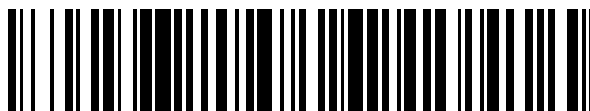


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 323**

51 Int. Cl.:

C09D 7/00

(2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2013 PCT/EP2013/060276**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174754**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2013 E 13723168 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2852641**

54 Título: **Composición y proceso para producir un recubrimiento de óxido inorgánico poroso**

30 Prioridad:

22.05.2012 EP 12168873

22.05.2012 EP 12168870

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

31.10.2018

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)

Het Overloon, 1

6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es:

ARFSTEN, NANNING JOERG;

DIJCK VAN, MICHAEL ALPHONSUS CORNELIS JOHANNES y

HABETS, ROBERTO ARNOLDUS DOMINICUS MARIA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 688 323 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

Composición y proceso para producir un recubrimiento de óxido inorgánico poroso

5 La invención se refiere a una composición de recubrimiento para producir un recubrimiento de óxido inorgánico poroso sobre un sustrato, más específicamente a dicha composición de recubrimiento para su uso en un proceso de aplicación de un recubrimiento antirreflectante (AR) sobre un sustrato transparente, comprendiendo la composición un precursor de óxido inorgánico como aglutinante, un disolvente y un agente formador de poros.

10 La invención también se refiere a un procedimiento de producción de dicha composición de recubrimiento y al uso de una composición de recubrimiento para producir un sustrato transparente recubierto antirreflectante.

Se considera que un recubrimiento de óxido inorgánico poroso es una capa de recubrimiento relativamente fina (por ejemplo de un espesor inferior a 1 micrómetro) que consiste sustancialmente en un óxido inorgánico y tiene una
15 determinada porosidad. Dichos recubrimientos, tales como aquellos basados en sílice, pueden usarse para diferentes fines, y se aplican cada vez más a sustratos transparentes para reducir la cantidad de luz que se refleja desde la interfaz aire-sustrato y aumentar, de esta forma, la cantidad de luz que es transmitida a través del sustrato. Dichos recubrimientos pueden usarse como una única capa o como parte de un recubrimiento de varias capas (apilamiento de recubrimientos). Los recubrimientos AR de una única capa habituales basados en capas de sílice
20 porosa finas 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.

Un recubrimiento AR de una única capa sobre un sustrato transparente debería tener normalmente un índice de refracción que se encuentre entre los índices de refracción del sustrato y el aire, a fin de reducir la cantidad de luz
25 reflejada. Por ejemplo, en el caso de un vidrio con un índice de refracción de 1,5, la capa AR debería tener normalmente un índice de refracción de aproximadamente 1,2-1,3, y de forma ideal de aproximadamente 1,22. Una capa de sílice porosa (u otro óxido inorgánico) que tiene una porosidad lo suficientemente elevada puede proporcionar dicho índice de refracción reducido y actuar como un recubrimiento AR, si su espesor de capa es de
30 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 se encuentra preferentemente en el intervalo de 70-200 nm. Esto, por supuesto, significa que el tamaño y la geometría de los poros en dicho recubrimiento deberían ser compatibles con dicho espesor de capa.

Dichos recubrimientos de óxido inorgánico porosos se producen normalmente a partir de una composición de recubrimiento basada en disolvente que comprende precursores de óxido inorgánico y un agente formador de poros. Normalmente se utiliza un proceso sol-gel, también conocido como deposición de solución química, para producir dicha capa de óxido inorgánico (porosa) partiendo de un compuesto precursor en solución o en forma coloidal (o de sol), para formar una red integrada (o gel) de partículas discretas o de polímeros de red. En dicho proceso, el sol
40 evoluciona gradualmente dando un sistema bifásico similar al gel que contiene tanto una fase líquida como una fase sólida. La eliminación del líquido remanente (secado) viene acompañada generalmente de una contracción y una densificación, y afecta a la microestructura y a la porosidad finales. A continuación, se aplica frecuentemente un tratamiento térmico a temperatura elevada para potenciar reacciones de condensación adicionales (curado) y asegurar la estabilidad mecánica y estructural. Los precursores de óxido inorgánico típicos son alcóxidos metálicos y sales metálicas, que pueden experimentar diversas formas de hidrólisis y reacciones de condensación. Se entiende que metal incluye silicio dentro del contexto de la presente descripción.

Dicha composición de recubrimiento contiene disolvente y ligandos orgánicos procedentes de precursores organometálicos, compuestos que como tales inducirán algún tipo de porosidad a la capa de óxido inorgánico. La presencia adicional de un agente formador de poros en la composición de recubrimiento ayuda a generar la porosidad adecuada en la capa AR final para proporcionar el índice de refracción deseado. Los agentes formadores de poros adecuados, también denominados porógenos, conocidos por publicaciones de la técnica anterior, incluyen compuestos orgánicos, tales como disolventes de alto punto de ebullición, tensioactivos y polímeros orgánicos, y partículas inorgánicas que tienen un tamaño de partícula submicrométrico, es decir, nanopartículas inorgánicas.
55

Los compuestos orgánicos y los polímeros como agentes formadores de poros en dichas composiciones de recubrimiento pueden, en etapas iniciales después de aplicar el recubrimiento sobre un sustrato, estar presentes en forma disuelta, dispersada o en otra forma. Después de secar el recubrimiento, estos materiales orgánicos pueden eliminarse mediante procedimientos conocidos; por ejemplo, exponiendo el recubrimiento a un disolvente para el compuesto o polímero y extrayéndolo del recubrimiento. Como alternativa puede eliminarse un compuesto o polímero durante el curado térmico del recubrimiento por evaporación, por ejemplo a temperaturas superiores al punto de ebullición, o superiores a la temperatura de descomposición, de un polímero orgánico (es decir, mediante pirólisis o calcinación). Las temperaturas adecuadas se encuentran entre aproximadamente 250 y 900 °C. También puede aplicarse un tratamiento combinado para disolver y degradar/evaporar el compuesto o polímero.
60

Los polímeros adecuados como agentes formadores de poros pueden eliminarse del recubrimiento y proporcionar
65

un tamaño de poro deseado inferior a 200 nm. Los ejemplos incluyen polímeros orgánicos derivados de, entre otros, monómeros, incluidos homopolímeros y copolímeros, estirénicos, acrílicos y olefínicos. En el documento US4446171 se describe el uso de diversos polímeros orgánicos, incluidos PMMA, nitrocelulosa, acetato-butirato de celulosa, poli(alcohol vinílico) y un copolímero acrílico con funcionalidad hidroxilo. En el documento US5858462 se aplica poli(acetato de vinilo). En los documentos EP0835849, EP1181256 y US20080241373 se utiliza poli(óxido de etileno) como porógeno.

También se utilizan nanopartículas inorgánicas para inducir porosidad en la capa recubierta; los poros, en este caso, son la consecuencia de espacios entre partículas aglomeradas empaquetadas de forma no ideal que no están completamente rellenos por la matriz de óxido inorgánico o aglutinante, como en, entre otros, los documentos US2432484, EP1430001 y WO2009/14082. En esta última publicación, se usa una solución de recubrimiento que contiene nanopartículas de sílice de un tamaño de partícula primaria de 40 nm, un ácido que tiene una $pK_a \leq 3,5$ y opcionalmente un agente de acoplamiento tal como ortosilicato de tetraetilo (TEOS) para producir una capa de recubrimiento AR uniforme.

Las nanopartículas inorgánicas porosas, huecas y de núcleo-coraza representan un grupo especial de partículas inorgánicas. En el documento US2009/0220774 se describe un recubrimiento AR compuesto por nanopartículas de sílice mesoporosa, recubrimiento que comprende normalmente poros de un diámetro de 2-10 nm dentro de las partículas mesoporosas y poros de un diámetro de 5-200 nm entre dichas partículas. Las partículas de sílice mesoporosa de un diámetro de 200 nm o inferior tienen preferentemente una estructura porosa con mesoporos dispuestos hexagonalmente y se producen con una combinación de un tensioactivo catiónico y un tensioactivo no iónico.

El documento WO2008/143429 describe un procedimiento de producción de un recubrimiento AR, en el que se producen partículas de sílice porosa que tienen tamaños de partícula de 10-100 nm mediante a) mezclado de disolvente orgánico, tensioactivo y sílice coloidal de un tamaño de 2-50 nm para formar micelas inversas de sílice, b) tratamiento de superficie de las micelas inversas con un derivado de silano y c) eliminación del disolvente y el tensioactivo. Como tensioactivo se utilizan preferentemente tensioactivos aniónicos o no iónicos. Las nanopartículas de núcleo-coraza inorgánicas-orgánicas son partículas con una coraza de óxido metálico y un núcleo orgánico, núcleo que puede eliminarse (de forma similar al polímero orgánico durante el curado de un recubrimiento tal como se ha descrito anteriormente) para obtener partículas porosas o huecas embebidas en el aglutinante. El núcleo orgánico puede ser un polímero orgánico, tal como los descritos anteriormente. Dichas partículas de núcleo-coraza se han descritos en numerosas publicaciones, incluidos los documentos US5100471, US6685966, WO2008028640, WO2008028641 y WO2009030703, y documentos citados en los mismos. El documento KR20090128839 divulga un procedimiento de fabricación de óxidos de metales de transición nanoporosos nanocristalinos.

El tamaño de poro óptimo en un recubrimiento AR no solo depende del espesor de la capa de recubrimiento tal como se ha mencionado anteriormente, sino también de otras características de rendimiento deseadas. Por ejemplo, el tamaño de poro debería no ser demasiado grande, para minimizar la dispersión de luz y optimizar la transparencia. Por otra parte, si la capa contiene poros muy pequeños, se puede tener como consecuencia, en condiciones ambientales, una absorción de humedad no reversible mediante condensación capilar que afecta al índice de refracción y hace que la capa de recubrimiento sea más propensa a contaminarse con otros componentes. Se ha informado de dichos efectos de condensación capilar para la denominada sílice mesoporosa, especialmente la que tiene poros en el intervalo de 1-20 nm. Los poros demasiado grandes también pueden deteriorar la resistencia mecánica del recubrimiento, por ejemplo reduciendo la dureza (lápiz) y la resistencia a la abrasión. De forma ideal el tamaño de poro puede controlarse y seleccionarse dentro de un intervalo de 10-200 nm para optimizar diversas propiedades del recubrimiento AR, lo que es difícil de obtener con los sistemas de la técnica anterior.

Por lo tanto, existe aún la necesidad en la industria de una composición de recubrimiento para producir un recubrimiento antirreflectante basada en un óxido inorgánico poroso que proporcione un control mejorado del tamaño de poro y de la estructura, como una herramienta para mejorar el rendimiento del recubrimiento en su uso.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es proporcionar dicha composición de recubrimiento mejorada.

La solución al problema anterior se logra proporcionando la composición de recubrimiento tal como se describe en el presente documento más adelante y como se caracteriza en las reivindicaciones. En consecuencia, la presente invención proporciona una composición de recubrimiento para producir una capa de recubrimiento de óxido inorgánico porosa sobre un sustrato, comprendiendo la composición un precursor de óxido inorgánico como aglutinante, un disolvente, un agente formador de poros que comprende un polianfólito sintético orgánico, obteniéndose un copolímero a partir de por lo menos un comonómero que tiene un grupo cargado positivamente, por lo menos un comonómero que tiene un grupo cargado negativamente y opcionalmente por lo menos un comonómero neutro, y un compuesto orgánico; y en la que el agente formador de poros está presente en forma de partículas coloidales dispersadas que tienen un tamaño promedio de 20 - 200 nm medido por DLS.

