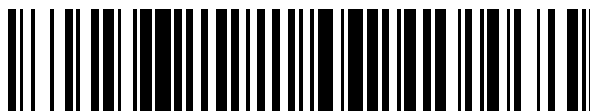


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 813**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

C23C 18/14 (2006.01)

C23C 18/00 (2006.01)

G02B 1/10 (2015.01)

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2006 PCT/FR2006/050184**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.09.2006 WO06092536**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2006 E 06726208 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 1853749**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una solución sol-gel y uso de esta solución para formar un revestimiento para proteger un sustrato de superficie metálica**

30 Prioridad:

01.03.2005 FR 0550538

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

05.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BEURAIN, LAURENCE;
PRENE, PHILIPPE;
MONTUILLIOUT, YVES y
BELLEVILLE, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 702 813 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

Procedimiento de preparación de una solución sol-gel y uso de esta solución para formar un revestimiento para proteger un sustrato de superficie metálica

5

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de una solución sol-gel estable precursora de un material de revestimiento de protección para un sustrato de superficie metálica.

10

La invención se refiere también a una solución sol-gel estable susceptible de obtenerse por este procedimiento.

Esta solución sol-gel tiene especialmente aplicación para formar un revestimiento sobre un sustrato metálico, para mejorar la resistencia a la corrosión y a la oxidación de una superficie de ese tipo. Más concretamente, esta solución sol-gel es especialmente eficaz para formar revestimientos sobre un sustrato a base de plata, tal como la que se encuentra en los espejos plateados utilizados, por ejemplo, en colectores solares o también en reflectores de lámparas.

15

Estado de la técnica anterior

20

Los sustratos metálicos y, especialmente, los que tienen una base de plata, como los espejos, son muy sensibles a la presencia de impurezas en la atmósfera, tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), el ácido clorhídrico (HCl) o también el ozono (O_3). Estas impurezas producen, especialmente a largo plazo, el empañamiento de estas superficies y una degradación de su comportamiento óptico con el tiempo.

25

En la técnica anterior se describen numerosos procedimientos destinados a proteger sustratos, como los espejos, de estos signos de envejecimiento.

De este modo, los especialistas en revestimientos han pensado en proteger dichos sustratos revistiéndolos con una capa de metal o aleación metálica menos sensible a las impurezas ambientales que la plata, y alterando lo menos posible las propiedades ópticas de esta.

30

Entre estas técnicas de revestimiento por metalización, se pueden citar el cromado, que consiste en revestir el sustrato con base de plata a tratar con una película de cromo, sumergiendo dicho sustrato en baños acuosos de compuestos de cromo. No obstante, esta técnica no se utiliza mucho actualmente debido a las restricciones de uso de los compuestos químicos que contienen cromo impuestas por las legislaciones ambientales.

35

Se pueden citar, en una variante, técnicas de depósito de revestimientos que contienen metales nobles tales como el oro o metales no nobles tales como estaño, rodio, cobre, cinc o mezclas de los anteriores. De esta forma, el documento US 5.614.327 describe el depósito mediante galvanoplastia de un sustrato de plata con un revestimiento de una aleación que contiene cobre, estaño y cinc.

40

No obstante, a pesar de la excelente resistencia de estos revestimientos metálicos en lo que respecta a las impurezas corrosivas del ambiente, estos revestimientos producen pérdidas importantes en las propiedades ópticas de la plata, especialmente en lo que respecta a la reflectividad especular, especialmente en el intervalo UV-visible.

45

Para evitar los inconvenientes que se desprenden del uso de revestimientos metálicos, algunos autores han pensado en revestir las superficies que contienen plata a proteger con un revestimiento de material orgánico transparente. De este modo, el documento US 4,645,712 describe el depósito de un revestimiento que tiene un polímero acrílico. Sin embargo, se ha observado que dicho depósito es inestable con el tiempo, especialmente con un flujo luminoso intenso.

50

Para solucionar el problema de la estabilidad con el tiempo, se ha previsto en la técnica anterior utilizar revestimientos de óxido cerámico depositados mediante procedimientos físicos de depósito al vacío, más frecuentemente denominados con la terminología PVD (para "Physical Vapor Déposition"). Este es el caso concretamente del documento US 3.687,713, que describe el depósito mediante PVD de un revestimiento que contiene alúmina y sílice. Sin embargo, el depósito de revestimiento de óxido cerámico mediante PVD requiere un equipo pesado y no se puede aplicar a soportes de grandes dimensiones y/o de forma compleja.

55

Este es el motivo por el que los depósitos por vía "química suave" y, especialmente, los procedimientos de depósito por vía sol-gel aparecieron como una alternativa interesante a los procedimientos físicos de depósito al vacío. Los procedimientos de depósito por vía sol-gel muestran, con respecto a los procedimientos anteriormente mencionados, algunas ventajas entre las que se pueden citar el depósito de una solución precursora del revestimiento realizada generalmente a temperatura ambiente y presión atmosférica sin recurrir a una etapa de tratamiento térmico a temperaturas elevadas, un depósito factible sobre sustratos de las formas más diversas o de grandes dimensiones.

65

Un ejemplo de uso de la técnica sol-gel para realizar un revestimiento para un sustrato plateado se proporciona en la solicitud de patente EP 0818561, en la que, en un primer momento, se prepara una solución sol-gel por disolución en un disolvente alcohólico de un precursor molecular de silicio y, opcionalmente, un precursor molecular de aluminio o de titanio. En un segundo paso, la solución sol-gel se deposita sobre un sustrato a proteger y se trata térmicamente a una temperatura comprendida entre 500 y 700 °C.

El D1 (documento US 6,387,453) describe un procedimiento de preparación de capas delgadas que comprende las siguientes etapas:

- 10 - una etapa de mezclado de un precursor de sol de sílice, un disolvente, un tensioactivo y un compuesto intersticial para formar un sol de sílice;
- una etapa de evaporación de una parte del disolvente para formar una mesofase de cristales líquidos;
- una etapa de calentamiento de dicha mesofase para eliminar el tensioactivo.

15 El D2 (documento US 6,540,844) describe un procedimiento de preparación de una capa de interfase que permite la fijación de una resina líquida sobre una superficie metálica a partir de una solución sol-gel.

Esta capa de interfase se obtiene por depósito sobre la superficie metálica de un compuesto de alcóxido metálico que comprende al menos un átomo de azufre lábil y un compuesto de alcóxido metálico que comprende al menos un grupo reactivo adecuado para unirse con la resina orgánica.

El D3 (Langmuir, vol. 16, n.º 7, 2002, p-3446-3453) describe la preparación de sustratos de plata cuya superficie está modificada por compuestos de silano.

