

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 269**

51 Int. Cl.:

**B60Q 3/00**

(2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2007** **E 11187876 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 2423172**

54 Título: **Sustrato revestido, de una capa porosa y módulo solar que comprende este sustrato**

30 Prioridad:

**14.11.2006 FR 0654886**

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

**31.10.2019**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
18, Avenue d'Alsace  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**HUIGNARD, ARNAUD;  
ROHAUT, NATHALIE y  
BESSON, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 729 269 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**

Sustrato revestido, de una capa porosa y módulo solar que comprende este sustrato

La presente invención se refiere al campo de un sustrato revestido de una capa porosa y su aplicación en un módulo solar.

5 Las capas porosas esencialmente minerales que son obtenidas por la ruta sol-gel son ya conocidas. De este modo, el documento EP1329433 describe una capa porosa producida a partir de un sol de tetraetoxisilano (TEOS) hidrolizado en medio ácido con un agente de formación de poros basado en polietilenglicol-tercfeñil-éter (llamado "Triton") con una concentración entre 5 y 50 g/L. La combustión de este agente de formación de poros a 500 °C libera los poros. Cuando se aplica a un sustrato de vidrio, esta capa forma una capa antirreflectante usada para escaparates o para mejorar la eficacia de pilas solares.

10 El propósito principal de la presente invención es extender aún más la gama de capas porosas disponibles, especialmente las que pueden ser producidas a escala industrial, siendo dichas capas aplicadas sobre sustratos para darles nuevas funciones o propiedades, especialmente ópticas, eléctricas, magnéticas, físicas o químicas, o de manera aun más preferible para mejorar las propiedades conocidas.

15 El objetivo de la invención es, de manera más particular, proporcionar una capa porosa, fácilmente implementable que tiene propiedades duraderas.

20 Para este propósito, la invención proporciona un sustrato al menos parcialmente revestido con al menos una capa porosa esencialmente mineral de tipo sol-gel, esencialmente a base de sílice, teniendo la capa poros cerrados, con una dimensión característica más pequeña la cual es, por término medio, superior o igual a 20 nm, preferiblemente superior o igual a 40 nm, aunque preferiblemente permanece de tamaño submicrométrico, dependiendo de las funcionalidades y/o aplicaciones contempladas, teniendo los poros una forma definida sensiblemente esférica u ovalada.

El sustrato es transparente, a base de vidrio, y el índice óptico de la capa porosa es inferior al índice óptico del sustrato. La capa porosa está depositada sobre una subcapa susceptible de ser una barrera para los compuestos alcalinos y/o ser promotora de la adhesión.

25 Por una parte, la firma solicitante ha encontrado que los poros grandes eran menos sensibles al agua y a contaminantes orgánicos susceptibles de degradar sus propiedades, especialmente propiedades ópticas (transmisión y reflexión de la luz, índice de refracción, etc.). Esto es especialmente importante en el caso de fachadas o pilas solares, las cuales están constantemente expuestas a variaciones climáticas.

30 Por otra parte, la obtención de poros de tamaño (dimensión(es) característica(s)) y/o formas bien definida(s) que puedan distribuirse en el espacio según una distribución deseada representa un desafío sustancial en particular en el campo de la optoelectrónica y de la óptica no lineal. La tortuosidad de los poros de la capa porosa de acuerdo con la invención es baja.

35 La regularidad de la formación de poros es importante para aplicaciones en las cuales se desea producir un efecto o una propiedad homogénea sobre la superficie del sustrato, en particular cuando la propiedad está ligada a la cantidad de material, al tamaño, a la forma de una partícula o a la disposición de dichas partículas, siendo éste especialmente el caso con respecto a las propiedades ópticas (antirreflectante, índice de refracción adaptado, ...).

40 La capa porosa puede de este modo tener de manera más particular una distribución sensiblemente homogénea en todo su espesor, desde la interfaz con el sustrato o con una subcapa opcional hasta la interfaz con el aire u otro medio. La distribución homogénea puede ser más particularmente útil para establecer las propiedades isotropas de la capa.

La dimensión característica más pequeña de los poros (y preferiblemente también la dimensión más grande) puede ser, de manera aún más preferible, superior o igual a 30 nm y de manera más preferible inferior a 100 nm o incluso a 80 nm. Esto depende de las aplicaciones contempladas y del espesor de la capa.

45 La porosidad puede además ser monodispersa en tamaño, estando entonces el tamaño de los poros calibrado a un valor mínimo de 20 nm, preferiblemente 40 nm y de manera aún más preferible 50 nm y preferiblemente inferior a 100 nm. Esto depende de las aplicaciones contempladas y del espesor de la capa.

La mayoría de los poros cerrados (incluso entre 80% o más) pueden tener preferiblemente una dimensión característica más pequeña, y de manera más preferible una dimensión más grande, también entre 20 y 80 nm.

La proporción de poros en volumen puede ser entre 10% y 90%, preferiblemente inferior o igual a 80%.

50 La capa porosa de acuerdo con la invención es mecánicamente estable, no se colapsa incluso para altas concentraciones de poros. Los poros pueden estar separados fácilmente entre sí y estar bien individualizados. Además, la capa porosa de acuerdo con la invención es susceptible de una cohesión y una resistencia mecánica excelentes. Se prefiere muy particularmente una capa porosa que comprende una fase sólida (esencialmente)

continua, formando de este modo paredes densas de poros, en lugar de una fase sólida principalmente en forma de (nano)partículas o cristalitas.

5 Los poros pueden tener una forma alargada, especialmente, como un grano de arroz. De manera más preferible, los poros pueden tener una forma sensiblemente esférica u ovalada. Se prefiere que la mayoría de los poros cerrados, o incluso al menos el 80% de ellos tenga una forma dada sensiblemente idéntica, especialmente alargada y sensiblemente esférica u ovalada.

10 La capa porosa puede tener, de manera ventajosa, un espesor comprendido entre 10 nm y 10  $\mu\text{m}$  (siendo esos valores límite inclusivos), en particular entre 50 nm y 1  $\mu\text{m}$  y de manera aún más particular entre 100 y 200 nm, especialmente entre 100 y 150 nm, con respecto a la función antirreflectante en la región visible y/o la infrarroja cercana.

La capa porosa es esencialmente a base de sílice, especialmente debido a su adhesión y su compatibilidad con un sustrato de vidrio.

15 La estructuración de la capa en poros está asociada a la técnica de síntesis de tipo sol-gel, lo cual hace posible que el material esencialmente mineral (es decir, mineral o mineral orgánico híbrido) se condense con un agente de formación de poros elegido de manera adecuada, en particular de tamaño(s) y/o forma(s) bien definido(s) (alargado, esférico, ovalado, etc.). Los poros pueden estar preferiblemente vacíos o posiblemente llenos.

De este modo, se puede elegir la sílice producida a partir de tetraetoxisilano (TEOS), de silicato de sodio, de litio o de potasio, o de materiales híbridos obtenidos de precursores de tipo organosilano de fórmula general:



20 donde n es un número entero entre 0 y 2,  $\text{R}_1$  es un grupo funcional alquilo del tipo  $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ ,  $\text{R}_2$  es un grupo orgánico que comprende, por ejemplo, un grupo alquilo, epoxi, acrilato, metacrilato, amino, fenilo o vinilo. Estos compuestos híbridos pueden ser usados mezclados o solos, en solución en agua o en una mezcla de agua/alcohol a un pH adecuado.

25 Como capa híbrida, se puede elegir una capa a base de metiltrietoxisilano (MTEOS), un organosilano con un grupo orgánico no reactivo. El MTEOS es un organosilano que presenta tres grupos hidrolizables y la parte orgánica del cual es un metilo no reactivo.

30 Si se desea conservar los grupos funcionales orgánicos, se puede elegir un disolvente de extracción adecuado para eliminar el agente formador de poros orgánico elegido, por ejemplo THF en el caso del polimetacrilato de metilo (PMMA). La capa porosa de acuerdo con la invención se puede obtener usando al menos un agente formador de poros sólido. El agente formador de poros sólido ofrece la posibilidad de hacer variar el tamaño de los poros de la capa mediante la elección juiciosa del tamaño del agente formador de poros.

35 El agente formador de poros no localizado de la técnica anterior es de forma indeterminada y se difunde de manera no controlada en la estructura. El agente formador de poros sólido de acuerdo con la invención hace posible lograr un mejor control del tamaño de los poros, logrando especialmente tamaños grandes, mejor control de la organización de los poros, especialmente una distribución homogénea, así como un mejor control del contenido de los poros en la capa y una mejor reproducibilidad.

40 El agente formador de poros sólido se distingue también de los otros agentes formadores de poros conocidos, tales como micelas de moléculas de tensioactivos catiónicos en solución y, opcionalmente, en forma hidrolizada, o micelas de tensioactivos aniónicos o no iónicos, o de moléculas anfífilas, por ejemplo copolímeros de bloques. Dichos agentes generan poros en forma de canales de pequeña anchura o poros más o menos redondos de tamaño pequeño entre 2 y 5 nm.

Sin embargo, puede ser útil combinar varias formas y/o tamaños de poros en una sola capa (ya sea monocapa o multicapa).

45 El agente formador de poros de acuerdo con la invención puede ser preferiblemente sólido, o incluso hueco, ya sea un monocomponente o multicomponente, y ya sea mineral u orgánico o híbrido.

El agente puede preferiblemente estar en forma de partículas, preferiblemente en forma (casi)esférica. Las partículas pueden preferiblemente estar bien individualizadas, permitiendo por lo tanto que el tamaño de poros sea controlado fácilmente. La superficie del agente formador de poros puede ser indiferentemente rugosa o lisa.

50 Como agente formador de poros hueco, se puede citar en particular bolas de sílice huecas. Como agente formador de poros sólido, se puede citar bolas poliméricas monocomponente o bicomponente, especialmente con un material de núcleo y una envolvente.

El agente formador de poros polimérico elegido puede ser eliminado preferiblemente para obtener la capa porosa en la cual los poros pueden tener sensiblemente la forma y tamaño de este agente formador de poros.

El agente formador de poros, especialmente polimérico, sólido, puede estar disponible en varias configuraciones. Puede ser estable en solución, típicamente se usa una dispersión coloidal, o puede estar en forma de un polvo que se pueda redispersar en un disolvente acuoso o alcohólico correspondiente al disolvente usado para formar el sol o a un disolvente compatible con este disolvente.

5 En particular, se puede elegir un agente formador de poros constituido por uno de los siguientes polímeros:

- polimetacrilato de metilo (PMMA);
  - copolímeros de (met)acrilato de metilo/acido (met)acrílico;
  - polímeros policarbonatos, poliésteres, poliestirenos, etc.,
- o una combinación de varios de estos materiales.

10 Otro tipo de agente formador de poros usado para formar la capa porosa de acuerdo con la invención puede estar en forma de nanogotas de un primer líquido, especialmente uno a base de aceite, estando dichas nanogotas dispersadas en un segundo líquido especialmente a base de agua, siendo el primer líquido y el segundo líquidos no miscibles. Por ejemplo, se trata de una nanoemulsión.

15 Las nanogotas actúan como agente formador de poros con un tamaño bien definido. Después de la eliminación de las nanogotas, se obtienen poros sensiblemente esféricos con el tamaño de las nanogotas.

El segundo líquido, el cual puede ser preferiblemente a base de agua, puede servir para condensar el material constituyente de la capa. Preferiblemente, se puede elegir un solo precursor de material constituyente de la capa que sea compatible con este segundo líquido e incompatible con el primer líquido, para no desestabilizar la nanoemulsión.

20 Las nanogotas pueden en particular ser nanogotas de aceite dispersas en un medio acuoso gracias a un sistema tensioactivo que asegure la estabilidad. Estas nanogotas se fabrican generalmente por fragmentación mecánica de una fase oleosa en una fase acuosa en presencia de tensioactivos. El tamaño deseado de las nanogotas se puede obtener en particular haciéndolas pasar al menos una vez a través de un homogeneizador a alta presión.

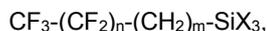
25 En particular las nanoemulsiones usadas en los campos cosméticos y de la salud se pueden elegir, por ejemplo, las descritas en la Solicitud de Patente WO0205683.