Dentro del contexto de la presente solicitud, se define un polianfólito sintético como un copolímero anfófilico o

anfótero, es decir, un copolímero o polielectrolito sintético (o artificial) obtenido a partir de por lo menos un comonomero que tiene un grupo cargado positivamente, por lo menos un comonomero que tiene un grupo cargado negativamente y opcionalmente un comonomero neutro. El polianfólito comprende, por lo tanto, cargas opuestas en diferentes monómeros o grupos colgantes. Un copolímero que comprende diferentes cargas en el mismo grupo colgante representa un tipo especial denominado generalmente un polímero iónico dipolar.

Se entiende que un comonomero que tiene un grupo cargado positivamente o negativamente incluye un comonomero que tiene un grupo funcional que puede ionizarse fácilmente, tal como grupos de ácido carboxílico o grupos de amina terciaria, cambiando el pH del sistema disolvente. Dicho de otra forma, un polianfólito es un copolímero o polielectrolito que contiene grupos tanto catiónicos como aniónicos, y/o sus grupos ionizables correspondientes, y que tiene una carga neta en las condiciones aplicadas. Algunos autores definen polianfólitos como polímeros cargados que portan grupos tanto básicos como ácidos. El polianfólito puede tener una carga neta positiva o negativa, dependiendo de la composición molecular y de las condiciones; la carga puede determinarse, por ejemplo, midiendo su potencial zeta (en solución/dispersión). Un copolímero con una carga neta positiva se denominará un polianfólito catiónico, los copolímeros con cargas netas negativas se denominarán polianfólitos aniónicos.

La composición de recubrimiento de la invención comprende un agente formador de poros, en forma de partículas coloidales que tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 20 a 200 nm, tamaño que puede controlarse ventajosamente mediante la composición de comonomeros del polianfólito, y/o seleccionando condiciones tales como temperatura, pH, concentración salina y composición del disolvente cuando se produce la composición. Seleccionando y variando condiciones para ajustar las dimensiones de las partículas se posibilita producir dispersiones de partículas orgánicas coloidales con diferente tamaño de partícula partiendo de un polianfólito; dicho tamaño afecta a los tamaños de poro de una capa de recubrimiento curada obtenida a partir de la composición.

Otra ventaja de la presente invención es que la composición de recubrimiento es muy estable en diferentes condiciones; lo que aumenta su vida útil o su periodo de conservación y permite, por ejemplo, modificar su concentración y el sistema de disolvente, haciendo la composición adecuada para diversos requerimientos de aplicación diferentes.

Una ventaja más de la presente composición de recubrimiento es que puede producirse un recubrimiento poroso mediante diferentes vías, incluidas la disolución selectiva o la eliminación térmica de materiales orgánicos del recubrimiento. Otra ventaja específica de la composición de recubrimiento de la invención es que un recubrimiento con propiedades AR puede formarse sobre un sustrato durante un tratamiento térmico a temperaturas relativamente bajas compatibles con sustratos de plástico, así como a una temperatura de curado elevada compatible con el procesamiento de vidrio.

La composición de recubrimiento según la invención comprende como aglutinante por lo menos un precursor de óxido inorgánico. El aglutinante actúa como formador de película o matriz de la capa de recubrimiento que se va a producir a partir de la composición y, así, determina principalmente las propiedades mecánicas y químicas del recubrimiento formado, y su adhesión al sustrato. La formación de un óxido inorgánico a partir de un precursor también es posible, preferentemente, a una temperatura elevada, lo que permite simultáneamente el curado del aglutinante y la eliminación de polímero orgánico mediante calentamiento a aproximadamente 250-900 °C.

Los precursores de óxido inorgánico adecuados en la composición de recubrimiento de la invención son aquellos compuestos inorgánicos que pueden reaccionar por hidrólisis y/o reacciones de condensación para formar el óxido correspondiente, como es bien conocido en la técnica de la química de sol-gel. Los ejemplos incluyen compuestos tales como alcóxidos metálicos, quelatos metálicos y sales metálicas, preferentemente de metales tales como Si, Al, Bi, B, In, Ge, Hf, La y lantánidos, Sb, Sn, Ti, Ta, Nb, Y, Zn y Zr, y mezclas de los mismos. Preferentemente, el metal es por lo menos un elemento seleccionado de entre Si, Al, Ti y Zr. El precursor de óxido inorgánico puede ser una sal metálica o un quelato metálico, o un compuesto organometálico, tal 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, incluidos derivados halogenados, tales como tetrametoxi-silano (TMOS), tetraetoxi-silano (TEOS), metiltrietoxi-silano, metiltrietoxi-silano, tetraisopropóxido de titanio, nitrato de aluminio, butóxido de aluminio, nitrato de itrio y butóxido de circonio. De forma más preferida, el precursor comprende TMOS y/o TEOS.

Dentro del contexto de la presente invención, el precursor de óxido inorgánico también puede ser una mezcla de un compuesto precursor de óxido inorgánico y el óxido inorgánico (correspondiente). Dicha mezcla puede ser resultado, por ejemplo, del caso de un compuesto precursor que se ha hecho reaccionar previamente o que se ha hidrolizado previamente parcialmente para formar especies oligoméricas, normalmente en forma de partículas de tamaño nanométrico de aproximadamente 1-20 nm; que es un procedimiento bien conocido en la tecnología de sol-gel.

En una forma de realización preferida, el aglutinante presente en la composición de recubrimiento de la invención comprende una mezcla de diferentes precursores de óxido inorgánico, en cuyo caso se forma normalmente un óxido inorgánico mixto, como se sabe por, por ejemplo, diferentes vidrios. En dicho óxido mixto, los elementos están

conectados a través de átomos de oxígeno formando parte de una red iónica o covalente, más que estar presentes como una mezcla física de diferentes óxidos. Dentro del contexto de la presente divulgación, óxido inorgánico mixto se refiere a dicha definición. La formación de un óxido mixto puede determinarse, por ejemplo, evaluando cambios en el punto isoeléctrico de óxidos (por ejemplo en forma de capas finas) formados a partir de diferentes composiciones, o mediante técnicas analíticas, tales como IR y RMN en estado sólido. No obstante, es habitual en la técnica definir la composición de dicho óxido inorgánico mixto mediante cantidades teóricas de óxido inorgánico de cada metal presente; por ejemplo, la composición de un aluminosilicato fabricado a partir de precursores de óxido de Si y de Al se expresa normalmente en contenidos de sílice y de alúmina. En caso de utilizar un óxido mixto como aglutinante, el elemento metálico principal se selecciona preferentemente de entre Si, Al, Ti y Zr, y el segundo elemento se selecciona de 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; con una relación molar entre el elemento principal y el segundo elemento de aproximadamente 75:25 a 99:1.

Preferentemente, el aglutinante presente en la composición de recubrimiento comprende una mezcla de un precursor de sílice y un precursor de óxido de Al u óxido de Y, dado que el óxido mixto formado muestra una resistencia a la intemperie o una durabilidad elevada.

La composición de recubrimiento según la invención comprende por lo menos un disolvente. Por disolvente se quiere decir un componente líquido que contiene los otros componentes del recubrimiento en un estado disuelto, dispersado o coloidal, y podría denominarse también, por lo tanto, diluyente. El, por lo menos un, disolvente presente en la composición de recubrimiento de la invención comprende normalmente agua. El agua sirve como disolvente o diluyente para la composición, pero también puede reaccionar con el precursor de óxido inorgánico; por ejemplo con un alcoxi-silano. La cantidad de agua presente en la composición es, por lo tanto, preferentemente por lo menos la cantidad necesaria para dicha reacción o dichas reacciones deseadas, tales como la hidrólisis (parcial) de, por ejemplo, el tetraetoxi-silano. En el caso de que el objetivo sea una hidrólisis completa de TEOS, la composición debería contener agua en una relación molar de por lo menos 4:1 con respecto a Si. En función de la naturaleza del aglutinante y de otros componentes que pueden estar opcionalmente presentes, pueden usarse otros diversos disolventes en la composición de la invención, incluidos disolventes orgánicos no próticos y próticos, tales como cetonas, ésteres, éteres, alcoholes, glicoles y mezclas de los mismos. Otros disolventes adecuados son miscibles con agua o pueden, por lo menos, disolver una determinada cantidad de agua. Los ejemplos incluyen 1,4-dioxano, acetona, acetato de dietilo, propanol, etanol, metanol, butanol, metil-etil-cetona, metil-propil-cetona y tetrahidrofurano. Preferentemente, el disolvente comprende agua y un disolvente orgánico miscible con agua o que puede disolverse en agua. De forma más preferida, el disolvente comprende un alcohol alifático inferior (C1-C8), tal como metanol, etanol, isopropanol o 1-metoxipropan-2-ol; de forma más preferida el disolvente comprende etanol o isopropanol, y (una determinada cantidad de) agua.

La cantidad de disolvente puede variarse para obtener la viscosidad deseada en la composición de recubrimiento, viscosidad que puede ser relativamente baja para permitir la aplicación sencilla a un sustrato en películas finas, por ejemplo, para su uso como recubrimiento óptico. Normalmente, la viscosidad de la composición de recubrimiento es por lo menos de aproximadamente 0,6 mPa.s, preferentemente de por lo menos 1,0 o 2,0 mPa.s. La viscosidad puede ser de hasta 1000 mPa.s para otras aplicaciones y en función del procedimiento de aplicación o de deposición. Preferentemente la viscosidad es como máximo de 500, 300 o 200 mPa.s para producir capas finas de espesor homogéneo. La viscosidad puede medirse mediante procedimientos conocidos, por ejemplo con un viscosímetro Ubbelohde PSL ASTM IP N° 1 (tipo 27042) especialmente para intervalos de viscosidad bajos, o con un viscosímetro Brookfield. En la composición de recubrimiento según la invención, el polianfólito sintético es un copolímero que comprende por lo menos una unidad monomérica que tiene una carga catiónica, por lo menos una unidad monomérica que tiene una carga aniónica y opcionalmente por lo menos un comonomero neutro. El polímero puede ser un copolímero aleatorio, pero también un copolímero de bloques. El polianfólito puede ser un polímero de condensación, tal como un poliéster, una poliamida, un poliuretano y similares; o un polímero de adición, que comprende comonomeros estirénicos, acrílicos, metacrílicos, olefínicos y/o vinílicos. Dentro del contexto de la presente solicitud todos estos monómeros se denominan conjuntamente monómeros etilénicamente insaturados o monómeros vinílicos; es decir, que incluyen metacrilatos que comprenden un grupo metil-vinilo.

Los compuestos acrílicos y metacrílicos se denominan conjuntamente, normalmente, monómeros (met)acrílicos en la técnica. Preferentemente, el polianfólito utilizado en la composición según la invención es un polímero de adición, que puede producirse ventajosamente utilizando diversas técnicas de polimerización conocidas a partir de un número elevado de monómeros adecuados, ofreciendo un amplio abanico de composiciones para el polianfólito.

Dichos copolímeros de adición anfotéricos y su preparación son conocidos por la técnica anterior, por ejemplo, por el documento US4749762 y una serie de documentos citados en el mismo. Más específicamente, el documento US4749762 describe dos rutas alternativas para producir polianfólitos a partir de monómeros (met)acrílicos. En un proceso se polimerizan ácido acrílico, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA) o metacrilato de N,N-dietilaminoetilo (DEAEMA) y, opcionalmente, un (met)acrilato de alquilo en solución en presencia de un ácido fuerte, durante el cual se protonan grupos amina. Como alternativa, dicha mezcla de comonomeros (pero que comprende el éster metílico del ácido acrílico) se polimeriza (en emulsión), operación seguida por la hidrolización selectiva del comonomero de éster de acrilato (que es mucho más rápida que la hidrólisis de ésteres de metacrilato).

La síntesis de polianfólitos a partir de varios monómeros etilénicamente insaturados se describe también en el documento US6361768 y las referencias citadas en el mismo. Normalmente se realiza una polimerización radicalaria en un disolvente orgánico, y opcionalmente en presencia de tensioactivos para evitar la aglomeración del copolímero formado.

