*

Se repitió el Ejemplo 1, pero ahora se usó el copolímero C2. Parece que no es posible obtener una emulsión estable de ciclohexano, el polímero C2 aparentemente es demasiado hidrófilo para funcionar como estabilizador de emulsión.

25 *Ejemplo 4*

Se repitió el Ejemplo 1, pero ahora se usó el copolímero C3. Después de la evaporación del ciclohexano, el análisis TEM mostró partículas huecas de sílice de tamaño similar al del Ejemplo 1, pero las partículas parecían tener una forma menos regular.

30 *Ejemplo 5*

35 Se dispersaron 21 g de ciclohexano que contenía el 1 % en peso de heptadecano usando una unidad Ultra-turrax T25 en 51,3 g de una dispersión que contenía el 17,4 % en masa de copolímero catiónico C4 (Pm aproximadamente 31 kDa). Esto dio como resultado una emulsión estable (> 1 semana) con gotas de emulsión de un tamaño por DLS de 202 nm (PDI 0,02). La silicatación se realizó añadiendo gradualmente (90 minutos) 41,5 g de TMOS a una mezcla de 35 g de la emulsión resultante y 80 g de agua Milli-Q, mientras se agitaba firmemente con una barra de agitación magnética. Después de que se completó la adición, la dispersión se agitó durante otros 90 minutos. 135 g de la mezcla se diluyeron en 750 g de agua Milli-Q y se acidificaron con 15 gotas de HNO₃ concentrado. La dispersión final del 2,2 % en masa mostró un tamaño por DLS de 200 nm (PDI 0,06), un potencial zeta de +19 mV a pH 4,0 y fue estable durante más de una semana. Una micrografía TEM en la dispersión resultante después de la preparación de la muestra mostró partículas de sílice huecas esféricas de aproximadamente 100-150 nm y un espesor de cubierta de aproximadamente 10 nm; también muestra algunas partículas colapsadas.

45 El ciclohexano se eliminó de la dispersión por secado por pulverización (secado por Buchi Mini Spray B-191) a una temperatura de evaporación de 130-150 °C, velocidad de flujo a 270 ml/h en combinación con un flujo de aire de 640 l normal/h. El TEM realizado sobre el polvo blanco obtenido mostró partículas agregadas que tienen una estructura de múltiples huecos. El producto mostró potencia opacificadora (blanqueadora) cuando se aplica como una formulación de pintura simple sobre papel fotográfico negro.

50 *Ejemplo 6*

55 Se mezclaron 23,3 g de tolueno con 52,6 g de una dispersión de copolímero C5 (19 % en masa en agua, pH 3,9, tamaño de partícula 44 nm (PDI 0,06) mediante DLS) usando una unidad de mezcla Dispermat y a continuación se diluyó con 180 gramos de agua, dando como resultado aproximadamente el 13 % en masa de gotas emulsionadas en agua. A 100 g de esta emulsión se le añadieron 52 g de TMOS gota a gota durante 2 horas a temperatura ambiente bajo agitación. El tamaño de partícula de las partículas resultantes fue de aproximadamente 82 nm (de acuerdo con la DLS). La dispersión obtenida se acidificó con ácido nítrico al 50 % a un pH de 1,8, y mostró estabilidad a lo largo del tiempo. Una micrografía TEM reveló partículas esféricas que muestran una estructura de núcleo y cubierta y un tamaño de partícula en el intervalo de 30-80 nm (véase Figura 3).

60 *Ejemplo 7*

65 Se mezclaron 50 g de acetato de isoamilo con 113 g de una dispersión de copolímero C5 (19 % en masa en agua, pH 3,9, tamaño de partícula 44 nm (PDI 0,06) mediante DLS) usando una unidad de mezcla Dispermat, y a continuación se diluyó con 385 gramos de agua, dando como resultado aproximadamente el 13 % en masa de gotas emulsionadas en agua. A 180 g de esta emulsión se le añadieron gota a gota 70 g de TMOS durante 2 horas a

temperatura ambiente bajo agitación. El tamaño de partícula de las partículas resultantes fue de aproximadamente 100 nm (de acuerdo con la DLS). La dispersión obtenida se acidificó con ácido nítrico al 50 % a un pH de 1,9, y mostró estabilidad a lo largo del tiempo. Además, la dispersión podía diluirse con agua, etanol o isopropanol y permanecer estable (sin floculación visual ni sedimentación).

5 Una micrografía Cryo-TEM reveló partículas esféricas que muestran una estructura de núcleo y cubierta y un tamaño de partícula en el intervalo de 30-70 nm (véase Figura 4).

10 Se prepararon varios recubrimientos AR a partir de la dispersión obtenida, diluyendo con isopropanol y añadiendo diferentes cantidades de un sol hecho de tetraetoxi silano (TEOS) como aglutinante.

