

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 551**

51 Int. Cl.:

C01B 33/141 (2006.01)

C01B 33/142 (2006.01)

C01F 7/34 (2006.01)

C01F 7/36 (2006.01)

C01G 23/053 (2006.01)

C01G 25/02 (2006.01)

C03C 17/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2011 PCT/EP2011/070905**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012 WO12069570**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2011 E 11799151 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2643270**

54 Título: **Preparación de soles de óxidos metálicos estables, útiles principalmente para la fabricación de películas finas con propiedades ópticas y resistentes a la abrasión**

30 Prioridad:

26.11.2010 FR 1059774

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

18.10.2018

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BELLEVILLE, PHILIPPE;
PRENE, PHILIPPE y
LE GUEVEL, XAVIER**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 686 551 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

Preparación de soles de óxidos metálicos estables, útiles principalmente para la fabricación de películas finas con propiedades ópticas y resistentes a la abrasión

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de preparación de soles, o soluciones coloidales, de óxidos metálicos, de componente acuoso, que son estables en el tiempo y que permiten principalmente fabricar películas finas que presentan a la vez propiedades ópticas (antirreflejos, ...) y resistencia a la abrasión notables.

10

La invención se refiere también a un método de fabricación de películas a partir de estos soles y, en particular, de películas finas con propiedades ópticas y resistentes a la abrasión.

15

Las películas de ese tipo encuentran una multitud de aplicaciones, principalmente en la fabricación de componentes ópticos del tipo lentillas, ojos de buey, pantallas anti-residuos, rejillas y placas de fase, destinados a entrar en la constitución de los láseres de potencia, en la fabricación de fibras ópticas, tubos de rayos catódicos y, de una manera general, soportes ópticos transparentes, así como en sustratos utilizados en microelectrónica en los que se requiere una capa de baja constante dieléctrica (condensadores, aislantes, ...).

20

Estado de la técnica anterior

La fabricación de películas ópticas mediante la técnica sol-gel se puede realizar de acuerdo y con dos vías de síntesis:

25

* la vía polimérica, que consiste en elaborar una solución de un material precursor de un óxido metálico en forma monomérica u oligomérica que se convierte en óxido después de aplicación sobre un sustrato. Esta solución verdadera ve evolucionar su viscosidad durante la evaporación del disolvente y se gelifica opcionalmente sobre la superficie. La conversión en óxido generalmente se obtiene después de un aporte de agua (hidrólisis ambiental) y un tratamiento térmico. Una película densa, de alto índice de refracción y resistente mecánicamente, se obtiene de ese modo pero la pérdida de masa implícita y la finura de la película generan frecuentemente limitaciones en la deposición.

30

* la vía coloidal, en la que la conversión en óxido se realiza por vía química en solución antes de la deposición sobre el sustrato. Las capas obtenidas son porosas, de bajo índice de refracción, frágiles mecánicamente pero no tienen presiones internas.

35

Para la preparación de películas finas antirreflejos, se da preferencia a la vía de síntesis coloidal que ofrece, no solamente una facilidad de realización más grande (sin etapa térmica), sino también mejores rendimientos, principalmente en lo que respecta al índice de refracción de las películas obtenidas.

40

En la actualidad, esta vía de síntesis coloidales se realiza en medio alcohólico tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente FR-A-2 703 791 [1].

45

Sin embargo, a escala industrial, la utilización de alcoholes genera limitaciones, principalmente en términos de seguridad respecto del medio ambiente.

Por lo tanto podría ser deseable poder preparar películas antirreflejos a partir de soles de óxidos metálicos acuosos o, por lo menos, en parte acuosos con el fin de reducir las cantidades de alcoholes utilizadas a falta de suprimir totalmente la utilización de alcoholes.

50

Sin embargo, el problema que plantean, de una manera general, los soles de óxidos metálicos preparados en medio acuoso o parcialmente acuoso es su ausencia de estabilidad y su dificultad para ser depositados en películas teniendo en cuenta su baja capacidad de absorción de líquidos en las superficies.

55

La solución generalmente propuesta para estabilizar partículas metálicas presentes en una fase acuosa consiste en utilizar agentes estabilizantes.

Por lo tanto, por ejemplo, Gulley *et al.* (*Journal of Colloid and Interface Science*, 241 (2001) 340-345, [2]) mostraron que la utilización de polioles de cadena carbonada pequeña permite estabilizar la sílice coloidal acuosa muy diluida (0,052 % en masa), incluso en condiciones de pH elevado. Los polioles forman un entorno de solvatación alrededor de las partículas de sílice que ralentiza su agregación.

60

Neel *et al.* (*Journal of Colloid and Interface Science*, 230 (2000) 244-253, [3]) han mostrado, ellos mismos, que es posible obtener un sol homogéneo de sílice coloidal, es decir, un sol en el que las partículas de sílice se dispersan regularmente, incorporando en el mismo tensioactivo tal como un óxido de polietileno, que desempeña el papel de agente de fluidez e impide que las partículas de sílice formen agregados.

65

Además, los soles acuosos de sílice coloidal, concentrados (a un 30 %, un 40 % en masa de sílice), de diferentes pH y estabilizados por agentes de estabilización tales como sodio o cloruros, están disponibles en el mercado (Ludox™, Klebosol™, etc).

5 Sin embargo, se comprueba que los soles a cursos de óxidos metálicos que incluyen uno o varios agentes estabilizantes no se deben utilizar para la preparación de películas finas antirreflejos ya que la presencia de agentes estabilizantes, sea cual sea su naturaleza, no permite obtener las propiedades ópticas de transparencia y las propiedades mecánicas requeridas para este tipo de películas.

10 Por lo tanto, los Inventores se han fijado como objetivo proporcionar un método que permita preparar soles de óxidos metálicos acuosos o parcialmente acuosos que sean estables durante un periodo de varios meses, incluso de un año, y esto, sin tener que recurrir a un agente estabilizante cualquiera.

15 Sin embargo, en el contexto de los trabajos que los inventores han llevado a cabo desde hace años con respecto a la elaboración de películas ópticas, y en particular películas finas antirreflejos, los Inventores han observado que, de manera totalmente sorprendente, es posible disponer de soles de óxidos metálicos, acuosos o de gran contenido de agua y que presentan sin embargo una estabilidad notable en el tiempo, a condición de que estos soles, por una parte, tengan un pH superior o igual a la 8, y, por otra parte, se preparen a partir de soles obtenidos previamente mediante hidrólisis-condensación de precursores de estos óxidos metálicos en medio alcohólico, de pH neutro o
20 básico.

