



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 390**

51 Int. Cl.:
C09D 4/00 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03076510 .1**
96 Fecha de presentación : **20.05.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1479734**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.11.2004**

54 Título: **Proceso de revestimiento de superficie nano-estructurada, revestimientos nano-estructurados y artículos que comprenden el revestimiento.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.06.2009

73 Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Thies, Jens Christoph;**
Currie, Edwin;
Meijers, Guido Jozefina Wilhelmus;
Nijenhuis, Atze Jan;
Southwell, John Edmond y
Tronche, Christopher Frederic

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 321 390 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).

ES 2 321 390 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso de revestimiento de superficie nano-estructurada, revestimientos nano-estructurados y artículos que comprenden el revestimiento.

La invención se refiere a un proceso para la preparación de superficies nano-estructuradas y/o nano-porosas, revestimientos que tienen una superficie nano-estructurada y/o nano-porosa y a artículos que comprenden dichos revestimientos. La invención también se refiere al uso de dichos revestimientos, en particular como revestimientos antirreflectantes.

La obsesión por tamaños de elementos cada vez más pequeños en superficies y revestimientos ha sido causada por un deseo de lograr propiedades atractivas para aplicaciones en, por ejemplo microelectrónica, revestimientos antirreflectantes para pantallas y superficies superhidrofóbicas o incluso autolimpiadoras. Puede ser considerado que las numerosas técnicas para la preparación de superficies o revestimientos nano-estructurados son incluidas en una de dos clases.

La primera clase es conocida como la aproximación de arriba y abajo y tiene que ver principalmente con la fabricación de tamaños de elementos progresivamente más y más pequeños en procesos fotolitográficos en un intento de maximizar el rendimiento del microprocesador según lo predicho por la Ley de Moore (Moore, G.E.; Electronics, vol 38, n° 8, 19 de abril de 1965). Cualquier persona experta en la técnica se dará cuenta de que en uno de tales procesos fotolitográficos, el tamaño mínimo de elemento está limitado por la longitud de onda de la radiación que está siendo aplicada. Además, las superficies o revestimientos nano-estructurados se consiguen disolviendo las áreas no expuestas de la máscara con disolvente (desarrollo) y/o seguidamente decapando el sustrato. Se han usado técnicas de longitud de onda extremadamente cortas tales como escritura por haz de electrones o fotolitografía de rayos X para preparar los elementos de tamaño inferior a los 50 nm (Snow, E.S. y Campbell, P. M. Science, págs. 1639-1641, 1995), (Crommie, M. F.; Lutz, C.P.; Eigler, D.M.; Science, 262, págs 218-219, 1993), (Smith, H.I.; Rogers, J.A.; Bernacki, S.E.; J. Vac. Sci. Technol. págs. 913-917, 1973). Las técnicas litográficas de arriba a abajo son aplicadas especialmente cuando son requeridos elementos regulares y rectos como en el caso de las capas fotoprotectoras en el campo del microprocesador. La fabricación de estructuras irregulares, aleatoriamente y la estructuración a través de estas técnicas sobre grandes áreas de superficie (dm^2 a m^2) es extremadamente difícil, consume tiempo y por tanto, costosa.

La segunda clase de técnicas de nano-estructuración puede ser considerada como las llamadas técnicas de abajo a arriba y están normalmente basadas en el auto-montaje o técnica de fase, la separación de fase se puede conseguir de dos maneras. Primeramente, por separación de los dos polímeros incompatibles (p. ej., polimetilmetacrilato (PMMA) y poliestireno (PS)). (Steiner y cols., Science, vol 283, págs. 520-522, 1999) durante la evaporación de un disolvente capaz de disolver la separación de ambos polímeros de pequeñas moléculas y/o polímeros. Se han aplicado especialmente en el campo de las técnicas de separación de fase de revestimientos nano-estructurados aleatorios. En el estado de la homogeneidad. A medida que el disolvente se evapora y aumenta la concentración relativa de polímeros, tiene lugar una separación de fase de los dos polímeros. La nano estructura es formada por la retirada de los polímeros por un solvente, el cual sólo disuelve selectivamente uno de los polímeros (por ej, Ciclohexano para el PS). Esto es similar al paso de desarrollo de Foto-resistencia.

En segundo lugar, la separación de fase puede ser inducida reticulando una mezcla de componentes donde al menos un componente puede ser reticulado y al menos otro no (Ibn-Elhaj y Schadt, Nature, Vol. 410, pp 796-799, 2001). La mezcla es homogénea antes de la reticulación y la separación de la fase ocurre durante la formación de la red reticulada. De nuevo, la nano-estructura está formada mediante la retirada de material, en este caso, el componente no reticulable. Como la separación de fase es un proceso dinámico, el tamaño y la distribución de los elementos formados bajo las dos técnicas antes mencionadas son muy dependientes de la velocidad o la cinética de la separación de fase. Por tanto, es importante darse cuenta de que los parámetros tales como la temperatura y en el caso de la reticulación fotoinducida, la concentración de foto-iniciador, y/o la intensidad de la radiación afectarán todos ellos el tamaño de elemento de los revestimientos nano-estructurados. Por tanto, la facilidad de procesamiento y reproducibilidad, así como toda la etapa necesaria de lavado pueden convertirse en obstáculos considerables en la comercialización de tales tecnologías, especialmente para las áreas de gran superficie. Por tanto, existe todavía una necesidad de una técnica simple que permita la fabricación de revestimientos nano-estructurados.

En la US-B-6 55 103 es descrito un método para producir sistemas ópticos inorgánicos de múltiples capas.

En la DE-A-197 46 885 es descrito un proceso para producir capas y molduras nano-estructuradas.

En la US-A-6 130 152 es descrito un método de formación de un dieléctrico poroso en un sustrato semiconductor, mientras que el documento US-B-6 319 852 divulga un método de formación de un dieléctrico nano-poroso en un sustrato semiconductor.

Sorprendentemente, ahora ha sido encontrado un proceso muy elegante y simple para la preparación de revestimientos nano-estructurados y/o nano-porosos. El proceso de acuerdo a la invención, el cual es un proceso para la preparación de revestimientos de nano-estructuradas y/o nano-porosos que tienen un grosor entre 50 y 200 nm, comprende los pasos de

ES 2 321 390 T3

- a) aplicar una mezcla, cuya mezcla comprende
- i) nano-partículas reactivas que tienen grupos orgánicos polimerizables sobre su superficie
 - ii) al menos un disolvente

a un sustrato

- b) inducir reticulación y/o polimerización en la mezcla aplicada sobre el sustrato.

La mezcla puede comprender opcionalmente un compuesto que tiene al menos un grupo polimerizable en una cantidad que es suficientemente pequeña para permitir la formación de una superficie monoestructurada después de curar la formulación.

Debido a que las nano-partículas reactivas en el paso a) siempre tienen más de un grupo polimerizable en su superficie, la polimerización en el paso b) da lugar a la formación de una fase reticulada. Por tanto, en este texto, los términos polimeriza o polimerización son usados intercambiamente con reticulación o reticulado.

Dentro del contexto de la invención, el término revestimientos de superficie nano-estructurada se refiere a revestimientos que tienen un grado de aspereza de superficie, y en cuya superficie las dimensiones de los elementos en la superficie son mayores que o iguales a la dimensión transversal más pequeña de una nano-partícula individual según se define por el fabricante. El término “revestimientos nano-porosos” se refiere a revestimientos que tienen tanto una nanoestructura en la superficie como huecos nanométricos en el revestimiento.