25 El procedimiento descrito comprende:

- una primera etapa de fijación sobre el sustrato de plata de una monocapa de un compuesto de organomercaptosilano (el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano);
- una segunda etapa de injerto de compuestos alquilsilanos (por ejemplo, octadeciltriclorosilano y dimetilclorooctadecisilano) en la monocapa anteriormente depositada).

El D4 (documento EP-A-0 818 561) describe un procedimiento de fabricación de revestimientos de diferentes óxidos utilizando el procedimiento sol-gel, estando estos revestimientos especialmente destinados a sustratos de plata, preparándose las soluciones sol-gel a partir de alcóxidos, sin que se cite el uso de compuestos de mercaptoorganosilano.

No obstante, los procedimientos sol-gel para depositar revestimientos para sustratos que contienen plata, puestos a punto hasta el momento, han revelado numerosos inconvenientes, entre los cuales se puede citar:

- 40 - la inestabilidad con el tiempo de las soluciones sol-gel utilizadas para el depósito, lo que es incompatible con el uso de dichas soluciones en un contexto industrial;
- temperaturas de tratamiento de las soluciones sol-gel para transformarlas en cerámicas mucho más altas, lo que puede alterar la estabilidad dimensional de los sustratos de depósito y ser incompatibles con sustratos intrínsecamente sensibles a tratamientos térmicos a alta temperatura;
- 45 - propiedades de los materiales obtenidos tras la densificación de dichas soluciones que no son satisfactorias desde el punto de vista óptico, especialmente en lo que respecta a la resistencia de estos materiales al flujo luminoso;
- propiedades de los materiales obtenidos tras la densificación de dichas soluciones que no son satisfactorias desde el punto de vista de la resistencia química, impidiendo una limpieza repetida de dichos materiales con agentes lixiviantes clásicos y una exposición de estos materiales a un entorno contaminado;
- 50 - propiedades de los materiales obtenidos tras la densificación de dichas soluciones que no son satisfactorias desde el punto de vista mecánico, mostrando especialmente dichos revestimientos una mala adhesión a la superficie plateada sobre la que se depositan.

55 Por tanto, la invención tiene por objeto resolver los inconvenientes de la técnica anterior anteriormente mencionada y de suministrar especialmente un procedimiento de preparación de una solución sol-gel, donde las condiciones de operación se seleccionarán de tal forma que permitan obtener, al finalizar el procedimiento, una solución sol-gel estable con el tiempo, para que este procedimiento pueda tener aplicabilidad industrial.

60 La solución sol-gel susceptible de obtenerse por este procedimiento, además de sus propiedades de estabilidad en el tiempo, permite después del tratamiento obtener un material de revestimiento, en particular, para un sustrato que contiene plata, que tenga:

- una buena adherencia sobre dicho sustrato;
- 65 - una buena resistencia química con respecto a los contaminantes ambientales, tales como los compuestos de azufre, y los agentes de lavado clásicamente utilizados para limpiar las superficies;

- propiedades ópticas que no alteren negativamente las del sustrato subyacente.

Finalmente, la invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de un material de revestimiento que tenga las ventajas anteriormente mencionadas y al material obtenido según el procedimiento.

5

Exposición de la invención

De este modo, la invención se refiere, según un primer objetivo, a un procedimiento de preparación de una solución sol-gel estable que comprende sucesivamente las siguientes etapas:

10

- prepara una solución sol-gel mediante la puesta en contacto de uno o varios precursores moleculares de metales y/o de metaloides con un medio que comprende un disolvente orgánico;
- añadir a la solución obtenida en a) al menos un compuesto de mercaptoorganosilano;
- hidrolizar la solución obtenida en b);
- añadir a la solución obtenida en c) uno o varios agentes complejantes seleccionados entre:

15

- los ácidos carboxílicos de fórmula $R^1\text{-COOH}$ en la que R^1 representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- las β -dicetonas de fórmula $R^2\text{-COCH}_2\text{CO-R}^3$, en la que R^2 y R^3 representan independientemente un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- los hidroxamatos de fórmula $R^4\text{-CO-NHOH}$, en la que R^4 representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo.

20

El procedimiento de la invención permite ventajosamente obtener una solución sol-gel estable, es decir, una solución sol-gel que tiene una viscosidad estable con el tiempo. Gracias a condiciones de operación cuidadosamente seleccionadas, la solución sol-gel obtenida con el procedimiento de la invención se puede utilizar como solución comercial, destinada a usarse posteriormente en vista de su transformación en un material híbrido orgánico/inorgánico. Por su estabilidad a largo plazo, la solución sol-gel obtenida al finalizar este procedimiento permite obtener, después del tratamiento, materiales híbridos orgánicos/inorgánicos que tienen propiedades idénticas desde una misma solución utilizada en diferentes estados de envejecimiento.

25

30

En primer lugar, el procedimiento de la invención comprende preparar una solución sol-gel mediante la puesta en contacto de uno o varios precursores moleculares de metales y/o de metaloides con un medio que comprende un disolvente orgánico.

35

El metal se puede seleccionar entre un grupo compuesto por metales de transición, metales lantánidos y los metales denominados postransicionales de las columnas IIIA y IVA de la tabla periódica de los elementos. El elemento metálico de transición se pueden seleccionar entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt). El elemento lantánido se pueden seleccionar entre La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb. El elemento metálico postransicional puede seleccionar entre los elementos del grupo III Al, Ga, In y Tl, y los elementos del grupo IVA Ge, Sn y Pb.

40

El elemento metaloide se selecciona ventajosamente entre Si, Se, Te.

45

Análogamente, se puede tratar de todas las combinaciones entre metales de transición, metales lantánidos, metales postransicionales y metaloides.

Los precursores moleculares de metal o de metaloide se pueden presentar en forma de sales inorgánicas de metal o metaloide tales como halogenuros (fluoruros, cloruros, bromuros, yoduros), nitratos u oxalatos.