Además, han observado que estos soles de óxidos metálicos, acuosos o de gran contenido de agua, presentan propiedades fisicoquímicas intrínsecas de modo que permiten fabricar películas finas antirreflejos cuya resistencia a la abrasión es muy claramente superior a la de las películas finas obtenidas a partir de los soles alcohólicos que
25 sirvieron para preparar estos soles acuosos o de gran contenido de agua.

Y sobre estas comprobaciones es sobre lo que se basa en la presente invención. El documento GB 660 593 describe el método de preparación de un sol de sílice, acuoso y de pH superior a 8.

30 **Exposición de la invención**

Por lo tanto la invención tiene, en primer lugar, como objetivo un método de preparación de un sol de óxido metálico, acuoso o parcialmente acuoso y de pH superior o igual a 8, que presenta un contenido másico de agua superior a un
35 20 %, método que comprende:

(a) la hidrólisis de un precursor de dicho óxido metálico a un pH que varía de 8 a 14, de forma ventajosa de $9 \pm 0,3$, en un alcohol o una mezcla de alcoholes a los que se añade una base, por ejemplo amoniaco o sosa;

(b) la maduración del sol obtenido en la etapa a) a temperatura ambiente;

40 (c) la sustitución por agua de todo o parte del alcohol o los alcoholes presentes en el sol básico obtenido en la etapa b), sustitución que comprende:

(c₁) la dilución de este sol por adición de la mezcla de agua y de uno o varios alcoholes para obtener un sol hidroalcohólico, a continuación

45 (c₂) la concentración del sol hidroalcohólico obtenido de ese modo, en condiciones que permiten eliminar de este sol todo o parte del alcohol o de los alcoholes que incluye sin eliminar el agua, para obtener un sol acuoso o parcialmente acuoso; y opcionalmente

(d) el ajuste del pH del sol acuoso o parcialmente acuoso obtenido de ese modo a un valor de al menos 8.

50 Con respecto a lo que se ha mencionado anteriormente y lo que sigue a continuación, por « *sol* », se hace referencia a una solución coloidal.

Además, por « *sol alcohólico* », se hace referencia a un sol en el que el disolvente es un alcohol o una mezcla de alcoholes que no contienen agua, y por sol « *acuoso* », un sol en el que el disolvente es agua y que no contiene alcohol.
55

Un sol en el que el disolvente es una mezcla de agua y alcohol se denominará, por lo tanto, en lo que sigue a continuación, « *parcialmente acuoso* » o « *hidroalcohólico* ».

60 En la etapa (c₁), el alcohol o los alcoholes son, de preferencia, idénticos al o a los que ya están presentes en el sol alcohólico.

Además, es deseable que la etapa de concentración del sol hidroalcohólico se realice en condiciones tales que este sol no se transforme en un gel en el transcurso de esta etapa.
65

Es la razón por la que se prefiere concentrar este sol por evaporación del alcohol o de los alcoholes en un

evaporador rotatorio, a una temperatura que varía de 20 a 55 °C, por ejemplo de 40 °C, y bajo una presión que varía de 20 a 200 mPa, por ejemplo de 100 mPa.

5 Es de esperar que la tasa de dilución del sol alcohólico por la mezcla de agua/alcohol(s), la proporción de masa de agua con respecto al alcohol o con respecto a los alcoholes presentes en esta mezcla y el nivel de concentración del sol hidroalcohólico se elijan en función de los contenidos de masa en agua y en óxido metálico que debe presentar el sol acuoso o parcialmente acuoso que se desea preparar, teniendo en cuenta el contenido másico de óxido metálico que presenta el sol alcohólico utilizado para su preparación.

10 Es preferente utilizar etanol absoluto como alcohol, y amoniaco (NH₄OH) como base.

Además, es preferente que el sol acuoso o parcialmente acuoso de óxido metálico sea un sol de sílice, de circonio, de alúmina o de óxido de titanio y, en particular, un sol de sílice.

15 Además, el sol alcohólico se obtiene, de preferencia, previamente por hidrólisis-condensación de un precursor de óxido metálico de fórmula A_xM_y, en la que M representa un metal o un metaloide elegido entre silicio, circonio, aluminio y titanio, mientras que A representa un grupo hidrolizable, por ejemplo elegido entre el grupo que comprende un halogenuro (como un fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro), un nitrato, un oxalato, un carbonato, un sulfato, un alcoholato de fórmula R-O⁻ en la que R es un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de
20 preferencia de 1 a 10 átomos de carbono e, incluso mejor, de 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo fenilo.

Por lo tanto, los precursores de óxido metálico particularmente preferentes son el tetrametoxisilano, incluso conocido con el nombre de tetrametilortosilicato (TMOS), y el tetraetoxisilano, incluso conocido con el nombre de tetraetilortosilicato (TEOS), que conducen a soles de sílice.

25 También es preferente que el sol acuoso o parcialmente acuoso de óxido metálico tenga un contenido másico de óxido metálico que varíe de un 1 a un 10 % e, incluso mejor, de un 2 a un 6 %, un contenido másico de agua superior a un 40 % y un pH que varíe de 8 a 10 e, incluso mejor, de 9 ± 0,3.

30 El método que se ha descrito anteriormente conduce a la obtención de soles acuosos o parcialmente acuosos de óxido metálico, de viscosidad daría como máximo en un ± 35 % durante un periodo de tiempo de al menos un año.

La invención también tiene como objetivo un método de fabricación de una película, método que comprende la deposición sobre un sustrato de una o varias capas de un sol acuoso o parcialmente acuoso de un óxido metálico tal
35 como se obtiene con el método que se ha descrito anteriormente, y el secado de esta(estas) capa(s).

De acuerdo con la invención, la deposición de la capa o de las capas del sol sobre el sustrato se puede realizar mediante una cualquiera de las técnicas utilizadas clásicamente para depositar un sol sobre un sustrato como, por ejemplo pulverización (o « *spray-coating* » en idioma inglés), el revestimiento en centrífuga (o « *spin-coating* » en
40 idioma inglés), deposición de gota (o « *drop-coating* » en idioma inglés), revestimiento por inmersión (o « *dip-coating* » en idioma inglés), revestimiento laminar (o « *meniscus-coating* » en idioma inglés), esparcimiento (o « *soak-coating* » en idioma inglés), revestimiento con rodillo (o « *roll to roll process* » en idioma inglés) o incluso revestimiento con pincel (o « *painting-coating* » en idioma inglés).