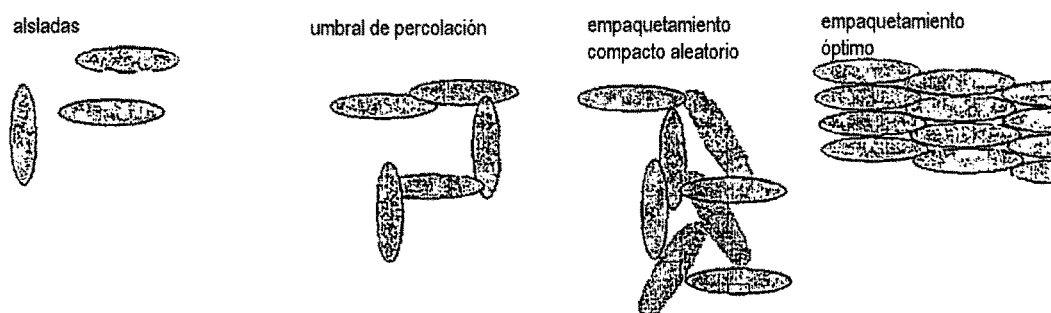
En el marco de esta invención el término “nano-partículas” es definido como partículas de las cuales la mayoría tiene un diámetro de menos de un micrómetro. En el marco de la invención, una nano-partícula es alargada cuando su forma posee un grado de anisotropía o cuando su relación de aspecto, definida como la longitud dividida por el diámetro es mayor que la unidad. En el marco de esta invención, las nano-partículas reactivas se definen como nano-partículas cuya superficie se ha modificado con grupos orgánicos polimerizables. En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, todas las nano-partículas son reactivas. La preparación de nano-partículas reactivas como tal es conocida en el arte, y ha sido descrita por ejemplo en la US06025455.

En este texto, el término “diluyente” o “diluyente reactivo” se usa para describir un compuesto que tiene al menos un grupo polimerizable. En este texto el término “revestimiento duro” se refiere a un revestimiento que comprende especies de nano-partículas, opcionalmente especies de nano-partículas reactivas, en una red polimérica reticulada, en la cual la fracción volumétrica del diluyente reactivo es tal que en el revestimiento no hay presentes espacios vacíos y/o nano-estructuras de superficie.

Según se expuso anteriormente, se ha encontrado sorprendentemente que simplemente al no usar ningún diluyente o usar relativamente poco, puede obtenerse un revestimiento que tiene una superficie nano-estructurada. Esto es una ventaja del proceso de la invención que da lugar a revestimientos que tienen excelentes propiedades antirreflectantes.

Tras haber encontrado que los revestimientos nano-estructurados pueden obtenerse tan fácilmente, se buscó una explicación a por qué esos revestimientos tienen superficies nano-estructuradas y tan buenas propiedades antirreflectantes. Sin querer limitarse por la teoría, se piensa que la explicación radica en la formación de vacíos en el revestimiento.

En la figura que sigue, se muestran esquemáticamente partículas alargadas en 4 situaciones diferentes.



Las partículas son llamadas partículas aisladas cuando las partículas individuales están rodeadas por el medio continuo, en el caso de revestimientos las redes polimerizadas o reticuladas. El término “umbral de percolación” es usado para describir la mínima densidad (concentración) de nano-partículas a la cual las partículas están en contacto con otras partículas presentes en una red polimerizada o reticulada. El término “empaquetamiento compacto aleatorio” es usado para la disposición final de empaquetamiento alcanzada por partículas uniformes puestas juntas aleatoriamente,

ES 2 321 390 T3

esto es, sin ninguna influencia que pueda dar lugar a la alineación de las partículas. El término “empaquetamiento óptimo” es usado para describir el mayor número de densidad obtenible con especies de cierta forma, o a una distribución de las mismas. Esto normalmente necesita una disposición macroscópica ordenada de las partículas.

5 A partir de la bibliografía es bien conocido que el umbral de percolación para partículas esféricas es 28,5% en volumen, el empaquetamiento compacto aleatorio 64% y el empaquetamiento óptimo el 74% en volumen (Saar, M. O. y cols.; Earth and Planetary Science Letters, 187, págs 367-379, 2001; Villarruel, F.X. y cols; Condensed Mater, 1 de febrero de 2000). Cuando las partículas se vuelven alargadas, el umbral de percolación cae (las partículas estarán en contacto antes, por lo que menos partículas darán lugar a una situación en la cual haya partículas en contacto). Para
10 partículas alargadas la densidad óptima de empaquetamiento aumenta. Los cálculos teóricos muestran que el umbral de percolación de cilindros perfectos con una relación de aspecto de 100 está alrededor de 1% en volumen, mientras que el empaquetamiento óptimo es 91% en volumen. Más importantemente, el empaquetamiento compacto aleatorio cae; el valor experimental para varillas con una relación de aspecto de 4 es aproximadamente el 50% (Villarruel, F. X. y cols.; Condensed Mater, 1 de febrero de 2000).

15 Deberá quedar claro que a medida que el porcentaje en volumen del umbral de percolación disminuye y el porcentaje en volumen de empaquetamiento óptimo aumenta, la probabilidad de obtener una disposición de empaquetamiento no óptima también aumenta. Generalmente, se reconoce el empaquetamiento compacto aleatorio como la densidad obtenible por una colección de partículas, esto es sin ninguna influencia que pueda resultar en una alineación de partículas; tales como vibraciones, posicionamiento selectivo, etc. Este es por tanto la fracción de volumen o densidad de partículas obtenidas en un revestimiento tras la redeposición, por ejemplo, por moldeo de solvente, revestimiento por rotación o revestimiento por inmersión. Se entenderá que, cuando la fracción de volumen de diluyentes es menor que la fracción de volumen que queda en una disposición de empaquetamiento compacto aleatorio, se forman vacíos en el revestimiento y en la superficie, el revestimiento será áspero y/o poroso, en vez de ser esencialmente plano.

20 En términos de fracciones de volumen, la invención puede ser descrita como sigue, pudiendo ser expresado el volumen total del revestimiento tras el procesado como:

$$V_T = V_{NP} + V_A + V_{RD} \quad (\text{ec.1})$$

30 Donde V_T es el volumen total de revestimiento definido como la altura del elemento más alto del revestimiento multiplicado por la longitud y la anchura del revestimiento. V_{NP} es la fracción de volumen total de nano-partículas dentro del revestimiento, V_A es la fracción de volumen total de aire dentro del revestimiento y V_{RD} es la fracción de volumen total de los diluyentes reactivos dentro del revestimiento.

35 Dentro del marco de la invención se consigue una superficie nano-estructurada y/o nano-porosa bajo las siguientes condiciones.

$$40 \quad V_{RD} < V_T - V_{RCP} \quad (\text{ec.2})$$

Donde V_{RCP} es la fracción en volumen de empaquetamiento compacto aleatorio.

45 De este modo, la invención se refiere a revestimientos obtenidos a partir de formulaciones que comprenden:

- a) Nano-partículas reactivas
- b) un solvente y
- 50 c) opcionalmente un diluyente, donde la fracción de volumen de diluyentes es menor que 1, la fracción de volumen de empaquetamiento compacto aleatorio de las nano-partículas de reactivo, y conduce a revestimientos de superficie nano-estructuradas y/o nano-porosas.

55 Además, la invención también se refiere a formulaciones para la preparación de revestimientos nano-estructurados y/o nano-porosos, a los revestimientos obtenidos a partir de estas formulaciones, a artículos que comprenden dichos revestimientos y al uso de dichos revestimientos.

60 *Nano-partículas reactivas*

En una realización preferida, la mayoría de las nano-partículas tienen un diámetro de menos de 400 nm, más preferiblemente la mayoría de partículas tienen un diámetro de menos de 50 nm. Preferiblemente todas las partículas tienen un diámetro de menos de 50 nm. Lo más preferiblemente, las partículas reactivas tienen una longitud de menos
65 de 350 nm. En una realización preferida, la mayoría de las nano-partículas tienen una longitud en el rango de 30 a 300 nm. Preferiblemente, las partículas usadas tienen un diámetro que no (perceptiblemente) influyen en la transparencia del revestimiento eventual.

ES 2 321 390 T3

Como será obvio para cualquier especialista en el arte, la densidad de empaquetamiento aleatorio de las especies de nano-partículas es determinada por la forma y el tamaño relativo y la distribución del tamaño de las nano-partículas. Por tanto puede ser ventajoso usar nano-partículas de diferentes formas y tamaños para controlar con exactitud el tamaño de las nano-estructuras y/o de los nano-poros de la superficie.