50

Los precursores moleculares de metal o de metaloide se pueden presentar análogamente en forma de compuestos organometálicos de metal o metaloide, tales como:

- alcóxidos que respondan a la fórmula $(\text{RO})_n\text{M}$, en la que M designa el metal o metaloide, n representa el número de ligandos unidos a M, correspondiendo este número generalmente al grado de oxidación de M, y representando R un grupo alquilo, lineal o ramificado, que puede incluir de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- compuestos organometálicos que respondan a la siguiente:

55



60

en la que:

- M representa un metal o metaloide;
- X representa un grupo hidrolizable, tal como un grupo halógeno, un grupo acetato, un grupo acetonato, un grupo acrilato, un grupo acetoxi, un grupo acriloxi, un grupo alcoholato OR' donde R' representa un grupo alquilo, lineal

65

- o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- R⁵ representa un ligando resultante:

- * de un compuesto de carboxilo de fórmula R⁶-COOH donde R⁶ representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- * de un compuesto β-dicetona R⁷-CO-CH₂-CO-R⁸ donde R⁷ y R⁸, iguales o diferentes, representan un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- * de un compuesto fosfonato de fórmulas R⁹-PO(OH)₂, R¹⁰-PO(OR¹¹)(OH) o R¹²-PO(OR¹³)(OR¹⁴) en las que R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- * de un compuesto hidroxamato de fórmula R¹⁵-CO(NHOH) en la que R¹⁵ representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- * de un compuesto de organosilano, de un compuesto de sulfonato, de un compuesto de borato o de un compuesto de fórmula HO-R¹⁶-OH, en la que R¹⁶ representa un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenileno;

siendo x e y números enteros seleccionados de forma que (x+y) sea igual a la valencia de M.

Preferentemente, los precursores de metal o metaloide son alcóxidos de metal o metaloide.

En particular, cuando el metaloide es silicio, el precursor de silicio puede ser un alcóxido de silicio, como el tetraetilortosilicato Si(OCH₂CH₃)₄ o el tetrametilortosilicato Si(OCH₃)₄.

Los precursores moleculares de metal o metaloide, tal como se han descrito anteriormente, se ponen en contacto con un medio que comprende un disolvente orgánico, para formar una solución sol-gel.

Preferentemente, el disolvente orgánico se selecciona entre:

- los monoalcoholes alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, de fórmula R¹⁷-OH, en la que R¹⁷ representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- los dioles de fórmula HO-R¹⁸-OH, en la que R¹⁸ representa un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenileno.

Como ejemplos de dioles, se pueden citar etilenglicol, dietilenglicol o incluso trietilenglicol.

En el caso donde el precursor molecular es un precursor molecular de silicio, el disolvente preferido utilizado para disolver este precursor y formar una solución sol-gel, es etanol.

Según la invención, una vez que la solución sol-gel se ha preparado según la etapa a), se le añade un compuesto de mercaptoorganosilano que responde ventajosamente a la fórmula siguiente:



en la que:

- R¹⁹ representa un grupo hidrocarburo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenileno;
- R²⁰ representa un grupo hidrocarburo monovalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono.
- X¹ representa un grupo hidrolizable seleccionado entre un halógeno, un acetato, un acrilato, un alcoholato de fórmula OR²¹ en la que R²¹ representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- x' es un número entero igual a 1 o 2;
- y' es un número entero igual a 0, 1 o 2;
- siendo la suma de x' e y' como máximo igual a 3.

Preferentemente, X¹ es un grupo OR²¹ tal como se ha definido anteriormente.

El grupo R¹⁹ puede ser, por ejemplo, un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono. Como ejemplos de dichos grupos, se pueden citar metileno, etileno, propileno, n-butileno, isobutileno, hexileno, 2-etilhexileno, n-octileno, decileno.

El grupo R¹⁹ también puede ser un grupo arileno que comprende de 6 a 20 átomos de carbono, tal como el fenileno o el naftileno.

Finalmente, el grupo R¹⁹ puede ser un grupo alcarileno tales como xilileno, tolileno; un grupo cicloalquileno que comprende de 4 a 20 átomos de carbono tales como ciclopentileno, ciclohexileno, ciclobutileno; un grupo aralquileno tales como 2-fenilpropileno, feniletileno, bencileno.

5 Preferentemente, el grupo R¹⁹ es un grupo alquileno que comprende de 1 a 10 átomos de carbono.

El grupo R²⁰ puede ser un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, tales como un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, octilo, 2-etilhexilo, octadecilo. El grupo R²⁰ también puede ser un grupo cicloalquilo que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, tales como el grupo ciclopentilo, el grupo ciclohexilo. El grupo R²⁰ también puede ser un grupo arilo que comprende de 5 a 20 átomos de carbono, tales como el grupo fenilo, naftilo, p-fenilfenilo; un grupo aralquilo tal como un grupo tolilo o xilenilo; un grupo aralquilo tal como un grupo bencilo, un grupo feniletilo, naftibutilo.

15 Preferentemente, R²⁰ es un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo.

Preferentemente, se utilizan de acuerdo con la invención compuestos de mercaptoorganosilano que responden a la fórmula siguiente:



en la que R²¹ representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono y R²² representa un grupo alquileno que comprende de 1 a 10 átomos de carbono.

25 Un compuesto en particular que responde a la definición anterior es el 3-mercaptopropil-trimetoxisilano HSCH₂CH₂CH₂Si (OCH₃)₃.

El compuesto de mercaptoorganosilano se puede añadir, en la solución sol-gel anteriormente preparada, directamente en forma pura o en forma diluida, preferentemente en un disolvente orgánico idéntico al utilizado en la preparación de la solución sol-gel de la etapa a).

El compuesto de mercaptoorganosilano se añade ventajosamente a la solución sol-gel anteriormente preparada en una proporción que puede estar comprendida entre el 1 y el 50 % en masa con respecto a la masa total del uno o varios precursores moleculares de metal y/o metaloide utilizados en la etapa a), preferentemente de 1 al 12 %, y más precisamente igual al 5 % en masa.

Este compuesto de mercaptoorganosilano tiene por función garantizar, durante el depósito de la solución sol-gel obtenida al finalizar el procedimiento, una interacción fuerte entre la superficie del depósito, preferentemente metálico, y la capa procedente de la solución. Este compuesto contribuye especialmente a reforzar la resistencia a la abrasión del material de revestimiento obtenido después de la densificación de la capa depositada.

La solución obtenida al finalizar la etapa b) está destinada de acuerdo con la invención a una hidrólisis. Esta hidrólisis generalmente se lleva a cabo mediante la adición a la solución de una cantidad controlada de agua, preferentemente, desionizada y, opcionalmente, acidificada. Esta hidrólisis se puede llevar a cabo mediante la adición a la solución de una solución que comprende el disolvente utilizado en la etapa a) y, opcionalmente, en la etapa b) y agua, preferentemente desionizada y, opcionalmente, acidificada.

El experto en la materia seleccionará de forma adecuada las condiciones de hidrólisis (cantidad de agua añadida, pH) dependiendo de la naturaleza y de la reactividad del uno o varios precursores moleculares de metal y/o metaloide.