Las nanogotas de acuerdo con la invención pueden contener al menos un aceite elegido preferiblemente entre aceites de origen animal o vegetal, aceites minerales, aceites sintéticos, aceites de silicona, hidrocarburos, especialmente hidrocarburos alifáticos, y sus mezclas.

Los siguientes aceites pueden ser seleccionados en particular:

- 30
- aceites parafínicos; y
  - aceites vegetales hidrocarbonados.

35 Para reforzar aún más la resistencia hidrolítica de la capa porosa de acuerdo con la invención, también es posible elegir superponer una capa oleófila y/o hidrófoba injertada, por ejemplo una a base del organosilano fluorado descrito en las Patentes US-A-5 368 892 y US-A-5 389 427, así como a base de alquilsilano(s) fluorado(s) hidrolizable(s) descrito(s) en la Solicitud de Patente EP692463, especialmente un perfluoroalquilsilano de fórmula:



donde n es de 0 a 12, m es de 2 a 5 y X es un grupo funcional hidrolizable, por ejemplo un grupo clorado o alcoxi.

40 Dependiendo de la naturaleza de la superficie que se pretenda revestir de la capa puede ser recomendable, o incluso necesario, interponer una capa imprimadora para promover la adhesión de la capa a su soporte y/o simplemente obtener suficiente calidad de esta adhesión. Para este propósito, se deposita sobre el sustrato, previamente a su puesta en contacto con la composición que contiene el precursor del material constituyente de la capa porosa, una capa con un potencial isoelectrónico superior o igual al del pH de la composición. En particular, se puede elegir una subcapa imprimadora del tipo tetrahalosilano o tetraalcoxisilano, como se indica en la Solicitud de Patente EP0484746.

45 La subcapa es a base de sílice o de derivados al menos parcialmente oxidados de silicio elegidos entre dióxido de silicio, óxidos de silicio subestequiométricos, oxcarburo, oxinitruro u oxicarbonitruro de silicio, teniendo la subcapa un espesor comprendido entre 10 y 200 nm.

La subcapa se revela útil cuando la superficie subyacente está hecha de un vidrio silicosodocálcico puesto que la subcapa actúa como una barrera para los compuestos alcalinos.

5 Esta subcapa por lo tanto comprende de manera ventajosa Si, O y opcionalmente carbono y nitrógeno. Sin embargo, también puede comprender materiales en una proporción menor en comparación con el silicio, por ejemplo metales como Al, Zn o Zr. La subcapa puede ser depositada por la ruta sol-gel o por pirólisis, especialmente deposición química de vapor (CDV). La última técnica permite que se obtengan capas de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  o  $\text{SiO}_2$  muy fácilmente, especialmente por deposición directa sobre la cinta de vidrio flotado en el caso de sustratos de vidrio. Sin embargo, también es posible llevar a cabo la deposición usando una técnica de vacío, por ejemplo por pulverización catódica usando un blanco de Si (opcionalmente dopado) o un blanco de subóxido de silicio (en una atmósfera reactiva, por ejemplo una atmósfera oxidante y/o nitrurante). Esta subcapa preferiblemente tiene un espesor de al menos 5 nm, especialmente un espesor comprendido entre 10 y 200 nm, por ejemplo entre 80 y 120 nm.

10 El material constituyente de la capa se puede elegir preferiblemente, de modo que sea transparente a ciertas longitudes de onda. Además, la capa puede presentar un índice de refracción a 600 nm y/o a 550 nm al menos inferior en 0,1 del índice de refracción de una capa del mismo material denso (sin poros) y de manera aún más preferible en 0,2 o 0,3. Preferiblemente, este índice de refracción a 600 nm y/o a 550 nm puede ser inferior o igual a 1,3, incluso inferior o igual a 1,1 o incluso próximo a 1 (por ejemplo 1,05).

15 Para dar una indicación, a 600 nm, una capa de sílice no porosa típicamente tiene un índice de refracción del orden de 1,45, una capa de óxido de titanio tiene un índice de refracción del orden de 2 y una capa de óxido de zirconio tiene un índice de refracción del orden de 1,7.

El índice de refracción se puede ajustar en función del volumen de poros. La siguiente ecuación se puede usar como una primera aproximación para calcular el índice:

20 
$$n = f \cdot n_1 + (1-f) \cdot n_{\text{poro}}$$

donde f es la fracción en volumen del material constituyente de la capa,  $n_1$  es un índice de refracción y  $n_{\text{poro}}$  es el índice de los poros, generalmente igual a 1 si están vacíos.

Eligiendo la sílice, el índice de refracción puede ser disminuido fácilmente hasta 1,05 y para cualquier espesor.

El espesor de la capa también se puede ajustar eligiendo la proporción de disolvente adecuada.

25 Para una aplicación antirreflectante, el efecto es óptimo cuando el índice de refracción es igual a la raíz cuadrada del índice del sustrato, es decir para vidrio de índice 1,5 un índice de 1,23, y el producto del índice por el espesor es igual a un cuarto de la longitud de onda; también, preferiblemente, el índice de la capa porosa puede ser inferior a 1,3 y el espesor puede ser de aproximadamente 120 nm, para una reflexión mínima de alrededor de 600 nm, o puede ser de aproximadamente 110 nm a 550 nm.

30 El índice de refracción de la capa porosa de acuerdo con la invención es invariable, poco sensible al ambiente.

El material constituyente de la capa puede ser preferiblemente sílice, ya sea sílice híbrida o mineral, debido al bajo índice de este material, como ya se explicó. En este caso, la sílice puede ser dopada de manera ventajosa para mejorar aún más su resistencia hidrolítica en el caso de aplicaciones en las cuales sea necesaria una buena resistencia (fachadas, aplicaciones en exteriores, etc.). Los elementos dopantes pueden ser elegidos preferiblemente entre Al, Zr, B, Sn y Zn. El agente dopante se introduce para reemplazar los átomos de Si en un porcentaje molar que puede alcanzar preferiblemente 10% de manera aún más preferible hasta 5%.

35 Dentro del contexto de la invención, y en ausencia de precisión, deberá comprenderse que el término "capa" significa una sola capa (monocapa) o una superposición de capas (multicapa).

40 En el diseño ventajoso, la capa puede estar en forma de una multicapa porosa, teniendo las capas porosas de la multicapa poros de diferentes tamaños y/o en diferentes cantidades. En particular, puede ser preferible fabricar capas cada vez más porosas con el espesor alejándose por lo tanto del sustrato portador de la multicapa, para dar un apilamiento de capas con un índice de refracción en la región visible que disminuye con el espesor creciente, para una función antirreflectante aún más mejorada. La multicapa puede preferiblemente tener un espesor entre 100 y 150 nm, preferiblemente alrededor de 120 nm, con un índice medio de 1,2 a 1,25. La suma del producto del índice por el espesor de todas monocapas puede ser igual al producto del índice por el espesor de la monocapa equivalente.

45 En un primer ejemplo, para un sustrato con un índice de 1,5, la capa porosa más cercana al sustrato puede tener un índice de 1,4 (o puede aún ser una capa de sílice no porosa) mientras que la más lejana puede tener un índice de 1,1 incluso 1,05.

50 En un segundo ejemplo, se elige una capa (partiendo del sustrato) que comprende una primera capa de un índice  $n_1$  igual a 1,35 y un espesor de  $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ , una segunda capa de índice  $n_2$  igual a 1,25 y un espesor de  $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ , y una tercera capa final de índice  $n_3$  igual a 1,15 y un espesor de  $40 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ .

La capa porosa puede ser continua o discontinua y ocupar sensiblemente toda la cara principal del sustrato revestido.

Además, el sustrato puede ser, de manera preferible un sustrato esencialmente transparente, especialmente uno a base de vidrio y/o de polímero(s) o de plástico.

5 El sustrato que contiene la capa porosa generalmente tiene una forma esencialmente plana o bidimensional con un contorno variable, como por ejemplo una placa o disco, pero también puede tener una forma voluminosa o tridimensional constituida por el ensamblaje de superficies esencialmente planas, por ejemplo de forma cúbica o paralelepípeda, o no.

El sustrato puede ser plano incluso curvado, orgánico o mineral, especialmente vidrio en forma de una hoja, losa, tubo, fibra o tela.

10 Para dar ejemplos de materiales de vidrio, se puede citar vidrio flotado de composición sodo-cálcica convencional, opcionalmente endurecido o templado por medios térmicos o químicos, un borosilicato de aluminio o borosilicato de sodio, o cualquier otra composición.

El vidrio puede ser coloreado, teñido en masa o con una capa decorativa.

El vidrio puede ser claro o extraclaro y tener un contenido muy bajo de óxido(s) de hierro. Por ejemplo, puede ser uno de los vidrios de la gama "DIAMANT" vendidos por SAINT-GOBAIN GLASS.

15 De manera ventajosa, la cara principal revestida con la capa porosa puede tener un relieve macroscópico en forma de elementos huecos o en relieve, por ejemplo elementos piramidales, especialmente con una profundidad que fluctúa del orden de fracción(es) de un milímetro hasta varios milímetros, que varía especialmente de 0,001 mm hasta 5 mm, por ejemplo que varía de 1 a 5 mm.

20 Preferiblemente, los elementos están lo más cerca posible unos de otros y tienen, por ejemplo, sus bases separadas menos de 1 mm, separadas preferiblemente menos de 0,5 mm y de manera aún más preferible contiguas.

Estos elementos pueden, por ejemplo, tener la forma de un cono o una pirámide con una base poligonal, como una base triangular o cuadrada o rectangular o hexagonal u ortogonal, pudiendo ser dichos elementos posiblemente convexos, es decir, que sobresalen respecto al plano general de la cara texturizada, o pueden ser cóncavos, es decir formando huecos en la masa de la placa.

25 Para el caso en el cual los elementos tienen la forma de un cono o pirámide, es preferible que cualquier semiángulo del vértice del cono o de la pirámide sea inferior a 70° y preferiblemente inferior a 60°, por ejemplo que varíe de 25° a 50°.

Por ejemplo, se pueden elegir vidrios planos impresos texturizados como los vidrios de la gama "ALBARINO" vendidos por SAINT-GOBAIN GLASS.

30 Un sustrato transparente con una cara así texturizada y revestida combina los siguientes efectos:

- la captura de luz, como se muestra en la Solicitud de Patente WO2003/046617 incorporada como referencia, solicitud que describe, por ejemplo, una placa texturizada que presenta en su superficie un conjunto de elementos cóncavos alineados y completamente contiguos, teniendo los elementos la forma de pirámides de base cuadrada; y

35 - el aspecto antirreflectante.

40 Como ejemplos de materiales plásticos, se puede citar polimetacrilato de metilo (PMMA), polivinilbutiral (PVB), policarbonato (PC) o poliuretano (PU), copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA) termoplástico, poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), copolímeros de policarbonato/poliéster, copolímeros de cicloolefinas del tipo etileno/norboneno o etileno/ciclopentadieno, resinas ionómeras, por ejemplo un copolímero de etileno/ácido (met)acrílico neutralizado por una poliamina, polímeros termoendurecibles o termorreticulables, tales como poliuretano, poliéster insaturado (UPE), copolímero de etileno/acetato de vinilo, ... o una combinación de varios de estos materiales.

45 El sustrato está formado preferiblemente de un material de vidrio o un material plástico del tipo mencionado anteriormente. Puede consistir en una sola lámina, un estratificado formado de varias láminas ensambladas, o también un objeto macizo, la superficie del cual destinada a recibir la capa es generalmente lisa, pero no necesariamente plana. El sustrato puede ser una intercapa de estratificación.

El sustrato puede ser un acristalamiento hecho de vidrio silicosodocálcico, especialmente vidrio extraclaro, y el sustrato revestido puede presentar:

- 50 - una transmisión de radiación luminosa superior o igual a 91% o incluso superior o igual a 92%, o hasta 93% o 94%, a 600 nm y/o a 550 nm, o preferiblemente en todo el intervalo visible, es decir típicamente un aumento de al menos 2% incluso 3% o 4% de la transmisión de radiación luminosa del sustrato transparente portador; y/o

- una reflexión de radiación luminosa inferior o igual a 7% incluso inferior o igual a 4%, a 600 nm y/o a 550 nm o preferiblemente en todo el intervalo visible.

Para aplicaciones fotovoltaicas, se elige preferiblemente como longitud de onda característica 600 nm, y para aplicaciones antirreflectantes de tipo escaparate se elige más bien 550 nm.