45 Entre estas técnicas, son preferentes, principalmente en el caso en el que se desea preparar una película fina antirreflejo, el revestimiento en centrífuga, el revestimiento por inmersión y el revestimiento laminar, son las que permiten controlar mejor el grosor de las capas de sol depositadas sobre el sustrato.

Sea cual sea la técnica de deposición utilizada, el disolvente presente en el sol se elimina por evaporación, está
50 pudiéndose realizar de forma natural al aire libre o pudiéndose facilitarse, por ejemplo mediante aplicación de un flujo gaseoso, mediante calentamiento térmico o radiante para que la temperatura altere ni al sol, ni al sustrato subyacente o incluso mediante medios mecánicos tales como la rotación del sustrato como durante una deposición mediante revestimiento en centrífuga.

55 Por lo tanto se obtiene una película de gran porosidad (superior a un 50 %), cuyo índice de refracción varía de 1,22 a 1,28 y que presenta un porcentaje de transmisión óptica superior a un 99 %.

Por lo tanto esta película es adecuada para su utilización como película antirreflejo.

60 En el caso en el que se desee proporcionarle propiedades de resistencia a la abrasión, el método comprende, además, el total en toda la película con una base en medio líquido o gaseoso.

Este tratamiento se puede realizar principalmente como se describe en la solicitud de patente FR-A-2 703 791, que ya se ha mencionado.

65 Por lo tanto, como base se puede utilizar, sosa, potasa, hidróxido de tetrametil-amonio, hidroxilamina o amoniaco, y

tratar la película ya sea con una solución de una de estas bases, ya sea con vapores en el caso del amoníaco, lo que se puede realizar manteniendo sustrato revestido con dicha película, por ejemplo de 12 a 24 horas, en un recinto cerrado herméticamente del tipo desecador, en el que se coloca una solución acuosa de amoníaco o que se alimenta con vapores de amoníaco.

5 En este caso, es preferente tratar la película con vapores de amoníaco.

De acuerdo con la invención, la película obtenida de ese modo se puede someter incluso a un tratamiento posterior adecuado para mejorar una de sus propiedades en función del uso al que se destina esta película.

10 Por lo tanto, principalmente, se puede someter a un tratamiento posterior adecuado para mejorar su hidrofobia como, principalmente, un tratamiento posterior con hexametildisilazano (HMDS) o fluorosilanos en medio líquido o gaseoso.

15 En medio líquido, el tratamiento posterior se prevé realizar, por ejemplo, sumergiendo la película fina en un sol alcohólico con un 5 % en masa de HMDS, por ejemplo de 10 a 15 horas y a continuación retirando esta película del sol a una velocidad del orden de 3 cm/min con una velocidad de extracción, mientras que, está en medio gaseoso, se puede realizar manteniendo la película fina, por ejemplo durante 48 horas, en un recinto cerrado herméticamente en el que se coloca un sol de HMDS.

20 En cualquier caso, la película es, de preferencia, una película fina, es decir, una película fina que mide de 5 a 500 nm de grosor e, incluso mejor, de 10 a 250 nm de grosor, y, lo que es más, una película fina de sílice.

25 Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor con la lectura del complemento de descripción que sigue a continuación, que se refiere ejemplos de preparación de soles de sílice coloidal y de películas finas con los métodos de acuerdo con la invención y de identificación de las características y propiedades de los soles y de las películas preparadas de ese modo.

30 Por supuesto, estos ejemplos no se proporcionan más que a modo de ilustraciones del objetivo de la invención y no constituyen en ningún caso una limitación de este objetivo.

Breve descripción de las figuras

35 La figura 1 ilustra los resultados de análisis térmicos diferenciales realizados sobre polvos obtenidos respectivamente a partir de dos soles de sílice coloidal preparados con el método de acuerdo con la invención (curvas B y C) y del sol alcohólico de sílice coloidal utilizado para preparar estos soles (curva A).

La figura 2 representan los espectros de RMN CP/MAS ²⁹Si presentados por polvos obtenidos respectivamente a partir de dos soles de sílice coloidal preparados con el método de acuerdo con la invención (curvas B y C) y del sol alcohólico de sílice coloidal utilizado para preparar estos soles (curva A).

40 La figure 3 representa los espectros de RMN CP/MAS ²⁹Si presentados por polvos obtenidos respectivamente a partir de un sol de sílice coloidal preparado con el método de acuerdo con la invención (curva D), del sol alcohólico de sílice coloidal utilizado para preparar este sol (curva B), de un sol de sílice coloidal preparado con un método diferente al método de acuerdo con la invención (curva C) y del sol alcohólico de sílice coloidal utilizado para preparar este sol (curva A).

Exposición detallada de modos de realización particulares

50 Con fines de simplificación, los soles de sílice coloidal y las películas finas preparadas con los métodos de acuerdo con la invención se denominarán respectivamente, en lo sucesivo en el presente documento, « soles de acuerdo con la invención » y « películas finas de acuerdo con la invención ».

Ejemplo 1 : Preparación de soles de acuerdo con la invención

55 En primer lugar, se prepara, un sol de sílice coloidal en medio alcohólico, que se denominará en lo sucesivo SM1, de pH 9 y de proporción de masa de SiO₂ de un 3,80 %.

Para ello, se mezclan 3 880 g de etanol absoluto a 507 g de tetraortosilicato (TEOS) en un frasco con agitación durante 15 minutos, a continuación se añaden 134 g de amoníaco concentrado a un 28 %. La agitación continua durante 15 minutos después de los cuales la solución se deja en reposo para dejarla madurar.

60 Las tasas de hidrólisis (H₂O/Si)_{mol} y (OH⁻/TEOS)_{mol} son respectivamente de 2,2 y de 0,91.

65 Después de 3 semanas de maduración, se obtiene un sol estable de color nacarado, monodisperso, que presenta la viscosidad de 1,44 cP y una tensión superficial de 23,40 mN/m y en el que las partículas de sílice tienen un tamaño medio de partícula de 20 nm.