Ventajosamente, la cantidad controlada de agua a añadir (tanto en forma de agua solamente o en forma de una solución tal como se ha mencionado anteriormente) se determinará para obtener un índice de hidrólisis comprendido entre 0,1 y 15, representando el índice de hidrólisis la relación molar entre el agua añadida y los precursores moleculares presentes en la solución obtenida en a).

Esta etapa es necesaria para garantizar la hidrólisis de los precursores y del compuesto de mercaptoorganosilano y formar así una red de oxihidróxido de silicio y de metal o metaloide.

60 En particular, cuando la solución obtenida comprende un precursor molecular de silicio, como el tetraetilortosilicato, y un compuesto de mercaptoorganosilano, la etapa de hidrólisis controlada se realizará, preferentemente, mediante la adición de una solución acuosa ácida de HCl o HNO₃, a un pH que puede estar comprendido entre 1 y 6, y con un índice de hidrólisis que puede estar comprendido entre 1 y 10.

65 Tras la hidrólisis, se añade, según la invención, a la solución sol-gel uno o varios agentes complejantes seleccionados entre ácidos carboxílicos, compuestos de β-dicetonas, compuestos de hidroxamato tales como se han

definido anteriormente.

5 Los ácidos carboxílicos responden generalmente de acuerdo con la invención a la fórmula $R^1\text{-COOH}$, en la que R^1 representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo. Los ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico y ácido láctico. Preferentemente, se seleccionará el ácido acético.

10 Los compuestos de β -dicetona responden generalmente de acuerdo con la invención a la fórmula $R^2\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}^3$, en la que R^2 y R^3 , iguales o diferentes, representan un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo. Los ejemplos de compuestos de β -dicetona adecuados son acetilacetona y sus derivados.

15 Como ejemplos de los compuestos de hidroxamato, se puede citar el ácido acetohidroxámico.

El agente o agentes complejantes se añaden, ventajosamente, en una proporción que permite obtener un índice de complejación comprendido entre 1 y 20, definiéndose este índice de complejación como la relación entre el uno o varios agentes complejantes añadidos y el uno o varios precursores moleculares presentes en la solución a).

20 La adición de estos agentes complejantes tiene el efecto de estabilizar la solución sol-gel obtenida después de la hidrólisis.

25 La solución obtenida tras la adición de los agentes complejantes se puede, de forma opcional, diluir con un disolvente orgánico idéntico al utilizado en la etapa a), lo que puede contribuir aún más a reforzar la estabilidad de la solución sol-gel obtenida al finalizar el procedimiento de la invención. El índice de dilución se puede escalar de 1 al 5 % en masa.

30 Las soluciones sol-gel obtenidas al finalizar esta etapa son limpiadas y transparentes y siguen estables durante al menos 4 meses, es decir que, durante este intervalo, el revestimiento procedente de esta solución de tratamiento muestra las mismas propiedades de protección que con una solución de tratamiento recientemente sintetizada. Estas soluciones sol-gel tienen la ventaja, de esta forma, de poderse utilizar durante varios meses.

De acuerdo con una realización particular de la invención, cuando el precursor molecular es un precursor de silicio, el procedimiento de la invención comprende ventajosamente las siguientes etapas:

- 35
- preparar una solución sol-gel mediante la puesta en contacto de un precursor molecular de silicio, tal como el tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ con un disolvente alcohólico alifático, tal como etanol;
 - añadir a la solución obtenida anteriormente al menos un compuesto de mercaptoorganosilano, tal como 3-mercaptopropil-trimetoxisilano;

40

 - hidrolizar la solución obtenida anteriormente por adición de una solución acuosa ácida, en una proporción tal que el índice de hidrólisis queda comprendido entre 1 y 15, por ejemplo de 1 a 10, preferentemente es igual a 5;
 - añadir a la solución hidrolizada obtenida anteriormente un agente complejante de tipo ácido carboxílico, tal como el ácido acético, en una proporción tal que el índice molar de complejación queda comprendido entre 1 y 20, preferentemente es igual a 4;

45

 - diluir la solución complejada anteriormente obtenida, por ejemplo, al 4 % en masa equivalente de SiO_2 , con un disolvente alcohólico idéntico al utilizado en la primera etapa, siendo este disolvente preferentemente etanol.

50 Las soluciones sol-gel son susceptibles, tras el depósito sobre un sustrato, en particular, metálico, tal como un sustrato que contiene plata, y el tratamiento de dicha solución depositada, de proporcionar un material de revestimiento que tiene las propiedades ventajosas siguientes:

- una buena adherencia sobre dicha superficie;
- una buena resistencia química con respecto a los contaminantes ambientales, tales como los compuestos de azufre, y los agentes de lavado clásicamente utilizados para limpiar superficies, por ejemplo de espejo;

55

- propiedades ópticas que no alteren negativamente las del sustrato subyacente.

De este modo, la invención también tiene por objetivo un procedimiento de preparación de un material de revestimiento a partir de dicha solución sol-gel preparada de acuerdo con la invención, donde el procedimiento comprende sucesivamente las siguientes etapas:

- 60
- depositar sobre un sustrato al menos una capa de una solución sol-gel tal como se ha preparado según el procedimiento descrito anteriormente;
 - reticular-densificar la o dichas capas depositadas.

65 De este modo, según la invención, la solución se deposita sobre un sustrato en forma de una o varias capas.

Preferentemente, el sustrato es un sustrato metálico, más especialmente un sustrato que contiene plata.

Esta solución se puede depositar según diferentes técnicas de depósito, entre las cuales se puede citar:

- 5 - la inmersión-retirada (conocido con la terminología inglesa "dip-coating");
- revestimiento centrífugo (conocido con la terminología inglesa "spin-coating");
- revestimiento laminar (conocido con la terminología inglesa "laminar-flow-coating o meniscus coating");
- pulverización o revestimiento (conocido con la terminología inglesa "spray-coating");
- enlucimiento (conocido con la terminología inglesa "slip coating");
- 10 - revestimiento con rodillo (conocido con la terminología "roll to roll process");
- revestimiento con pincel (conocido con la terminología inglesa "paint coating");
- serigrafía (conocido con la terminología inglesa "screen printing");
- las técnicas que utilizan una cuchilla horizontal para el depósito (conocido con la terminología inglesa "tape-coating").

15 Preferentemente, la capa o capas de solución se deposita(n) mediante inmersión-retirada o revestimiento centrífugo.

Tras el depósito, la capa de solución sol-gel se deja experimentar, según la invención, un tratamiento de reticulación-densificación destinado a transformar dicha capa en un material de óxido que comprende normalmente enlaces -M-O-Si- y -Si-O-Si-, respondiendo M a la misma definición que la proporcionada anteriormente.