En el documento EP2178927 se produce una dispersión de un copolímero anfólitico catiónico copolimerizando en primer lugar una mezcla de monómeros, por ejemplo metacrilato de metilo (MMA), DMAEMA y ácido metacrílico (MAA), sin disolvente o en solución; y a continuación dispersando el copolímero obtenido en un medio acuoso (y neutralizando grupos funcionales no iónicos antes o durante la dispersión).

La composición de recubrimiento según la invención comprende preferentemente como polianfólito un copolímero obtenido a partir de

- por lo menos un monómero catiónico o básico (M1), que incluye compuestos con un grupo colgante que puede combinarse con un protón; tales como monómeros con un grupo de amina terciaria;
- por lo menos un monómero aniónico o ácido (M2), que incluye compuestos con un grupo colgante que puede proporcionar un protón; tales como monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico;
- por lo menos un monómero neutro o no iónico (M3); preferentemente un comonómero no hidrosoluble o hidrófobo y
- opcionalmente por lo menos un monómero reticulante (M4).

Los comonómeros iónicos M1 y M2 aumentarán la solubilidad y la dispersabilidad del copolímero en un sistema acuoso; mientras que la presencia de unidades monoméricas no iónicas M3 reducirá la solubilidad. Una cantidad demasiado elevada de M3 puede tener como consecuencia la insolubilidad y/o la precipitación del copolímero. El tipo y la cantidad de M3 se eligen preferentemente, por lo tanto, de forma que el polímero puede dispersarse aún en un medio acuoso en forma de partículas coloidales, promoviendo las unidades M3 la autoasociación mediante interacción no polar o hidrofóbica. Opcionalmente, el copolímero puede comprender una pequeña cantidad de monómero M4 difuncional o polifuncional, que inducirá un nivel de reticulación que puede estabilizar adicionalmente las partículas coloidales formadas. Normalmente, dichos copolímeros aleatorios pueden formar ya agregados adecuados en un medio acuoso, suprimiendo así la necesidad de usar rutas de síntesis más complejas de producción de copolímeros de bloques.

En una forma de realización preferida, el polianfólito usado en la composición según la invención es un copolímero tal obtenido a partir de

- el 0,1-40 % en moles de por lo menos un monómero M1;
- el 0,1-40 % en moles de por lo menos un monómero M2;
- el 18-98,8 % en moles de por lo menos un monómero M3 y
- el 0-2 % en moles de por lo menos un monómero M4 (ascendiendo la suma de M1, M2, M3 y M4 al 100 %).

Un exceso molar de M1 con respecto a M2 da como resultado un polianfólito catiónico, un exceso de M2 con respecto a M1 un polianfólito aniónico, en función también de condiciones tales como el pH. Preferentemente, el polianfólito usado en la composición según la invención es un copolímero catiónico, más específicamente un copolímero catiónico tal obtenido a partir de

- el 5-40 % en moles de por lo menos un monómero M1;
- el 0,5-20 % en moles de por lo menos un monómero M2;
- el 38-94,5 % en moles de por lo menos un monómero M3 y
- el 0-2 % en moles de por lo menos un monómero M4;

comprendiendo el polianfólito más unidades monoméricas M1 que M2 y presentando una carga neta positiva.

En otras formas de realización preferidas, el polianfólito presente en la composición según la invención es un copolímero catiónico tal obtenido a partir de por lo menos el 6, 7, 8, 9 o 10 % en moles, y como máximo el 35, 30, 25, 20 o 16 % en moles de por lo menos un monómero M1; por lo menos el 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 o 1 % en moles y como máximo el 15, 10, 8, 6, 5 o 4 % en moles de por lo menos un monómero M2; y por lo menos un monómero M3 en una cantidad tal que la suma de M1, M2 y M3 sea el 100 % en moles.

En formas de realización de la invención en las que se usa un polianfólito aniónico, los intervalos preferidos para M1 y M2 son similares a M2 y M1, respectivamente, como se ha mencionado para un polianfólito catiónico.

Los monómeros catiónicos M1 que pueden usarse de forma adecuada en la formación del polianfólito en la composición según la invención mediante polimerización por adición incluyen monómeros vinílicos con un grupo funcional amino colgante, que pueden ser monómeros no iónicos que pueden neutralizarse durante o después de la formación del copolímero, monómeros con un grupo funcional amino ya neutralizado o monómero vinílicos con un grupo amonio cuaternario permanente.

Los ejemplos de monómeros vinílicos que portan grupos funcionales amino no iónicos incluyen (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetil, (met)acrilato de N,N-dimetilaminohexilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetil, (met)acrilato de N-metil-N-butil-aminoetil, (met)acrilato de terc-butilaminoetil, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de 2-(1,1,3,3-tetrametilbutilamino)etil, (met)acrilato de beta-morfolinoetil, 4-(beta-acriloxietil)-piridina, vinilbencilaminas, vinilfenilaminas, 2-vinilpiridinas o 4-vinilpiridinas, p-aminoestirenos, dialquilaminoestirenos tales como N,N-diaminometilestireno, dialilaminas sustituidas, N-vinilpiperidinas, N-vinilimidazol, N-vinilimidazolina, N-vinilpirazol, N-vinilindol, (met)acrilamidas N-sustituidas tales como 2-(dimetilamino)etil-(met)acrilamida, 2-(t-butilamino)etil-(met)acrilamida, 3-(dimetilamino)propil-(met)acrilamida, (met)acrilamida, N-aminoalquil-(met)acrilamidas, viniléteres tales como 10-aminodecil-viniléter, 9-aminooctil-viniléter, 6-(dietilamino)hexilviniléter, 5-aminopentil-viniléter, 3-aminopropil-viniléter, 2-aminoetil-viniléter, 2-aminobutil-viniléter, 4-aminobutil-viniléter, 2-dimetilaminoetilviniléter, N-(3,5,5-trietilhexil)aminoetil-viniléter, N-ciclohexilaminoetilviniléter, N-terc-butilaminoetil-viniléter, N-metilaminoetil-viniléter, N-2-etilhexilaminoetilviniléter, N-t-octilaminoetil-viniléter, beta-pirrolidino-etil-viniléter o (N-beta-hidroxietil-N-metil)aminoetil-viniléter. También puede usarse monómeros etilénicamente insaturados que contienen ureido cíclico o tiourea tales como (met)acriloxietil-etilenurea, (met)acriloxietil-etilentiourea (met)acrilamida-etilenurea, (met)acrilamida-etilentiourea y similares. Los monómeros preferidos son (met)acrilamidas y (met)acrilatos con funcionalidad amino; especialmente (met)acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo, más específicamente metacrilato de t-butilaminoetil, metacrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminoetil (DMAEMA) o metacrilato de dietilaminoetil (DEAEMA), de forma más preferida DMAEMA y DEAEMA.

Los ejemplos dados anteriormente de monómeros M1 no iónicos adecuados y preferidos también pueden usarse en su forma ionizada, mediante tratamiento con, por ejemplo, un ácido, preferentemente un ácido orgánico tal como un ácido carboxílico, antes de la polimerización.

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

Los monómeros aniónicos y ácidos M2 que pueden utilizarse de forma adecuada en la formación del polianfólito en la composición según la invención mediante polimerización por adición incluyen monómeros vinílicos con un grupo de ácido fosfórico, sulfónico o carboxílico colgante. Preferentemente se utilizan monómeros vinílicos con un grupo de ácido carboxílico, cuyos ejemplos incluyen ácidos monocarboxílicos y/o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, tales como ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico y especialmente monómeros (met)acrílicos con un grupo de ácido carboxílico, tal como ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MAA) y acrilato de β -carboxi-etilo. Son monómeros M2 preferidos el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

Los monómeros neutros y no iónicos M3 que pueden utilizarse de forma adecuada en el polianfólito polimerizado por adición en la composición de la invención incluyen una amplia serie de monómeros etilénicamente insaturados o monómeros vinílicos, incluidos comonómeros estirénicos, (met)acrílicos, olefínicos y/o vinílicos. El, por lo menos un, monómero M3 puede ser hidrófilo o hidrófobo, o una mezcla de ambos. Preferentemente, el copolímero anfófico comprende una determinada cantidad de comonómeros no hidrosolubles o hidrófobos, que promoverán que el copolímero, que no es totalmente soluble en agua, se autoensamble formando partículas o agregados coloidales en un medio acuoso. El experto será capaz de seleccionar combinaciones adecuadas de monómeros y sus contenidos en base a la información divulgada en la presente descripción y en los experimentos, posiblemente con la ayuda de algunos experimentos adicionales; y en función de la composición del copolímero (como los tipos y las cantidades de M1 y M2) y las condiciones (tales como composición de disolvente, temperatura, pH).

Los monómeros de estireno M3 adecuados incluyen estireno, alfa-metil-estireno y otros estirenos sustituidos. Los monómeros (met)acrílicos M3 adecuados incluyen (met)acrilatos de alquilo o cicloalquilo, preferentemente (met)acrilatos de alquilo C₁ - C₁₈ o (met)acrilatos de alquilo C₁ - C₈, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo (todos los isómeros), (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de propilo (todos los isómeros). Los monómeros (met)acrílicos más preferidos incluyen metacrilato de metilo (MMA), metacrilato de etilo (EMA), metacrilato de n-butilo (BMA). De forma similar, como monómero M3 puede usarse N-alquil-(met)acrilamidas. También pueden usarse como monómero M3 otros monómeros que pueden polimerizarse con M1 y M2, incluidos acrilonitrilo, metacrilonitrilo, butadieno; monómeros vinílicos tales como cloruro de vinilo, vinil-pirrolidona, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo,

propionato de vinilo, laurato de vinilo, vinil-alquil-éteres y similares.

Los ejemplos adecuados de monómero difuncional o polifuncional M4 incluyen metacrilato de alilo, divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de butanodiol, tri(met)acrilato de trimetiloetano y tri(met)acrilato de trimetilolpropano. Preferentemente se usa un monómero difuncional, preferentemente en una cantidad del 0-1 % en moles en base al polianfólito.

En una forma de realización preferida de la composición de recubrimiento según la invención, el polianfólito es un copolímero catiónico obtenido a partir de

- el 8-20 % en moles de por lo menos un monómero M1 seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos con funcionalidad amino y (met)acrilamidas;
- el 1-4 % en moles de por lo menos un monómero M2 seleccionado del grupo de monómeros (met)acrílicos con un grupo de ácido carboxílico y
- el 76-91 % en moles de por lo menos un monómero M3 seleccionado del grupo de (met)acrilatos de alquilo C1-C18.

La masa molar del polianfólito en la composición según la invención puede variar ampliamente. Normalmente, el polianfólito es un copolímero que tiene una masa molar promedio en peso (Mw) en el intervalo de 1-500 kDa (kg/mol), preferentemente el Mw es por lo menos 2, 5, 10, 15 o 20 kDa, pero como máximo aproximadamente 250, 200, 150, 100, 50 o 35 kDa, para la formación óptima de agregados coloidales. La masa molar del copolímero puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando poli(metacrilatos de metilo) de masas molares conocidas como patrón y hexafluoro-iso-propanol como disolvente.

El polianfólito está presente en la composición de recubrimiento según la invención en forma de partículas o agregados coloidales dispersados. Como se ha descubierto que el tamaño de dichas partículas coloidales tiene efecto sobre, o incluso puede reflejarse en, el tamaño de poros del recubrimiento inorgánico poroso curado producido a partir de la composición, el tamaño de partícula promedio de las partículas coloidales, medido mediante dispersión de la luz dinámica (DLS) en una dispersión acuosa, se encuentra en el intervalo de 20-200 nm, preferentemente el tamaño promedio de las partículas coloidales es por lo menos de aproximadamente 25 o 30 nm, y como máximo de aproximadamente 200, 150, 100 o 75 nm. Se ha descubierto que el tamaño de partícula de las partículas de polianfólito coloidales dispersadas no solo depende de la composición molecular del polianfólito, sino que también puede controlarse mediante las condiciones de dispersión, tales como la composición del disolvente, el pH, la temperatura, la concentración salina, etc. Opcionalmente puede estar presente un tensioactivo para estabilizar adicionalmente las partículas dispersadas.