5 Las aplicaciones, en particular las aplicaciones antirreflectantes, del sustrato revestido con la capa porosa son diversas:

- como acristalamiento utilitario tipo vidrio de acuario, escaparate, invernadero, mostrador o acristalamiento de protección para proteger un cuadro;
- para mobiliario urbano (tablón de anuncios, marquesina de autobuses, ...) o decoración interior (panel decorativo) o para muebles (frente de muebles, ...);
- para un vehículo de transporte aeronáutico, marítimo o terrestre (ferroviario o de carretera), del tipo parabrisas, luneta trasera, techo de automóviles o ventana lateral;
- para edificios (ventanas, puertas vidrieras); y
- para electrodomésticos (puertas de refrigeradores, puertas de hornos, puertas de muebles, placas vitrocerámicas).

En particular en aplicaciones para interiores, también se pueden citar acristalamientos destinados a proteger cuadros, para fabricar vitrinas para museos, expositores, mamparas interiores (hospitales, salas blancas, cuartos de control), estudios de televisión y grabación, cabinas de traducción. En aplicaciones exteriores, también se pueden citar escaparates de almacenes, ventanales de restaurantes, torres de control (para aeropuertos y puertos) y acristalamientos exteriores de separación (para separar los espectadores en los estadios, etc.). También se pueden citar paneles indicadores o publicitarios (para estaciones ferroviarias, aeropuertos, etc.) y cabinas de mando de máquinas de obras (grúas, tractores).

En las aplicaciones antirreflectantes más convencionales, el propósito es reducir la reflexión de la luz de los sustratos para aumentar la transmisión luminosa. Su optimización se realiza únicamente teniendo en cuenta las longitudes de onda del intervalo visible.

Para una mejor eficiencia en esas aplicaciones antirreflectantes convencionales, el sustrato puede tener preferiblemente una capa porosa sobre cada una de sus caras principales.

Este sustrato revestido con una capa antirreflectante sobre cada cara puede tener una transmisión luminosa superior o igual a 92% o incluso superior o igual a 95% o incluso 96% a 97% a 550 nm o preferiblemente en todo el intervalo visible, es decir típicamente un aumento de al menos 3% o incluso 5% o 6% de la transmisión luminosa del sustrato transparente portador.

Además, el sustrato revestido puede de este modo tener una transmisión en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 400 y 1200 nm de al menos 90% para una antirreflexión de banda ancha.

Además, el sustrato revestido con la capa porosa de acuerdo con la invención se puede usar como sustrato para un dispositivo electroluminiscente orgánico (denominado en inglés "OLED"), siendo la cara revestida la cara externa.

Esta capa porosa hace posible aumentar la extracción de los rayos ya emergentes. Se puede elegir optimizar la extracción en incidencia oblicua, especialmente alrededor de 30°.

Los ejemplos de apilamientos electroluminiscentes orgánicos se describen por ejemplo en el documento US6645645.

Los OLED se dividen generalmente en dos grandes familias dependiendo del material orgánico usado. Si las capas electroluminiscentes son moléculas pequeñas, los dispositivos se denominan SM-OLED (por la expresión inglesa *Small Molecule Organic Light Emitting Diodes*). Si las capas electroluminiscentes orgánicas son polímeros, los dispositivos se denominan PLED (por la expresión inglesa *Polymer Light Emitting Diodes*).

Además, para aplicaciones particulares también puede ser necesario aumentar la transmisión de sustratos transparentes y no únicamente en el intervalo visible. Este es especialmente el caso de los paneles solares, en particular colectores solares térmicos o incluso pilas fotovoltaicas, por ejemplo pilas de silicio.

Estas pilas fotovoltaicas necesitan absorber la cantidad máxima de energía solar que puedan capturar, en el visible, pero también más allá, de manera más particular en el infrarrojo cercano, para maximizar su eficacia cuántica que caracteriza su rendimiento de conversión de energía.

Por lo tanto es evidente, para aumentar su rendimiento, optimizar la transmisión de la energía solar a través de este

vidrio en las longitudes de onda que interesan para las pilas fotovoltaicas.

Obteniendo una alta transmisión de luz en el intervalo que cubre las longitudes de onda del visible y hasta aquellas en el infrarrojo cercano, es posible asegurar un elevado rendimiento de conversión de energía, traduciéndose esta transmisión elevada al nivel de la pila en una variación de un parámetro característico, intensidad de cortocircuito,  $I_{SC}$  (por la expresión inglesa *Intensity Short Circuit*) que realmente condiciona este rendimiento de conversión.

De este modo, la invención tiene por objeto sustratos revestidos de acuerdo con la invención, como sustratos exteriores para al menos una pila fotovoltaica, siendo la cara revestida por supuesto la cara externa (opuesta a la pila).

Generalmente este tipo de producto se comercializa en forma de pilas fotovoltaicas conectadas en serie y colocadas entre dos sustratos, siendo el sustrato externo transparente, especialmente un vidrio. Es la combinación de sustratos, de la o las pilas fotovoltaicas lo que se denomina y vende bajo el nombre de "módulo solar".

El sustrato revestido, la cara externa del cual está revestida, puede por lo tanto ser un sustrato exterior transparente de un módulo solar que comprende una o una pluralidad de pilas fotovoltaicas, especialmente del tipo Si monocristalino o policristalino (por ejemplo un "wafer" u oblea) o del tipo a-Si o CIS, CdTe, GaAs o GaInP.

Según una forma de realización, el módulo solar de acuerdo con la invención tiene un aumento de su rendimiento, expresado como la densidad de corriente integrada, de al menos 2,5% incluso 2,9%, o hasta 3,5% usando un vidrio extraclaro revestido en comparación con un módulo que usa un sustrato exterior hecho de vidrio extraclaro que no contiene una capa antirreflectante.

Según una forma de realización el módulo solar puede comprender un primer sustrato, elegido de modo que sea plano y especialmente de vidrio coloreado, y una pila fotovoltaica, asociada a un segundo sustrato plano especialmente hecho de vidrio, y estratificada con el primer sustrato usando una intercapa de estratificación. Además, puede ser depositada una capa porosa de bajo índice sobre la cara de estratificación del primer sustrato o ser depositada sobre la cara de la intercapa de estratificación del lado orientado hacia el primer sustrato.

La invención también puede referirse a un acristalamiento múltiple que comprende un primer sustrato plano, preferiblemente hecho de vidrio, claro o coloreado, y un segundo sustrato plano, preferiblemente hecho de vidrio estratificado al primer sustrato usando una intercapa de estratificación. Además, una capa porosa de bajo índice puede estar depositada sobre la cara de estratificación del primer sustrato o incluso estar depositada sobre la cara de la intercapa de estratificación del lado orientado hacia el primer sustrato.

Este acristalamiento múltiple puede ser usado en todas las aplicaciones mencionadas anteriormente (para edificios, automóviles, aplicaciones interiores y exteriores, ...).

Esta capa porosa actúa como un separador óptico entre el vidrio exterior y la pila fotovoltaica, o entre el primero y segundo sustratos. De esta manera es posible mantener el aspecto deseado, por ejemplo un aspecto coloreado o teñido, siendo esto particularmente útil para una fachada de edificio. Este efecto es óptimo si se elige un índice de refracción lo más bajo posible.

También en las últimas aplicaciones de estratificación, la capa porosa de bajo índice, preferiblemente como ya se describió anteriormente (poros anchos, fabricación por bolas o nanogotas, ...), puede tener un índice óptico  $n_2$  inferior al índice óptico  $n_1$  del primer sustrato, especialmente de modo que  $n_2 - n_1$  sea superior o igual a 0,1 incluso 0,2, y por ejemplo hasta 0,4, preferiblemente en todo el intervalo visible.

Por ejemplo, se puede elegir un índice de 1,4 incluso hasta 1,1 particularmente para un primer sustrato de vidrio de índice 1,5

El espesor de la capa porosa que forma un separador óptico puede ser preferiblemente superior o igual a 200 nm, o incluso 400 nm, y preferiblemente inferior a 1  $\mu\text{m}$ .

En una tercera configuración estratificada, se propone una estructura estratificada luminosa que comprende:

- un primer sustrato plano y transparente, de índice óptico  $n_1$  dado, especialmente un vidrio claro o extraclaro incluso un plástico;
- un segundo sustrato plano teñido en masa especialmente un vidrio teñido;
- una intercapa de estratificación entre el primero y segundo sustratos;
- una capa porosa que forma un separador óptico, depositada sobre la intercapa de estratificación o sobre el primer sustrato, teniendo la capa porosa un índice óptico  $n_2$ , siendo la diferencia  $n_2 - n_1$  superior o igual a 0,1 incluso 0,2, y por ejemplo hasta 0,4, preferiblemente en todo el intervalo visible;
- una fuente de luz acoplada al borde del primer sustrato, especialmente diodos electroluminiscentes

(denominados en inglés LED); y

- una red de retrodifusión interna entre la capa porosa y el primer sustrato y/o una red de difusión externa sobre la cara externa del primer sustrato.

5 La capa porosa que forma un separador óptico reenvía los rayos de luz hacia el primer sustrato transparente que forma una guía óptica.

El espesor de la capa porosa puede ser preferiblemente superior o igual a 200 nm incluso 400 nm, pero preferiblemente inferior a 1  $\mu$ m.

Por ejemplo se puede elegir para la capa porosa un índice de 1,4 a 1,1 particularmente para un primer sustrato de vidrio de índice 1,5,

10 En el caso de una red de retrodifusión interna, esta capa porosa puede ser depositada únicamente entre la red interna o también revestir la red interna.

La red interna es retrodifusora, y preferiblemente tiene un factor de reflexión difusa superior o igual a 50% incluso 80%.

15 La red externa es difusora, sirve para extraer la luz, y preferiblemente tiene un factor de transmisión difusa superior o igual a 50% incluso 80%.

La red difusora o retrodifusora puede estar formada de elementos difusores, por ejemplo con un ancho (medio) de 0,2 mm a 2 mm, preferiblemente inferior a 1 mm, y de un espesor micrométrico, por ejemplo un espesor de 5 a 10  $\mu$ m. La separación (media) entre los elementos puede ser entre 0,2 y 5 mm. Para formar una red, se puede texturizar una capa.

20 La red difusora o retrodifusora puede, de manera preferible, ser esencialmente mineral, a base de un aglutinante mineral y/o partículas difusoras minerales.

Como ejemplo de una red retrodifusora, es posible elegir una capa difusora como se describe en la Solicitud de Patente Francesa Publicada FR 2 809 496.

25 El segundo sustrato teñido puede por ejemplo preservar el calor proveniente del sol. Puede ser mantenida una cierta transparencia para una visión del exterior, por ejemplo para los techos de vehículos de transporte marítimo o terrestre (automóviles, vehículos industriales, ...).

Se eligen por ejemplo los vidrios denominados VG10 o VG40, de la gama VENUS, vendidos por la sociedad SAINT-GOBAIN GLASS.

30 El vidrio VENUS VG10 tiene las siguientes características:  $T_L$  entre 10 y 15% y  $T_E$  entre 8 y 12,5% (de acuerdo con la norma TE-PM2) dependiendo de los espesores. El vidrio VENUS VG40 tiene las siguientes características:  $T_L$  entre 35 y 42% y  $T_E$  entre 22 y 28% (de acuerdo con la norma TE-PM2) dependiendo de los espesores.

35 Para aplicaciones arquitectónicas, es posible usar por ejemplo vidrios teñidos en masa de color bronce, gris o verde y de la gama PARSOL vendidos por SAINT GOBAIN GLASS. Por ejemplo, el vidrio PARSOL GRIS tiene las siguientes características:  $T_L$  entre 26 y 55% (según el iluminante  $D_{65}$ ) y  $T_E$  entre 29 y 57% (según la norma PM2) dependiendo de los espesores.

La iluminación puede ser decorativa, ambiental, coloreada o no. La iluminación puede ser homogénea o no, dependiendo de las aplicaciones pretendidas (acristalamiento con logotipos, señalización y decorativas, ...).

En la estructura estratificada luminosa, la intercapa revestida o, preferiblemente el primer sustrato revestido, puede ser el sustrato revestido con la capa porosa ya descrito anteriormente.