A continuación se prepara una serie de soles de acuerdo con la invención añadiendo, en uno o, 200 ml de *SM1* (pH 9) a 200 ml de una mezcla de agua y de etanol absoluto cuya proporción de masa de agua/etanol se erige en función del contenido de masa de agua que deben presentar los soles.

5 Después de agitación, las soluciones obtenidas de ese modo se someten a una evaporación en el evaporador rotatorio (Rotavapor™) a 40 °C, bajo una presión del orden de 100 mPa, hasta volver a llevar el contenido de masa de SiO₂ de los soles a aproximadamente un 3,50 %. La evaporación se realiza gota a gota para evitar la evaporación del agua presente en el sol.

10 A continuación, los soles se filtran en un filtro WHATMAN™ de polipropileno de 0,45 µm.

De esta manera se prepara:

- 15 - un sol con un 5 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol5*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 5/95 (m/m);
- un sol con un 24 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol24*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 24/76 (m/m);
- 20 - un sol con un 41 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol41*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 41/59 (m/m);
- un sol con un 44 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol44*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 44/56 (m/m);
- 25 - un sol con un 46 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol46*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 46/54 (m/m);
- un sol con un 65 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol65*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 65/35 (m/m);
- 30 - un sol con un 67 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol67*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 67/33 (m/m);
- un sol con un 77 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol77*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 77/23 (m/m);
- 35 - un sol con un 87 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol87*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 87/13 (m/m); y
- 40 - un sol con un 91 % de masa de agua, denominado en lo sucesivo *Sol91*, utilizando una mezcla de agua/etanol a 91/9 (m/m).

Todos estos soles presentan un pH comprendido entre 8 y 9.

45 Su proporción de masa de agua se determina a partir de ábacos realizados sobre medidas de densidad mediante picnometría y de tensión superficial de diferentes mezclas de agua/etanol absoluto. Por lo tanto se obtiene mediante mediciones cruzadas de densidad y de tensión superficial. El error relativo es inferior a un 4 % con respecto al porcentaje de masa de agua.

50 Con fines estrictamente comparativos, se prepara otro sol alcohólico de sílice coloidal pero que, el mismo, presenta un pH de 7, calentando 1 l de *SM1* a reflujo de etanol (79 °C) durante 12 horas con el fin de eliminar el amoniaco presente en este sol. El sol obtenido de este modo se denominará en lo sucesivo *SM2*.

55 A continuación, se prepara un sol de proporción de masa de agua de un 45 %, denominado en lo sucesivo *Sol45*, siguiendo un protocolo de operación idéntico al que se ha descrito anteriormente para la preparación de los soles de acuerdo con la invención, excepto porque se añaden, en el globo, 200 ml de *SM2* a 200 ml de una mezcla de agua/etanol absoluto 45/55 (m/m).

60 El pH del *Sol45* obtenido de ese modo es de 7.

Ejemplo 2 : Características de los soles de acuerdo con la invención

2.1. Estabilidad de los soles

65 La estabilidad de los soles de acuerdo con la invención se observa midiendo su viscosidad el día de su preparación,

a continuación a intervalos durante un periodo de tiempo de un año a contar desde este día.

Estas mediciones de viscosidad se realizan a 21 °C, utilizando un viscosímetro de cilindro de marca Rhéovisco™, modelo ELV-8 y previamente habiendo sometido los soles a una agitación magnética durante 5 minutos.

La tabla I que sigue a continuación proporciona los valores de viscosidad tal como se obtienen para los soles *Sol24*, *Sol44*, *Sol77* y *Sol91* el día de su preparación (t_0) y 20 días ($t_{20 \text{ días}}$) después y, para los soles *Sol44*, *Sol77* y *Sol91*, seis meses ($t_{6 \text{ meses}}$) y un año ($t_{1 \text{ año}}$) después. Ahí también se indican, a modo comparativo, los valores de viscosidad obtenidos para el *SM1* utilizado para preparar estos soles.

TABLA I

Soles	Viscosidad (cP)			
	t_0	$t_{20 \text{ días}}$	$t_{6 \text{ meses}}$	$t_{1 \text{ año}}$
<i>SM1</i>	1,63	1,53	2,17	1,94
<i>Sol24</i>	2,71	2,72	-	-
<i>Sol44</i>	3,48	3,39	3,56	4,04
<i>Sol77</i>	3,09	2,86	2,38	2,04
<i>Sol91</i>	2,09	1,84	1,54	1,61

Esta tabla muestra que la viscosidad de los soles de acuerdo con la invención cambia poco durante un periodo de tiempo de un año, lo que significa una excelente estabilidad de estos soles.

2.2. Reactividad superficial de las partículas de sílice presentadas en los soles

La reactividad superficial de las partículas de sílice presentes en los soles es un factor primordial de la cohesión mecánica de las películas finas obtenidas a partir de estos soles.

Por lo tanto se observa transformando los soles de la invención en polvos, por evaporación de la fase líquida de estos soles obtenida mediante extracción de solución puesta en el horno ventilado durante 24 horas a la temperatura de 21 °C, y sometiendo los polvos obtenidos de ese modo una serie de análisis entre los cuales principalmente:

- * análisis térmicos diferenciales (ATD),
- * análisis por resonancia magnética nuclear (RMN) del silicio (^{29}Si) con una secuencia de polarización cruzada acoplada a un giro del ángulo mágico (CP/MAS para « *Cross Polarisation/Magic Angle Spinning* »), y
- * análisis texturales por adsorción/desorción de nitrógeno.

Para fines estrictamente comparativos, los polvos obtenidos a partir del *SM1*, del *SM2* así como del *Sol45*, en las mismas condiciones que las que se han mencionado anteriormente, también se someten a estos análisis.

2.2.a. Identificación de una capa de agua de solvatación sobre las partículas de sílice

Los análisis de ATD, que permiten medir la energía desprendida o absorbida por las partículas de sílice en el transcurso de un ciclo de calentamiento, se realizan calentando los polvos de los soles de 30 a 700 °C, a razón de 10 °C/min y en atmósfera de aire.

Los resultados se ilustran en la figura 1 en forma de curvas que representan los flujos de calor, expresados en microvoltios, tales como se miren entre 45 y 250 °C para los polvos del *Sol41* (curva B), del *Sol87* (curva C) y, a modo comparativo, para el polvo del *SM1* (curva A).