El tensioactivo utilizado puede ser no iónico, catiónico o aniónico, o una combinación de los mismos dependiendo del tipo de polianfólito y de las condiciones.

El tamaño de partícula de las partículas coloidales medido por DLS es probable que sea de algún modo diferente del tamaño de poro en un recubrimiento curado. Con la técnica DLS se obtiene una indicación del volumen hidrodinámico de los agregados poliméricos, especialmente de las partículas más grandes. No obstante, se observó una correlación entre tamaños de partículas coloidales y tamaño de poro a partir de la sensibilidad al agua de recubrimientos curados. Se ha observado que los recubrimientos producidos a partir de una composición con un determinado tamaño mínimo de partículas coloidales muestran curvas de absorción/desorción de agua reversibles, mientras que las partículas pequeñas, por ejemplo inferiores a 20 nm, pueden dar como resultado un recubrimiento que absorbe agua que apenas se desorbe en condiciones ambientales.

Las partículas de polianfólito coloidales dispersadas no se consideran partículas "duras" que consisten en solo polianfólito, sino que contienen polianfólito solvatado o hinchado con agua (y disolvente orgánico); es decir, las partículas coloidales comprenden polianfólito y disolvente. Puede decirse que las partículas orgánicas coloidales consisten sustancialmente en por lo menos agregados de polianfólitos parcialmente solvatados. Es más probable que estén predominantemente presentes grupos iónicos en una capa exterior, sobresaliendo las cadenas poliméricas en el medio acuoso, y los grupos no iónicos más en el interior de la partícula. La presencia de disolvente en la partícula también se concluye a partir de la observación de que puede obtenerse un recubrimiento con propiedades AR a una temperatura de curado relativamente baja, en condiciones en las que no es probable que tenga lugar la eliminación de polianfólito del recubrimiento; pero puede evaporarse el disolvente.

También es posible que en la composición de recubrimiento según la invención se ubique por lo menos parte del precursor de óxido inorgánico en realidad en una capa superficial exterior de la partícula de polianfólito. Sin desear vincularse a ninguna teoría, los inventores piensan que las nanopartículas de precursor de óxido inorgánico parcialmente hidrolizado pueden complejarse con, o depositarse sobre, partículas de polianfólito que tengan carga opuesta, actuando el polianfólito como una plantilla. De esta forma, puede formarse una capa de coraza que comprende óxido inorgánico (precursor) sobre las partículas coloidales, dando como resultado partículas coloidales

híbridas orgánicas-inorgánicas o nanopartículas de núcleo-coraza. Una ventaja de la presencia de dichas partículas de núcleo-coraza es que la composición de recubrimiento muestra una estabilidad en almacenamiento muy buena con respecto al tamaño de partícula y la viscosidad en condiciones ambientales, pero todavía puede producirse eficazmente y hacerse reaccionar para dar capas de recubrimientos AR.

Las cantidades relativas de aglutinante y agente formador de poros en la composición de recubrimiento según la invención pueden variar ampliamente, en función del nivel de porosidad deseado en el recubrimiento. Para lograr unas propiedades antirreflectantes elevadas, el contenido de polianfólito puede ser, por ejemplo, superior al 50 % en masa en base al contenido de sólidos, preferentemente superior al 60 o el 70 % en masa; pero para lograr unas mejores propiedades mecánicas, la cantidad de aglutinante puede ser superior al 50 % en masa en base al contenido de sólidos, preferentemente superior al 60 o el 70 % en masa. La concentración de sólidos o el contenido de sólidos de la composición es el total de todos los componentes no volátiles que permanecen teóricamente después de que la composición de recubrimiento se haya aplicado a un sustrato y se haya secado subsiguientemente. También por razones prácticas, se utiliza la cantidad de óxido inorgánico que puede formarse teóricamente más que la cantidad de precursor de óxido inorgánico añadido a la composición para calcular el contenido de sólidos.

La composición de recubrimiento según la invención puede comprender, además de polianfólito y aglutinante, opcionalmente otros componentes no volátiles o sólidos, preferentemente no más del 20 o el 10 % en masa en base a sólidos, de forma más preferida no más del 5 % en masa. Estos componentes pueden añadirse para influir en otras funcionalidades del recubrimiento o ayudar en el procesamiento de la composición de recubrimiento. Los ejemplos de otros componentes incluyen un aglutinante orgánico adicional, agentes tamponadores, catalizadores, agentes de acoplamiento, tensioactivos, agentes antiespumantes, agentes quelantes, agentes deslizantes y agentes niveladores.

En una forma de realización preferida, el aglutinante presente en la composición de recubrimiento según la invención consiste esencialmente en por lo menos un precursor de óxido inorgánico.

La composición de recubrimiento de la invención posee normalmente un contenido de sólidos inferior a aproximadamente el 20, 15 o 10 % en masa de la composición total, y un contenido de sólidos mínimo de aproximadamente el 0,1 % en masa, preferentemente por lo menos el 0,2, 0,5 o 1,0 % en masa.

Se ha observado que la composición de recubrimiento según la invención muestra una buena estabilidad a lo largo del tiempo, es decir, el líquido puede almacenarse en condiciones ambientales sin cambios significativos en la viscosidad o el tamaño de las partículas dispersadas.

La invención se refiere también a un procedimiento de preparación de la composición de recubrimiento según la invención, que comprende las etapas de

a) proporcionar una dispersión acuosa de partículas coloidales del polianfólito sintético tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

b) añadir un compuesto orgánico a la dispersión obtenida y

c) añadir por lo menos un precursor de óxido inorgánico.

En el procedimiento según la invención, la etapa que consiste en proporcionar una dispersión coloidal del polianfólito en un medio acuoso puede realizarse tal como conoce el experto, por ejemplo en base a sus conocimientos generales, a descripciones en documentos citados anteriormente y opcionalmente apoyado por algún tipo de experimentación. Normalmente, puede realizarse la dispersión en condiciones suaves con una agitación apropiada. La temperatura no es muy esencial y puede ser de hasta 100 °C, pero es normalmente la temperatura ambiente, es decir, de aproximadamente 5 a 40 °C. El pH se elige en el intervalo ácido o básico, en función del tipo de polianfólito: en el caso de un polianfólito catiónico, el pH se encuentra preferentemente en el intervalo de 2-6, de forma más preferida de 3-5 o de 3-4,5, si se utiliza un anfólito aniónico el pH es preferentemente de aproximadamente 8-12, de forma más preferida de 9-11 o de 9-10. Por ejemplo, si se prepara un polianfólito catiónico mediante polimerización en solución, la solución resultante puede dispersarse, opcionalmente después de eliminar parcialmente el disolvente, en una solución ácida de ácido fórmico en agua, normalmente en condiciones ambientales (véase, por ejemplo, el documento EP2178927). El pH de la dispersión (acuosa o alcohólica) se mide normalmente con un electrodo de pH estándar.

En el procedimiento según la invención dicha dispersión de polianfólito puede tener una concentración dentro de intervalos amplios, por ejemplo de aproximadamente el 1-45 o el 2-40 % en masa, preferentemente de aproximadamente el 10-25 % en masa (polímero basado en dispersión).

Puede realizarse un seguimiento de la formación de partículas o agregados coloidales, por ejemplo, mediante autoasociación del polianfólito en el sistema acuoso, por medio de diversas técnicas, por ejemplo mediante DLS. El

medio acuoso puede comprender disolventes orgánicos que son miscibles con agua, tales como alcoholes, cetonas, ésteres o éteres, como también se ha descrito anteriormente. La cantidad de disolvente orgánico usado se elige de forma que el copolímero se disperse, más que se disuelva. Como se ha indicado anteriormente, el disolvente orgánico puede estar también presente en las partículas coloidales.

Si se desea, el procedimiento según la invención puede comprender la adición de un tensioactivo durante la dispersión para facilitar la formación de agregados de copolímero dispersados y para estabilizar adicionalmente la dispersión obtenida. El tensioactivo utilizado puede ser no iónico, catiónico o aniónico, o una combinación de los mismos dependiendo del tipo de polianfólito y las condiciones, tales como el pH. Así, en dicho caso, las partículas coloidales en el procedimiento según la invención pueden comprender (o sustancialmente consistir en) polianfólito sintético, agua, disolvente orgánico y tensioactivo.

Se ha observado que el tamaño de partícula promedio de las partículas o los agregados coloidales obtenido (y medido por DLS) no solo depende de la composición molecular del polianfólito, sino también de las condiciones de dispersión, tales como la composición del disolvente, el pH, la temperatura, la concentración salina, etc.

Se ha observado también que el tamaño de partícula de los agregados coloidales en la dispersión obtenida es relativamente estable dentro de determinados intervalos de temperatura o pH, pero puede ajustarse sometiendo la dispersión a un gran cambio en las condiciones, o cambiando tanto el pH como la temperatura. Aunque los inventores no desean vincularse a ninguna teoría, creen que el carácter anfótero del copolímero desempeña un papel definido, por ejemplo, mediante la asociación intra- y/o intermolecular de grupos iónicos colgantes de carga opuesta.

Así, se ha descubierto que con el procedimiento de la invención es posible controlar de forma flexible el tamaño de partícula de las partículas coloidales no solo mediante características del polianfólito tales como la composición y la masa molar de los comonomeros, sino también seleccionando condiciones tales como temperatura, pH, concentración salina y composición del disolvente. Esto posibilita producir dispersiones de partículas de polianfólito coloidales con un tamaño de partícula promedio ajustable en los intervalos mencionados anteriormente, y producir subsiguientemente composiciones de recubrimiento con un agente formador de poros de tamaño de partícula promedio ajustable, partiendo de un polianfólito.

Por lo tanto, la invención se refiere también a un procedimiento de producción de la composición de recubrimiento según la invención, en el que se proporciona una dispersión acuosa de partículas coloidales del polianfólito sintético que comprende dispersar el polianfólito sintético en un medio acuoso y ajustar el tamaño de partícula cambiando tanto el pH como la temperatura. Por ejemplo, en el caso de una dispersión coloidal de un polianfólito que contiene aproximadamente el 14 % en moles de DMAEMA, el 3,5 % en moles de MAA y el 82,5 % en moles de MMA, el tamaño de partícula inicial después de la dispersión a un pH de 4,5 era de aproximadamente 140 nm, y permaneció bastante constante hasta que se redujo el pH de aproximadamente 4,5 a 2,5, o se aumentó la temperatura de temperatura ambiente a 90 °C. Llevando el pH a menos de aproximadamente 4 y calentando a más de aproximadamente 60 °C, no obstante, se obtuvo como resultado partículas de aproximadamente 20 nm. También se observó que la dispersión de estas partículas era estable; solo aumentando el pH a cerca del punto isoeléctrico del polianfólito aumentó de nuevo el tamaño de estas partículas, y se obtuvo como resultado la formación de un gel. Con el procedimiento de la invención es posible, así, producir dispersiones coloidales de partículas de polianfólito, y ajustar el tamaño de partícula promedio variando la composición del polianfólito de partida y/o variando las condiciones de la dispersión.