40 La estructura estratificada iluminante puede ser de manera más particular un techo luminoso, una puerta de vehículo, un doble acristalamiento luminoso para edificios, aplicaciones exteriores o interiores, tales como fachadas, mamparas, puertas, ventanas, mesas o estanterías.

En estos ejemplos de estructuras estratificadas, la capa porosa que forma un separador óptico puede estar formada de manera alternativa según varios métodos de la técnica anterior.

45 En un primer modo de realización, los poros son los intersticios de un apilamiento no compacto de bolas nanométricas, por ejemplo bolas de sílice, estando esta capa descrita por ejemplo en el documento US20040258929.

50 En un segundo modo de realización, la capa porosa es obtenida depositando un sol de sílice condensado (oligómeros de sílice) y densificado por vapores de  $NH_3$ , estando esta capa descrita por ejemplo en el documento WO2005049757.

En un tercer modo de realización, la capa porosa también puede ser del tipo sol-gel, como se describe en el documento EP1329433. La capa porosa también puede ser obtenida usando otros agentes formadores de poros conocidos: micelas de moléculas tensioactivas catiónicas en solución, y posiblemente en forma hidrolizada, o micelas de tensioactivos aniónicos o no iónicos, o moléculas anfífilas, por ejemplo copolímeros de bloques.

- 5 Como intercapa de estratificación, es posible en particular elegir una lámina de un termoplástico, por ejemplo una lámina de poliuretano (PU), polivinilbutiral (PVB) o etileno-acetato de vinilo (EVA), o de una resina de componentes múltiples o un solo componente que sea reticulable térmicamente (epoxi o PU) o con radiación ultravioleta (resina epoxi, acrílica).

- 10 Además, cuando el sustrato que tiene la capa porosa de acuerdo con la invención es un acristalamiento, dicho acristalamiento revestido puede ser tratado térmicamente a una temperatura superior o igual a 350°C, preferiblemente superior o igual a 500°C incluso a 600°C, para una operación (curvado) temple. Se trata así preferiblemente de un vidrio templado.

- 15 En efecto, la capa porosa de acuerdo con la invención tiene la capacidad de resistir tratamientos térmicos a alta temperatura sin fisurarse y sin deterioro apreciable en sus propiedades ópticas, de durabilidad y resistencia hidrolítica. De este modo resulta ventajoso poder depositar la capa porosa antes del tratamiento térmico del vidrio, especialmente antes del temple y curvado/conformación, típicamente entre 500°C y 700°C, sin que se plantee ningún problema, puesto que es más simple desde el punto de vista industrial llevar a cabo la deposición antes de cualquier tratamiento térmico. De este modo, es posible tener una sola configuración antirreflectante, tanto si se pretende o no que el vidrio portador sea sometido a un tratamiento térmico.

- 20 No es necesario llevar a cabo de antemano un tratamiento térmico a una temperatura más baja, típicamente entre 350°C y 450°C, para densificar la capa y posiblemente suprimir el agente formador de poros. La densificación/formación de capa porosa puede de este modo ser llevada a cabo durante la operación de temple o curvado.

- 25 Además, otro objetivo de la invención es un proceso para fabricar un sustrato con una capa porosa del tipo sol-gel que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- la maduración de un sol de precursor del material constituyente de la capa de tipo óxido de sílice dopada o no, especialmente un compuesto hidrolizable tal como un haluro o un alcóxido de silicio, en un disolvente especialmente acuoso y/o alcohólico;
- 30 - el mezclado con un agente formador de poros polimérico sólido en forma de partículas y/o un agente formador de poros líquido en forma de nanogotas en un primer líquido, especialmente un aceite, estando estas dispersadas en un segundo líquido no miscible, especialmente a base de agua, teniendo las partículas o las nanogotas preferiblemente un tamaño (dimensión característica más pequeña y/o más grande) superior o igual a 20 nm, especialmente entre 40 y 100 nm;
- la deposición sobre el sustrato;
- 35 - la condensación del precursor alrededor del agente formador de poros; y
- un tratamiento térmico, especialmente una operación de temple/curvado/conformación, a al menos 500°C incluso a al menos 600°C, durante un tiempo inferior o igual a 15 minutos, preferiblemente a 5 minutos.

El agente formador de poros sólido puede comprender, de manera ventajosa, bolas, preferiblemente bolas poliméricas, especialmente del tipo de PMMA, copolímero de metacrilato de metilo/ácido acrílico o poliestireno.

- 40 El agente formador de poros líquido en forma de nanogotas puede comprender, de manera ventajosa los aceites anteriormente mencionados.

El tratamiento térmico puede de este modo incorporar la etapa de eliminación del agente formador de poros y conseguir la condensación, para densificar la capa.

- 45 La deposición sobre el sustrato puede ser llevada a cabo por pulverización, o por inmersión y retirada a partir de sol de sílice (o "*dip coating*"), por centrifugación (o "*spin coating*"), por colada ("*flow-coating*") o por rodillo ("*roll coating*").

El proceso puede incluir además la eliminación del (de los) disolvente(s) a una temperatura inferior o igual a 120°C o 100°C.

- 50 Como una primera variante, útil en particular en el caso de un sustrato de plástico o vidrio (en particular ya templado) y/o con un sol híbrido, la eliminación de dicho agente formador de poros polimérico elegido se realiza por adición de un disolvente extractor del polímero, por ejemplo THF en el caso de PMMA, y la densificación por un tratamiento UV, por ejemplo para un sol de sílice híbrido con grupos funcionales reticulables por UV (metacrilato, vinilo, acrilato, ...).

Como una segunda variante, útil en el caso de un sustrato de plástico y/o vidrio (en particular ya templado), el sol

5 precursor del material constituyente de la capa es un silicato de litio, sodio o potasio, por ejemplo depositado por colada o "flow coating". En el caso de un sustrato de plástico (o vidrio), la eliminación del agente formador de poros polimérico elegido se realiza por adición de un disolvente extractor del polímero, por ejemplo THF en el caso de PMMA, y la densificación se realiza por un secado con infrarrojos, posiblemente bajo aire impulsado, a una temperatura inferior o igual a 100°C, por ejemplo 80°C.

En el caso de un sustrato de vidrio, la eliminación del agente formador de poros polimérico elegido y la densificación se pueden llevar a cabo a partir de 350°C.

Los detalles y ventajas característicos de la invención serán ahora evidentes a partir de los siguientes ejemplos no limitativos usando las figuras:

- 10 - las figuras 1 a 4ter son imágenes de microscopia electrónica de barrido en corte transversal o en vista superior de las capas porosas de acuerdo con la invención;
- las figuras 5 a 7 ilustran gráficas que muestran los espectros de transmisión de varios sustratos sin revestir o sustratos revestidos con la capa porosa de acuerdo con los diferentes ejemplos de la invención o de acuerdo con ejemplos comparativos;
- 15 - las figuras 8 a 10 ilustran tres módulos solares que incorporan un sustrato revestido con una capa porosa de acuerdo con la invención;
- la figura 11 ilustra un acristalamiento estratificado teñido luminoso que incorpora un sustrato revestido con la capa porosa de acuerdo con la invención; y
- 20 - la figura 12 ilustra el factor de transmisión en función del ángulo de un dispositivo electroluminiscente orgánico, cuyo sustrato no revestido o revestido sobre su cara externa con una capa porosa de acuerdo con la invención.

#### Ejemplos de fabricación (comparativo)

##### • SERIE N° 1

25 Se cortan muestras de 10 cm x 10 cm de un vidrio flotado, vidrio claro silico-sodocálcico extraclaro de 2,1 mm de espesor, tal como el vidrio DIAMANT vendido por SAINT GOBAIN GLASS. Estas muestras se lavan con una solución de RBS, se enjuagan, se secan y se someten a un tratamiento UV y ozono durante 45 minutos.

30 Cada una de estas muestras está destinada a recibir una capa porosa de acuerdo con la invención sobre la cara de estaño o sobre la cara del baño. De acuerdo con la invención, el vidrio flotado puede estar provisto de una subcapa de barrera para los compuestos alcalinos, por ejemplo del tipo SiO<sub>2</sub>, SiOC o SiN<sub>x</sub>, con espesores del orden de 50 a 100 nm, opcionalmente ajustando la elección de los espesores y los índices.

El proceso para formar la capa porosa se descrito a continuación.

La primera etapa de este proceso consiste en preparar la composición líquida de tratamiento, llamada aquí posteriormente "sol".

35 El sol se obtiene mezclando 20,8 g de tetraetilortosilicato, 18,4 g de etanol absoluto y 7,2 g de una solución acuosa de pH = 2,5 acidificada usando HCl. La relación molar correspondiente es 1:4:4. Esta composición se mezcla preferiblemente durante cuatro horas para obtener la hidrólisis completa del precursor alcóxido.

La segunda etapa de este proceso consiste en mezclar el sol de sílice obtenido anteriormente con el agente formador de poros, es decir bolas poliméricas submicrométricas, en varias proporciones y de varias naturalezas dependiendo de las muestras.

40 En una primera configuración (ensayos 1 a 4), se incorporan bolas de PMMA dispersadas en etanol (20% en peso). Se agregan varias cantidades de bolas para obtener un intervalo de índice de refracción amplio. Una proporción dada de etanol es privilegiada en función del espesor de las capas deseadas. Estas bolas tienen un diámetro medio total de 80 nm ± 10 nm medido por dispersión dinámica de luz (en inglés "Dynamic Light Scattering") usando un instrumento Malvern Nano ZS.

45 En una segunda configuración (ensayos 5 a 6), el sol de sílice se incorpora en una dispersión polimérica que comprende bolas de copolímero de metacrilato de metilo/ácido acrílico dispersadas en agua (16%, a pH = 4). Estas bolas tienen un diámetro medio total de 75 nm ± 30 nm medido por dispersión dinámica de luz usando un instrumento Malvern Nano ZS.

50 La tercera etapa es la deposición de la mezcla, preferiblemente prefiltrada por un filtro de 0,45 µm. La deposición se lleva a cabo por revestimiento centrífugo sobre una primera cara del vidrio, el lado del estaño o del baño. La velocidad de rotación es por ejemplo igual a 1000 revoluciones por minuto.

Otras técnicas de deposición equivalentes son el revestimiento por inmersión, la pulverización, revestimiento laminar, revestimiento por rodillo y por colada.

La cuarta etapa corresponde a un tratamiento térmico.

5 De este modo, una primera parte de las muestras 1 a 6 se calienta a 450°C durante 3 horas para eliminar las bolas y densificar la capa y eliminar el o los disolventes. Preferiblemente, después de la deposición del sol, se puede prever una etapa previa de eliminación de los disolventes por ejemplo a 100°C durante 1 hora, para reducir el riesgo de que aparezcan grietas debido a un calentamiento excesivamente alto.

10 Una segunda parte de las muestras 1 a 6 se somete a un tratamiento de temple a 640°C durante 10 minutos, permitiendo eliminar las bolas y para densificar la capa y obtener un vidrio templado. Preferiblemente, después de la deposición del sol, se puede prever después de la deposición del sol una etapa previa de eliminación de los disolventes, por ejemplo a 100°C durante 1 hora, para reducir el riesgo de que aparezcan grietas debido a un calentamiento excesivamente alto.

15 Una quinta etapa opcional consiste en volver a añadir una capa superior. De este modo, una parte de las muestras 1 a 6 se funcionaliza con perfluorosilano  $CF_3-(CF_2)_7-CH_2-CH_2-Si-(OH)_3$  - de acuerdo con el procedimiento Aquacontrol® descrito en la Solicitud de Patente EP799873 - para reforzar más la resistencia hidrolítica, en particular con vista a aplicaciones en exteriores o en una atmósfera húmeda.

En el caso de un sustrato de plástico, únicamente se modifica la cuarta etapa: se eliminan las bolas usando un disolvente específico, sigue siendo necesario llevar a cabo el tratamiento térmico a 80°C para densificar la capa y/o un tratamiento por UV.

20 Las Figuras 1 y 2 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido en corte transversal plano de las muestras 2 y 3.

Las Figuras 3 y 4, respectivamente, muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido en corte transversal plano y en la vista inferior de la muestra 5.

25 Para todas las muestras, se comprueba que la capa porosa 2 presenta poros 20 bien individualizados y uniformemente distribuidos a través de su espesor, desde la interfaz con el sustrato de vidrio 1 hasta la interfaz con el aire.