5

En una realización preferida, las nano-partículas reactivas tienen una relación de aspecto mayor que 1 (esto es, son alargadas), más preferiblemente, tienen una relación de aspecto mayor que 5, y lo más preferiblemente, tienen una relación de aspecto mayor que 10.

10 Procesos para determinar la dimensión de la partícula incluyen adsorción BET, microscopia óptica o electrónica de barrido, o formación de imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM).

En el proceso de acuerdo con la invención el revestimiento puede comprender nano-partículas orgánicas o inorgánicas. Ejemplos de nano-partículas orgánicas son nano-tubos o nano-esferas de carbono. Preferiblemente, las nano-partículas son nano-partículas inorgánicas. Partículas inorgánicas adecuadas son por ejemplo partículas de óxido. Las partículas de óxido preferidas son partículas de un óxido seleccionado del grupo de óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de titanio, óxido de antimonio, óxido de cinc, óxido de estaño, óxido de indio, y óxido de cerio. También es posible usar una mezcla de partículas de diversos óxidos o usar partículas de óxidos mezclados. Preferiblemente, las nano-partículas son partículas de óxido de aluminio, óxido de circonio u óxido de silicio. El índice de refracción del revestimiento y el índice de refracción efectivo de la interface revestimiento/aire puede ser cambiada en parte por la selección del óxido usado.

Se ha encontrado que es a menudo ventajoso utilizar nano-partículas estabilizadas en el proceso de acuerdo con la invención. En el marco de la invención, el término "partículas estabilizadas" significa partículas que tienen grupos orgánicos en su superficie. Estos grupos orgánicos pueden comprender o no grupos polimerizables. En la presente, las nano-partículas que tienen grupos reticulantes en su superficie se llaman "nano-partículas reactivas". Tales "nano-partículas reactivas" pueden comprender o no grupos orgánicos adicionales no polimerizables. Pueden utilizarse grupos adicionales no-polimerizables para afinar la polaridad total y, de este modo, la hidrofobicidad o hidrofiliidad de la partícula y el revestimiento resultante. En una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención, todas las nano-partículas son reactivas.

La preparación de nano-partículas reactivas como tal es conocida en el arte, y ha sido descrita por ejemplo en la US06025455.

35 La cantidad de partículas es preferiblemente de entre 70-100% con relación al peso del revestimiento.

Sustratos

Una amplia variedad de sustratos puede ser usada como sustrato en el proceso de acuerdo con la invención. Sustratos adecuados son por ejemplo sustratos planos o curvos, rígidos o flexibles incluyendo películas por ejemplo de policarbonato, poliéster, acetato de polivinilo, pirrolidona de polivinilo, cloruro de polivinilo, poliimida, naftalato de polietileno, politetrafluoro etileno, nylon, polinorborno o sólidos amorfos, por ejemplo vidrio o materiales cristalinos, tales como por ejemplo arseniuro de silicio o de galio. También pueden ser usados sustratos metálicos. Los sustratos preferidos para usar en aplicaciones de pantalla son por ejemplo cristal, polinorborno, polietersulfona, tereftalato de polietileno, poliimida, triacetato de celulosa, policarbonato y naftalato de polietileno.

Una única capa suelta de película dura de revestimiento o revestimiento antirreflectante obtenible mediante un proceso de acuerdo con la invención puede ser obtenido preparando una película o revestimiento en un sustrato y seguidamente eliminando la película o revestimiento del sustrato después de la reticulación.

50

Aplicación de la mezcla a un sustrato

La mezcla puede ser aplicada sobre el sustrato mediante cualquier proceso conocido en el arte de la deposición de revestimiento húmedo. Ejemplos de procesos adecuados son revestimiento por giro, revestimiento por inmersión, revestimiento por aspersión, revestimiento por flujo, revestimiento por menisco, revestimiento capilar y revestimiento con rodillo.

Típicamente, las nano-partículas reactivas son mezcladas con al menos un solvente y, opcionalmente un iniciador de reticulación y opcionalmente un diluyente reactivo, para preparar una mezcla que sea adecuada para ser aplicada al sustrato usando el método de aplicación seleccionado. Generalmente, la mezcla contiene 0,5-50% en peso de sólidos, definidos como todos los componentes excluyendo el solvente, con relación al peso total de la mezcla.

Solvente

65 En principio, pueden usarse una gran variedad de solventes. Sin embargo, la combinación de solventes y todos los otros pequeños materiales presentes en la mezcla deberían formar preferiblemente suspensiones o soluciones estables.

ES 2 321 390 T3

Los solventes deben tener la capacidad de formar suspensiones estables de las nano-partículas reactivas con objeto de facilitar una disposición aleatoria de empaquetamiento cerrado de las nano-partículas reactivas durante la aplicación, esto es, después de la evaporación del solvente. Si se utiliza un solvente en el que se agregan nano-partículas reactivas, la evaporación del solvente puede dar lugar a la separación de fase de las nano-partículas reactivas de la mezcla. Esto podría desventajosamente conducir a películas opacas si el tamaño de los dominios de fase separada son del orden de, o mayores que, las longitudes de onda de luz visible.

Las nano-partículas son agregadas típicamente a la mezcla en la forma de una suspensión. El mismo solvente puede ser usado para ajustar la mezcla de modo que tenga las propiedades deseadas. Sin embargo, también pueden ser usados otros solventes.

Preferiblemente el solvente usado se evapora después de aplicar la mezcla sobre el sustrato. En el proceso de acuerdo con la invención, opcionalmente después de aplicada al sustrato la mezcla puede ser calentada o tratada al vacío para ayudar a la evaporación del solvente.

Ejemplos de solventes que pueden ser adecuados son 1,4-dioxano, acetona, acetonitrilo, cloroformo, clorofenol, ciclohexano, ciclohexanona, ciclopentanona, diclorometano, dietil acetato, dietil cetona, dimetil carbonato, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etanol, acetato de etilo, m-cresol, glicoles mono y di-alquilo substituidos, N,N-dimetilacetamida, p-clorofenol, 1,2-propanodiol, 1-pentanol, 1-propanol, 2-hexanona, 2-metoxietanol, 2-metil-2-propanol, 2-octanona, 2-propanol, 3-pentanona, 4-metil-2-pentanona, hexafluoroisopropanol, metanol, metil acetato, metil acetato, metil aceto acetato, metil etil cetona, n-metilpirrolidona-2, n-pentil acetato, fenol, tetrafluoro-n-propanol, tetrafluoroisopropanol, tetrahidrofurano, tolueno, xileno y agua. Los solventes a base de alcoholes, cetonas y ésteres también pueden ser usados, aunque la solubilidad de los acrilatos puede convertirse en un problema con alcoholes de alto peso molecular. Los solventes halogenados (tales como diclorometano y cloroformo) y los hidrocarburos (tales como hexanos y ciclohexanos), también pueden ser adecuados. Solventes preferidos son metanol o isopropanol.

Compuesto que tiene al menos un grupo polimerizable (también llamado "diluyente" o "diluyente reactivo")

En principio, una amplia variedad de materiales son adecuados para ser usados como el diluyente reactivo. La cantidad relativa de diluyente reactivo con respecto a la cantidad relativa de nano-partículas reactivas alargadas debe ser tan pequeña que permita la formación de una superficie nano-estructurada. Una manera de determinar si un revestimiento tiene una superficie de nano-estructura y/o nano-poros, es aplicar el revestimiento a un sustrato transparente, reticulando, y midiendo posteriormente la transmisión. Cuando hay un aumento de la transmisión de la luz en al menos parte del espectro de luz con una longitud de onda entre 400 y 800 nm de al menos 0,5% con relación a la superficie del mismo sustrato sin revestimiento, la superficie se define como superficie nano-estructurada y/o nano-porosa.