Esta figura muestra que el pico endotérmico con respecto al agua fisisorbida sobre las partículas de sílice se sitúa a temperaturas más elevadas para los soles de acuerdo con la invención que para el sol alcohólico *SM1* utilizado para su preparación, lo que se traduce en una adsorción más fuerte del agua fisisorbida sobre las partículas de sílice presentes en e los soles de acuerdo con la invención.

Los análisis de RMN ^{29}Si CP/MAS permiten seguir la evolución solo de los átomos de silicio cercanos a los protones y, por lo tanto, situados en la superficie de las partículas de sílice, teniendo en cuenta que en el interior de las partículas, no existen más que enlaces Si-O-Si. Una transferencia de los protones hacia los átomos de silicio no se puede producir más que si los átomos están relativamente cercanos en el espacio, es decir, situados a varios angströms los unos de los otros. por lo tanto, se observan principalmente los átomos de silicio que portan 1 grupo

hidroxilo (-Si(OH) o Q3) o 2 grupos hidroxilo (-Si(OH)₂ o Q2). Se sigue la evolución de los picos Q3 (SiOH) y Q2 (Si(OH)₂), el pico Q4, que corresponde a un átomo de silicio sin enlace hidroxilo, sirve de pico de referencia con un área idéntica para todos los polvos.

- 5 La figura 2 ilustra los espectros obtenidos de ese modo para los polvos del *Sol41* (curva B), del *Sol87* (curva C) y, a modo comparativo, para el polvo del *SM1* (curva A).

Esta figura muestra que la intensidad del pico Q3 aumenta cuando la proporción de masa de agua de los soles tal como se obtienen los polvos aumenta. Por lo tanto se observa más señal sobre los silanoles SiOH. Este aumento de intensidad del pico Q3 está relacionado con la presencia de agua unida alrededor de estos sitios.

Los análisis texturales por adsorción/ desorción de nitrógeno permiten, ellos, determinar principalmente la superficie específica de las partículas de sílice.

- 15 Los resultados obtenidos para los polvos del *Sol5*, del *Sol45*, del *Sol87* y, a modo comparativo, para el polvo de *SM1* se recogen en la tabla 2 que sigue a continuación.

TABLA 2

Soles	Superficie específica (m ² /g)
<i>SM1</i>	482
<i>Sol5</i>	458
<i>Sol41</i>	391
<i>Sol87</i>	336

20 Esta tabla muestra que la superficie específica de las partículas de sílice presentes en los soles de acuerdo con la invención disminuye cuando la proporción de masa de agua de estos soles aumenta. Esta disminución de la superficie específica corresponde a una disminución de la accesibilidad del nitrógeno en la superficie de las partículas de sílice, debido a la presencia de una capa de agua de su rotación alrededor de las partículas.

25 2.2.b. Influencia de la carga superficial de las partículas de sílice

Con el fin de observar la influencia de la carga superficial de las partículas de sílice con respecto a la reactividad de la superficie de estas partículas, se comparan los espectros de RMN ²⁹Si CP/MAS de los polvos obtenidos a partir del *Sol42* y del *SM1* con respecto a los de los polvos obtenidos a partir del *Sol45* y del *SM2*.

30 También se comparan las superficies específicas de estos polvos tales como se determinan mediante adsorción/ desorción de nitrógeno.

35 Los espectros se ilustran en la figura 3, la curva B que corresponde al polvo del *SM1*, la curva A al polvo del *SM2*, la curva C al polvo del *Sol45* y la curva D al polvo del *Sol46*, mientras que las superficies específicas se presentan en la tabla 3 que sigue a continuación.

TABLA 3

Soles	Superficie específica (m ² /g)
<i>SM1</i>	496
<i>SM2</i>	485
<i>Sol46</i>	327
<i>Sol45</i>	455

40 La figura 2 muestra que el polvo obtenido a partir del *SM1* (al pH de 9) presenta un pico Q3 e intensidad más elevada que la del pico Q3 del polvo obtenido a partir del *SM2* (al pH de 7).

45 De manera similar, el polvo obtenido a partir del *Sol46*, que se preparó a partir del *SM1*, presenta un pico Q3 de intensidad más elevada que la del pico Q3 del polvo del *Sol45* que, el mismo, se preparó a partir del *SM2* y sin ajuste de su pH a un valor al menos igual a 8.

La presencia de agua unida a los silanoles SiOH situados en la superficie de las partículas de sílice es por lo tanto más importante que el pH por una parte, y la proporción de masa de agua por otra parte, de los soles son más elevados.

5 Además, la tabla 3 no muestra diferencias significativas entre las superficies específicas presentadas por los polvos del *SM1* y del *SM2*, situándose estas superficies específicas a aproximadamente 490 m²/g.

10 Por el contrario, muestra que un aumento de la proporción de masa de agua comprende una disminución significativa de la superficie específica en el caso del polvo del *Sol46* (S = 327 m²/g) pero no en el caso del *Sol45* (S = 455 m²/g).

La adsorción de la capa de agua de su natación alrededor de las partículas es por lo tanto más fuerte en el *Sol46* que en el *Sol45*.

15 **Ejemplo 3 : Preparación de películas finas de acuerdo con la invención**

3.1. Preparación de los sustratos

20 Se prepara una serie de sustratos todos idénticos, de vidrio de sílice, que miden 50 mm de diámetro con respecto a 10 mm de grosor. La calidad del pulido es de 1 λ (λ = 1064 nm) y el índice de refracción es de 1,45 a 600 nm de longitud de onda.

25 Estos sustratos se lavan con una solución de ácido fluorhídrico diluido a un 1 % en volumen. A continuación se aclaran con agua desionizada, se limpian con una solución detergente de jabón vegetal (Green Soap™ de la compañía ELLI LILLY Co.), la combinación se aclaran de nuevo sucesivamente con agua pura y etanol absoluto.

3.2. Deposición de los soles sobre los sustratos

30 Las deposiciones de los soles sobre los sustratos se realizan en sala blanca con el fin de evitar una contaminación de partículas y garantizar una reproducibilidad de una muestra de ensayo con respecto a la otra. La temperatura de la sala es de 21 ± 1 °C mientras que su grado de humedad es de 45 ± 5 °C.