15 El sol de TEOS se preparó añadiendo a una solución de TEOS en iso-propanol un exceso molar de agua mientras se agitaba, para prehidrolizar el compuesto de silano. Después de volver a enfriar a temperatura ambiente, se añadió ácido acético glacial y, después de 24 horas de agitación en condiciones ambientales, se añadieron más isopropanol y ácido nítrico (65 %). La dispersión resultante contenía aproximadamente el 4 % en masa de partículas de sílice de aproximadamente 3-5 nm de tamaño.

20 La composición 7-1 se preparó diluyendo la dispersión de partículas de núcleo y cubierta con una cantidad 5 veces mayor de isopropanol acidificado, seguido de ajuste del pH de la dispersión final a 1,5 mediante la adición de ácido nítrico (50 %).

25 Las composiciones 7-2, 7-3, 7-4 y 7-5 se prepararon mezclando una cantidad de dispersión de partículas de núcleo y cubierta preparada anteriormente con diferentes cantidades de sol de TEOS como aglutinante e iso-propanol, después de lo cual se ajustó el pH a aproximadamente 1,5 mediante la adición de ácido nítrico (50 %). La cantidad de aglutinante se calculó como masa de SiO₂ resultante de TEOS con relación a la suma de partículas de aglutinante y de núcleo y cubierta.

30 Las composiciones de recubrimiento obtenidas se usaron para proporcionar capas de recubrimiento a placas de vidrio mediante recubrimiento por inmersión en una sala libre de polvo. Las placas de vidrio Pilkington Optiwhite S de 2 mm de espesor se limpiaron con agua y limpiador doméstico, a continuación se enjuagaron con agua y agua semi-acuosa, y a continuación se recubrieron por inmersión sumergiéndolas en un recipiente con composición de recubrimiento; el baño de recubrimiento se mantiene a temperatura ambiente (a aproximadamente 21 °C) y el 50 % de humedad relativa. La placa se retiró verticalmente del baño a una velocidad de aproximadamente 2,5 mm/s. La placa recubierta se secó a continuación en condiciones ambientales durante al menos 5 minutos.

35 Después de secar, el vidrio recubierto se curó a 125 °C durante 15 minutos en un horno de circulación de aire, o se curó a 650 °C durante 2,5 minutos. Todas las muestras pasaron la prueba del fieltro. La reflexión mínima de las muestras curadas a 650 °C estuvo entre el 0,5 y el 1 %. Como ejemplo, la curva de reflexión medida para la muestra 7-1 se muestra en la Figura 2. En el caso en que las placas recubiertas se curaron a 125 °C, la reflexión media estaba entre el 1,7 y el 3,2 %. Esta diferencia en la reflexión se puede atribuir a diferentes niveles de porosidad, que resultan del copolímero presente en las partículas de núcleo y cubierta que se pirolizan y se evaporan a 650 °C, pero no a la baja temperatura de curado, mientras que el curado a 125 °C dará como resultado la evaporación del compuesto orgánico contenido en la dispersión de partículas de núcleo y cubierta, y por lo tanto en cierta porosidad. Los datos de reflexión se resumen en la Tabla 3.

45 *Experimento comparativo 8*

50 Se mezclaron 52,6 g de dispersión del copolímero C5 (19 % en masa en agua, pH 3,9, tamaño de partícula 44 nm (PDI 0,06) por DLS) con 173,3 g de agua (~ 5 % de estabilizador de emulsión en agua), y posteriormente se añadió gota a gota 20 g de TMOS durante 2 horas a temperatura ambiente. Se observó un aumento del tamaño de partícula a aproximadamente 84 nm (de acuerdo con la DLS). La dispersión obtenida se acidificó con ácido nítrico al 50 % a un pH de 1,8, y mostró estabilidad a lo largo del tiempo. Una micrografía crio-TEM muestra partículas esféricas, pero algo agregadas que tienen una estructura de núcleo y cubierta, con un tamaño de partícula en el intervalo de 25-90 nm (véase Figura 5).