La superficie de la capa porosa 2 es notablemente lisa debido a la eliminación de las bolas poliméricas sin formación de fisuras. La turbidez es inferior a 0,5%.

30 Usando bolas de PMMA, los poros de la capa porosa tienen un tamaño entre 50 y 70 nm, siendo próximo al tamaño de las bolas.

Usando bolas de copolímero de metacrilato de metilo/ácido acrílico, los poros de la capa porosa tienen un tamaño entre 30 y 70 nm, reproduciendo sensiblemente la dispersión en el tamaño de las bolas.

La Tabla 1 a continuación da las diferentes características de las capas de los ensayos 1 a 6.

**Tabla 1**

Ensayo N°	Volumen de sol (µL)	Volumen de solución de bolas (µL)	% en volumen de bolas	Disolvente (µL)	Espesor (nm)
1	200	260	55,6	2500	100
2	400	160	33,3	2500	130
3	200	360	68,9	2500	150
4	1000	600	55,6	400	800
5	600	260	62,2	2500	150
6	600	75	42,2	2500	120

35

Los espesores de las capas se miden a partir de micrográficas de microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se puede elegir otro precursor, especialmente un silicato de sodio, litio o potasio, en una cantidad del 5 al 30% en solución en agua.

De este modo, como una variante, en el caso de un sustrato de plástico o vidrio, se elige como aglutinante un silicato de potasio, de sodio o de litio, se eliminan las bolas, ya sea por un disolvente específico extractor de polímero, por ejemplo THF en el caso de PMMA, seguido por secado a 80°C, por ejemplo por calentamiento con infrarrojo con aire impulsado, o por tratamiento térmico a partir de 350°C durante un tiempo de al menos 1 hora para eliminar las bolas.

5 • SERIE Nº 2

Se preparan muestras de vidrio DIAMANT como en la serie nº 1.

Se produce un sol de sílice por hidrólisis de tetraetilortosilicato (TEOS) en agua acidificada con ácido clorhídrico a pH = 2,5. La concentración en masa de TEOS en la formulación es 40%. El sol se hidroliza con agitación vigorosa durante 90 minutos (la solución inicialmente turbia se vuelve clara).

10 El agente formador de poros sólido usado es uno de bolas acrílicas en suspensión en agua (extracto seco de 40%; pH = 5). Esas bolas tienen un diámetro medio total de 70 nm ± 20 nm medido por dispersión dinámica de la luz usando un instrumento Malvern Nano ZS.

Después de la incorporación del agente formador de poros, la formulación se diluye con agua acidificada usando ácido clorhídrico (pH = 2,5) para ajustar el espesor.

15 En otro modo de realización, se añade un precursor de alúmina a la formulación con el fin de dopar la sílice. Este precursor es acetilacetato de aluminio o Al(acac). Se introduce en una cantidad de 5% en moles como reemplazo del silicio. En la práctica, el Al(acac) se disuelve en el agua de dilución antes de ser añadido al sol. El agente formador de poros se añade por último a la formulación.

20 Las diferentes formulaciones se depositan por revestimiento centrífugo a 2000 rpm. Las muestras se tratan entonces directamente con calor durante 3 minutos a 700°C.

Los detalles de los diferentes ensayos se dan en la Tabla 2.

**Tabla 2**

Ensayo Nº	Volumen de sol (µL)	Volumen de solución de bolas (µL)	% en volumen de bolas	Masa de Al(acac) (mg)	Disolvente (µL)
7	3230	570	55%	0	6200
8	3090	570	55%	31	6340

25 Las capas tienen un espesor de aproximadamente 110 nm, y los poros de aproximadamente 70 nm (observaciones por MEB).

• SERIE Nº 3

En esta tercera serie, únicamente el agente formador de poros es diferente del de la serie nº2. Se trata de una nanoemulsión de aceite de parafina en agua (16,5% en masa). El tamaño de las gotas de aceite es 32 nm ± 10 nm medido por dispersión dinámica de la luz usando un instrumento Malvern Nano ZS.

30 Se usa un sol de sílice formulado en agua para evitar que la emulsión se desestabilice.

Como en los Ejemplos 6 y 7, es posible dopar la sílice con alúmina.

Las capas se depositan después de ser tratadas térmicamente en las mismas condiciones que en la serie nº 2.

Los detalles de los diferentes ensayos se dan en la Tabla 3.

**Tabla 3**

Ensayo Nº	Volumen de sol (µL)	Volumen de solución de nanogotas (µL)	% en volumen de nanogotas	Masa de Al(acac) (mg)	Disolvente (µL)
9	3230	1380	55%	0	5390
10	3090	1380	55%	31	5530

35

Las capas tienen un espesor de aproximadamente 110 nm y los poros de 30 nm (observaciones por MEB).

Las figuras 4bis y 4ter muestran respectivamente imágenes de microscopia electrónica de barrido en un corte transversal plano del tipo de la serie nº3.

La figura 4bis muestra una capa porosa delgada 2' sobre un vidrio 1 y la figura 4ter muestra una capa porosa gruesa 2' sobre un vidrio 1.

**5 Propiedades ópticas**

La Tabla 4 muestra el índice de refracción en el visible de las capas 1 a 10.

**Tabla 4**

Ensayo N°	Espesor (nm)	n
1	100	1,2
2	130	1,3
3	150	1,14
4	800	1,2
5	150	1,17
6	120	1,26
7	110	1,25
8	120	1,27
9	100	1,27
10	110	1,30

10 La figura 5 muestra los perfiles de transmisión T entre 400 y 1200 nm para un vidrio extraclaro no revestido del tipo DIAMANT (curva A) y para las muestras del ensayo nº 1:

- una primera muestra tratada térmicamente a 450°C sin injerto de fluorosilano (curva B);
- una segunda muestra tratada térmicamente a 640°C e injertada con fluorosilano (curva C);
- una tercera muestra tratada térmicamente a 640°C sin injerto de fluorosilano (curva D); y
- una cuarta muestra no tratada térmicamente a 640°C e injertada con fluorosilano (curva E).

15 Se observa para las muestras del ensayo nº1 un aumento del 3 o 4% de la transmisión de luz en el visible y del 2% en el infrarrojo cercano en comparación con el vidrio no revestido comparativo. Ni el injerto ni el tratamiento a 640°C afectan a las propiedades ópticas.

En todo el intervalo de 400-1200 nm, la transmisión T es superior a 90%, especialmente superior o igual a 93% entre 400 y 700 nm.

20 Además, la reflexión R es sensiblemente constante, alrededor de 5 a 5,5% entre 400 y 700 nm y alrededor de 8% entre 700 y 1200 nm.

Se obtienen resultados similares en las muestras de los ensayos 2 a 10.

25 En una variante, se han depositado capas de acuerdo con los procesos descritos anteriormente en el caso de las series 1 a 3 reemplazando el vidrio extraclaro DIAMANT por un vidrio claro del tipo PLANILUX con espesor de 2,1 mm.

La Figura 6 muestra de este modo los perfiles de transmisión T entre 300 y 1200 nm para un vidrio Planilux no revestido (curva A') y para una segunda muestra con una capa porosa sobre cada cara (curva B'), siendo cada capa tratada a 450°C.

30 Esta muestra es para una aplicación antirreflectante convencional: escaparates de almacenes, acristalamientos protectores, cuadros o mostradores.

Se observa un aumento del 5 al 6% en la transmisión T en el visible para la muestra "bicapa" con una transmisión de 96% a 550 nm. Además, la reflexión R es sensiblemente constante, alrededor de 2-2,5% entre 400 y 700 nm, especialmente 1,9 a 550 nm, frente a aproximadamente 5% en el caso de una sola capa.

**Ensayos**

5 Las muestras 1 a 6 fueron sometidas a diferentes ensayos explicados con detalle a continuación.

Un primer ensayo, para determinar la durabilidad, es con frecuencia denominado en inglés "*climate test*" de acuerdo con la norma IEC 61250. Las capas fueron sometidas a 20 ciclos térmicos de - 40°C a + 80°C.

10 Como segundo ensayo, estas capas fueron sometidas a un ensayo de resistencia a la humedad conocido por el término inglés "*damp heat*", que consiste en dejar las capas durante 1000 horas a 85°C en una cámara, en la cual la atmósfera tenía una humedad relativa controlada del 85% (norma IEC 61215).

Como un tercer ensayo, estas capas fueron sometidas al ensayo de resistencia química básica conocido como ensayo de niebla salina neutra o NSF de acuerdo con la norma DIN 50021. El protocolo fue el siguiente: las capas fueron sometidas a una niebla acuosa que contenía 50 g/L de NaCl con un pH de 7 y una temperatura de 35°C durante 500 horas.

15 La figura 7 muestra los perfiles de transmisión de luz entre 300 y 1200 nm para un vidrio DIAMANT no revestido (curva A") y para las siguientes muestras de la serie 1:

- muestra tratada térmicamente a 640°C con y sin injerto, sin ser sometida a ningún ensayo (curva B");
- muestra tratada térmicamente a 640°C con y sin injerto, y que fue sometida al primer ensayo (curva C");
- muestra tratada térmicamente a 640°C con y sin injerto, y que fue sometida al segundo ensayo (curva D");
- 20 - muestra tratada térmicamente a 640°C y que fue sometida al tercer ensayo (curva E");

Se observa que la transmisión de luz no cambió, igual que la reflexión de luz y el índice de refracción.

Las muestras 7 a 10 fueron sometidas a los siguientes ensayos:

- el ensayo "damp heat" definido anteriormente; y
- un ensayo de resistencia a la abrasión (Opel) de acuerdo con la norma DIN 61200.

25 La tabla 5 da los valores de ganancia de energía proporcionados por la capa antirreflectante para un módulo fotovoltaico a base de silicio antes y después de dichos dos ensayos.

La ganancia de energía se define como sigue:

$$G = \frac{I_{AR} - I_S}{I_S}$$

30 donde I<sub>AR</sub> e I<sub>S</sub> son las densidades de corriente obtenidas con y sin la capa antirreflectante respectivamente.

La densidad de corriente se define como sigue:

$$I = \int_{300}^{1300} D(\lambda)T(\lambda)R_{pila}(\lambda)$$

Donde:

D(λ):espectro de emisión solar;

35 T(λ):transmisión espectral del vidrio;

R<sub>pila</sub>(λ):eficiencia cuántica de la pila fotovoltaica a una longitud de onda λ. En este caso se consideró una pila de silicio.

Tabla 5

Ensayo N°	Ganancia a t = 0	Ganancia después de 1000 h del ensayo "damp heat"	Ganancia después de 5000 ciclos Opel
7	2,9%	1,7%	2,2%
8	2,9%	2,9%	0,7%
9	3,2%	1,5%	2,8%
10	3,2%	2,7%	1,9%

5 Estos ensayos muestran el efecto positivo del dopado con alúmina frente a la resistencia hidrolítica. Este dopado da como resultado una caída en la resistencia mecánica, pero esta es menos importante en el caso del agente formador de poros de tipo nanoemulsión de aceite.

Los procesos descritos anteriormente también pueden ser modificados como sigue.

10 También se podrían incorporar otros agentes formadores de poros conocidos con las bolas, por ejemplo, micelas de moléculas tensioactivas catiónicas en solución, y opcionalmente, en forma hidrolizada o micelas de tensioactivos aniónicos o no iónicos o moléculas anfífilas, por ejemplo copolímeros de bloques. Estos agentes generan poros en forma de canales de pequeña anchura o de poros más o menos redondos de tamaño pequeño entre 2 y 5 nm. El tensioactivo catiónico puede ser bromuro de cetiltrimetilamonio, el precursor del material está en solución en su forma resultante de una hidrólisis en medio ácido:  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , y la relación molar de tensioactivo:Si está comprendida entre  $10^{-4}$  y 0,5.

15 Como una variante, se puede elegir revestir la capa porosa de una cara texturizada con un relieve macroscópico, especialmente un vidrio extraclaro estratificado e impreso como el vidrio ALBARINO de la sociedad SAINT GOBAIN GLASS o también un vidrio claro del tipo PLANILUX de la sociedad SAINT GOBAIN GLASS.

Como otra variante, también se puede prever un apilamiento de capas porosas, preferiblemente cada vez más porosa a medida que aumenta el espesor.