35 Además, estas de posiciones se realizan mediante revestimientos centrifuga utilizando una bandeja giratoria (o « *spin-coater* ») CONVAC, modelo CONVAC™ 1001. Los soles se inyectan sobre los sustratos en rotación por medio de una jeringa de 2 ml equipada con un filtro WHATMANN™ de polipropileno de 0,45 μm. Las dos caras de un mismo sustrato se revisten con el mismo sol.

40 Para cada sol, la velocidad de rotación del sustrato y el número de capas depositadas sobre las dos caras del sustrato se regulan con el fin de obtener una película fina de aproximadamente 200 nm de grosor, lo que corresponde a un espectro de transmisión a un pico máximo λ/4 situado a 1000 nm.

45 A modo ilustrativo, la tabla 4 que sigue a continuación presenta las velocidades de rotación de los sustratos utilizados para preparar las deposiciones de los diferentes soles de acuerdo con la invención así como el grosor de las películas finas obtenidas respectivamente.

TABLA 4

Soles	Velocidad de rotación (vueltas/min)	Grosor (nm)
<i>Sol5</i>	2100	195
<i>Sol41</i>	1700	210
<i>Sol46</i>	1700	180
<i>Sol65</i>	3000	200 (en 2 capas)
<i>Sol67</i>	3500	184 (en 2 capas)
<i>Sol87</i>	3000	200 (en 2 capas)

Con fines estrictamente comparativos, también se preparan películas finas mediante deposición del *SM1*, del *SM2* y del *Sol45* sobre sustratos preparados como se ha descrito anteriormente y en las mismas condiciones de operación que las utilizadas para la deposición de los soles de acuerdo con la invención. A modo ilustrativo, las velocidades de rotación de los sustratos utilizados para realizar las deposiciones de estos tres soles así como los grosores de las películas finas obtenidas se presentan en la tabla 5 que sigue a continuación.

TABLA 5

Soles	Velocidad de rotación (vueltas/min)	Grosor (nm)
<i>SM1</i>	2200	187
<i>SM2</i>	2200	190
<i>Sol45</i>	1700	184

3.3. Tratamiento de las películas finas con vapores de amoníaco

Las películas finas obtenidas como se ha descrito en el punto 3.2 del presente ejemplo se tratan con vapores de amoníaco manteniendo estas películas durante 17 horas en un desecador en el que se coloca una solución acuosa de amoníaco a un 28 %.

3.4. Tratamiento posterior con hexametildisilazano de películas finas tratadas previamente con amoníaco

Las películas finas tratadas previamente con vapores de amoníaco como se ha descrito en el punto 3.3 del presente ejemplo se tratan con vapores de hexametildisilazano (HMDS) de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_3$, manteniendo estas películas durante 48 horas en un desecador en el que se coloca a un cristizador que contiene HMDS puro.

Ejemplo 4 : Propiedades de las películas finas de acuerdo con la invención

4.1. Películas finas tratadas con vapores de amoníaco

Las propiedades ópticas y de resistencia a la abrasión de las películas finas tratadas con amoníaco se observan sometiendo estas películas, antes y después de este tratamiento, a:

* por una parte, mediciones ópticas en transmisión sobre un espectrofotómetro PERKIN-ELMER™ Lambda 19 en el intervalo espectral de 200-1500 nm que permiten determinar, para cada película, el porcentaje de transmisión en $\lambda/4 = 1000$ nm, su grosor y su índice de refracción (n), y

* por otra parte, un ensayo de resistencia a la abrasión « moderada » de acuerdo con la norma US-MIL-C-0675C que permite determinar el número de idas y vueltas que debe realizar una goma abrasiva sobre la superficie de una película para obtener la destrucción completa de esta película, es decir, la puesta al descubierto del sustrato subyacente, y comparando los resultados obtenidos.

La tabla 6 que sigue a continuación presenta los porcentajes de transmisión (% de T) a $\lambda/4$, los índices de refracción (n), los grosores (e) y el número de idas y vueltas (A/R) tal como se determinan, antes y después de tratamiento amoniacal, para películas finas preparadas con soles de acuerdo con la invención, es decir, los soles *Sol5*, *Sol41*, *Sol46*, *Sol67* y *Sol87*, y, a modo comparativo, para películas finas preparadas con *SM1*, *SM2* y *Sol45*.

TABLA 6

Soles	% de T a $\lambda/4$		n		e (nm)		A/R	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
<i>SM1</i>	99,89	99,98	1,22	1,22	209	181	1	4
<i>Sol5</i>	99,84	99,99	1,22	1,22	221	216	1	8
<i>So141</i>	99,73	99,76	1,25	1,25	178	172	1	35
<i>Sol46</i>	99,83	99,76	1,24	1,24	195	195	1	35
<i>Sol67</i>	99,74	99,77	1,25	1,25	177	170	1	40
<i>Sol87</i>	99,68	99,34	1,26	1,28	172	169	1	40

SM2	99,90	99,81	1,22	1,24	200	185	1	3
Sol45	99,91	99,83	1,22	1,25	210	210	1	5

Esta tabla muestra, en primer lugar, que la presencia de agua en soles de sílice coloidal se traduce - excepto en el caso en el que este contenido es muy bajo (Sol5) - en un ligero aumento del índice de refracción de las películas finas preparadas con estos soles.

5 También muestra con tratamiento amoniacal puede tener como efecto aumentar incluso ligeramente este índice de refracción pero que éste permanece, en todos los casos, inferior a 1,29 para la película fina preparada con el sol de acuerdo con la invención que presenta la proporción de masa más elevada de agua (Sol87), lo que es totalmente compatible con una utilización de las películas finas de acuerdo con la invención como películas antirreflejos.

10 También muestra que en ausencia de tratamiento amoniacal, las películas finas preparadas con soles de acuerdo con la invención no presentan una resistencia a la abrasión superior a la de la película fina preparada con el sol alcohólico SM1 que sirvió para la preparación de estos soles.

15 Por el contrario, después de tratamiento amoniacal, las películas finas preparadas con soles de acuerdo con la invención mostraron un aumento espectacular de su resistencia a la abrasión que no se observan y para la película fina preparada con el sol alcohólico SM1, ni para la película fina preparada con el sol alcohólico SM2 de pH 7, ni para la película fina preparada con el Sol45 que se preparó a partir del SM2.