20 Según la invención, esta etapa de reticulación-densificación se puede llevar a cabo en particular mediante un tratamiento térmico a temperatura moderada, poco elevada, por ejemplo, de 100 °C a 300 °C, preferentemente alrededor de 200 °C, con aire o con gas inerte (tal como nitrógeno y/o argón, durante un período que puede ser de 2 a 150 minutos, preferentemente de 15 a 60 minutos, por ejemplo a 200 °C durante 30 minutos.

30 Esta etapa de reticulación-densificación también se puede llevar a cabo análogamente mediante irradiación con rayos infrarrojos. La irradiación permite calentar la capa depositada a una temperatura comprendida entre 120 y 300 °C, preferentemente alrededor de 200 °C, con aire o con gas inerte. Preferentemente, la irradiación infrarroja se mantiene durante un periodo de 2 a 150 minutos, preferentemente de 12 a 60 minutos, por ejemplo a 200 °C durante 30 minutos. Esta técnica, cuando se utiliza con un sustrato de plata, como un espejo, tiene la ventaja de no generar una elevación importante en la temperatura del sustrato, debido a las propiedades muy reflectantes de la plata en el intervalo espectral infrarrojo.

35 De acuerdo con una variante de la invención, la etapa de reticulación-densificación se puede llevar a cabo mediante irradiación con radiación UV de la capa depositada, por ejemplo, con una longitud de onda comprendida entre 180 y 350 nm. De forma práctica, la irradiación con radiación UV se lleva a cabo sometiendo la capa depositada a la irradiación de una lámpara UV, por ejemplo, una lámpara de vapor de mercurio o una lámpara de excímero. Dicha irradiación con UV se lleva a cabo generalmente con una energía comprendida entre 5 y 10 J/cm², preferentemente de 5 a 6 J/cm², durante un período que puede ir de 10 segundos a 10 minutos, preferentemente, de 30 segundos a 5 minutos.

40 Finalmente, la etapa de reticulación-densificación se puede llevar a cabo por cualquier otro método de reticulación que permita realizar la reticulación deseada a temperatura ambiente o a temperatura moderada (es decir, una temperatura menor de 300 °C).

Las técnicas de reticulación, tales como la irradiación con un haz láser, mediante un haz de electrones o de iones o incluso mediante energía de microondas también se pueden tener en cuenta.

50 Los inventores destacan que, antes del depósito de la solución sol-gel sobre el sustrato, este último puede someterse ventajosamente a un tratamiento de la superficie destinado a mejorar la adhesión de la capa de la solución sol-gel al sustrato.

55 Este tratamiento de la superficie puede consistir, por ejemplo, en una limpieza de la superficie con una solución acuosa ácida, tal como una solución acuosa que comprende ácido ortofosfórico seguido de un enjuagado y de un secado de dicha superficie.

60 Una solución de tratamiento de dicha superficie, especialmente, cuando el sustrato es un sustrato que contiene plata, es una solución acuosa de ácido fuerte, tal como una solución de ácido ortofosfórico, a la que se añade tiourea.

65 El material de revestimiento obtenido constituye ventajosamente un material de protección para sustratos metálicos, especialmente los que contienen plata, como los espejos, permitiendo especialmente una protección de las mismas con respecto a los contaminantes ambientales, pero conservando sus propiedades ópticas y mostrando excelentes propiedades mecánicas, tales como una excelente resistencia a la abrasión. Este material de revestimiento se presenta en la forma de un material sólido que tiene enlaces M-O-Si y Si-O-Si y también enlaces orgánicos Si-R-SH

(procedentes del compuesto de mercaptoorganosilano), pudiéndose calificar este material, por tanto, de material híbrido orgánico-inorgánico. Los grupos Si-R-SH permiten especialmente una excelente adhesión a los sustratos metálicos.

5 El sustrato metálico, especialmente los que contienen plata, queda revestido en todo o en parte de una capa de un material de revestimiento tal como se ha definido anteriormente y a un espejo que comprende un sustrato de ese tipo.

10 Para este tipo de aplicación, la capa de material de revestimiento tal como se ha definido anteriormente tendrá ventajosamente un espesor comprendido entre 10 y 500 nm, preferentemente de 100 a 200 nm, por ejemplo de 150 nm.

15 El material tal como se ha definido anteriormente se utiliza para la protección de un sustrato que contiene plata, en particular de un espejo.

Se precisa que, por sustrato que contiene plata, se entiende generalmente, de acuerdo con la invención, un sustrato de tipo metálico, orgánico o inorgánico, en el que al menos una de las caras está revestida de una capa de plata, cuyo espesor puede ir de 0,1 μm a algunas centenas de micrómetros o también un sustrato de plaza maciza.

20 Los materiales de revestimiento de la invención utilizados como materiales protectores de una superficie que contiene plata de un espejo tienen las ventajas siguientes:

- un efecto protector excepcional en atmósfera oxidante;
- un buen comportamiento frente al flujo luminoso de lámparas flash de iluminación;
- 25 - un comportamiento mecánico definido por una resistencia a la abrasión "moderada" según la norma US-MIL-A-A-113-C caracterizado por una ausencia de daños en la capa del material de revestimiento después de 50 pasos;
- una adhesión definida por una resistencia al despegado según la norma US-MIL-C-0675-C caracterizada por una ausencia de daños en la capa del material de revestimiento después de el despegado de una cinta adhesiva normalizada;
- 30 - un comportamiento mecánico caracterizado por una resistencia a los productos de mantenimiento habituales, a los ácidos, bases y a los disolventes orgánicos (tales como acetona, etanol).

Los materiales especialmente eficaces son los fabricados a partir de una solución sol-gel obtenida con el procedimiento que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 35 - preparar una solución sol-gel mediante la puesta en contacto de un precursor molecular de silicio, tal como el tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ con un disolvente alcohólico alifático, tal como etanol;
- añadir a la solución obtenida anteriormente al menos un compuesto de mercaptoorganosilano, tal como 3-mercaptopropil-trimetoxisilano;
- 40 - hidrolizar la solución obtenida anteriormente por adición de una solución acuosa ácida, en una proporción tal que el índice de hidrólisis queda comprendido entre 1 y 15, preferentemente de 3 a 10, preferentemente aún es igual a 5;
- añadir a la solución hidrolizada obtenida anteriormente un agente complejante de tipo ácido carboxílico, tal como el ácido acético, en una proporción tal que el índice de complejación queda comprendido entre 1 y 20,
- 45 preferentemente de 3 a 20, preferentemente aún es igual a 4;
- diluir la solución complejada anteriormente obtenida con un disolvente alcohólico idéntico al utilizado en la primera etapa, siendo este disolvente preferentemente etanol;
- depositar dicha solución sol-gel sobre un sustrato;
- 50 - someter dicha solución sol-gel depositada a un tratamiento de reticulación-densificación para proporcionar un material que contiene SiO_2 .