#### Modulo solar

20 Las muestras 1, 6 y 10 se eligieron preferiblemente como el vidrio exterior de un módulo solar.

El módulo 10 mostrado en la Figura 8 está constituido como sigue: el vidrio 1 provisto de la capa porosa antirreflectante 2 sobre su cara exterior 12 (lado orientado hacia el aire) está asociado por su cara interior 11 a un vidrio 3 llamado vidrio "interior". Este vidrio interior 3 es un vidrio claro o extraclaro templado de 2,1 nm de espesor.

25 De manera más precisa las pilas fotovoltaicas 4 se colocan entre los dos vidrios 1, 3 y después se vierte en el espacio entre los vidrios un polímero curable a base de poliuretano 5 de acuerdo con las enseñanzas de la Patente EP 0 739 042.

Cada pila fotovoltaica 4 está constituida, de manera conocida, a partir de "wafers" de silicio formando una unión p/n y contactos eléctricos impresos frontales y posteriores. Las pilas fotovoltaicas de silicio pueden ser reemplazadas por pilas solares usando otros semiconductores (como CIS, CdTe, a-Si, GaAs, GaInP).

30 Para comparación, se montó un módulo solar idéntico al anterior, pero con un vidrio exterior hecho de vidrio extraclaro que no contenía la capa porosa antirreflectante de acuerdo con la invención.

El aumento del rendimiento, expresado en densidad de corriente integrada, fue aproximadamente 2,9% en comparación con el módulo convencional.

35 En una primera variante mostrada en la Figura 9, el módulo 10' comprende el vidrio 1 con la capa porosa 2 sobre su cara exterior 12 y sobre su cara interior una o más pilas fotovoltaicas 4' de capa delgada, por ejemplo del tipo a-Si, CdTE, GaAs o GaInP.

De manera más precisa y convencional, cada pila fotovoltaica comprende el apilamiento siguiente:

- una capa electroconductora transparente (conocida en inglés como "TCO");
- la capa activa tipo a-Si (monocapa o multicapa); y
- 40 - un reflector metálico, por ejemplo de plata o aluminio.

En una segunda variante mostrada en la figura 10, las pilas fotovoltaicas 4" son del tipo CIS sobre el vidrio 3.

Las pilas fotovoltaicas 4" están estratificadas con una intercapa de estratificación 5, por ejemplo de EVA, al primer vidrio 1'. Como el primer vidrio 1, se elige preferiblemente un vidrio coloreado 1', sobre su cara interna de estratificación 11, la capa porosa de índice bajo 2 preferiblemente de las muestras 3, 4 ó 5, con un índice lo más bajo posible y un espesor a partir de 150 nm.

Este tipo de módulo, por ejemplo sobre una fachada, retiene el color del vidrio coloreado.

Opcionalmente, se podría añadir una capa antirreflectante externa, especialmente como la capa porosa de las muestras 1 y 6 a 10.

Como una variante, se forma un sencillo acristalamiento estratificado, formando la capa porosa un separador óptico.

## 10 Estructura estratificada luminosa

Se produjo un techo luminoso 100 para automóvil que comprendía:

- un primer sustrato transparente plano 1, de índice óptico  $n_1$  igual a aproximadamente 1,5, por ejemplo un vidrio claro o extraclaro;
- un segundo sustrato plano teñido en masa 1", especialmente un vidrio teñido tal como el vidrio VG10;
- una intercapa de estratificación 5, por ejemplo una intercapa de PVB, entre el primer y segundo sustratos;
- una capa porosa 2' discontinua que forma un separador óptico depositado sobre el primer vidrio, teniendo la capa 2" un índice óptico  $n_2$  por ejemplo igual a 1,1 y un espesor de 400 nm;
- una fuente de iluminación para el borde del primer sustrato, en forma de diodos electroluminiscentes 6 preferiblemente alojados en una ranura del primer vidrio 1; y
- una red retrodifusora interna 7 entre la capa porosa y el primer sustrato, en forma de elementos de dimensiones adaptadas dependiendo de la iluminación deseada.

Para la capa porosa, se puede elegir una de las capas de los ejemplos mencionados anteriormente ajustando el espesor si es necesario.

### Dispositivo "OLED"

La Figura 12 ilustra el factor de transmisión en función del ángulo de un dispositivo electroluminiscente orgánico que incorpora un sustrato sin revestir o un sustrato revestido sobre su cara externa con una capa porosa obtenida con un agente formador de poros del tipo de nanopartículas o nanogotas de acuerdo con la invención, por ejemplo usando los procesos de fabricación ya descritos en el caso de los ejemplos 1 a 10.

El perfil de la curva 200 corresponde al caso ideal en el cual el conjunto de rayos de luz, sin importar su ángulo de incidencia en la interfaz entre el vidrio y el aire, es extraído del vidrio.

La curva 300 corresponde a un vidrio no revestido.

La curva 400 corresponde a un vidrio revestido con la capa porosa para la optimización de la extracción realizada a 0°.

La curva 500 corresponde a un vidrio revestido con la capa porosa para la optimización de la extracción realizada a 32°.

La curva 600 corresponde a un vidrio revestido con la capa porosa para la optimización de la extracción realizada a 40°.

Además, la relación de la forma normalizada A definida por la siguiente ecuación:

$$A = \frac{\int T(\theta)d\theta}{\int R(\theta)d\theta},$$

en la cual:

T( $\theta$ ) corresponde a la transmisión de luz en función del ángulo de incidencia del haz luminoso  $\theta$ ; y

R( $\theta$ ) es un perfil rectangular en función del ángulo de incidencia del haz luminoso  $\theta$ , comprendido entre 0° y

el ángulo límite de refracción entre el vidrio y el aire, estando normalizada a 1 la altura de R(x).

La relación de forma A que evalúa la separación del ideal de la configuración se recoge en la tabla 6. Para cada optimización de extracción en un ángulo dado, se eligen índice y espesor óptico preferidos.

**Tabla 6**

Angulo de optimización	n	e (nm)	Relación de forma A
Vidrio no revestido (comparativo)			0,875
0° (vidrio revestido)	1,22	135	0,965
32° (vidrio revestido)	1,19	160	0,968
40° (vidrio revestido)	1,1	280	0,941

5

Se observó un aumento apreciable en la relación de forma con la capa porosa.

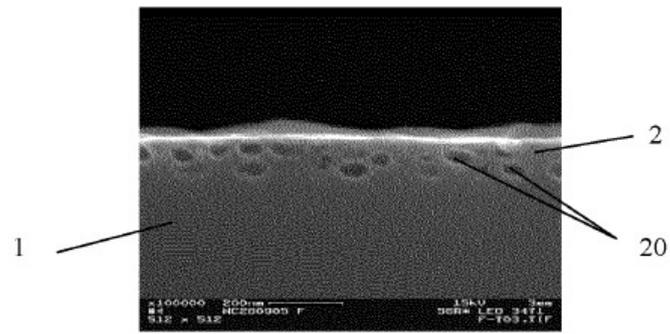
## REIVINDICACIONES

1. Sustrato revestido (10, 10', 10'', 100) al menos parcialmente por al menos una capa porosa (2, 2') esencialmente mineral y del tipo sol-gel, esencialmente a base de sílice, que presenta una serie de poros (20) cerrados, siendo al menos la dimensión más pequeña característica, por término medio, superior o igual a 20 nm y preferiblemente inferior o igual a 100 nm, teniendo los poros una forma definida, sensiblemente esférica u ovalada y estando la capa porosa dispuesta sobre una subcapa susceptible de ser una barrera para los compuestos alcalinos y/o de ser promotora de la adhesión, siendo la subcapa a base de sílice o de un derivado al menos parcialmente oxidado del silicio elegido entre dióxido de silicio, óxidos de silicio subestequiométricos, oxicarbonuro, oxinitruro u oxicarbonitruro de silicio, teniendo la subcapa un espesor comprendido entre 10 y 200 nm y por que el sustrato (1, 1') es transparente a base de vidrio (1, 1') y el índice óptico de la capa porosa (2, 2') es inferior al índice óptico del sustrato.
2. Sustrato revestido (10, 10', 10'', 100) de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado por que la subcapa comprende Si, O, opcionalmente carbono y nitrógeno y comprende materiales minoritarios respecto al silicio, por ejemplo metales como Al, Zn o Zr.
3. Sustrato revestido (10, 10', 10'', 100) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la subcapa está depositada por sol-gel o por que la subcapa está depositada por pirólisis, principalmente por pirólisis en fase gaseosa, para capas de  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  o  $\text{SiO}_2$ .
4. Sustrato revestido (10, 10', 10'', 100) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la subcapa tiene un espesor comprendido entre 80 y 120 nm.
5. Sustrato revestido (10, 10', 10'', 100) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa porosa (2, 2') esencialmente a base de sílice, híbrida o mineral, está dopada por al menos uno de los siguientes agentes dopantes: Al, Zr, B, Sn, Zn.
6. Sustrato revestido (10, 10', 10'', 100) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa porosa (2) es susceptible de ser obtenida con al menos un agente formador de poros esencialmente sólido, principalmente en forma de partículas, estando el agente formador de poros eliminado opcionalmente o la capa porosa (2') es susceptible de ser obtenida con al menos un agente formador de poros en forma de nanogotas de un primer líquido, principalmente a base de aceite, nanogotas dispersadas en un segundo líquido, principalmente a base de agua, siendo el primero y segundo líquidos no miscibles.
7. Sustrato revestido (10, 10', 10'', 100) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el espesor de la capa porosa (2, 2'), monocapa o multicapa, está comprendido entre 100 y 200 nm, principalmente entre 100 y 150 nm.
8. Sustrato revestido (10, 10', 10'', 100) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, el sustrato es plano y de vidrio, y la cara revestida presenta un relieve macroscópico, por ejemplo, de elementos con una profundidad del orden de fracción(es) del milímetro hasta varios milímetros, principalmente pirámides.
9. Sustrato revestido (10, 10', 10'', 100) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato es un acristalamiento (1, 1') y el acristalamiento revestido ha sido tratado térmicamente a una temperatura superior o igual a 450°C, preferiblemente superior o igual a 600°C, y es principalmente un vidrio templado.
10. Sustrato revestido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato (1, 1') es un acristalamiento utilitario como un vidrio de acuario, de escaparate, de invernadero, de mostrador, de almacén, un expositor, un acristalamiento de protección de un cuadro, un acristalamiento para vehículos de transporte aeronáutico, marítimo, terrestre, de tipo parabrisas, luneta trasera, techo de automóvil, vidrio lateral o un acristalamiento para construcción, tipo ventana, puerta vidriera, ventanales, torre de control o un acristalamiento de separación o para el mobiliario urbano tipo tablero de anuncios, marquesinas de autobuses o decoración interior, tipo panel decorativo, mampara interior, para electrodomésticos principalmente puerta de frigorífico, de horno, vitrina, puerta de mueble, placa vitrocerámica, pudiendo el sustrato comprender preferiblemente dicha capa porosa a un lado y otro de sus caras principales.
11. Uso de un sustrato revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como sustrato exterior (1) transparente de un módulo solar (10, 10') que comprende al menos una pila fotovoltaica (4, 4', 4''), especialmente del tipo Si, CIS, CdTe, a-Si, GaAs o GaInP, siendo la cara revestida (12) la cara externa.
12. Módulo solar (10, 10') que comprende al menos una pila fotovoltaica (4, 4', 4''), especialmente del tipo Si, CIS, CdTe, a-Si, GaAs o GaInP, caracterizado por que usa como sustrato exterior (1) el sustrato revestido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, siendo la cara revestida (12) la cara externa.
13. Módulo solar (10''), caracterizado por que comprende:

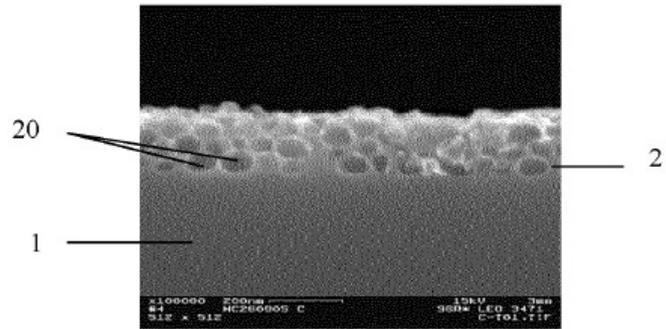
- dicho sustrato revestido (1') de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, sustrato elegido plano y especialmente de vidrio coloreado (1');

- y al menos una pila solar (4"), especialmente del tipo Si, CIS, CdTe, a-Si, GaAs o GaInP, que está asociada a un segundo sustrato plano (3), especialmente de vidrio, y está estratificada con una intercapa de estratificación con el sustrato revestido, estando la capa porosa sobre la cara de estratificación.