20 **4.2. Películas finas tratadas con vapores de amoniaco y después tratadas posteriormente con vapores de hexametildisilazano**

El efecto de un tratamiento posterior con HMDS se observa sometiendo películas finas de acuerdo con la invención, antes de tratamiento amoniacal, después de tratamiento amoniacal y después del tratamiento posterior con HMDS, no solamente para las mediciones ópticas en transmisión y para el ensayo de resistencia a la abrasión que se han mencionado anteriormente en el punto 4.3 del presente ejemplo, sino también para mediciones del ángulo de contacto, y comparando los resultados obtenidos.

30 Las mediciones del ángulo de contacto se realizan con un goniómetro GBX, modelo DGD-Fast/60, y consisten en medir el ángulo de contacto formado por una gota de agua desionizada cuando esta gota se deposita sobre la superficie de una película fina. Cuanto más elevado es el valor de este ángulo, es decir, superior a 90°, más hidrófoba es la superficie de la película.

35 A modo ilustrativo, la tabla 7 que sigue a continuación presenta los porcentajes de transmisión (% de T) a $\lambda/4$, los índices de refracción (n), los grosores (e), el número de idas y vueltas (A/R) y los ángulos de contacto (θ) tal como se determinan, antes de tratamiento amoniacal, después de tratamiento amoniacal y después del tratamiento posterior con HMDS, para una película fina preparada con un sol de acuerdo con la invención, en este caso el Sol65.

TABLA 7

	% de T en $\lambda/4$	n	e (nm)	A/R	θ (°)
Antes de tratamiento con NH₃	99,75	1,25	196	1	8
Después de tratamiento con NH₃	99,39	1,27	196	40	65
Después de tratamientos con NH₃ y HMDS	98,96	1,30	195	20	126,5

40 Esta tabla muestra que un tratamiento posterior con HMDS comprende un aumento del índice de refracción de la película fina de Sol65 de 1,27 a 1,30 sitúan del pico de transmisión alrededor de un 99 % en $\lambda/4 = 1000$ nm.

45 También muestra que este tratamiento posterior comprende una disminución de la resistencia a la abrasión de la película de Sol65 ya que esta pasa de 40 idas y vueltas a 20 idas y vueltas. Sin embargo, la resistencia a la abrasión permanece bastante superior a la de una película fina de Sol65 que no se haya sometido a ningún tratamiento.

En cuanto a la hidrofobia de superficie, se observa que se mejora en gran medida a la vez con el tratamiento amoniacal, a continuación con el reglamento posterior con HMDS ya que el ángulo de contacto pasa sucesivamente de 8 a 65°, a continuación de 65° a 126,5°.

5 **REFERENCIAS CITADAS**

[1] FR-A-2 703 791

[2] Gulley *et al.* (Journal of Colloid and Interface Science, 241 (2001) 340-345

[3] Neel *et al.* (Journal of Colloid and Interface Science, 230 (2000) 244-253

10

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un sol de un óxido metálico, acuoso o parcialmente acuoso y de pH superior o igual a 8, que presenta un contenido másico de agua superior a un 20 %, método que comprende:
- 5 (a) la hidrólisis de un precursor de dicho óxido metálico a un pH que varía de 8 a 14 en un alcohol o una mezcla de alcoholes a los que se añade una base;
- (b) la maduración del sol obtenido en la etapa a) a temperatura ambiente;
- 10 (c) la sustitución por agua de todo o parte del alcohol o los alcoholes presentes en el sol básico obtenido en la etapa b), sustitución que comprende:
- (c₁) la dilución de este sol por adición de una mezcla de agua y de uno o varios alcoholes para obtener un sol hidroalcohólico, a continuación
- 15 (c₂) la concentración del sol hidroalcohólico obtenido de ese modo, en condiciones que permiten eliminar de este sol todo o parte del alcohol o de los alcoholes que contiene, sin eliminar el agua, para obtener un sol acuoso o parcialmente acuoso; y opcionalmente
- (d) el ajuste del pH del sol acuoso o parcialmente acuoso obtenido de ese modo a un valor de al menos 8.
- 20 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa (c₂) se realiza por evaporación del alcohol o de los alcoholes en un evaporador rotatorio, a una temperatura que varía de 20 a 55 °C y bajo una presión que varía de 20 a 200 mPa.
3. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el alcohol es etanol absoluto.
- 25 4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sol acuoso o parcialmente acuoso de óxido metálico es un sol de sílice, de circonio, de alúmina o de óxido de titanio, y, de preferencia, de sílice.
- 30 5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el sol alcohólico se obtiene previamente por hidrólisis-condensación de un precursor de óxido metálico de fórmula A_xM_y en la que M representa un metal o un metaloide elegido entre silicio, circonio, aluminio y titanio, mientras que A representa un grupo hidrolizable elegido entre el grupo que comprende un halogenuro, un nitrato, un oxalato, un carbonato, un sulfato, un alcoholato de fórmula R-O o R es un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo fenilo.
- 35 6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el grupo alquilo es un grupo C₁ a C₁₀ e, incluso mejor, C₁ a C₃.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que el precursor de óxido metálico se elige entre tetrametoxisilano y tetraetoxisilano.
- 40 8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sol acuoso o parcialmente acuoso de óxido metálico presenta un contenido másico de óxido metálico que varía de un 1 a un 10 % e, incluso mejor, de un 2 a un 6 %.
- 45 9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sol acuoso o parcialmente acuoso de óxido metálico presenta un contenido másico de agua superior a un 40 %.
10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sol acuoso o parcialmente acuoso de óxido metálico presenta un pH que varía de 8 a 10 e, incluso mejor, de $9 \pm 0,3$.
- 50 11. Método de fabricación de una película, que comprende la preparación de un sol acuoso o parcialmente acuoso de un óxido metálico mediante un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, la deposición sobre una o las dos caras de un sustrato de una o varias capas de este sol y el secado de esta (estas) capa(s).
- 55 12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende además, un tratamiento de la película con una base en medio líquido o gaseoso y, de preferencia, con vapores de amoníaco.
- 60 13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende, además, un tratamiento posterior de la película con hexametildisilazano en medio líquido o gaseoso.
14. Método de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la película es una película fina que mide de 5 a 500 nm de grosor e, incluso mejor, de 10 a 250 nm.
- 65 15. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el que la película es una película fina

de sílice.