En otro aspecto del procedimiento de la invención, la etapa que consiste en añadir un compuesto orgánico a la dispersión obtenida se realiza de tal forma que el compuesto orgánico esté contenido principalmente en las partículas de polianfólito dispersadas. Normalmente, este compuesto tendrá una solubilidad en agua limitada, de forma que preferentemente es absorbido por las partículas coloidales; lo que también puede considerarse una dispersión de aceite en agua. Los ejemplos de compuestos orgánicos incluyen disolventes orgánicos, que posteriormente pueden evaporarse a partir de las partículas y la composición de recubrimiento, para dar como resultado una porosidad aumentada del recubrimiento de óxido inorgánico, o una formación de porosidad aumentada a temperatura relativamente baja, en función de su volatilidad. Preferentemente, el compuesto orgánico tiene un punto de ebullición de como máximo 250 °C, o de como máximo 200, 175 o 150 °C. Podría considerarse que el agente formador de poros en dicho caso comprende polianfólito sintético y un compuesto orgánico.

El procedimiento según la invención comprende una etapa c) que consiste en añadir por lo menos un precursor de óxido inorgánico a la dispersión de polianfólito. Los precursores de óxido inorgánico adecuados y preferidos incluyen sales metálicas y quelatos orgánicos y compuestos organometálicos, y sus cantidades con respecto al polianfólito en dicho procedimiento son similares a las descritas anteriormente para la composición de recubrimiento, incluidas todas las formas de realización y combinaciones preferidas. El, por lo menos un, precursor de óxido inorgánico puede añadirse en una o más etapas, en las mismas condiciones o en condiciones diferentes.

Tal como se ha descrito anteriormente para la etapa de dispersión, la adición del precursor de óxido inorgánico se realiza normalmente en condiciones suaves y en medio acuoso. Como se ha mencionado anteriormente, el medio

acuoso puede comprender un disolvente orgánico que sea miscible con el agua, tal como alcoholes, cetonas, ésteres o éteres, preferentemente un alcohol tal como metanol, etanol o isopropanol. En general, el precursor de óxido inorgánico se hidroliza parcialmente después de la adición mediante reacción con agua, para formar un sol de nanopartículas que tienen normalmente un diámetro en el intervalo de 1-20 nm. La temperatura no es algo muy esencial y puede variar ampliamente siempre que no se altere la dispersión de polianfólito. La temperatura típica es la temperatura ambiente, es decir, de aproximadamente 15 a 40 °C. Como dicha reacción de hidrólisis es exotérmica, puede utilizarse una refrigeración para controlar la temperatura. El pH se elige en el intervalo ácido o básico, en función del tipo de polianfólito: en el caso de un polianfólito catiónico, el pH se encuentra preferentemente en el intervalo de 2-6, de forma más preferida de 3-5 o 3-4,5, si se utiliza un polianfólito aniónico, el pH es preferentemente de aproximadamente 8-12, de forma más preferida de 9-11 o 9-10. Una ventaja de aplicar dichas condiciones es que las nanopartículas formadas a partir del precursor y que tienen normalmente una carga, pueden depositarse por lo menos parcialmente sobre las partículas de polianfólito coloidales de carga opuesta. De esta manera se puede formar una capa abierta o "esponjosa", o incluso más condensada de (precursor de) óxido inorgánico alrededor de las partículas de polianfólito. Dicho proceso de formación de coraza se detendrá probablemente cuando las partículas no tengan ya ninguna carga neta. Las partículas híbridas orgánicas-inorgánicas obtenidas in situ se denominan también partículas de núcleo-coraza.

Estas etapas descritas anteriormente del procedimiento según la invención se realizan normalmente a presión ambiental, pero también puede aplicarse una presión aumentada (o reducida).

En el procedimiento según la invención puede realizarse un seguimiento de posibles cambios en el tamaño de partícula del polianfólito dispersado después de la adición del precursor de óxido inorgánico, por ejemplo por DLS. Aunque la técnica de DLS tiene sus desventajas, por ejemplo que detecta principalmente las partículas más grandes, es un procedimiento sencillo y conveniente. Un aumento en el tamaño de partícula puede venir inducido, por ejemplo, por la absorción de compuestos, por ejemplo alcohol, liberados por hidrólisis del precursor, y/o por la formación de una coraza de óxido inorgánico en las partículas. Si se forma una coraza, esta tiene normalmente un espesor limitado, por ejemplo en el intervalo de 1-20 nm, preferentemente 1-10 nm. El espesor de la coraza de las nanopartículas de núcleo-coraza formadas y su morfología también pueden evaluarse con técnicas tales como TEM, especialmente crió-TEM, SAXS, SANS o AFM.

La composición de recubrimiento así obtenida comprende partículas dispersadas, opcionalmente de estructura de núcleo-coraza, que tienen un tamaño de partícula promedio en intervalos similares a los indicados anteriormente para la dispersión de polianfólito.

La composición obtenida con el procedimiento según la invención puede estabilizarse diluyendo la dispersión a menos de, por ejemplo, el 5 o 3 % en masa, preferentemente con disolventes tales como los mencionados anteriormente, y/o cambiando el pH. El almacenamiento a temperaturas bajas, preferentemente inferiores a la temperatura ambiente, de forma más preferida inferiores a 15 o 10 °C, pero superiores al punto de congelación, también puede aumentar la vida útil de la composición de recubrimiento.

En una forma de realización preferida, el procedimiento según la invención comprende adicionalmente una etapa d) de estabilización de la dispersión obtenida modificando el pH a un nivel al que el precursor de óxido inorgánico y sus productos de reacción no reaccionen, incluida solo una reacción muy lenta, para evitar la aglomeración de partículas dispersadas y la gelificación de la composición. Por ejemplo, en caso de que se aplique en el procedimiento un precursor de sílice, el pH se ajusta preferentemente a aproximadamente 2-3 (medido con un electrodo de pH).

El producto directamente obtenido con el procedimiento según la invención es una dispersión que comprende polianfólito y precursor de óxido inorgánico, que puede haberse hidrolizado parcialmente. Se ha observado que esta dispersión muestra una estabilidad en almacenamiento y durante su manipulación notablemente buena, lo que significa que la dispersión muestra poca tendencia a cambiar su viscosidad o a gelificarse en comparación con otras dispersiones basadas en procesos de sol-gel. La dispersión también puede diluirse para reducir el contenido de sólidos de la composición añadiendo un disolvente adicional, preferentemente un alcohol.

Se ha descubierto también que la dispersión estabilizada puede incluso exponerse a temperaturas elevadas; lo que permite que por lo menos parte del disolvente, incluida el agua, se elimine por evaporación con o sin reducción de la presión, y aumentar así el contenido de sólidos de la dispersión. Sorprendentemente, también esta dispersión concentrada muestra una buena estabilidad durante una manipulación posterior. Esto aumenta enormemente las posibilidades de utilizar la dispersión obtenida en una serie de aplicaciones. Por ejemplo, es posible diluir la composición de nuevo, por ejemplo poco antes de usarla para formar un recubrimiento, al nivel de viscosidad deseado añadiendo disolvente. También es posible añadir una solución o dispersión de un aglutinante adicional, tal como un aglutinante orgánico o un precursor de óxido inorgánico. Preferentemente, dicho aglutinante adicional es un precursor de óxido inorgánico, precursor adicional que puede ser igual, similar o diferente al precursor de óxido inorgánico ya añadido a la composición de recubrimiento en la etapa c) del procedimiento de la invención. El procedimiento según la invención, por lo tanto, contiene preferentemente otra etapa e) de ajustar el contenido de sólidos de la composición, eliminando parcialmente el disolvente, añadiendo un disolvente adicional, añadiendo un aglutinante adicional o mediante una combinación de los mismos.

La composición de recubrimiento según la invención puede usarse para producir un recubrimiento sobre un sustrato, especialmente un recubrimiento de óxido inorgánico poroso sobre un sustrato. La porosidad del recubrimiento dependerá de la cantidad relativa de componente orgánico formador de poros presente en la composición y de la cantidad del mismo que se elimina durante la formación del recubrimiento. También el espesor de la capa de recubrimiento aplicada puede variarse, dependiendo, entre otras cosas, del contenido de sólidos y del espesor de la capa húmeda, lo que significa que pueden producirse recubrimientos con propiedades diferentes para usos diferentes a partir de la composición, incluidos recubrimientos duros, recubrimientos de baja fricción y recubrimientos AR.

En otro aspecto, la divulgación se refiere, por lo tanto, a un proceso para producir un recubrimiento de óxido inorgánico poroso sobre un sustrato que comprende las etapas de

- aplicar la composición de recubrimiento según la invención u obtenida con el procedimiento según la invención al sustrato y
- secar y curar la capa de recubrimiento aplicada.

La invención se refiere al uso de una composición de recubrimiento para producir un sustrato transparente recubierto antirreflectante (AR) que comprende las etapas de

- aplicar la composición de recubrimiento según la invención u obtenida con el procedimiento según la invención al sustrato y
- secar y preferentemente curar la capa de recubrimiento aplicada.

El sustrato transparente sobre el que puede aplicarse la composición de recubrimiento según la invención puede variar ampliamente, y puede ser orgánico o inorgánico y de diversas geometrías. Preferentemente, el sustrato es transparente para por lo menos la luz visible. Los sustratos adecuados incluyen vidrios inorgánicos (por ejemplo, vidrios de borosilicato, vidrios sodocálcicos, vitrocerámicas, vidrios de aluminosilicato) y plásticos (por ejemplo, PET, PC, TAC, PMMA, PE, PP, PVC y PS) o materiales compuestos tales como laminados. Preferentemente, el sustrato es un vidrio, como vidrio de borosilicato, preferentemente un vidrio plano tal como un vidrio flotado con superficie lisa o estampada.

La composición de recubrimiento de la invención puede aplicarse directamente al sustrato, pero también a otra capa de recubrimiento ya presente sobre el sustrato; tal como una capa de barrera para iones alcalinos, o una capa promotora de la adhesión.

En el uso según la invención también se puede aplicar más de una capa de recubrimiento, con un secado intermedio realizado después de la aplicación de cada capa. En algunas formas de realización, el secado intermedio y el curado se realiza después de aplicar algunas o todas las capas.

En el uso según la invención, la composición de recubrimiento puede aplicarse al sustrato con diversas técnicas de deposición conocidas por el experto para producir capas de recubrimiento homogéneas finas. Los procedimientos adecuados incluyen recubrimiento por rotación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, recubrimiento con rodillo, recubrimiento con boquilla de ranura y similares. Los procedimientos preferidos son recubrimiento por inmersión, recubrimiento con rodillo o recubrimiento con boquilla de ranura. El espesor de la capa de recubrimiento húmeda que se va a aplicar depende de la cantidad de los componentes que forman la película sólida en la composición de recubrimiento y del espesor de la capa deseado después de un secado y un curado subsiguientes. El experto será capaz de seleccionar procedimientos apropiados y condiciones en función de la situación.

La composición de recubrimiento se aplica preferentemente a un sustrato para producir un recubrimiento AR (de una única capa) con un espesor en húmedo tal que dé como resultado un espesor después del secado y/o el curado de aproximadamente 20 nm o más; preferentemente el recubrimiento curado aplicado tiene un espesor de capa de por lo menos aproximadamente 50 o 70 nm y de como máximo aproximadamente 200, 180, 160 o 140 nm. En caso de un recubrimiento de varias capas, el experto puede seleccionar diferentes espesores de capa.

En el uso según la invención las etapas de secado y curado de la composición de recubrimiento aplicada comprenderán un secado para evaporar por lo menos parte del disolvente o de los disolventes y otros componentes volátiles, y después un curado para completar la reacción del aglutinante en, por ejemplo, un óxido orgánico u óxidos inorgánicos y opcionalmente eliminar componentes orgánicos residuales y no volátiles tales como el polianfólito.

El secado preferentemente tiene lugar en condiciones ambientales (por ejemplo, 15-30 °C), aunque también pueden usarse temperaturas elevadas (por ejemplo de hasta aproximadamente 250 °C, de forma más preferida de hasta 100, 50 o 40 °C) para acortar el tiempo de secado total. El secado puede promoverse aplicando un flujo de gas

inerte o reduciendo la presión. Las condiciones de secado específicas puede determinarlas un experto en la técnica en base al disolvente o diluyente que se va a evaporar.