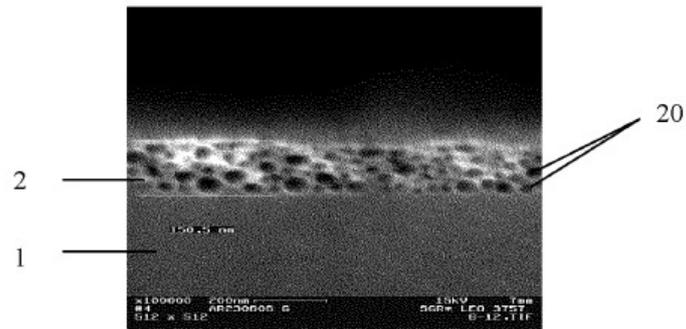
5



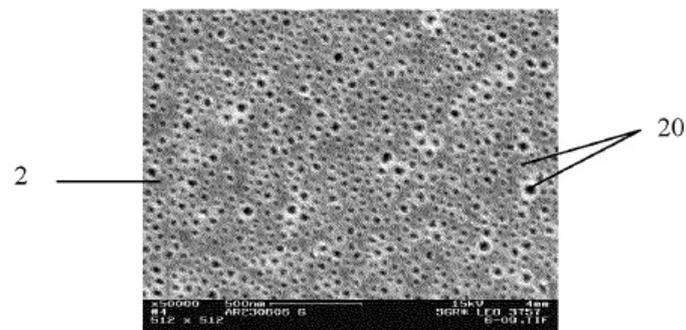
**Figura 1**



**Figura 2**



**Figura 3**



**Figura 4**

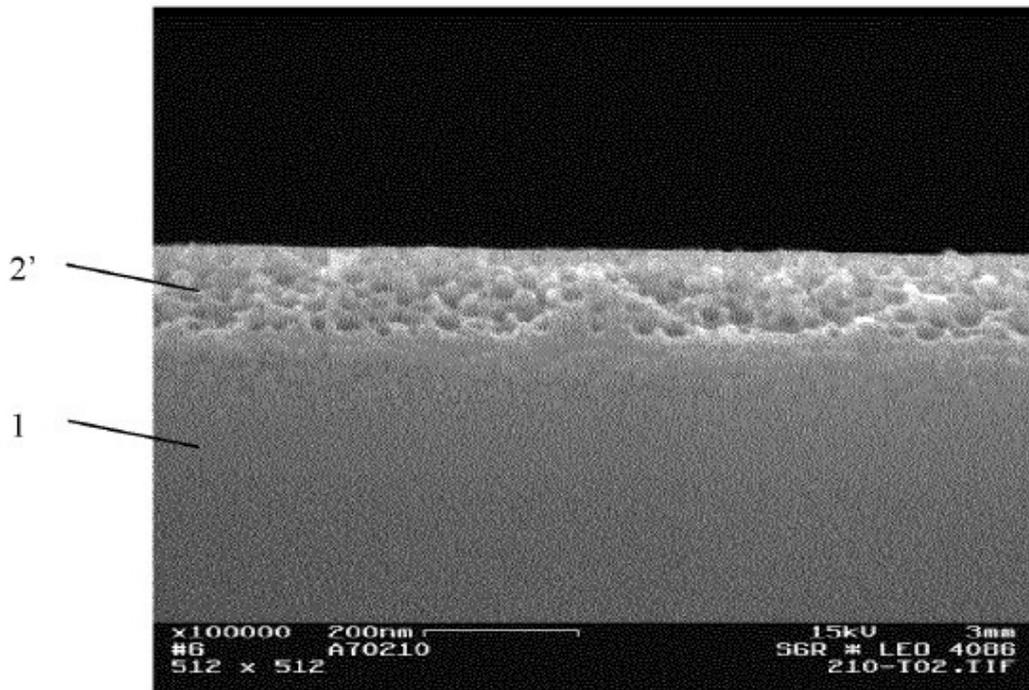


Figura 4bis

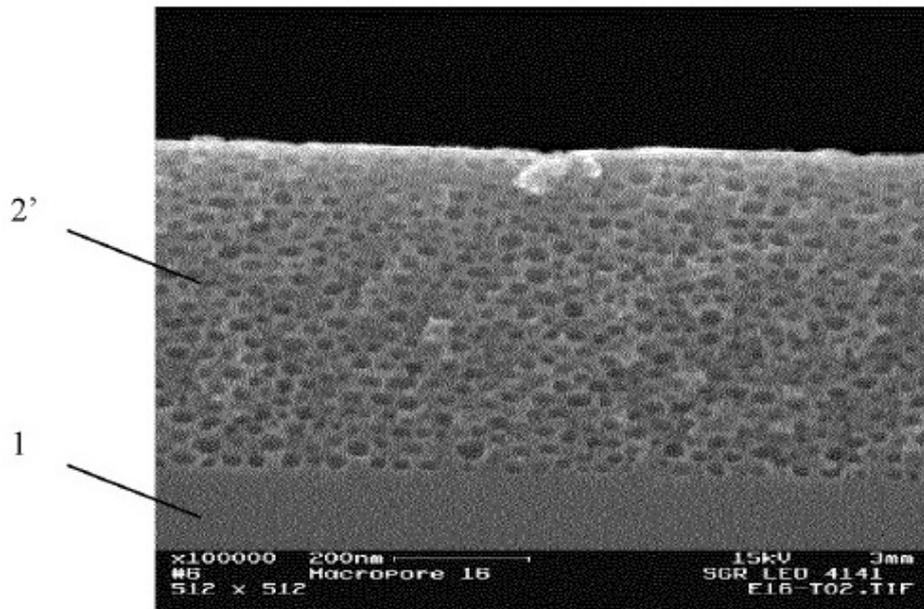
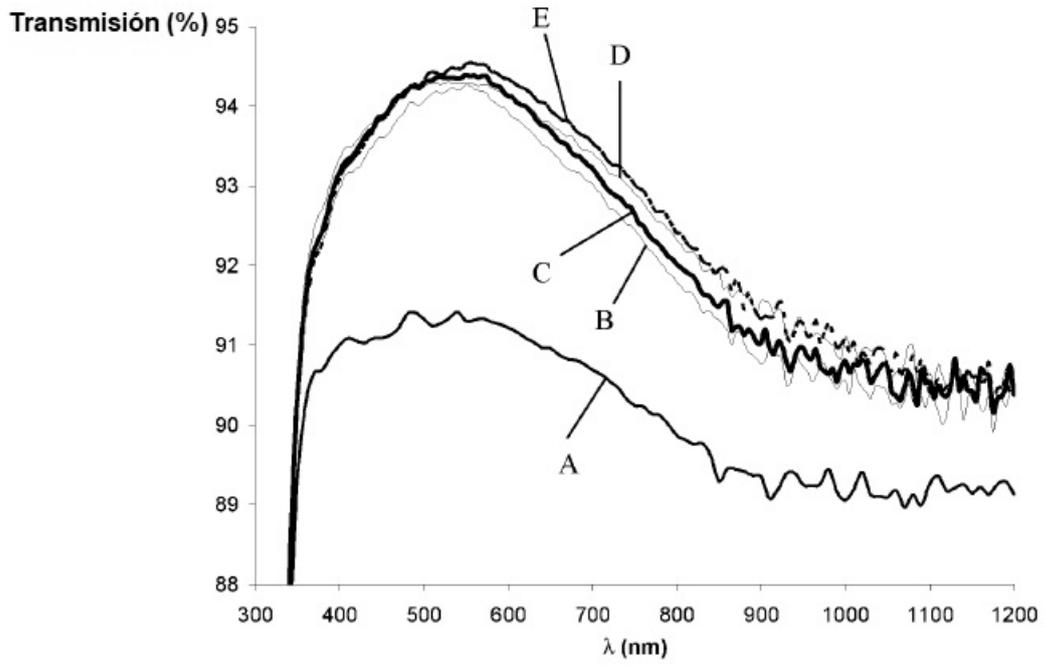
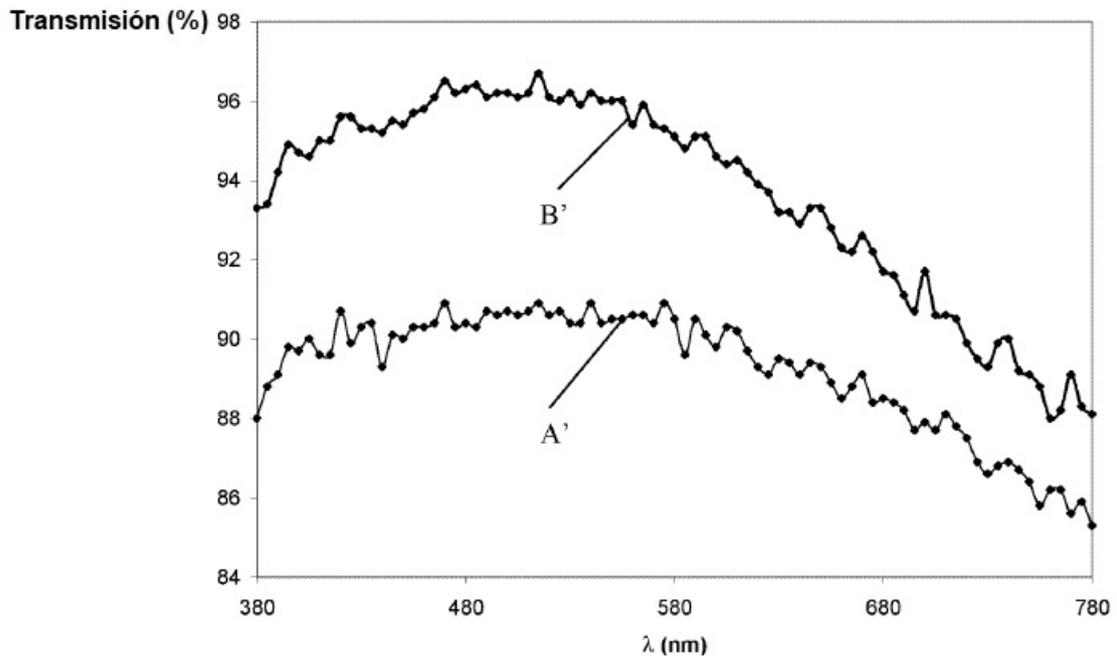