Preferiblemente el aumento es al menos 1% y aún más preferiblemente al menos 2% para al menos una parte del espectro electromagnético entre 400 y 800 nm. La cantidad exacta de diluyente depende del tamaño, forma, y distribución de tamaño de las partículas, y por lo tanto no se puede determinarse con exactitud. Sin embargo, típicamente la cantidad de diluyente es menos de 20% en peso con respecto al peso total de la mezcla que se aplica en la etapa a) del proceso conforme al invento. Preferiblemente la cantidad de diluyente es menos de 15% en peso. Aunque no es necesario utilizar un diluyente, las propiedades mecánicas del revestimiento serán en general mejor cuando por lo menos una cierta cantidad de diluyente está presente, p.ej. al menos 1% en peso.

Además, cuanto más alta la densidad de reticulación del revestimiento, mejores serán las propiedades mecánicas.

Como ha sido mencionado, en principio una amplia variedad de materiales son adecuados para ser usados como el diluyente reactivo, por ejemplo monómeros u oligómeros que tienen grupos de reticulación. Los monómeros o los oligómeros que tienen sólo un grupo de reticulación por molécula pueden ser usados, pero sólo en combinación con otros componentes de reticulación que tienen al menos dos grupos de reticulación. Preferiblemente son usados monómeros u oligómeros que tienen al menos dos o más grupos de reticulación por molécula. También es posible que el diluyente reactivo comprenda una mezcla de compuestos que después de la inducción de la reticulación en el paso b), formen juntos una fase reticulada. La mezcla puede comprender compuestos que son por sí mismos reticulados, tales como por ejemplo diferentes acrilatos o puede comprender compuestos que no se reticularán por sí mismos pero que forman una fase reticulada conjuntamente con otro compuesto después de iniciada la reacción de reticulación, por ejemplo sistemas de copolimerización que comprenden enlaces dobles ricos en electrón y pobres en electrón tales como por ejemplo sistemas de copolimerización del maleato/vinil éter.

Los ejemplos de monómeros adecuados para ser usados como diluyente reactivo y que tienen al menos dos grupos de reticulación por molécula incluyen monómeros que contienen grupos de (met)acrilato tales como trimetilolpropano tri(met)acrilato, pentaeritritol (met)acrilato, etilenglicol di(met)acrilato, tetraetileno glicol di(met)acrilato, polietileno glicol di(met)acrilato, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, neopentil glicol di(met)acrilato, polibutanodiol di(met)acrilato, tripropilenglicol di(met)acrilato, glicerol tri(met)acrilato, mono y di(met)acrilatos de ácido fosfórico, di(met)acrilatos de C₇-C₂₀ alquilo, trimetilolpropanotrioxietil(met)acrilato, tris(2-hidroxietyl)isocianurato tri(met)acrilato, tris(2-hidroxietyl)isocianurato di(met)acrilato, pentaeritritol tri(met)acrilato, pentaeritritol tetra(met)acrilato, dipentaeritritol monohidroxi pentacrilato, dipentaeritritol hexacrilato, triclodecano diil dimetil di(met)acrilato y versiones alcoxiladas, preferiblemente etoxiladas y/o propoxiladas, de cualquiera de los monómeros precedentes, y también di(met)acrilato de un diol el cual es un aducto de óxido de etileno u óxido de propileno para

ES 2 321 390 T3

bisfenol A, di(met)acrilato de un diol que es un aducto de óxido de etileno o de óxido de propileno para bisfenol A hidrogenado, (met)acrilato epoxi que es un aducto de (met)acrilato para bisfenol A de glicidil éter, diacrilato de bisfenol A polioxialquilado, y trietileno glicol divinil éter, aducto de hidroxietil acrilato, isoforona diisocianato e hidroxietil acrilato (HIH), aducto de hidroxietil acrilato, tolueno diisocianato e hidroxietil acrilato (HT), y amida éster acrilato.

Los ejemplos de monómeros adecuados que tienen solo un grupo de reticulación por molécula incluyen los monómeros que contienen un grupo vinilo, tal como N-vinil pirrolidona, N-vinil caprolactama, vinil imidazol, vinil piridina; isobornil (met)acrilato, bornil (met)acrilato, triciclohexanil (met)acrilato, dicitropentanol (met)acrilato, dicitropentanol (met)acrilato, ciclohexil (met)acrilato, bencil (met)acrilato, (met)acrilato de 4-butilciclohexilo, acrilato de morfolina, ácido (met)acrílico, 2-hidroxietil (met)acrilato, 2-hidroxipropil (met)acrilato, 2-hidroxibutil (met)acrilato, metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, butil (met)acrilato, amil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, t-butil (met)acrilato, gentil (met)acrilato, acrilato de caprolactona, isoamil (met)acrilato, hexil (met)acrilato, heptil (met)acrilato, octil (met)acrilato, isoctil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, nonil (met)acrilato, decil (met)acrilato, polisododecil (met)acrilato, tridecilo (met)acrilato, undecil (met)acrilato, laurel (met)acrilato, esteáril (met)acrilato, isoestearil (met)acrilato, tetrahidrofurfuril(met)acrilato, butoxietil (met)acrilato, etoxidietileno glicol (met)acrilato, bencil (met)acrilato, fenoxietil (met)acrilato, polietileno glicol mono(met)acrilato, polipropileno glicol mono(met)acrilato, metoxietileno glicol (met)acrilato, etoxietil (met)acrilato, oxipolietil glicol (met)acrilato, metoxipolipropileno glicol (met)acrilato, diacetona (met)acrilamida, beta-carboxietil (met)acrilato, (met)acrilato de ácido ftálico, isobutoximetil (met)acrilamida, N,N-dimetil (met)acrilamida, t-octil (met)acrilamida, dimetilaminoetil (met)acrilato, dietilaminoetil (met)acrilato, butilcarbamiel (met)acrilato, (met)acrilato fluorado de n-isopropil (met)acrilamida, 7-amino-3,7-dimetiloctil (met)acrilato, N,N-dietil (met)acrilamida, N,N-dimetilaminopropil (met)acrilamida, hidroxibutil vinil éter, laurel vinil éter, cetil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter; y compuestos representados por la fórmula (I) siguiente

Fórmula I



en la cual R^6 es un átomo de hidrógeno o un grupo metil; R^7 es un grupo alquileo que contiene 2 a 8, preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono; y m es un número entero de 0 a 12, y preferiblemente de 1 a 8; R^8 es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene 1 a 12, preferiblemente 1 a 9, átomos de carbono; ó, R^8 es un grupo tetrahidrofurano que comprende un grupo alquilo con 4-20 átomos de carbono, opcionalmente substituido con grupos alquilo con 1-2 átomos de carbono; ó R^8 es un grupo dioxano que comprende un grupo alquilo con 4-20 átomos de carbono, opcionalmente substituido con grupos metil; o R^8 es un grupo aromático, opcionalmente substituido con un grupo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquilo, preferiblemente un grupo $\text{C}_8\text{-C}_9$ alquilo, y monómeros alifáticos monofuncionales alcoxilados, tales como isodecil (met)acrilato etoxilado, y lauril (met)acrilato etoxilado.

Los oligómeros adecuados para ser usados como el diluyente reactivo son por ejemplo acrilatos u oligómeros de uretano aromáticos o alifáticos basados en resinas fenólicas (por ejemplo, bisfenol epoxi diacrilatos), y cualquiera de las cadenas de oligómeros antes mencionadas extendidas con etoxilados. Los oligómeros de uretano pueden estar basados por ejemplo en una estructura principal de polioli, por ejemplo poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, policaprolactona polioles, polioles acrílicos, etc. Estos polioles pueden ser usados individualmente o en combinaciones de dos o más. No hay limitaciones específicas en cuanto a la forma de polimerización de las unidades estructurales en estos polioles. Cualquier polimerización aleatoria, polimerización en bloque, o polimerización de injerto es aceptable. Ejemplos de polioles, poliisocianatos y (met)acrilatos que contienen grupos hidroxil adecuados para la formación de oligómeros de uretano son divulgados en la WO 00/18696.