55 Análogamente al Ejemplo 7, las composiciones de recubrimiento AR se prepararon combinando la dispersión obtenida con diferentes cantidades de sol de TEOS e iso-propanol, y se usa para preparar muestras de vidrio recubiertas. Para los productos obtenidos, la reflexión promedio es de aproximadamente el 1 % cuando se cura a 650 °C, pero está por encima de aproximadamente el 5,8 % cuando se cura a 125 °C. Esta diferencia indica que a baja temperatura apenas se obtiene ninguna porosidad, mientras que a alta temperatura la porosidad puede resultar de la calcinación del copolímero orgánico en el recubrimiento, que demuestra la ventaja de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención como se prepara, por ejemplo, en el Ejemplo 7, particularmente cuando se prepara en curado a baja temperatura donde el estabilizador de emulsión no se piroliza ni se evapora. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

65

Tabla 3

| Muestra | Cantidad de aglutinante (% en masa) | Reflexión media (%) (curado a 125 °C) | Reflexión media (%) (curado a 650 °C) |
|---------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Ejemplo 7-1 | 0 | 1,7 | 0,8 |
| Ejemplo 7-2 | 9 | 2,3 | 0,8 |
| Ejemplo 7-3 | 16 | 2,4 | 0,8 |
| Ejemplo 7-4 | 23 | 2,7 | 1,1 |
| Ejemplo 7-5 | 28 | 3,2 | 1,8 |
| Ej. Comp. 8-1 | 0 | 5,8 | 0,8 |
| Ej. Comp. 8-2 | 21 | 7,1 | 0,9 |
| Ej. Comp. 8-3 | 36 | 5,9 | 0,8 |
| Ej. Comp. 8-4 | 45 | 6,0 | 1,2 |
| Ej. Comp. 8-5 | 52 | 6,1 | 1,1 |

Sensibilidad a la humedad: Para las composiciones de recubrimiento AR comparativas, donde solo está presente el estabilizador de emulsión y ningún componente A, la reflexión mínima es inferior al 1 % cuando se cura a 650 °C, pero aumenta a más del 3 % con una humedad relativa del 90 %. Se podría teorizar (sin limitarse a ello) que esto puede deberse a la mesoporosidad del recubrimiento. Cuando las composiciones de recubrimiento AR de acuerdo con la invención en las que el componente A está presente en las nanopartículas se curan a 650 °C, las reflexiones mínimas permanecen por debajo de 1,5 % incluso al 90 % de humedad relativa. Se podría teorizar (sin limitarse a ello) que esto puede ser debido a la cantidad reducida de mesoporos en ARC basados en composiciones de recubrimiento AR que comprenden nanopartículas de núcleo y cubierta con el componente A en el núcleo.

Durabilidad al aire libre: Después de pruebas aceleradas de durabilidad al aire libre (1000 horas al 85 % de humedad relativa y 85 °C) los recubrimientos AR son de color blanquecino, posiblemente debido a sales de sodio y calcio que se han difundido de las placas de vidrio, pero después del lavado con agua y etanol las propiedades se retienen para los ARC basados en las composiciones de recubrimiento AR de acuerdo con la invención (menos del 0,5 % de caída en la transmisión máxima).

Propiedades mecánicas: La resistencia al rayado de los ARC basados en las composiciones de recubrimiento AR 13.1-13.4 así como en la composición de recubrimiento AR comparativa pasan la prueba del fieltro de acuerdo con la norma EN 1096-2 con un cambio en la transmisión de menos del 0,5 %.

Ejemplo 9

Se prepararon varias formulaciones de recubrimiento AR mezclando dispersiones de partículas de núcleo y cubierta del Ejemplo 6 (con tolueno como componente A) con isopropanol y cantidades variables de aglutinante en forma de sol de TEOS preparado como se describe en el Ejemplo 7.

Formulación de recubrimiento AR 9.1: (sin aglutinante): A 500 gramos de isopropanol se le añadieron 6,5 gramos 1:1 de ácido nítrico al 65 %/agua, después de lo cual se añadieron 90 gramos de la dispersión de partículas de núcleo y cubierta del Ejemplo 6. El pH final de la formulación es de 1,6 y con un tamaño de partícula de 87nm de acuerdo con la DLS. Después de 6 semanas a temperatura ambiente, el valor de DLS aumentó a menos de 10 nm, lo que indica una buena estabilidad de almacenamiento de las partículas. La formulación contiene un contenido equivalente de SiO₂ del 1,27 %.

Formulación de recubrimiento AR 9.2 comparativa: (100 % de aglutinante): El aglutinante en forma de sol de TEOS preparado como se describe en el Ejemplo 7 que contiene una cantidad equivalente de sílice del 4 % se diluyó con isopropanol a una cantidad relativa del 1,27 % de SiO₂.

Formulación de recubrimiento AR 9.3: (35 % de aglutinante): A 200 gramos de la dispersión de partículas de núcleo y cubierta del Ejemplo 6, se le añadieron 107,8 gramos de aglutinante en forma de sol de TEOS preparado como se describe en el Ejemplo 7 por lo que se obtuvo una relación de equivalencia de SiO₂ de 35/65.

Formulación de recubrimiento AR 9.4: (65 % de aglutinante): A 100 gramos de la dispersión de partículas de núcleo y cubierta del Ejemplo 6, se le añadieron 185,9 gramos de aglutinante en forma de sol de TEOS preparado como se describe en el Ejemplo 7 por lo que se obtuvo una relación de equivalencia de SiO₂ de 65/35.