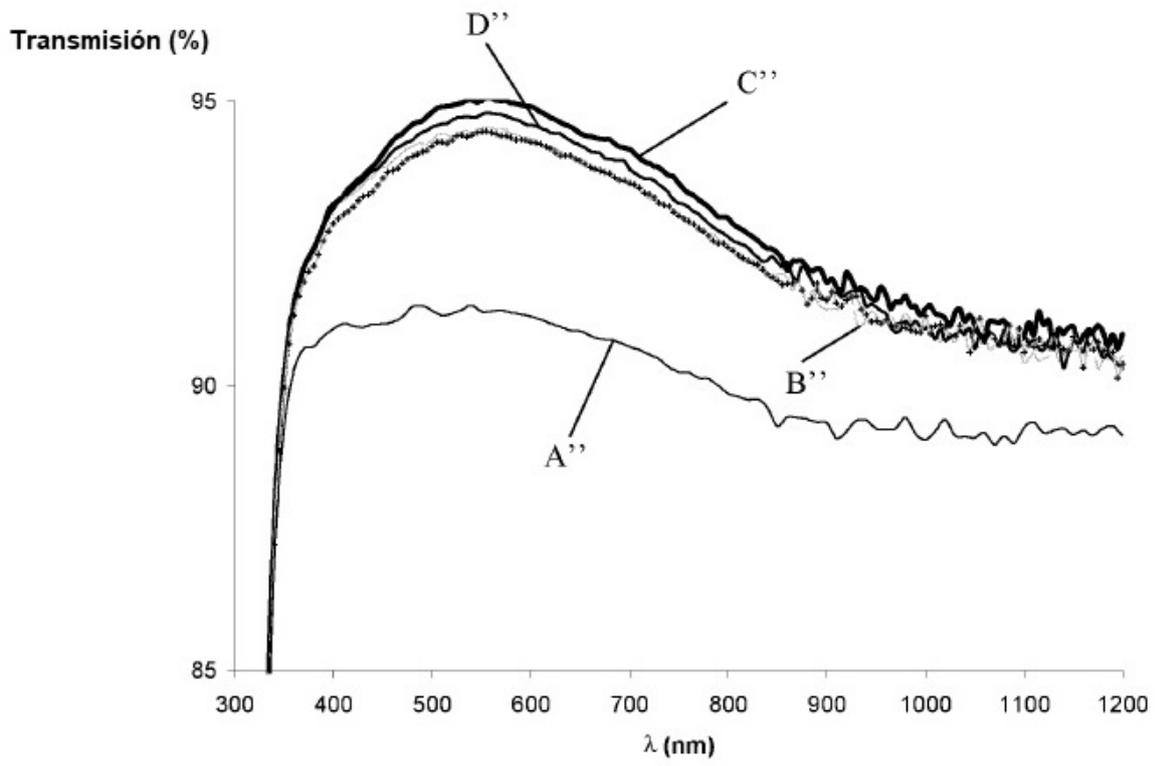
Figura 4ter



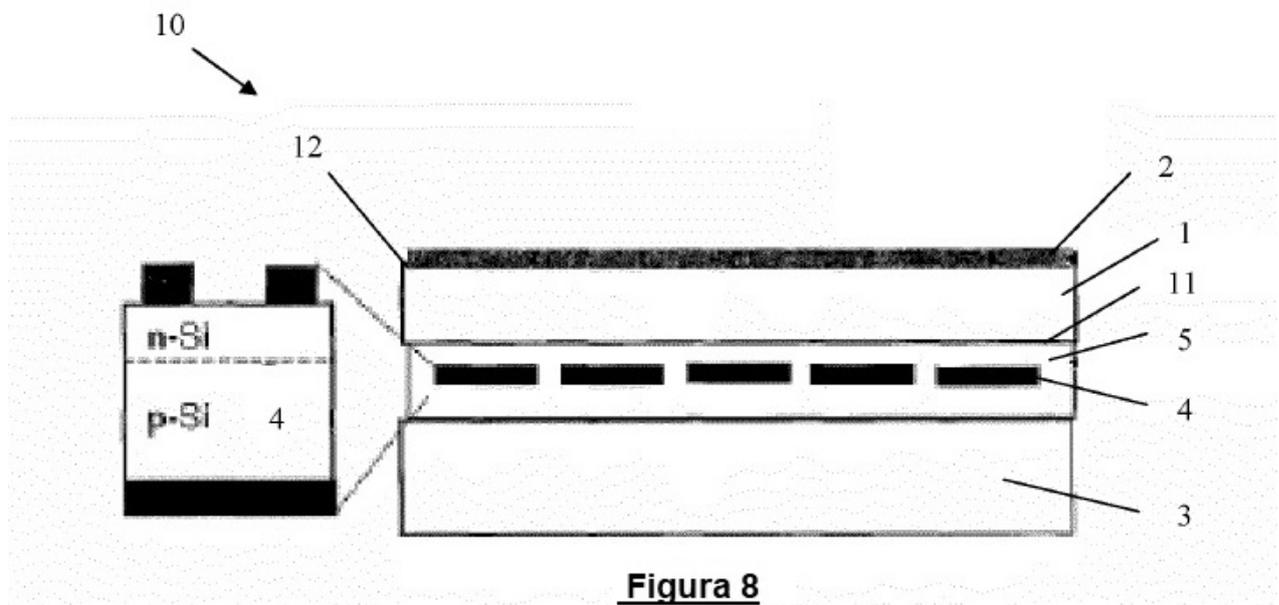
**Figura 5**



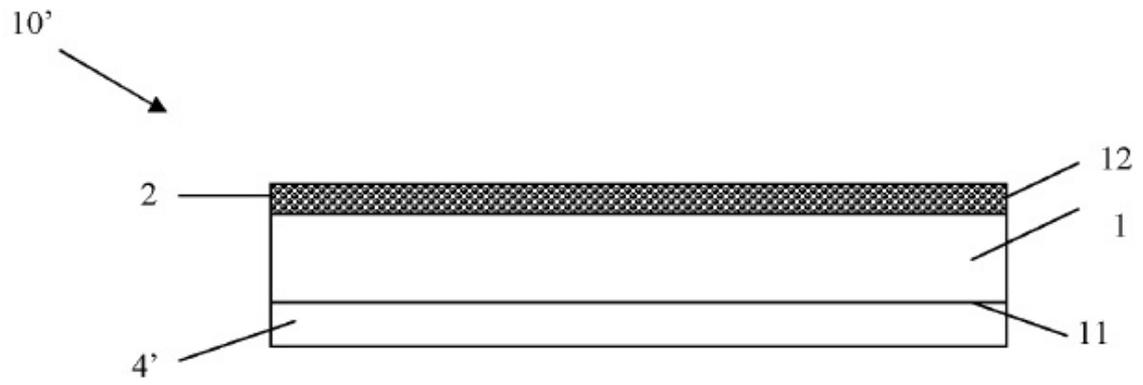
**Figura 6**



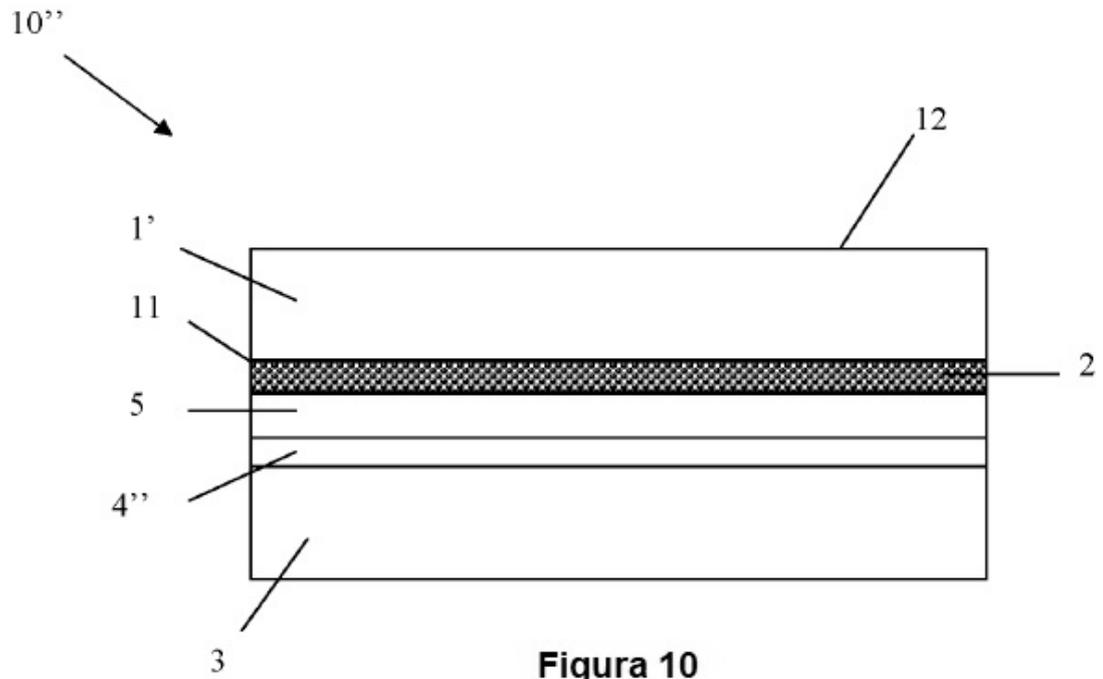
**Figura 7**



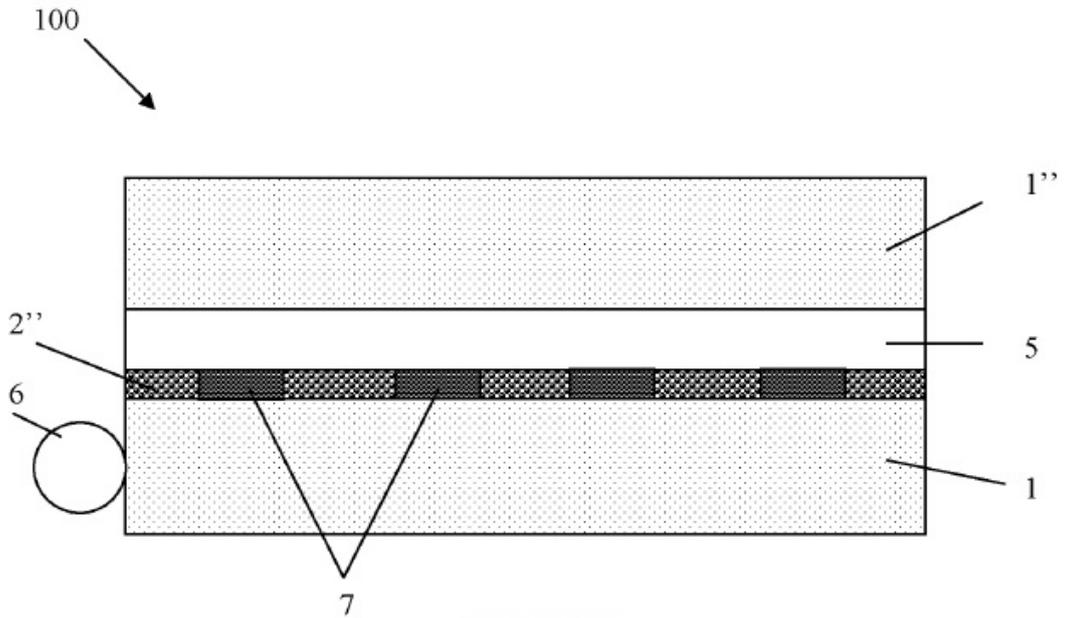
**Figura 8**



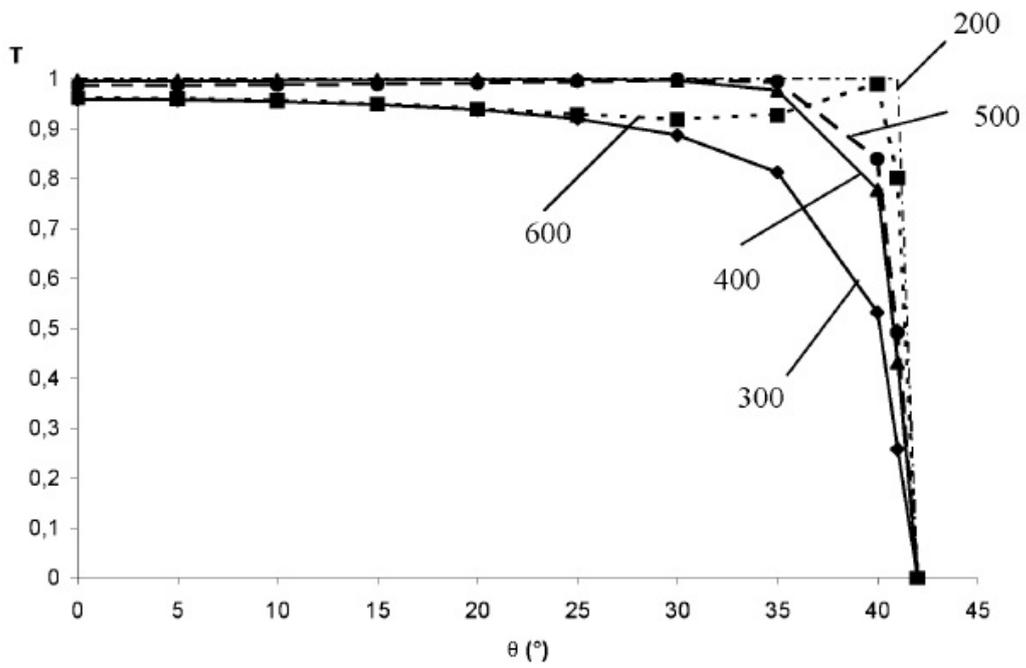
**Figura 9**



**Figura 10**



**Figura 11**



**Figura 12**