Combinaciones de compuestos que juntos pueden dar lugar a la formación de una fase reticulada y que en combinación son adecuados para ser usados como el diluyente reactivo son por tanto por ejemplo los ácidos carboxílicos y/o los anhídridos carboxílicos combinados con epóxidos, ácidos combinados con compuestos hidroxil, especialmente 2-hidroxialquilamidas, aminas combinadas con isocianatos, por ejemplo isocianato, uretdion o carbodiimida bloqueados, epóxidos combinados con aminas o con dicianidamidas, hidrazinamidas combinadas con isocianatos, compuestos hidroxil combinados con isocianatos, por ejemplo isocianato, uretdion o carbodiimida bloqueados, compuestos hidroxil combinados con anhídridos, compuestos hidroxil combinados con metilolamida (eterificada (“amino-resinas”), tioles combinados con isocianatos, tioles combinados con acrilatos u otras especies vinílicas (opcionalmente con radical iniciado), acetoacetato combinado con acrilatos, y cuando la reticulación catiónica es usada compuestos epoxi con compuestos epoxi o hidroxil.

Otros posibles compuestos que pueden ser usados como el diluyente reactivo son isocianatos curables por humedad, alcoxi/aciloxi silanos curables por humedad, alcoxi titanatos, alcoxi zirconatos, o urea-, urea/melamina-, melamina-formaldehído o fenol-formaldehído (resol, tipos novolac), o monómeros y polímeros mono- y polifuncionales etilénicamente no saturados curables radicales (iniciados por peróxido o foto-iniciados), por ejemplo acrilatos, metacrilatos, maleato/vinil éter), o no saturados curables radicales (iniciados por peróxido o foto-iniciados) por ejemplo maleico o fumárico, poliésteres en estireno y/o en metacrilatos.

ES 2 321 390 T3

Método de reticulación o polimerización

Cualquier método de reticulación que pueda causar que la mezcla se reticule de manera que sea formado un revestimiento es adecuado para ser usado en el proceso de acuerdo con la invención. Las maneras adecuadas de iniciar la reticulación son por ejemplo radiación de haz electrónico, radiación electromagnética (UV, visible y próxima a IR), térmicamente y añadiendo humedad, en caso de que se usen compuestos curables por humedad. En una realización preferida la reticulación es lograda por radiación UV. La reticulación UV puede ocurrir con un mecanismo de radical libre o por un mecanismo catiónico, o una combinación de ellos. En otra realización preferida la reticulación es lograda térmicamente.

Iniciador

Un iniciador puede estar presente en la mezcla para iniciar la reacción de reticulación. La cantidad de iniciador puede variar entre amplios rangos. Una cantidad adecuada de iniciador es por ejemplo entre más de 0 y 5% en peso con respecto al peso total de los compuestos que participan en la reacción de reticulación.

Cuando la reticulación UV es usada para iniciar la reticulación, la mezcla comprende preferiblemente un fotoiniciador UV. Un fotoiniciador es capaz de iniciar una reacción de reticulación a partir de la absorción de luz, por tanto, los fotoiniciadores UV absorben la luz en la región ultravioleta del espectro. Cualquier fotoiniciador UV conocido puede ser usado en el proceso de acuerdo con la invención.

Es importante darse cuenta de que las propiedades de las nano-partículas reactivas, tales como por ejemplo, el tamaño, forma, distribución de tamaño y la modificación de superficie tienen un fuerte efecto en el modo en el que las nano-partículas se distribuyen en el revestimiento y, de este modo, en la fracción volumétrica de aire en el revestimiento. Como resultado de esto, la cantidad de diluyente que puede utilizarse en la formulación a partir de la cual se prepara un revestimiento, no puede definirse en porcentajes en peso exactos. Sin embargo, se entenderá que la cantidad de diluyente debe ser lo suficientemente pequeña como para permitir la formación de una superficie nano-estructurada y/o nano-poros después del curado de la formulación. Cuando se desean propiedades antirreflectantes, la cantidad de diluyente deberá ser tal que ésta de lugar a un aumento de al menos el 0,5% en la transmisión de un sustrato transparente después de que se haya aplicado y curado la formulación en ese sustrato para al menos parte del espectro visible, por ejemplo, para luz que tiene una longitud de onda de entre 400 y 800 nm, con relación a la transmisión del mismo sustrato sin la formulación curada en él.

Se ha mostrado que también es posible conseguir un aumento en la transmisión sobre la región totalmente visible del espectro de luz preparando sistemas de revestimientos de múltiples capas en los cuales, cada revestimiento tiene un espesor e índice de refracción cuidadosamente seleccionados (documento US 5582859). Sin embargo, los revestimientos de múltiples capas sufren dos conjuntos de problemas. El primero es que el rendimiento antirreflectante de los revestimientos de múltiples capas sufre de dependencia angular (D. Chen, Solar Energy Materials & Solar Cells, 86(2001) 313-336). Esto significa que la transmisión variará respecto a la normal para ángulos oblicuos. En segundo lugar, es difícil el procesamiento controlado de tales revestimientos de múltiples capas con espesor y propiedades ópticas controladas de forma precisa, y por ello, resulta costoso y requiere mucho tiempo.

La composición de la mezcla, así como de los procesos elegidos para las diversas etapas y las condiciones exactas de los procesos de las etapas en el proceso de acuerdo con la invención determinarán conjuntamente la naturaleza de la superficie de la nano-estructura y/o los nano-poros de la película o revestimiento obtenido. La estructura de superficie (esto es, la profundidad de las depresiones y la distancia entre crestas y poros, véase la figura 2) está afectada por ejemplo, por la temperatura, proceso de deposición y el método elegido de reticulación. En segundo lugar, las propiedades mecánicas de la película o revestimiento están afectadas por los métodos y condiciones elegidos. Por ejemplo, la densidad de reticulación de la fase reticulada se puede aumentar calentando la película o el revestimiento durante o después de la reticulación. Mediante el aumento de la densidad de reticulación, pueden aumentarse la dureza, el módulo y T_g de la película o revestimiento resultante. Además, tal paso extra de calentamiento permite que el promotor adicional de adhesión reaccione con el sustrato y mejore así la adhesión y la resistencia al rayado. Para sustratos poliméricos la posdeposición también puede mejorar la adhesión al sustrato.

Preferiblemente, los revestimientos de la presente invención tienen una dureza igual o mayor que 0,5 GPa, preferiblemente mayor que 1,0 GPa, lo más preferible 2,0 GPa, según se mide mediante nanoindentación como se describe en el Ej. E. Preferiblemente, los revestimientos de este documento tienen un módulo reducido, igual o mayor que 8 GPa, más preferiblemente 12 GPa, lo más preferible 35 GPa, según se mide mediante nanoindentación como se describe en el Ejemplo E. El procedimiento anteriormente descrito da lugar a revestimientos duraderos que típicamente exhiben superficies nano-estructuradas y/o se forma una morfología nano-porosa, mientras que los revestimientos duros convencionales de una sola capa son lisos a un nivel de escala nano-porosa. El revestimiento de acuerdo con la invención puede prepararse en cualquier espesor deseado. Los revestimientos de acuerdo con la invención tienen un espesor en el rango entre 50 nm y 200 nm. La presencia de superficies de nano-estructuras y/o nano-poros conduce a un número de propiedades funcionales. En primer lugar, la superficie nano-estructurada y/o el revestimiento nano-poroso pueden actuar como un revestimiento antirreflectante de una sola capa.

A tales revestimientos se hace referencia en la presente como "revestimientos AR" de acuerdo con la invención. Las películas o revestimientos antirreflectantes se definen en la presente como películas o revestimientos que cuando se

depositan en un sustrato transparente o semitransparente tienen una transmisión mayor que la transmisión del sustrato en al menos parte del espectro de la luz visible. Típicamente, tales películas están libres o sustancialmente libres de elementos estructurales lo suficientemente grandes como para ser capaces de dispersar la luz visible, y tales películas deberían ser por tanto, óptimamente transparentes.