Durante el secado también puede eliminarse por lo menos parcialmente el disolvente contenido en las partículas de polianfólito dispersadas, dando como resultado partículas porosas o huecas, que pueden comprender aún polianfólito. Así, dicho uso puede dar como resultado también una determinada porosidad y propiedades AR en el recubrimiento, incluso sin eliminar totalmente todos los materiales orgánicos incluido el polianfólito. Una ventaja del mismo es que puede producirse un recubrimiento AR a una temperatura relativamente reducida, permitiendo el uso de sustratos con resistencia térmica limitada, como sustratos de plástico. En dicho modo de realización del uso de la invención, también la etapa de curado puede realizarse a una temperatura compatible con el sustrato. Así, después del curado se obtiene un sustrato recubierto con un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico y que muestra propiedades AR.

Después del secado, es decir, después de eliminar sustancialmente los componentes volátiles, la capa aplicada preferentemente se cura. El curado puede realizarse usando una serie de técnicas que incluyen curado térmico, calentamiento diferencial, curado por UV, curado por haz electrónico, curado inducido por láser, curado por radiación gamma, curado por plasma, curado por microondas y combinaciones de los mismos. Las condiciones de curado dependen de la composición de recubrimiento y del mecanismo de curado del aglutinante, así como del tipo de sustrato. El experto es capaz de seleccionar técnicas y condiciones apropiadas. Los recubrimientos de curado térmico a, por ejemplo, temperaturas superiores a 250 °C, se prefieren para precursores de óxido inorgánico como aglutinante. Dichas condiciones no son posibles frecuentemente para un sustrato de plástico. En dicho caso puede aplicarse ventajosamente calentamiento diferencial para minimizar la exposición del sustrato a altas temperaturas; como se describe, por ejemplo, en el documento WO2012037234.

Después del curado del recubrimiento, pueden eliminarse opcionalmente (adicionalmente) materiales orgánicos residuales que incluyen agentes formadores de poros poliméricos mediante procedimientos conocidos; por ejemplo mediante la exposición del recubrimiento a un disolvente y la extracción del compuesto orgánico del recubrimiento. Como alternativa, un compuesto o polímero orgánico puede eliminarse calentando a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición del polímero orgánico, es decir, el polianfólito. Las temperaturas adecuadas son de aproximadamente 250 a 900 °C, preferentemente superiores a 300, 400, 450, 500, 550 o 600 °C, durante por lo menos varios minutos. Dicho calentamiento también promoverá la formación de óxidos a partir de precursores de óxido inorgánico, especialmente en presencia de oxígeno; dando como resultado un curado y la eliminación de materiales orgánicos por calcinación. También puede aplicarse un tratamiento combinado de disolución y degradación/evaporación del compuesto o el polímero.

En una forma de realización preferida, los materiales orgánicos se eliminan mediante calentamiento combinado con el curado térmico del recubrimiento. Por ejemplo, en el caso de un sustrato de vidrio inorgánico el curado puede realizarse a temperaturas relativamente elevadas; de hasta la temperatura de reblandecimiento del vidrio. Dicho curado mediante calentamiento se realiza preferentemente en presencia de aire; y a menudo se denomina cocción en, por ejemplo, la industria del vidrio. Si se desea, el aire puede comprender cantidades aumentadas de agua (vapor) para potenciar adicionalmente el curado y la formación de un recubrimiento de óxido inorgánico. El producto obtenido mediante dicho uso es normalmente un recubrimiento poroso totalmente inorgánico.

En otra forma de realización preferida, dicha etapa de curado se combina con una etapa de templado de vidrio, es decir, el calentamiento del sustrato de vidrio recubierto a aproximadamente 600-700 °C durante unos pocos minutos, seguido de inactivación, para dar como resultado un vidrio endurecido o de seguridad recubierto AR.

La divulgación se refiere también a un sustrato transparente recubierto AR que puede obtenerse mediante (o se obtiene con) el uso según la invención y como se ha descrito anteriormente, que incluye todas las combinaciones y alteraciones de características y formas de realización indicadas.

El recubrimiento antirreflectante (AR) o reductor de la reflexión de la luz es un recubrimiento que reduce la reflexión de la luz desde la superficie de un sustrato a una o más longitudes de onda entre 425 y 675 nm, medida a un ángulo de incidencia de 5°. Las mediciones se llevan a cabo sobre el sustrato recubierto o sin recubrir. Preferentemente, la reducción de la reflexión es de aproximadamente el 30 % o superior, preferentemente de aproximadamente el 50 % o superior, de forma más preferida de aproximadamente el 70 % o superior, de forma incluso más preferida de aproximadamente el 85 % o superior. La reducción de la reflexión expresada como porcentaje es igual a 100 x (reflexión del sustrato sin recubrir – reflexión del sustrato recubierto) / (reflexión del sustrato sin recubrir).

Normalmente, el sustrato recubierto AR que puede obtenerse mediante el uso según la invención muestra buenas propiedades AR, en combinación con unas buenas prestaciones mecánicas, como una dureza de superficie de por lo menos 3H, de forma más preferida de por lo menos 4H o 5H, medida mediante el ensayo de dureza de lápiz (como se define más adelante). El sustrato recubierto AR según la divulgación muestra en una cara recubierta una reflexión mínima del 2 % o inferior a una determinada longitud de onda, preferentemente de aproximadamente el 1 % o inferior, y de forma más preferida de como máximo aproximadamente el 1,4, 1,2, 1,0, 0,8 o 0,6 % (para sustratos recubiertos por las dos caras). La reflexión promedio a lo largo del intervalo de longitud de onda de 425-

675 nm para un sustrato recubierto por las dos caras es preferentemente de aproximadamente el 3 % o inferior, y de la forma más preferida de como máximo aproximadamente el 2, 1,8, 1,7, 1,6 o 1,5 %.

El sustrato recubierto AR según la divulgación puede usarse en muchas aplicaciones y usos finales diferentes, tales como acristalamientos de ventanas, vidrios de cubierta para módulos solares, incluidos sistemas solares térmicos y fotovoltaicos, o vidrios de cubierta para pantallas de TV y visualizadores. La divulgación también se refiere, así, a un artículo que comprende el sustrato recubierto AR obtenido con el uso según la invención. Los ejemplos de dichos artículos incluyen paneles solares, tales como un panel solar térmico o un módulo fotovoltaico, monitores, pantallas táctiles para teléfonos móviles, tabletas u ordenadores "de todo en uno" y aparatos de TV.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "en masa de la fracción sólida" o "% en masa basada en sólidos" se refiere al porcentaje de masa calculado después de eliminar todos los compuestos volátiles, tales como disolventes, incluida el agua, y basados en óxidos inorgánicos. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente memoria descriptiva, las palabras "comprender" y "contener" y variaciones de estas palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprende" significa "que incluye pero sin limitación", y no pretende (y no lo hace) excluir otros restos, aditivos, componentes, números enteros o etapas.

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

Se entenderá que las características, los números enteros, los compuestos, los restos o los grupos químicos, las condiciones de proceso, etc, tal como se describen junto con un aspecto, forma de realización o ejemplo particular o preferido de la invención pueden aplicarse a cualquier otro aspecto, realización o ejemplo descrito en el presente documento a menos que se indique lo contrario u sean obviamente incompatibles con el mismo.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes, sin estar limitada a los mismos.

Experimentos

Materiales y procedimientos

Dispersiones de polianfólito

La tabla 1 presenta algunas características de una serie de copolímeros en forma de dispersiones acuosas, obtenidas siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental del documento EP2178927. Estas dispersiones tenían una concentración de aproximadamente el 20 % en masa de copolímero en agua y un pH de aproximadamente 4 (acidificado con ácido fórmico), y se habían sometido a un calentamiento a aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 30 minutos. PA1 - PA4 representan terpolímeros anfóliticos, PE1 es un copolímero catiónico para fines comparativos. Los copolímeros tenían un Mw en el intervalo de 25-40 kDa.

Cabe señalar que los polianfólitos PA1-PA4 dieron como resultado aparentemente agregados coloidales; el polielectrolito PE1 parecía estar disuelto, dado que no se detectaron por DLS partículas diferenciadas.

Mediciones por DLS

Se utilizó un Malvern Nano ZS para medir el tamaño de partículas dispersadas en 1 gota de dispersión en 10 ml de solución acuosa de KCl (1 mmol/l) a 25 °C y en modo de retrodispersión. Este aparato se utilizó también para medir el potencial zeta en una muestra diluida (con unidades M3 PALS y MPT-2).

Tabla1

	PA1	PA2	PA3	PA4	PE1
<i>Composición monomérica</i>					
DMAEMA (% en moles)	5,3	6,4	8,1	14,0	10,9
MAA (% en moles)	1,3	1,6	2,0	3,5	0
MMA (% en moles)	93,4	92,0	89,9	82,5	89,1
<i>Dispersión del copolímero</i>					
tamaño de partícula promedio Z (nm)	151	41	25	13	No detectado
PDI	0,05	0,3	0,1	0,4	

Dureza de lápiz

La dureza de los recubrimientos se evaluó con un analizador de dureza de lápiz Gardco 3363 en un sustrato recubierto por una única cara utilizando una carga nominal al sustrato de 300 g, por lo menos 1 día después de preparar y curar el recubrimiento. Se siguió el procedimiento de ensayo de la norma ASTM D3363, ignorando 1 cm inicial para juzgar el daño a la superficie.

Propiedades ópticas

La reflexión y la transmisión de sustratos transparentes recubiertos se evaluó con un espectrofotómetro Shimadzu UV-2450. La reflectancia especular relativa se midió a un ángulo de incidencia de 5° con un accesorio para medir la reflectancia. Para la medición de la transmisión se instaló el accesorio de esfera integradora en el compartimento de la muestra, y el ángulo de incidencia fue de 0°. Los valores de reflexión promedio se calcularon para el intervalo de longitud de onda de 425-675 nm. Las mediciones se realizaron en sustratos recubiertos por las dos caras a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1 (no según la invención reivindicada)

Se acidificó una dispersión acuosa de PA3 a un pH de aproximadamente 2,5 con HCl al 10 %, se calentó a más de 60 °C, se enfrió a temperatura ambiente y después se diluyó y se dispuso en el dispositivo de DLS; lo que permitió medir el tamaño de partícula, el pH y el potencial zeta simultáneamente. El pH de la dispersión se aumentó gradualmente mediante la adición de partes alícuotas de amoníaco acuoso. Se encontró que el tamaño de partícula permanecía a aproximadamente 25 nm hasta un pH de aproximadamente 6,5, después de lo cual el tamaño de partícula aumentó rápidamente. El potencial zeta se redujo de aproximadamente 35 a -5 mV en este intervalo, lo que indica que la carga neta cambió de positiva a negativa.

En otros experimentos el pH de dispersiones más concentradas se aumentó gradualmente a temperatura ambiente, lo que tuvo como consecuencia la formación de un gel a un pH de aproximadamente 6,5.

Ejemplo 2 (no según la invención reivindicada)

El ejemplo 1 se repitió sin la etapa de dilución necesaria para DLS, y la dispersión se calentó a aproximadamente 90 °C después de cada adición de amoníaco acuoso. El tamaño de partícula y el pH se midieron antes y después del calentamiento. Los resultados presentados en la figura 1 muestran que el tamaño de partícula promedio de esta dispersión coloidal de polianfólito puede ajustarse cambiando tanto el pH como la temperatura en el intervalo de 20-50 nm. Nótese que la muestra llevada a un pH de 6,5 gelificó después del calentamiento.