La invención se describirá ahora en referencia al ejemplo siguiente dado a título ilustrativo y no limitativo.

Breve descripción de los dibujos

- 55 - La figura 1 es una vista en corte longitudinal de un sustrato metálico revestido por una de sus caras con una capa de un material de revestimiento según la invención;
- La figura 2 representa un gráfico que representa el valor de la reflexión especular (R) a 8° en función de la longitud de onda (λ) en nm para un sustrato en inox revestido de una capa de plata, ella misma revestida de una
- 60 capa de material de revestimiento de acuerdo con la invención;
- La figura 3 representa un gráfico que representa el valor de la reflexión especular media relativa (R') entre 400 y 1000 nm en función de la duración de la exposición en un horno UV-ozono (t) para un sustrato en inox revestido de una capa de plata, ella misma revestida de una capa de material de revestimiento de acuerdo con la
- 65 invención;
- La figura 4 representa un gráfico que representa el valor de la reflexión especular (R) a 8° en función de la

longitud de onda (λ) en nm y después de 10.000 disparos de lámparas flash para un sustrato en inox revestido de una capa de plata, ella misma revestida de una capa de material de revestimiento de acuerdo con la invención.

5 Exposición detallada de modos de realización particulares

Este ejemplo ilustra la preparación de un material de revestimiento destinado a una superficie plateada de un reflector.

10 La preparación de un material de ese tipo comprende:

- la preparación de la solución sol-gel precursora del material y la preparación de la superficie del plateado;
- el depósito de dicha solución seguido de un tratamiento de reticulación-densificación.

15 a) Preparación de la solución sol-gel precursora del material

En un matraz, se introduce tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ en etanol absoluto, siendo la proporción de tetraetilortosilicato del 51,3 % en masa con respecto a la masa total de la solución resultante. Esta solución se agita hasta la disolución del tetraetilortosilicato. A continuación, se añade a la solución el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, siendo la proporción de 3-mercaptopropil-trimetoxisilano del 5 % en masa con respecto a la masa del tetraetilortosilicato. La solución resultante se agita durante 30 minutos. Cuando el 3-mercaptopropil-trimetoxisilano está totalmente disuelto en la solución, se añade una solución que comprende una solución acuosa de ácido clorhídrico con ($\text{pH}=1$) y de etanol absoluto en las proporciones 53,3/46,7, determinándose la cantidad de la solución agitada para tener un índice de hidrólisis de 5, correspondiendo dicho índice de hidrólisis a la relación entre el número de moles de número de moles de tetraortosilicato. La solución hidrolizada se pone en agitación magnética durante 3 horas, después a temperatura ambiente sin agitación durante 21 horas. Se añade ácido acético, en una cantidad que permite obtener un índice de complejación de 4, correspondiendo dicho índice de complejación al número de moles de ácido acético añadido respecto al número de moles de tetraetilortosilicato. Después de 3 h de agitación magnética, la solución se diluyó con etanol absoluto hasta aproximadamente un 4 % en masa equivalente de SiO_2 .

b) Depósito de la solución sol-gel sobre un sustrato que contiene plata

El sustrato de depósito es un sustrato metálico (referencia 1 en la figura 1) en inox cuadrado de 5 cm de lado y revestido de una capa de plata de 10 μm de espesor fabricada mediante galvanoplastia.

Antes del depósito, este sustrato se sumergió durante 2 minutos en una solución de tratamiento de superficie que comprende:

- una solución acuosa de ácido ortofosfórico al 84 % (H_3PO_4);
- 3,8 % en masa de tiourea H_2NCSNH_2 ;
- 0,5 % en masa de Triton*100.

A continuación, el sustrato se retira de la solución de tratamiento de la superficie, se enjuaga abundantemente con agua desionizada, y después se seca con etanol absoluto.

A continuación, se procede al depósito por inmersión-retirada de una capa de solución sol-gel cuya preparación se ha detallado en el párrafo a) anterior. Para ello, el sustrato se sumerge en la solución. Tras un minuto de estabilización, el sustrato se retira de la solución a una velocidad constante de retirada de 25 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ aproximadamente. Después de dos minutos de secado a temperatura ambiente y presión atmosférica, una capa homogénea de sol-gel recubre la superficie de plata del sustrato de inox.

La capa de solución sol-gel así obtenida se densifica posteriormente mediante irradiación con infrarrojos con aire, lo que permite calentar la capa que recubre la superficie de plata a 200 $^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, después de lo cual, se obtiene una capa de un material de revestimiento (denotada como 3 en la figura 1) que presenta un espesor de 140 nm aproximadamente.

El material de revestimiento fue objeto de análisis espectrales para determinar sus propiedades, mostrándose los resultados de estos análisis en las figuras 2 a 4.

Un primer análisis, cuyos resultados se agrupan en la figura 2, consistió en medir los valores de reflexión especular en función de la longitud de onda respectivamente para:

- un sustrato de inox tal como se ha definido anteriormente no revestido de un material de revestimiento según la invención (curva a de la figura 2);
- un sustrato de inox tal como se ha definido anteriormente revestido de un material de revestimiento según la

invención, cuya preparación se ha detallado anteriormente (curva b de la figura 2).

5 En la figura 2, se observa en las curvas a) y b) una pequeña pérdida de la reflexión especular, lo que demuestra que la capa de material de revestimiento de la invención no altera las propiedades de reflexión especular de la superficie de plata subyacente.

Estos resultados permite demostrar que los materiales de revestimiento de la invención permiten conservar las propiedades de reflexión especular de una superficie de plata.

10 Un segundo análisis, cuyos resultados se agrupan en la figura 3, consistió en medir, para diferentes longitudes de onda comprendidas de 400 a 1000 nm los valores de reflexión especular a 8° en atmósfera muy corrosiva en un horno de UV-ozono respectivamente para:

- 15
- un sustrato de inox tal como se ha definido anteriormente no revestido de un material de revestimiento según la invención (curva a de la figura 3);
 - un sustrato de inox tal como se ha definido anteriormente revestido de un material de revestimiento según la invención, cuya preparación se ha detallado anteriormente (curva b de la figura 3).

20 En la figura 3 se observa, que para el sustrato de inox revestido de una capa de material de revestimiento, la reflexión especular media relativa no se modificó durante los 45 minutos de exposición, mientras que, para el sustrato no revestido de material de revestimiento, la reflexión especular media relativa disminuyó muy fuertemente después de 5 minutos de exposición.