5 Estos revestimientos tienen un valor de índice de refracción que disminuye desde el valor del índice de refracción de la fase reticulada a la del aire sobre una escala de longitud espacial. La nano-estructura de la superficie, es decir, las crestas, valles y poros, consigue el gradiente del índice de refracción. Además, se espera que estos revestimientos tengan pequeños espacios vacíos de tamaño nanométrico dentro del grueso del revestimiento entre nano-partículas
10 o haces del mismo. Estos vacíos rellenos de aire reducirán adicionalmente el índice de refracción efectivo de los revestimientos y añadirán así las propiedades antirreflectantes de la superficie de nano-estructuras y nano-poros.

En una realización preferida, las películas o los revestimientos nano-estructurados y/o nano-porosos de acuerdo con la invención aumentan la transmisión óptica de un sustrato en el cual estén presentes en al menos un rango de
15 longitudes de onda visibles del espectro electromagnético.

Por tanto la combinación de buenas propiedades mecánicas así como la capacidad antirreflectante permitirá el uso de estos revestimientos duros antirreflectantes de una sola capa en aplicaciones donde la durabilidad mecánica y la capacidad antirreflectante en sustratos planos o no-planos son ventajosas. Estas aplicaciones incluyen revestimientos
20 duros antirreflectantes para parabrisas de automóviles y aviones, pantallas en general, tubos de televisión, pantallas flexibles y gafas.

En segundo lugar la estructura del revestimiento de superficie nano-estructurada y nano-porosa puede ser usado para afectar las propiedades humectantes del revestimiento.
25

Generalmente, un material o revestimiento hidrofóbico está caracterizado por un ángulo estático de contacto del agua de 90° o más. Los materiales poliméricos hidrofóbicos tales como poli(tetrafluoretano)(PTFE) o polipropileno (PP) han estado disponibles por décadas. Estos materiales sufren de una hidrofobicidad limitada, así como propiedades mecánicas inferiores en comparación con materiales o revestimientos altamente reticulados. Por ejemplo, los PP tienen
30 un ángulo estático de contacto del agua de aproximadamente 100° mientras que el PTFE, que está entre los materiales poliméricos más hidrofóbicos conocidos, tiene un ángulo estático de contacto del agua de aproximadamente 112°.

Algunos revestimientos hidrofóbicos están siendo llamados en el arte como revestimientos superhidrofóbicos. Los revestimientos superhidrofóbicos están definidos generalmente por un ángulo estático de contacto del agua por encima de 140° (Nun, Oles y Schleich, Macromol. Symp. 187 (2002) 677-682).
35

En el marco de la invención, una combinación de aspereza de la superficie, debido a las nano-estructuras y/o nanoporos de la superficie, junto con una química superficial polar alcanza ángulos estáticos de contacto del agua por debajo de 60°, preferiblemente por debajo de 40°. Inversamente, el revestimiento también puede ser afectado de modo que el ángulo estático de contacto del agua sea superior a 90° y preferiblemente 120° si la química superficial del revestimiento nano-estructurado y/nano-poroso es apolar, por ejemplo mediante la presencia de grupos apolares de modificación superficial en las nano-partículas.
40

Combinando las propiedades humectantes con las propiedades de antirreflectantes, las películas o los revestimientos de superficie nano-estructurada y/o nano-porosa de acuerdo con la invención aumentan la transmisión óptica de un sustrato en el cual están presentes a longitudes de onda visibles del espectro electromagnético exhibiendo simultáneamente un ángulo estático de contacto del agua por encima de 90°, preferiblemente 120° y lo más preferiblemente 140°.
45

Además debido a las nano-estructuras y/o nano poros de la superficie son previstas otras propiedades tales como índice de refracción bajo, disipación óptica baja (pérdida óptica baja), constante dieléctrica baja, área de superficie relativa elevada, área de contacto baja, adherencia baja y porosidad del revestimiento. Las aplicaciones derivadas de las propiedades antes mencionadas incluyen las siguientes: revestimientos antirreflectantes para todo tipo de aplicaciones de pantalla; dispositivos biológicos y revestimientos con características humectantes; revestimientos fáciles de limpiar y autolimpiadores; revestimientos antirreflectantes fáciles de limpiar y autolimpiadores; revestimientos antiadherentes, revestimientos dieléctricos bajos para semiconductores, revestimientos de disipación baja (pérdida óptica baja) para guías de onda ópticas; revestimientos de liberación controlada, membranas duras, superficies biológicamente activas, revestimientos anti-incrustantes y antibacterianos. Preferiblemente, el revestimiento muestra una absorción reversible de al menos una especie no reticulable.
50
55
60

Cuando es deseable tener revestimientos modelados, por ejemplo alternando regiones hidrofóbicas e hidrofílicas, esto también puede ser logrado mediante el proceso de acuerdo con la invención, usando procesos fotolitográficos. Por tanto, también pueden resultar aplicaciones donde es deseado el modelado de revestimientos nano-estructurados y/o nano-porosos. Esto podría conducir a revestimientos y artículos donde las propiedades ópticas o humectantes están modeladas según lo deseado.
65

Artículos con el revestimiento de la presente invención incluyen una pantalla de diodo orgánico emisor de luz (OLED), un polarizador para una LCD y una película de PET o TAC.

Ejemplos*Nano-partículas de silicato*

5 Nano-partículas de silicato MS-ST (partículas esféricas) e IPA-ST-UP (partículas alargadas) fueron obtenidas de Nissan Chemical American Corporation. Estas partículas fueron usadas en la ilustración de la invención. Sus propiedades son mostradas en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

10 *Tipos y propiedades de las nano-partículas de sílice*

15 Nano-part.	Tamaño de part. (nm)	SiO ₂ (% en peso)	H ₂ O (%)	Viscosidad (mPa.s.)	Gravedad Espec.	pH	Forma Partícula	Solvente
MS-ST	10-15	30-31	< 2.0	< 5	0.98-1.02	2-4	Esférica	Metanol
20 IPA-ST-UP	9-15 Alargado*	15-16	< 1.0	< 20	0.85-0.90	2-4	Alargada*	Iso-propanol

25 * Las partículas alargadas tienen un diámetro de 9-15 nm con una longitud de 40-300 nm. (Fuente de información www.snowtex.com).

Ejemplo A*Acrilación y modificación de superficie de nano-partículas esféricas o alargadas de silicio*

35 Las nano-partículas de óxido de silicio fueron modificadas añadiendo un compuesto de trimetoxisilano que comprendía un grupo acrilato (p. ej., un compuesto de acuerdo con la fórmula II) junto con un compuesto que inhibe la polimerización de los grupos acrilatos, por ejemplo p-metoxi-fenol, a una suspensión de partículas de óxido en un solvente, por ejemplo metiletilcetona. La tabla 2 muestra las cantidades exactas de las sustancias químicas utilizadas.

40 Tras la agitación, se añadió una cantidad catalítica de agua a la mezcla y la mezcla fue sometida a reflujo a 80°C durante al menos tres horas. Seguidamente, se añadió un agente deshidratante para eliminar cualquier traza de agua y la mezcla resultante se agitó a 60°C durante al menos una hora. Un agente deshidratante adecuado es, por ejemplo, ortoformato de trimetilo. Otro método para preparar partículas modificadas fue añadir un compuesto metoxi-silano que comprendía un grupo acrilato junto con un compuesto que inhibe la polimerización de los grupos acrilatos, por ejemplo p-metoxi-fenol a una suspensión de partículas de óxido en metanol. Tras la agitación, la mezcla fue sometida a reflujo por ejemplo a 60°C durante al menos 1,5 horas para partículas de nano-silicatos MT-ST o al menos 3 horas para partículas de nano-silicatos IPA-ST-UP, y seguidamente, se añadió un compuesto de alcoxi-silano. Este trialcoxi subsiguiente puede ser por ejemplo metil-trimetoxi-silano, o en el caso de que se requiera una característica de superficie apolar, puede ser por ejemplo un perfluoroalquil-trialquiloxi-silano (por ejemplo, un compuesto de acuerdo con la fórmula III). Después de refluir durante al menos una hora más a 60°C, fue agregado un deshidratante y la mezcla resultante fue agitada a 60°C durante al menos una hora.