Formulación de recubrimiento AR 9.5: (90 % de aglutinante): A 100 gramos de la dispersión de partículas de núcleo y cubierta del Ejemplo 6, se le añadieron 900,7 gramos de aglutinante en forma de sol de TEOS preparado como se describe en el Ejemplo 7 por lo que se obtuvo una relación de equivalencia de SiO₂ de 90/10.

5 El pH de las formulaciones se mantuvo a 1,5 +/- 0,2 y se ajustó con ácido nítrico si fuera necesario.

10 Las formulaciones de recubrimiento 9.1-9.5 se recubrieron por inmersión y se evaluaron las propiedades ópticas mediante mediciones de transmisión óptica con respecto al vidrio (tipo Pilkington Optiwhite S, transmisión media entre 350 y 850 nm del 91,4 %). La morfología de los recubrimientos (solo secados a temperatura ambiente) se determinó por análisis de SEM de sección transversal. Para lograr un secado y una dureza completos, la transmisión se midió después de 1 semana.

Tabla 4

| Muestra | Sección transversal | Ganancia promedio de transmisión | Observaciones |
|---|---------------------|----------------------------------|--|
| Formulación de recubrimiento AR 9.1 | Figura 6 | 6,02 % | Muchas partículas de núcleo y cubierta con una superficie de recubrimiento bastante rugosa |
| Formulación de recubrimiento AR comparativa | Figura 7 | 2,27 % | No se observaron poros. Pueden estar presentes nanoporos entre las partículas del aglutinante, pero son demasiado pequeños para observarse con esta técnica. Superficie muy lisa |
| Formulación de recubrimiento AR 9.3 | Figura 8 | 5,5 % | Se observan partículas de núcleo y cubierta y algo de rugosidad superficial |
| Formulación de recubrimiento AR 9.4 | Figura 9 | 5,05 % | Se observan partículas de núcleo y cubierta y algo de rugosidad superficial |
| Formulación de recubrimiento AR 9.5 | Figura 10 | 4,05 % | Solo se observó un número limitado de partículas de núcleo y cubierta. Superficie lisa |

15 En la Figura 11, la ganancia promedio en la transmisión se representa como una función del origen de la sílice. Cada composición de muestra se indica con número. Sorprendentemente, se observa un comportamiento altamente no lineal en que la ganancia en la transmisión permanece alta incluso con contenidos muy altos de aglutinante y que la ganancia en la transmisión solo se reduce sustancialmente cuando más del 90 % de la sílice se origina en el aglutinante.

20 El rendimiento mecánico se evaluó usando una prueba de abrasión realizada de acuerdo con la norma NEN-EN 1096-2). Para todas las formulaciones anteriores > 50 % en POT, solo se observaron cambios menores (<0,5 %) en la ganancia de la transmisión después de la prueba. Por lo tanto, incluso después de la prueba de abrasión, se obtienen buenas propiedades ópticas que son de interés para la aplicación comercial en, por ejemplo, el mercado del vidrio protector de celdas solares.

25

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación de una composición de recubrimiento antirreflectante que comprende las etapas de

5 1) preparar una emulsión de aceite en agua mezclando un compuesto orgánico A, un estabilizador de emulsión C, y medio acuoso a pH 2-6, a una relación en masa C/A de 0,1 a 2, para dar como resultado el 1-50 % en masa basado en la emulsión de gotas emulsionadas de un tamaño de partícula 30-300 nm, en el que el tamaño de partícula es el diámetro hidrodinámico promediado en Z medido por DLS, y

10 2) Proporcionar una capa de cubierta de óxido inorgánico a las gotas emulsionadas añadiendo a la emulsión obtenida en la etapa 1) al menos un precursor de óxido inorgánico, para dar lugar a nanopartículas de núcleo y cubierta orgánicas-inorgánicas con una relación en masa de núcleo/cubierta de 0,2 a 25 donde el núcleo es la suma del compuesto A y el estabilizador de emulsión C y la cubierta es el equivalente de óxido metálico del precursor de óxido inorgánico,

15 en el que el compuesto A es un compuesto orgánico apolar que tiene una solubilidad en agua de como máximo 5 kg/m³, y el estabilizador de emulsión C es un copolímero de adición catiónico que comprende al menos una unidad de monómero que tiene una carga catiónica y al menos una unidad de monómero de es neutro o no iónico y que tiene un potencial zeta global positivo, y

20 en el que el compuesto A es un compuesto no polimérico y en el que al menos un precursor inorgánico comprende un precursor seleccionado entre sales metálicas, quelatos de metales y compuestos organometálicos, preferiblemente alcóxidos metálicos y combinaciones de los mismos

25 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto A tiene un punto de ebullición de al menos 10 °C y como máximo de 300 °C.