25 Estos resultados permiten demostrar el efecto protector del material de revestimiento de acuerdo con la invención en condiciones de alta corrosividad.

30 Un tercer análisis, cuyos resultados se agrupan en la figura 4, consistió en medir, para un sustrato revestido de un material de revestimiento según la invención, la reflexión especular R en función de la longitud de onda (λ) antes y después de la exposición al flujo luminoso de lámparas flash (10.000 disparos con una densidad de flujo de 25 kW.m² en el visible).

35 Se observa que el sustrato revestido de un material de revestimiento según la invención (curva b de la figura) conserva un nivel de reflexión elevado después de la exposición y una pérdida de reflexión muy baja con respecto al sustrato no revestido (curva a de la figura 4).

Además, también se llevaron a cabo otros ensayos destinados a poner de manifiesto las propiedades de resistencia química y las propiedades mecánicas de los materiales de revestimiento de la invención.

40 De estos ensayos, se deduce que los sustratos revestidos de un material de revestimiento según la invención son inertes a los ácidos fuertes, HCl 12 M, al ácido acético puro, a las bases, NaOH 1 M, a una solución de amoníaco al 28 %, a los jabones clásicos y a los disolventes orgánicos, tales como los alcoholes y la acetona.

45 También se deduce que los materiales de revestimiento según la invención resisten a la goma de laboratorio y al despegado de cinta adhesiva. Tampoco se dañan en el ensayo "moderado" de la norma US-MIL-C-0675-C, es decir, después de 50 pasos con una presión de 1 lb (0,45 kg).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel estable que comprende sucesivamente las siguientes etapas:
- 5 a) preparar una solución sol-gel mediante la puesta en contacto de uno o varios precursores moleculares de metales y/o de metaloides con un medio que comprende un disolvente orgánico;
- b) añadir a la solución obtenida en a) al menos un compuesto de mercaptoorganosilano;
- 10 c) hidrolizar la solución obtenida en b);
- d) añadir a la solución obtenida en c) uno o varios agentes complejantes seleccionados entre:
- los ácidos carboxílicos de fórmula $R^1\text{-COOH}$, en la que R^1 representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- 15 - las β -dicetonas de fórmula $R^2\text{-COCH}_2\text{CO-R}^3$, en la que R^2 y R^3 representan independientemente un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- los hidroxamatos de fórmula $R^4\text{-CO-NHOH}$, en la que R^4 representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo.
2. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el precursor molecular de metal es un precursor molecular seleccionado entre los precursores de metales de transición, de metal lantánido, de metal postransicional.
3. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el metal de transición se selecciona entre Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt.
4. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el metal lantánido se selecciona entre La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb.
- 30 5. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el metal postransicional se selecciona entre los elementos del grupo IIIA Al, Ga, In y Tl, y los elementos del grupo IVA Ge, Sn y Pb.
6. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el precursor molecular de metaloide es un precursor molecular de silicio, de selenio o de telurio.
- 35 7. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el precursor molecular de metal o metaloide es una sal inorgánica de metal o metaloide.
- 40 8. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el precursor molecular de metal o metaloide es un compuesto organometálico de metal o metaloide.
9. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto organometálico de metal o metaloide es un alcóxido que responde a la fórmula $(\text{RO})_n\text{M}$, en la que M designa el metal o metaloide, n representa el número de ligandos unidos a M, correspondiendo este número generalmente al grado de oxidación de M, y representando R un grupo alquilo, lineal o ramificado, que puede incluir de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo.
- 45 10. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto organometálico de metal o metaloide responde a la fórmula siguiente:
- 50
$$X_yR^5_zM$$
- en la que:
- 55 - M representa un metal o metaloide;
- X representa un grupo hidrolizable;
- R^5 representa un ligando resultante:
- 60 * de un compuesto de carboxilo de fórmula $R^6\text{-COOH}$ donde R^6 representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- * de un compuesto β -dicetona $R^7\text{-CO-CH}_2\text{-CO-R}^8$ donde R^7 y R^8 , iguales o diferentes, representan un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo;
- 65 * de un compuesto fosfonato de fórmulas $R^9\text{-PO(OH)}_2$, $R^{10}\text{-PO(OR}^{11})\text{(OH)}$ o $R^{12}\text{-PO(OR}^{13})\text{(OR}^{14})$ en las que R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo;

* de un compuesto hidroxamato de fórmula $R^{15}\text{-CO(NHOH)}$ en la que R^{15} representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenilo;

* de un compuesto de organosilano, de un compuesto de sulfonato, de un compuesto de borato o de un compuesto de fórmula $\text{HO-R}^{16}\text{-OH}$, en la que R^{16} representa un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenileno;

siendo x e y números enteros positivos seleccionados de forma que $(x+y)$ sea igual a la valencia de M .

11. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel estable de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el grupo hidrolizable X es un grupo halógeno, un grupo acetato, un grupo acetato, un grupo acrilato, un grupo acriloxi o un grupo alcoholato OR' donde R' representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo.

12. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el disolvente orgánico utilizado en la etapa a) se selecciona entre:

- los monoalcoholes alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, de fórmula $R^{17}\text{-OH}$, en la que R^{17} representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono o un grupo fenilo;
- los dioles de fórmula $\text{HO-R}^{18}\text{-OH}$, en la que R^{18} representa un grupo alquileo, lineal o ramificado, que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenileno.

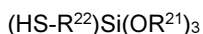
13. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el compuesto de mercaptoorganosilano responde a la fórmula siguiente:



en la que:

- R^{19} representa un grupo hidrocarburo divalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, o un grupo fenileno;
- R^{20} representa un grupo hidrocarburo monovalente, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono;
- X^1 representa un grupo hidrolizable seleccionado entre un halógeno, un acetato, un acrilato, un alcoholato de fórmula OR^{21} en la que R^{21} representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono;
- x' es un número entero igual a 1 o 2;
- y' es un número entero igual a 0, 1 o 2;
- siendo la suma de x' e y' como máximo igual a 3.

14. Preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el compuesto de mercaptoorganosilano responde a la fórmula siguiente:



en la que R^{21} representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono y R^{22} representa un grupo alquileo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono.

15. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el compuesto de mercaptoorganosilano se añade en una proporción comprendida entre el 1 y el 50 % en masa con respecto a la masa total del uno o varios precursores moleculares de metal y/o metaloide utilizados en la etapa a).

16. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la etapa de hidrólisis se realiza mediante la adición de una solución acuosa o de una solución que comprende el disolvente utilizado en la etapa a) y de agua.

17. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la etapa de hidrólisis se desarrolla a pH ácido.

18. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con las reivindicaciones 16 o 17, en el que el agua se añade en una cantidad determinada para obtener un índice de hidrólisis comprendido entre 0,1 y 15, representando el índice de hidrólisis la relación molar entre el agua añadida y el uno o varios precursores moleculares (s) presentes en la solución obtenida en a).

19. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que los ácidos carboxílicos se seleccionan entre ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido isovalérico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico,

ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico y ácido láctico.

- 5 20. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el compuesto de β -dicetona es acetilacetona.
- 10 21. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que el agente o agentes complejantes se añaden en una proporción que permite obtener un índice de complejación comprendido entre 1 y 20, definiéndose este índice de complejación como la relación entre el uno o varios agentes complejantes añadidos y el uno o varios precursores moleculares de la etapa a).
- 15 22. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, que comprende, además, después de la etapa d), una etapa de dilución con un disolvente orgánico idéntico al utilizado en la etapa a).
- 20 23. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, cuando el precursor molecular es un precursor de silicio, las siguientes etapas:
- preparar una solución sol-gel mediante la puesta en contacto, de un precursor molecular de silicio, tal como el tetraetilortosilicato $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ con un disolvente alcohólico alifático, tal como etanol;
 - añadir a la solución obtenida anteriormente al menos un compuesto de mercaptoorganosilano, tal como 3-mercaptopropil-trimetoxisilano;
 - hidrolizar la solución obtenida anteriormente por adición de una solución acuosa ácida, en una proporción tal que el índice de hidrólisis queda comprendido entre 1 y 15;
 - añadir a la solución hidrolizada obtenida anteriormente un agente complejante de tipo ácido carboxílico, tal como el ácido acético, en una proporción tal que el índice de complejación queda comprendido entre 1 y 20;
 - diluir la solución complejada anteriormente obtenida con un disolvente alcohólico alifático idéntico al utilizado en la primera etapa.
- 25 24. Procedimiento de preparación de un material de revestimiento que comprende sucesivamente las siguientes etapas:
- una etapa de preparación de una solución sol-gel según un procedimiento como el que se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23;
 - depositar sobre un sustrato al menos una capa de dicha solución sol-gel;
 - reticular-densificar la o dichas capas depositadas.
- 30 25. Procedimiento de preparación de un material de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el sustrato es un sustrato metálico.
- 35 26. Procedimiento de preparación de un material de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el sustrato metálico contiene plata.
- 40 27. Procedimiento de preparación de un material de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, que comprende, además, antes de la etapa de depósito, una etapa de tratamiento de la superficie del sustrato que comprende la limpieza de dicho sustrato con una solución acuosa ácida que comprende tiourea.
- 45 28. Procedimiento de preparación de un material de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27, en el que el depósito de al menos una capa sobre el sustrato se realiza por inmersión-retirada, por revestimiento centrífugo o por revestimiento laminar.
- 50 29. Procedimiento de preparación de un material de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, en el que la etapa de reticulación-densificación se realiza con un tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 100 °C y 300 °C.
- 55 30. Procedimiento de preparación de un material de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, en el que la etapa de reticulación-densificación se realiza mediante irradiación con radiación infrarroja.
- 60 31. Procedimiento de preparación de un material de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, en el que la etapa de reticulación-densificación se realiza mediante irradiación con radiación UV.

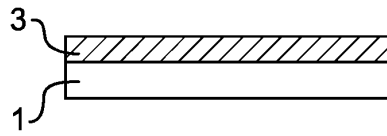


FIG. 1

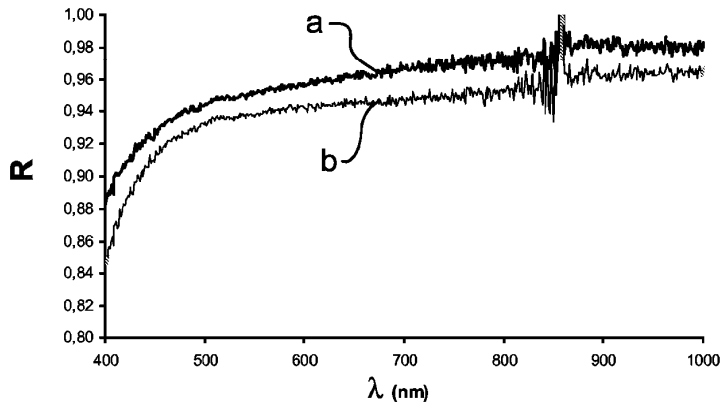


FIG. 2

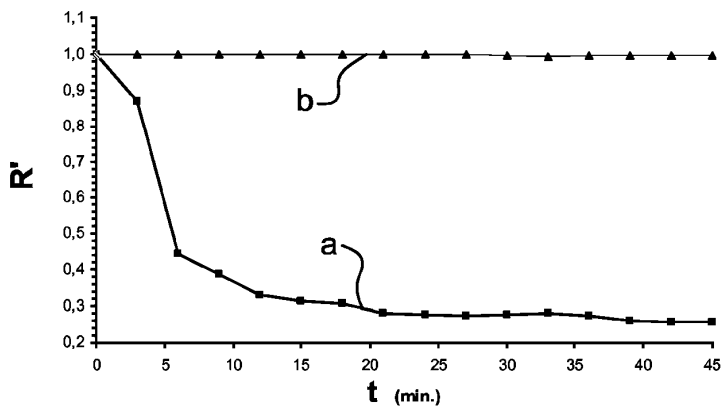


FIG. 3

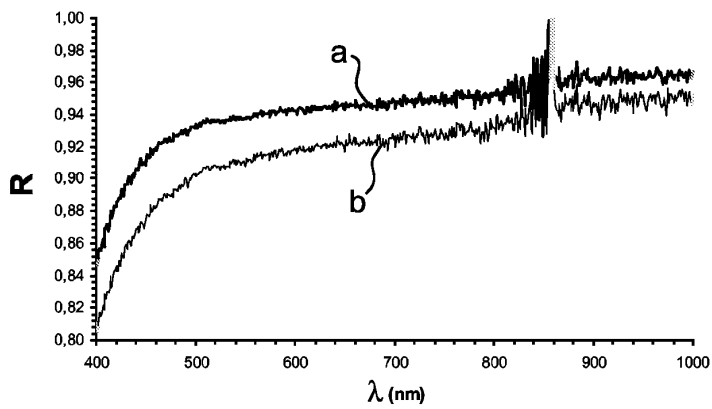


FIG. 4