Ejemplo B*Preparación de un revestimiento o una película sobre un sustrato*

55 Películas finas (típicamente de 100-200 nm o hasta 5 µm (micras)) de varias mezclas fueron preparadas en plaquillas de vidrio del microscopio o películas de polietilenoftalato (PET) (para mediciones de transmisión) y/o obleas de silicio (para mediciones de las propiedades humectantes y la determinación del grosor) mediante el procedimiento siguiente.

65 Una gota de una formulación (véase la tabla 3 y 4 para las formulaciones) fue aplicada al sustrato mediante revestimiento por giro a una velocidad de 4800 r.p.m. Las películas finas (100-200 nm) fueron recubiertas por giro a partir de formulaciones que contenían menos de 10% en peso de sólidos mientras revestimientos más gruesos (1-2 µm) fueron revestidos por giro a partir de formulaciones con aproximadamente 35-50% en peso de sólidos, ver las tablas 3, 4 y 5. La película mojada resultante fue reticulada con radiación UV usando una bombilla D bajo nitrógeno a una dosis de 1.7 J/cm², el grosor del revestimiento transparente reticulado fue medido con un reflectómetro multiespectral (F20,

ES 2 321 390 T3

AG Electro Optics), dando un valor generalmente en el intervalo de 100-200 nm en el caso de películas de mayores espesores 1-5 μm . Las muestras para la determinación del ángulo de contacto fueron horneadas (es decir calentadas) durante 1 hora a 70°C, antes de la determinación del ángulo de contacto.

5

Ejemplo C

Propiedades ópticas de los revestimientos de superficie nano-estructurada y/o nano-porosa

10 Películas o revestimientos nano-estructurados y/o nano-porosos fueron preparados como es descrito en “Preparación de un revestimiento sobre un sustrato”, sobre un lado o ambos lados de cualquier plaquillas de vidrio de microscopio o películas de polietileno tereftalato (PET) de varias formulaciones presentadas en las tablas 3, 4 y 5. La transmisión espectral en la región visible del espectro fue medida con un espectrómetro del UV-Vis Perkin-Elmer Lambda-20.

15

Ejemplo D

Medición del ángulo de contacto del agua

20

Los ángulos estáticos de contacto fueron medidos usando un dispositivo FTA (First Ten Angstroms) 200. Esta pieza de equipo consistía en una bomba motorizada de jeringa, una platina de muestra y una cámara de vídeo. El software usado con el sistema fue FTA Video drop shape analysis versión 1.98 Build B.

25 Antes de que las mediciones fueran realizadas fue medida la tensión superficial del agua en la jeringa. Esto fue realizado dispensando una gotita de la jeringa, y luego registrando una imagen mientras que la gotita todavía estaba unida a la jeringa. La gotita fue iluminada por detrás, por lo que parecía negra sobre un fondo blanco. El software midió las dimensiones de la gotita y las utilizó para calcular la tensión superficial.

Medición del ángulo estático de contacto

30 El ángulo estático de contacto de superficie fue medido dispensando gotita de 12 μl de agua destilada sobre la superficie de un sustrato revestido. 65 imágenes de la gotita fueron tomadas durante un período de 130 segundos. A partir de las imágenes el software determinó la línea base (la superficie) y los bordes de la gotita, el ángulo de contacto fue calculado donde estas líneas se interceptan, los ángulos de contacto fueron determinados para al menos dos gotitas en diversas áreas de la superficie, el promedio de estas medidas fueron cotizados como el ángulo de contacto. Los resultados de los ángulos estáticos de contacto para los diferentes revestimientos son presentados en la tabla 6. Las mediciones del ángulo de contacto fueron realizadas directamente o después de post-cocción ($t=0$) o 2.5 días después de la post-cocción ($t=2.5$ días). Esta vez se refiere a la edad de la muestra. Los resultados en la tabla 6 son los ángulos de contacto 100 segundos después de que la gota había sido depositada sobre la superficie de las muestras de varias edades.

Ejemplo E

45

Medición de la dureza y del módulo reducido de los revestimientos

50 Para determinar la dureza y el módulo reducido de los revestimientos revestidos por giro, fueron preparados tres revestimientos como fue descrito anteriormente. Las mediciones de la dureza fueron realizadas con un Hysitron TriboScope, usando una punta de diamante Berkovich calibrada como penetrador. La punta fue insertada en los revestimientos con una carga conocida, y fue registrada la profundidad de penetración en el revestimiento. Una función de carga típica usada es mostrada en la Figura 8, ésta da lugar a un gráfico de fuerza contra desplazamiento. La dureza fue calculada a través de la relación H (en GPa) = $F_{\text{max}}/24.5d^2$, donde F_{max} es la mayor carga aplicada y d es la profundidad de penetración. El módulo reducido fue calculado a partir de la curva fuerza - desviación usando $E_r = 0.5(\pi/24.5d^2)^{1/2}(\delta F \delta d)$. Más detalles referidos a experimentos de nano-indentación pueden ser encontrados en F.J. Balta Calleja & S. Fakirov, Microhardness of Polymer, Cambridge Un. Press, 2000.

60 Debe ser observado que los resultados de la nano-indentación con respecto a la dureza y al módulo reducido es dependiente de la geometría de la punta del penetrador usado. Por tanto, la comparación directa puede ser realizada solamente usando una configuración experimental con una punta de geometría similar.

65

ES 2 321 390 T3

TABLA 2

Compuestos en porcentaje en peso usado para la acrilación y modificación de la superficie de las nano-partículas de sílice

Material	Nano-partícula modificada A (Acry-MS-ST)	Nano-partícula Modificada B (Acry-IPA-ST-UP)	Nano-partícula Modificada C (Acry-F-MT-ST)
tamaño de partícula de nano-sílice MT-ST 10-15nm	24.75% en peso		23.81% en peso
Nano-sílice IPA-ST-UP alargada Diámetro de partícula 9-15nm Longitud de partícula 40-300nm		13.85% en peso	
int-12A (agente de acoplamiento) (ver fórmula II)	7.84% en peso	4.55% en peso	7.71% en peso
Hidroquinona mono-metiléter (inhibidor de polimerización de HQMME)	0.14% en peso	0.87% en peso	0.14% en peso
Metiltrimetoxisilano (agente de derivación de la superficie de MTMS)	1.23% en peso	0.72% en peso	
1H,1H,2H,2H-(Perfluorooctil) trietoxisilano (agente de derivación de la superficie apolar)			4.63% en peso
Metanol (solvente)	57.75% en peso		55.54
Isopropanol (solvente)		75.31% en peso	
Trimetil ortoformato OFM (deshidratante)	8.29% en peso	4.70% en peso	8.17% en peso
Total	100% en peso	100% en peso	100% en peso

ES 2 321 390 T3

TABLA 3

Formulaciones por ejemplos y experimentos comparativos

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Material	mg	mg	mg	mg	mg	mg
Nano-partícula modificada A (Acry-MS-ST) (sin el solvente)	41.5	30.5	-	-	-	-
Nano-partícula modificada C (Acry-F-MT-ST) (sin solvente)	-	-	84.0	1556.2	-	236.1
Nano-partícula modificada B (Acry-IPA-ST-UP) (sin solvente)	-	-	-	-	23.52	-
Dipentaeritritol pentacrilato (diluyente reactivo)	22.1	-	-	-	-	-
Trimetilolpropano triacrilato etnoxilado (9) (diluyente reactivo)	14.6					
Metanol (solvente)	1379.4	1016	1588.9	2621.7	460.75	498.9
Isopropanol (solvente)	-	-	-	-	99.57	-
Fotoiniciador (Irgacure184 marca registrada de Ciba)	0.39	0.31	0.21	3.9	0.15	10
1H, 1H, 6H, 6H-perfluoro-1,6-hexil diacrilato. (diluyente reactivo)	-	-	-	-	-	248

ES 2 321 390 T3

TABLA 4

Formulaciones por ejemplos y experimentos comparativos, efecto del aumento de la cantidad de diluyente reactivo en las propiedades antirreflectantes