30 3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el compuesto A tiene una solubilidad en agua a temperatura ambiente como máximo de 3 kg/m³.

35 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el copolímero C es un copolímero obtenido a partir de:

- al menos un monómero catiónico o básico (M1),
- al menos un monómero neutro o no iónico (M2), y
- opcionalmente al menos un monómero polar, aniónico o ácido (M3).

40 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el copolímero C se obtiene a partir de:

- 1-25 % molar de al menos un monómero catiónico o básico M1, preferiblemente monómeros vinílicos con un grupo amino terciario,
- 50-99 % molar de al menos un monómero apolar no iónico M2, y
- 0-25 % molar de al menos un monómero polar, aniónico o ácido M3, con la suma de M1, M2 y M3 que forman hasta el 100 %.

45 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el copolímero C se obtiene a partir de:

- 5-15 % molar de al menos un monómero M1,
- 75-95 % molar de al menos un monómero M2, y
- 0-10 % molar de al menos un monómero M3, con la suma de M1, M2 y M3 que forman hasta el 100 %.

50 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en el que el copolímero C se obtiene a partir de:

- 5-15 % molar de al menos un monómero M1 seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos aminofuncionales y (met)acrilamidas, y
- 85-95 % molar de al menos un monómero M2 seleccionado del grupo de alquil C₁-C₁₈ (met)acrilatos.

55 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la relación en masa C/A es de 0,15-1,0.

60 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que las gotas emulsionadas tienen un tamaño medio de partícula de 35-200 nm.

65 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende una etapa 3) adicional de añadir el 2-70 % en masa de al menos un compuesto polimérico o polimerizable como aglutinante, en el que el % en masa se basa en la suma de partículas de núcleo y cubierta y aglutinante.

11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende añadir el 5-50 % en masa de al menos un compuesto como aglutinante.
- 5 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que el aglutinante comprende un precursor de óxido inorgánico, preferiblemente el precursor de óxido inorgánico que se selecciona entre alcóxidos metálicos, quelatos de metales, sales metálicas y mezclas de los mismos.
- 10 13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que el al menos un precursor de óxido inorgánico comprende un alcoxi silano.
- 15 14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que los metales incluyen al menos un elemento seleccionado entre Si, Al, Be, Bi, B, Fe, Mg, Na, K, In, Ge, Hf, La y lantánidos, Sb, Sn, Ti, Ta, Nb, Y, Zn y Zr.
- 20 15. Una composición de recubrimiento antirreflectante que comprende nanopartículas de núcleo y cubierta orgánicas-inorgánicas que tienen un tamaño de partícula de 35-300 nm, en el que el tamaño de partícula es el diámetro hidrodinámico promediado en Z medido por DLS, nanopartículas de núcleo y cubierta orgánicas-inorgánicas que tiene una relación en masa de núcleo/cubierta de 0,2 a 25 donde el núcleo es la suma de un compuesto orgánico A y un estabilizador de emulsión C en una relación en masa C/A de 0,1 a 2 y la cubierta es el equivalente de óxido metálico del precursor de óxido inorgánico, en el que el compuesto A es un compuesto orgánico apolar que tiene una solubilidad en agua de 5 kg/m³ como máximo, y el estabilizador de emulsión C es un copolímero de adición catiónico que comprende al menos una unidad monomérica que tiene una carga catiónica y al menos una unidad monomérica que es neutra o no iónica y que tiene un potencial zeta global positivo, en el que el compuesto A es un compuesto no polimérico y en el que el al menos un precursor inorgánico comprende un precursor seleccionado entre sales metálicas, quelatos metálicos y compuestos organometálicos, preferiblemente alcóxidos metálicos, y combinaciones de los mismos.
- 25 16. La composición de recubrimiento antirreflectante de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el compuesto A se define como se expone en la reivindicación 2 o 3.
- 30 17. La composición de recubrimiento antirreflectante de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, en la que el compuesto C se define como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7.
- 35 18. La composición de recubrimiento antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en la que la relación en masa C/A es de 0,15-1,0.
- 40 19. La composición de recubrimiento antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en la que la composición comprende un aglutinante.
- 45 20. La composición de recubrimiento antirreflectante de acuerdo con la reivindicación 19, en la que el aglutinante comprende un precursor de óxido inorgánico, preferiblemente el precursor de óxido inorgánico se selecciona entre alcóxidos metálicos, quelatos de metales, sales de metales y mezclas de los mismos.
- 50 21. La composición de recubrimiento antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-20, en la que los metales incluyen al menos un elemento seleccionado entre Si, Al, Be, Bi, B, Fe, Mg, Na, K, In, Ge, Hf, La y lantánidos, Sb, Sn, Ti, Ta, Nb, Y, Zn y Zr.
- 55 22. La composición de recubrimiento antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-21, en la que el precursor de óxido inorgánico comprende un alcoxi silano.
- 60 23. Proceso para preparar un recubrimiento antirreflectante sobre un sustrato transparente que comprende las etapas de:
- 65 1) aplicar la composición de recubrimiento antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15-22 o la composición de recubrimiento obtenida con el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14 al sustrato, y
2) secar, y
3) opcionalmente curar la capa de recubrimiento aplicada.
24. Proceso de acuerdo con la reivindicación 23, en el que el secado y el curado se realizan a una temperatura de como máximo 250 °C.
25. Sustrato transparente recubierto antirreflectante obtenido con el proceso de acuerdo con la reivindicación 23 o 24.