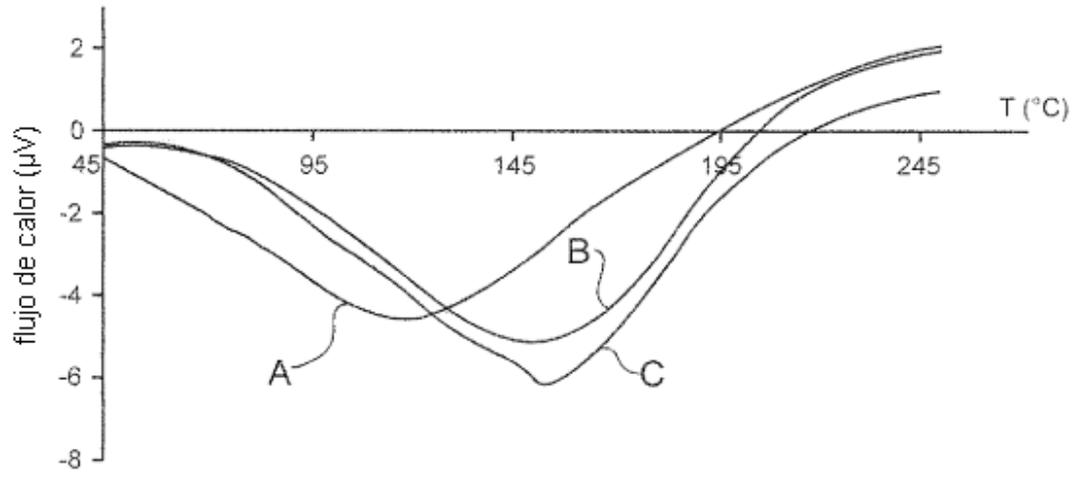


FIG.1

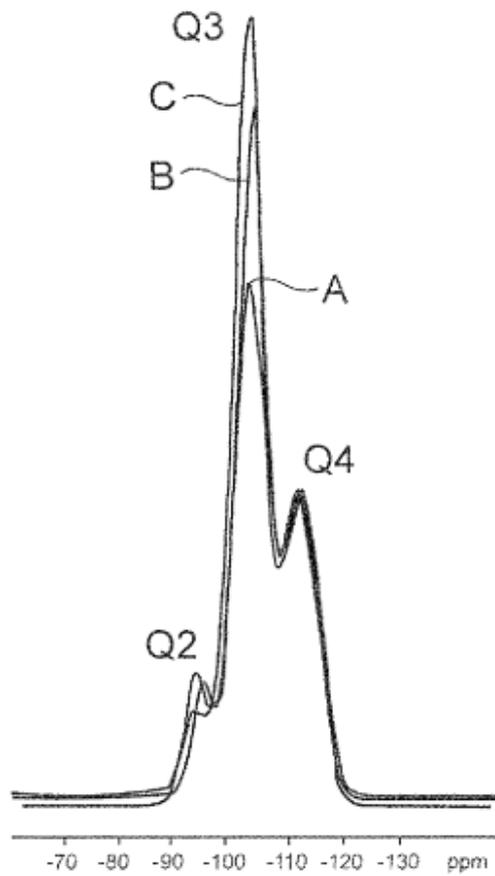


FIG.2

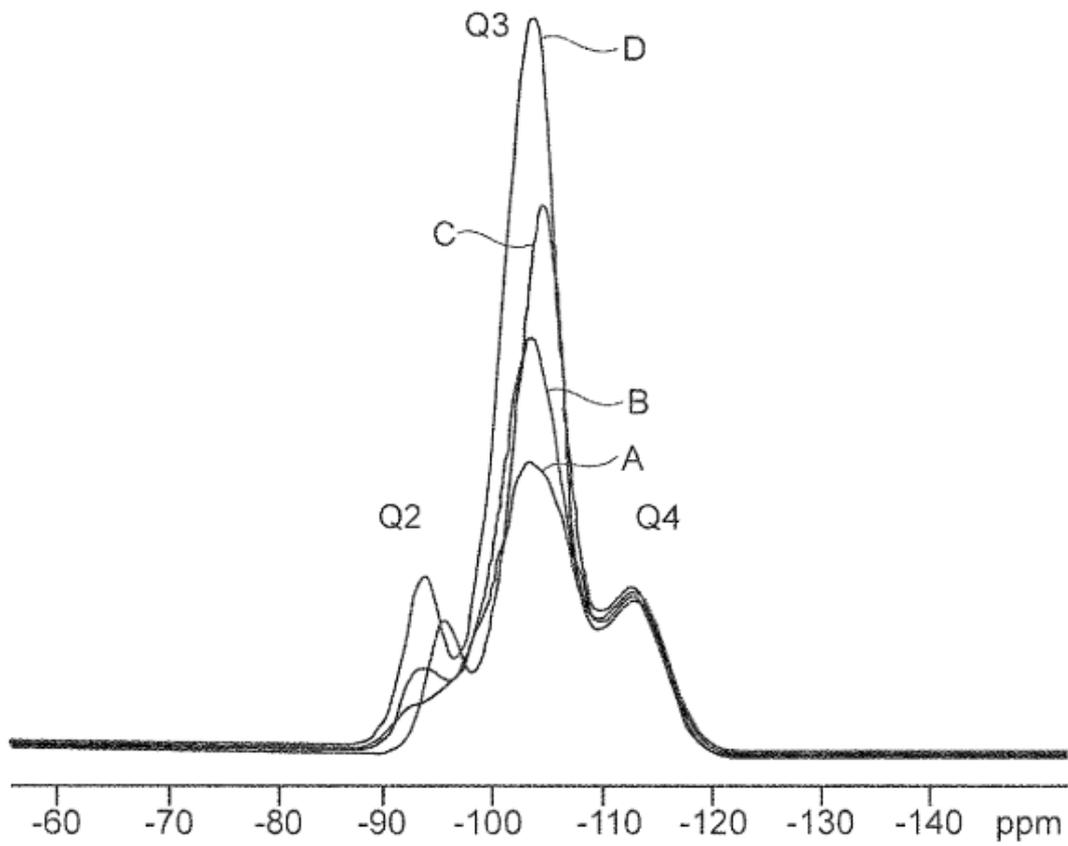


FIG.3