Ejemplo 3 (no según la invención reivindicada)

Una muestra de dispersión de PA3 con un pH de 4 se diluyó y se dispuso en el dispositivo de DLS, y se midió el tamaño de partícula en función de la temperatura. El gráfico mostrado en la figura 2 indica que la dispersión es estable hasta aproximadamente 80 °C. El experimento se repitió después de ajustar el pH a aproximadamente 3, caso en el que el tamaño de partícula se redujo cuando la temperatura se aumentó por encima de aproximadamente 60 °C. De forma similar, el tamaño de partícula se redujo después de calentar después de ajustar el pH a aproximadamente 2.

Cuando esta muestra se enfrió subsiguientemente y el pH se ajustó a 3, siguiendo un nuevo calentamiento, el tamaño de partícula aumentó de nuevo.

Estos experimentos muestran de nuevo que el tamaño de partícula de la dispersión coloidal de polianfólito puede ajustarse cambiando tanto el pH como la temperatura.

Ejemplo 4

En estos experimentos se añadieron diferentes cantidades de precursor de sílice a la dispersión de PA3 y las dispersiones coloidales obtenidas se utilizaron después para producir composiciones de recubrimiento, y subsiguientemente para producir sustratos de vidrio recubiertos.

Se diluyeron 425 g de dispersión de PA3 (aproximadamente el 20 % de sólidos en agua de pH 4) con 3.835 g de agua en un matraz cónico de 5 l equipado con una barra agitadora magnética de 8 cm. Después de la dilución el tamaño de partícula promedio Z por DLS fue de 25,6 nm, el potencial zeta de +25 mV y el pH de 4,1. Después se añadieron 300 g de TMOS en aproximadamente 5 min con agitación a una temperatura de entre 21-25 °C. Después de 24 h de agitación, se midió el tamaño de partícula, que era de 28,5 nm, el potencial zeta de +12 mV y el pH de 3,8. A partir de estos cambios se concluyó que la formación de una coraza que contenía Si en las partículas de polianfólito dio como resultado partículas de núcleo-coraza. La relación en masa calculada de SiO₂ (resultante de

TMOS) con respecto al polianfólito es de 1,39.

Se preparó un sol de TEOS en etanol/agua añadiendo 339 g de TEOS a 922 g de etanol en un matraz cónico de 5 l con una barra agitadora de 8 cm. Subsiguientemente se añadieron 310 g de agua y después 34,6 g de ácido acético glacial y se agitó durante 24 h en condiciones ambientales. Después se añadieron 965 g de etanol y 7,2 g de ácido nítrico (65 %).

A la dispersión de PA3/TMOS se añadieron 1124 g del sol de TEOS como aglutinante, después de lo cual se ajustó el pH a aproximadamente 2 añadiendo ácido nítrico (65 %), seguido de la adición de 5.600 g de etanol; y se sometió a reflujo durante 1 h. La relación en masa calculada de SiO₂ (resultante de TMOS y TEOS) con respecto al polianfólito es de 1,89 para esta composición de recubrimiento.

La composición de recubrimiento obtenida se utilizó para proporcionar capas de recubrimiento a placas de vidrio mediante un proceso de recubrimiento por inmersión. Una placa de vidrio flotado de 50 x 50 cm y 2 mm de espesor se recubrió por inmersión sumergiéndola en un recipiente que contenía esta composición. El baño de recubrimiento se mantuvo en condiciones ambientales, es decir, a aproximadamente 21 °C y el 50 % de humedad relativa. La placa se extrajo después verticalmente del baño a una velocidad de 6,0 mm/s. La placa recubierta se seco subsiguientemente en condiciones ambientales durante aproximadamente 5 minutos, y después se curó a 450 °C en un horno con circulación de aire durante 3 horas.

El vidrio recubierto así obtenido parecía completamente transparente al ojo, y no mostraba defectos visuales. Las propiedades de reflexión de las placas de vidrio recubiertos se midieron; los resultados se resumen en la tabla 2.

La dureza del recubrimiento curado se midió en una placa de vidrio recubierta por inmersión en una única cara como una dureza de lápiz de 5H.

Se observó que tanto la dispersión del intermedio PA3/TMOS como la composición de recubrimiento eran estables. La composición de recubrimiento parecía virtualmente transparente al ojo, y no cambió visualmente después de un almacenamiento de por lo menos 7 meses en condiciones ambientales. La repetición de los experimentos de recubrimiento durante dicho periodo de almacenamiento dio como resultado unas prestaciones del recubrimiento similares. También después de casi 18 meses de almacenamiento la composición carecía de opacidades, y pudo producirse un recubrimiento con propiedades similares.

Tabla 2

Muestra	"SiO ₂ "/polianfólito (ml/m)	Reflexión mínima (%)	Longitud de onda de reflexión mínima (nm)	Reflexión promedio (%)
Ejemplo 4	1,89	0,9	545	1,4
Ejemplo 5	1,5	0,3	543	0,8
Ejemplo 6	1,75	0,5	546	1,0
Ejemplo 7	2,0	0,9	581	1,5
Ejemplo 8	2,25	1,2	581	1,8
Ejemplo 9	2,5	1,4	579	2,0

Ejemplos 5-9

Se repitió el ejemplo 4, pero se utilizaron diferentes cantidades de TMOS y la cantidad de sol de TEOS se varió desde la no adición (ejemplo 5) hasta una cantidad tal que dio como resultado una relación calculada de SiO₂ con respecto al polianfólito de 2,5. Los datos de composiciones y las propiedades de reflexión medidas se resumen en la tabla 2. Puede concluirse que aumentando la cantidad de TEOS se obtiene como resultado algo más de reflexión (o se reducen algo las propiedades AR). Esto puede explicarse por el hecho de que el TEOS actúa como aglutinante para partículas dispersadas, lo que da como resultado una menor porosidad, que aumenta, como se esperaba, las propiedades mecánicas.

Ejemplo 10

De forma análoga al ejemplo 4 se produjo una dispersión de PA3/TMOS coloidal y después se acidificó a un pH de 2,5 con ácido nítrico y se calentó a aproximadamente 80 °C a presión reducida, durante lo cual se observó la evaporación de agua. El contenido de sólidos inicial de esta dispersión de aproximadamente el 4 % en masa se midió que era ahora de aproximadamente el 13,5 % en masa (y era aún transparente).

Para producir una composición de recubrimiento, esta dispersión se diluyó de nuevo con etanol a aproximadamente

el 3 % en masa de sólidos y después se añadió sol de TEOS (como se hizo anteriormente) para dar como resultado una relación de "SiO₂"/polianfólito de 1,6. La placa de vidrio recubierta por inmersión mostró buenas propiedades ópticas sin defectos y una reflexión mínima del 0,4 % a 628 nm.

5 **Ejemplo 11**

Se preparó un polianfólito que contenía las unidades monoméricas MMA, DMAEMA y MAA mediante polimerización en emulsión de MMA y DMAEMA (relación molar 85:15) a 85 °C durante 60 min en presencia de persulfato de amonio como iniciador, triglicolato de isooctilo como agente de transferencia de cadena y un tensioactivo aniónico basado en fosfato (Rhodafac RS-710). Para aumentar la estabilidad de la dispersión así obtenida se añadió un tensioactivo no iónico. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió solución de ácido fórmico durante 30 min para dar obtener un pH de 4. La dispersión de polianfólito resultante tenía un contenido de sólidos del 20 % en masa, el tamaño de partícula era de aproximadamente 78 nm (tamaño de partícula promedio Z; PDI 0,1), y el Mw era de 40 kDa (CPG).

Dado que se sabe que el DMAEMA puede hidrolizarse para formar grupos ácidos (MAA), la densidad de carga de la dispersión se midió utilizando un detector de carga de partículas Mutek PCD 03 pH. Se diluyeron aproximadamente 100 mg de muestra con agua a 30 ml, y se añadieron 1000 µl de ácido acético 0,1 M tamponado a pH 4. La muestra se valoró hasta un potencial de carga cero (en mV) con solución 0,001 N de polietilensulfonato de sodio (NaPES). La densidad de carga medida fue de aproximadamente el 20 % inferior a la densidad de carga calculada para un copolímero de MMA/DMAEMA 85/15. Aparentemente, aproximadamente el 20 % de DMAEMA se había hidrolizado dando unidades MAA; lo que se confirmó mediante la determinación del punto isoelectrico.

Después se preparó una composición de recubrimiento diluyendo la dispersión de polianfólito con agua a un contenido de sólidos del 10 % en masa, operación seguida de la adición de TMOS con agitación a aproximadamente 15 °C; a una relación en masa de TMOS/polianfólito dispersado de 5. Después de 16 h las mediciones por DLS indicaron un tamaño de partícula de 120 nm; después la formulación se acidificó con ácido nítrico diluido a un pH de 1,5, operación seguida de la dilución con isopropanol, dando como resultado una composición con aproximadamente el 2 % en masa de contenido de SiO₂ teórico. La composición obtenida era incolora y carecía de opacidades, y se almacenó durante varios meses a temperatura ambiente (o varias semanas a 40 °C). La inspección visual semanal y las mediciones por DLS no revelaron cambios apreciables. Se examinó una muestra de la composición con crio-TEM; la micrografía mostrada en la figura 3 muestra partículas esféricas con estructura de núcleo-coraza y un diámetro de aproximadamente 60-90 nm.

De forma análoga al ejemplo 4 se recubrieron por inmersión placas de vidrio y se curaron a 650 °C durante 2,5 min. Las placas recubiertas resultantes eran transparentes sin opacidad y no mostraban defectos visuales. La reflexión mínima fue del 0,7 % a 575 nm. Las propiedades ópticas parecían insensibles a cambios en la humedad relativa durante el almacenamiento en condiciones ambientales.

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento para producir un recubrimiento de óxido inorgánico poroso sobre un sustrato, comprendiendo la composición un precursor de óxido inorgánico como aglutinante, un disolvente y un agente formador de poros que comprende:

- un polianfólito sintético orgánico, que es un copolímero obtenido a partir de por lo menos un comonomero que tiene un grupo cargado positivamente, por lo menos un comonomero que tiene un grupo cargado negativamente y opcionalmente por lo menos un comonomero neutro y

- un compuesto orgánico,

y en la que el agente formador de poros está presente en forma de partículas coloidales dispersadas que tienen un tamaño promedio de 20 - 200 nm medido por DLS.

2. La composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el compuesto orgánico tiene un punto de ebullición de como máximo 250 °C.

3. La composición de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, en la que el precursor de óxido inorgánico es por lo menos un compuesto seleccionado del grupo de sales metálicas, quelatos metálicos y compuestos organometálicos de Si, Al, Ti, Ta y Zr.

4. La composición de recubrimiento según la reivindicación 3, en la que el precursor de óxido inorgánico comprende un alcoxi-silano.

5. La composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el polianfólito es un copolímero de adición producido a partir de monómeros vinílicos.

6. La composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el polianfólito es un copolímero obtenido a partir de

- por lo menos un monómero catiónico o básico (M1), que incluye compuestos con un grupo colgante que puede combinarse con un protón; tales como monómeros con un grupo de amina terciaria;

- por lo menos un monómero aniónico o ácido (M2), que incluye compuestos con un grupo colgante que puede proporcionar un protón; tales como monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico;

- por lo menos un monómero neutro o no iónico (M3); y

- opcionalmente por lo menos un monómero reticulante (M4).

7. La composición de recubrimiento según la reivindicación 6, en la que el polianfólito es un copolímero catiónico obtenido a partir de

- el 5-40 % en moles de por lo menos un monómero M1;

- el 0,5-20 % en moles de por lo menos un monómero M2;

- el 38-94,5 % en moles de por lo menos un monómero M3 y

- el 0-2 % en moles de por lo menos un monómero M4.