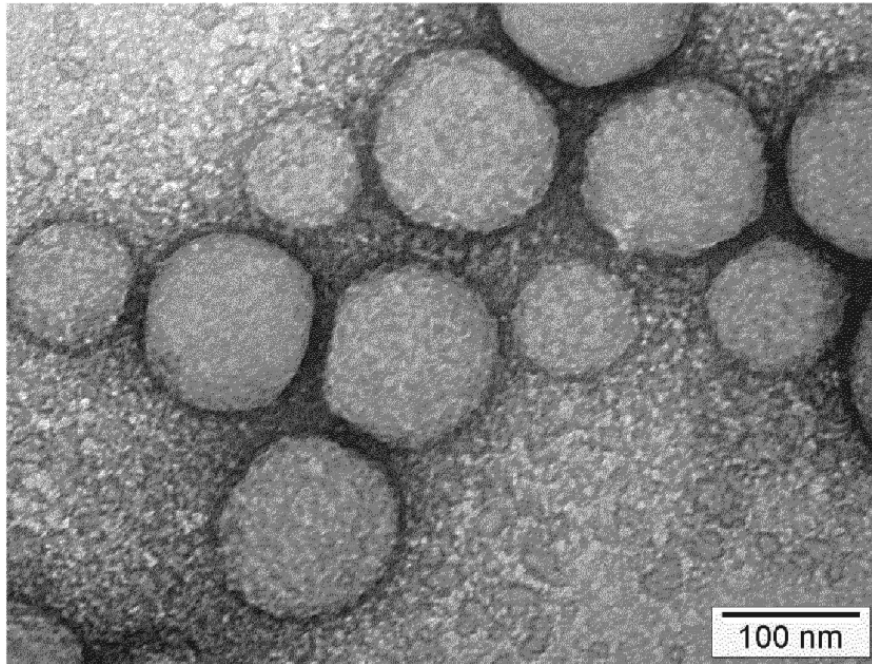


Fig. 1

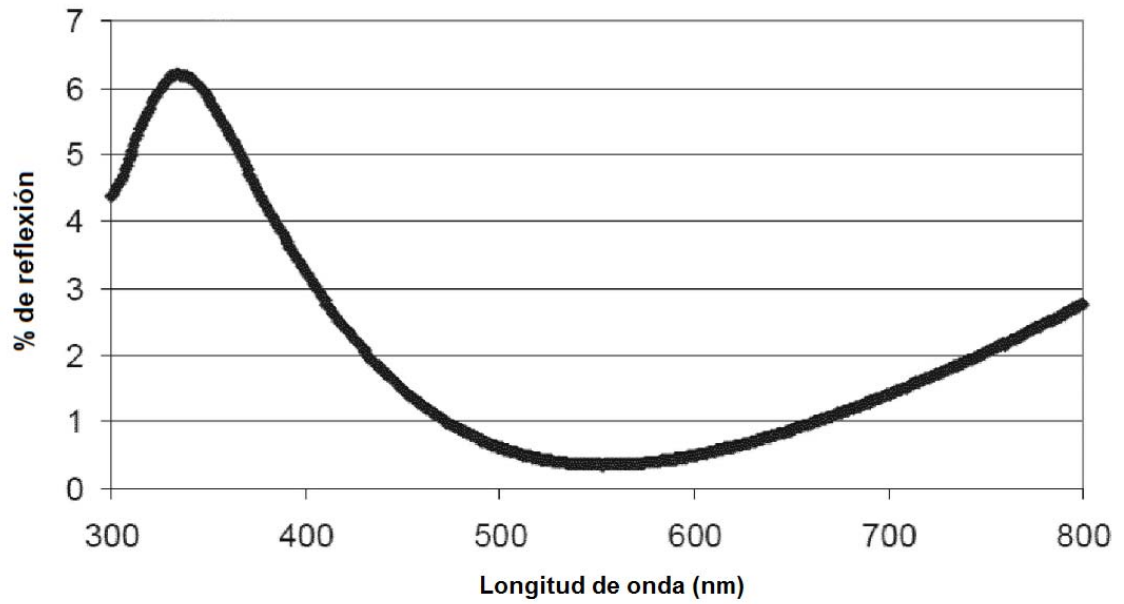


Fig. 2

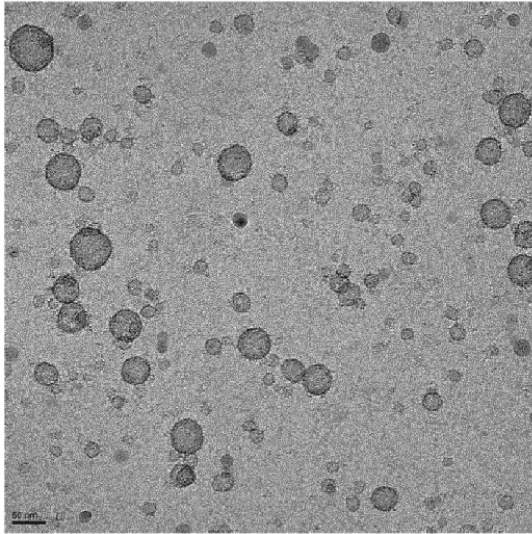


Fig. 3

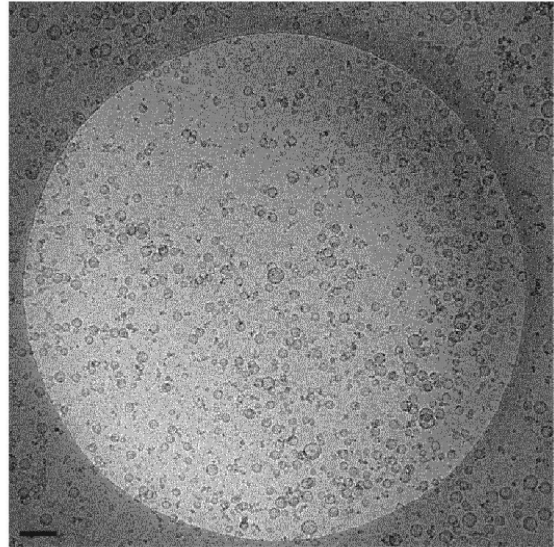


Fig. 4

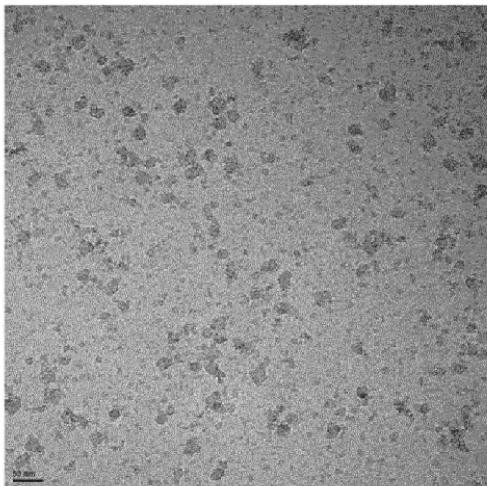


Fig. 5

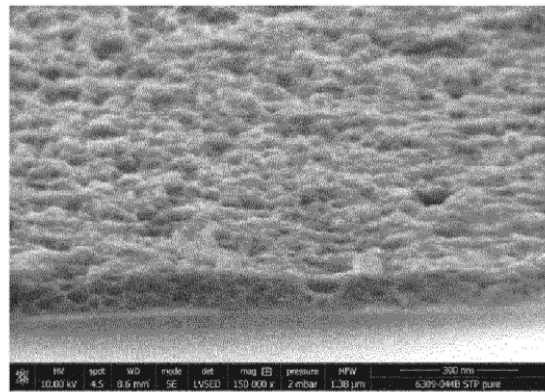


Fig 6

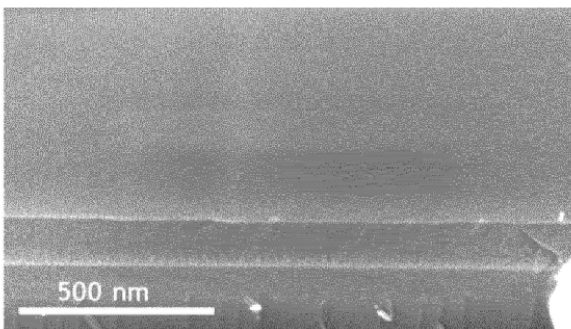


Fig. 7