8. La composición de recubrimiento según la reivindicación 7, en la que el polianfólito es un copolímero catiónico obtenido a partir de

- el 8-20 % en moles de por lo menos un monómero M1 seleccionado del grupo que consiste en (met)archilamidas y (met)acrilatos con funcionalidad amino;

- el 1-4 % en moles de por lo menos un monómero M2 seleccionado del grupo de monómeros (met)acrílicos con un grupo de ácido carboxílico y

- el 76-91 % en moles de por lo menos un monómero M3 seleccionado del grupo de (met)acrilatos de alquilo C1-C18.

9. La composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que las partículas tienen un tamaño promedio de 25 - 200 nm medido por DLS.

10. Un procedimiento de producción de la composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende las etapas siguientes

- 5 a) proporcionar una dispersión acuosa de partículas coloidales del polianfólito sintético tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;
- b) añadir un compuesto orgánico a la dispersión obtenida y
- 10 c) añadir por lo menos un precursor de óxido inorgánico.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la etapa a) comprende dispersar el polianfólito sintético en un medio acuoso, y ajustar el tamaño de partícula cambiando tanto el pH como la temperatura.

- 15 **12.** El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, que además comprende la etapa d) de estabilización de la dispersión obtenida cambiando el pH a un nivel al que el precursor de óxido inorgánico y sus productos de reacción no reaccionen.

- 20 **13.** El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el compuesto orgánico tiene un punto de ebullición de como máximo 250 °C.

14. Uso de una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 u obtenida según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 para producir un sustrato transparente recubierto antirreflectante que comprende las etapas siguientes

- 25 • aplicar la composición de recubrimiento al sustrato y
- secar y preferentemente curar la capa de recubrimiento aplicada.

- 30 **15.** El uso según la reivindicación 14, en el que el sustrato es un vidrio inorgánico y el curado se realiza calentando a temperaturas superiores a la temperatura de descomposición del polianfólito.

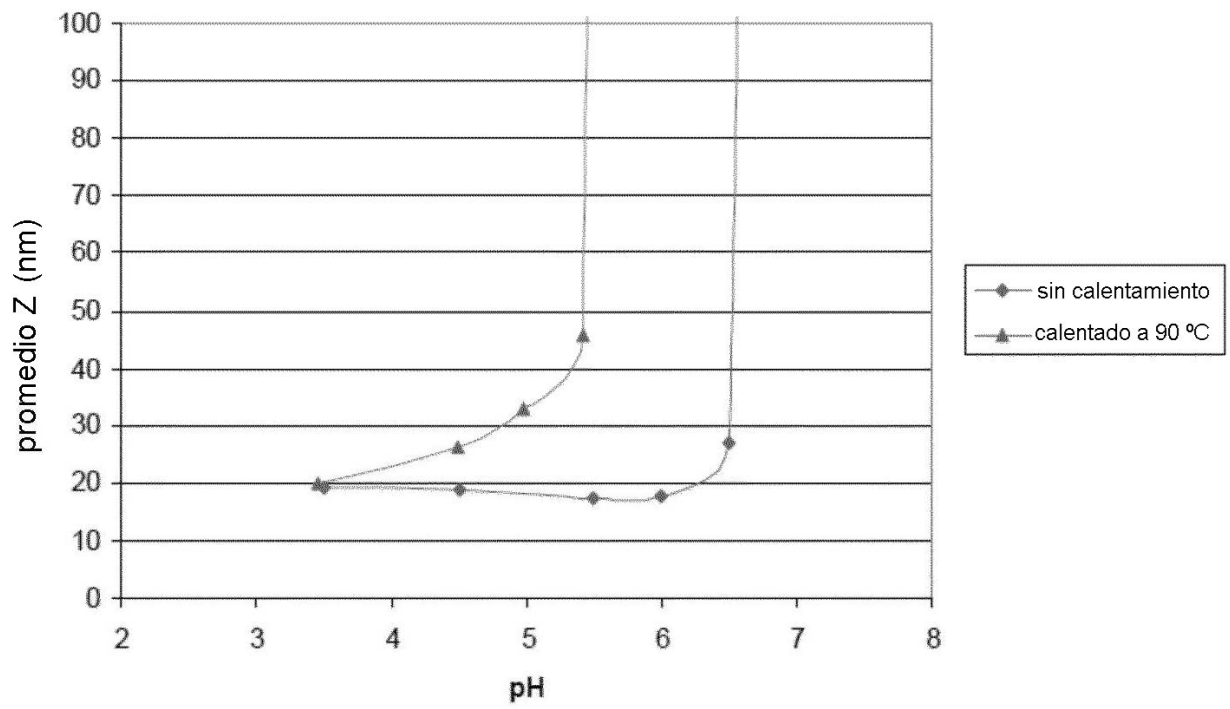


Figura 1 de 3

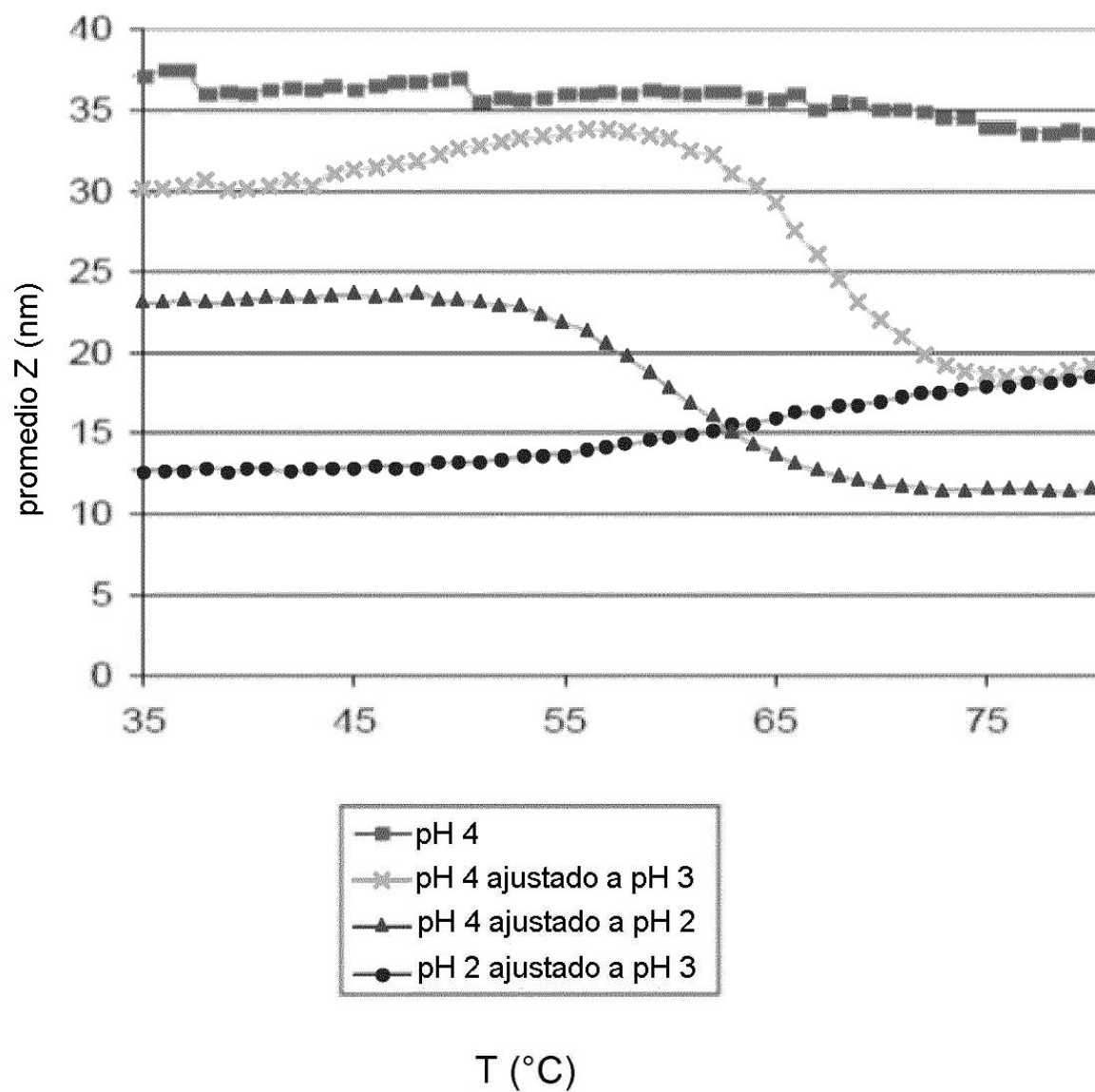


Figura 2 de 3

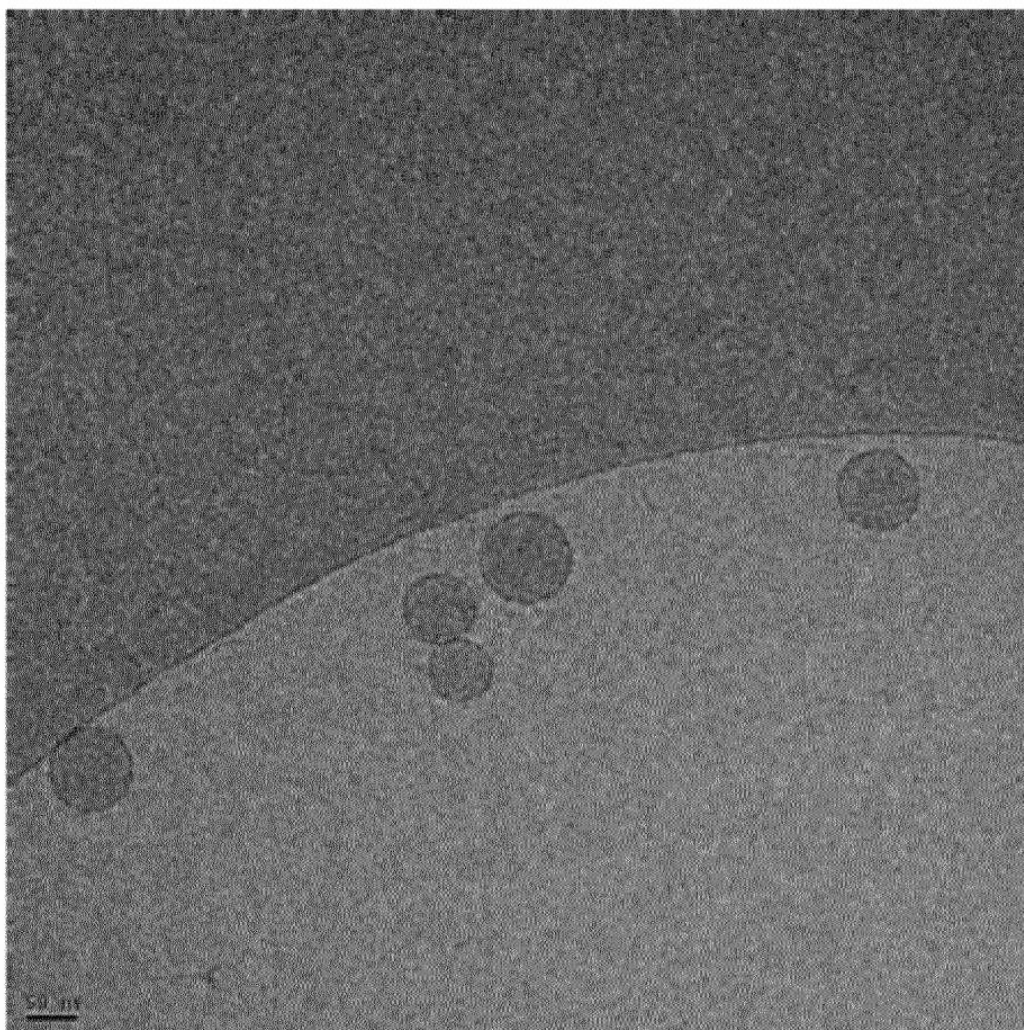


Figura 3 de 3