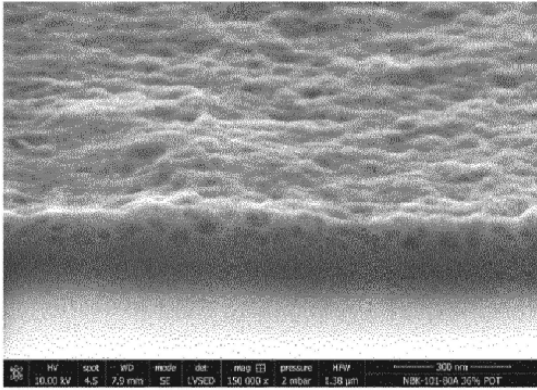


Fig. 8

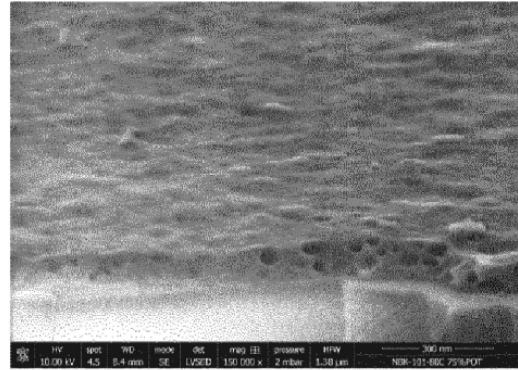


Fig. 9

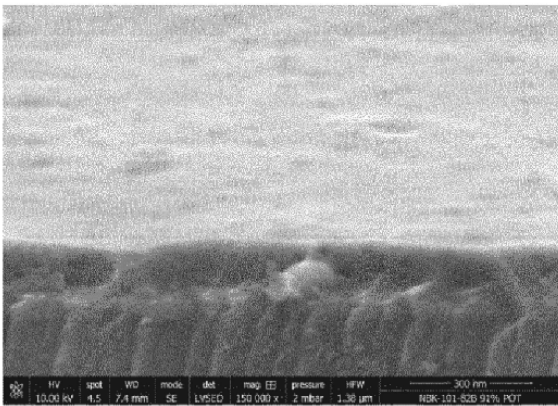


Fig. 10

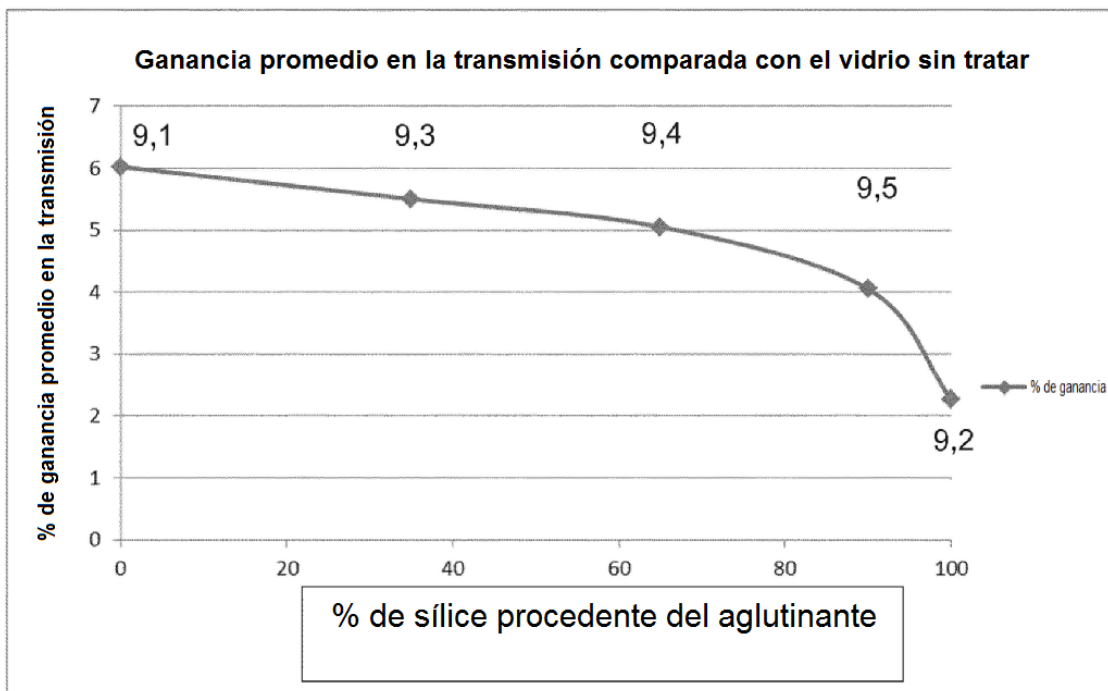


Fig. 11