% en peso Dipentaeritritol pentacrilato con respecto al peso total de partícula modificada B y diluyente	Ejemplo 7 (0%)	Ejemplo 8 (2.7%)	Ejemplo 9 (5.8%)	Ejemplo 10 (11.2%)	Ejemplo 11 (15.6%)
Material	mg	mg	mg	mg	mg
Nano-partícula modificada B (Acry- IPA-ST-UP)	21.7	22.1	28.0	26.5	23.3
Dipentaeritritol pentacrilato (diluyente reactivo)	0	0.62	1.72	3.36	4.29
Metanol (solvente)	531.0	530.9	680.2	639.8	561.8
Isopropanol (solvente)	92.0	94.7	118.6	112.2	98.4
Fotoiniciador (Irgacure184 marca registrada de Ciba)	0.13	0.14	0.19	0.18	0.16
Transmisión Máxima (%)	97.40	97.40	97.25	97.20	96.80

Los datos de la tabla muestran el efecto del aumento de la cantidad (% en peso) de diluyente reactivo (Dipentaeritritol pentacrilato) en las propiedades antirreflectantes del revestimiento de superficie nano-estructurada y nano-porosa que comprende nano-partículas acriladas alargadas (partícula modificada B (Acry-IPA-ST-UP)). Puede ser apreciado que el aumento del porcentaje relativo en peso de diluyente reactivo con respecto a nano-partículas reduce la capacidad antirreflectante de los revestimientos a medida que disminuye el porcentaje máximo de transmisión.

Para una superficie nano-estructurada y/o un revestimiento nano-poroso que actué como capa antirreflectante, el revestimiento debe tener un índice de refracción efectivo el cual idealmente es la raíz cuadrada de el del sustrato. Esto se consigue mediante el aire en la superficie de la nano-estructura y/o los nano-poros que diluyen de manera efectiva el índice de refracción del conjunto del revestimiento. El efecto de aumentar las cantidades de reactivo diluyente conduce a una menor superficie de nano-estructura y nano-poros y así se reduce el volumen de aire dentro de estos elementos, así como la escala de longitud espacial del gradiente del índice de refracción con una cantidad creciente del diluyente reactivo. En segundo lugar, los vacíos de aire entre nano-partículas individuales, los cuales también reducirán el índice de refracción del revestimiento, se rellenan gradualmente a medida que aumenta la cantidad de reactivo diluyente. De este modo, combinando estos dos efectos, el índice de refracción efectivo total del revestimiento aumenta y, de este modo, el rendimiento antirreflectante (% transmisión) disminuye. Ejemplos de espectros de transmisión de esta serie de ejemplos pueden ser encontrados en la figura 7. Si la cantidad relativa de diluyente reactivo es aumentada hasta el punto en que la fracción de volumen del mismo deja de satisfacer la relación de la ecuación 2, resultará un revestimiento de superficie no nano-estructurada y/o no nano-porosa. Tales revestimientos no exhibirán o exhibirán extremadamente poca capacidad antirreflectante. Esto puede ser visto ilustrado por el ejemplo comparativo muestra de revestimiento duro (grosor 100-200 nm) cuyos espectros de transmisión pueden ser vistos como espectro 4 en la figura 3. Aquí casi no hay mejora en la transmisión máxima (95%) y por tanto en la capacidad antirreflectante con respecto a la transmisión del sustrato en la plaquilla de vidrio del microscopio (94.8%).

ES 2 321 390 T3

TABLA 5

Influencia de la concentración del foto-iniciador en las propiedades antirreflectantes

5	% de Irgacure 184 con respecto a la partícula modificada B	Ejemplo 12 (0.10%)	Ejemplo 13 (0.51%)	Ejemplo 14 (0.93%)	Ejemplo 15 (2.09%)
	Material	mg	mg	mg	mg
10	Nano-partícula modificada B (Acry-IPA-ST-UP)	27.4	28.7	35.2	23.5
	Metanol (solvente)	664.1	672.5	855.8	570.6
15	Isopropanol (solvente)	119.5	139.8	150.0	100.0
	Fotoiniciador (Irgacure 184 marca registrada de Ciba)	0.026	0.148	0.327	0.490
20	Máximo de transmisión	97.2.	97.2	97.3	97.2

Según se indicó anteriormente, varias técnicas de nano-estructuración de revestimientos dependen de la separación de fase y el lavado para la formación de revestimientos nano-estructurados y/o nano-porosos. Aquí, la relación o cinética de separación de fases juega un papel importante en las dimensiones de la superficie de nano-estructuras y nano-poros de los revestimientos. En el caso de la reticulación inducida por la separación de fase, la relación o cinética de la reticulación afectará de forma similar a las dimensiones de los nano-elementos. Si tales revestimientos van a aplicarse, por ejemplo, como revestimientos antirreflectantes, el rendimiento variará con cualquier cambio en la cinética de la separación de fase. En el caso de las nano-partículas reactivas o la ausencia de diluyente reactivo (esto es, dentro del marco de la invención), las dimensiones de la superficie de nano-estructura y los nano-poros son independientes de la relación de reticulación. Eso puede deducirse a partir de la tabla 5, la cual muestra que cantidades crecientes de fotoiniciador UV no tienen ningún efecto sobre las propiedades antirreflectantes de los revestimientos. Cualquier persona experta en la técnica se dará cuenta de que cantidades crecientes de fotoiniciador conducirán a un aumento de la relación de reticulación (cinética). Dado que esto tiene poco o ningún efecto sobre la transmisión máxima, la técnica de nano-estructuración y, por tanto, el rendimiento antirreflectante son independientes de la relación de reticulación (cinética).

TABLA 6

Ángulos de contacto de varios revestimientos nano-estructurados y/o nano-porosos hidrofóbicos e hidrofílicos

Formulación	Rmax	Ángulo de contacto t=0 días	Ángulo de contacto t=2.5 días
Ejemplo 1 (revestimiento duro)	6nm		62.1°
Ejemplo 2 (Acry-MS-ST)	119nm		50.3°
Ejemplo 3 (Acry-F-MT-ST) (grosor 100-200nm)	133.5nm	97.3°	120.7°
Ejemplo 4 (Acry-F-MT-ST) (grosor 1-5µm)	65.5nm	95.9°	114.1°
Ejemplo 5 (Acry-IPA-ST-UP)	108nm		28.2°
Ejemplo 6 (Ejemplo 3 + Fluorodiacrilato)	27nm		108.5°

Según se conoce a partir de la bibliografía, el ángulo de contacto estático de agua está relacionado tanto con la hidrofilia o hidrofobia de la superficie la cual es determinada mediante su química superficial, y la aspereza total de una superficie. El ángulo estático de contacto del agua del Ejemplo 1 mostrado en la Tabla 6 es típico de un revestimiento duro de acrilato polar. Si la superficie es una superficie nano-estructurada y/o nano-porosa, el ángulo estático de contacto del agua desciende perceptiblemente. Este es el caso del Ejemplo 2 (Acry-MS-ST) donde el valor del ángulo

ES 2 321 390 T3

de contacto era de 60.3° y del Ejemplo 5 (Acry-IPA-ST-UP) donde el valor es 28.2° . De manera similar, el ángulo estático de contacto del agua del Ejemplo 6, un revestimiento de una formulación que comprende nano-partículas reactivas modificadas hidrofóbicamente (Acry-F-MT-ST) con diluyentes reactivos hidrofóbicos (Fluorodiacrilato), era de 108.5° y su aspereza era relativamente baja, 27 nm. En el caso del Ejemplo 4 (Acry-F-MT-ST) (grosor de 1-5 μm) y 3 (Acry-F-MT-ST) (grosor 100-200 nm) aumentó el valor de la aspereza y por tanto el ángulo estático de contacto también aumentó respectivamente. Esto demuestra que controlando la química de la superficie en términos de la polaridad de las nano-partículas y la aspereza del revestimiento resultante mediante el proceso de acuerdo con la invención, las propiedades humectantes también pueden ser variadas considerablemente.

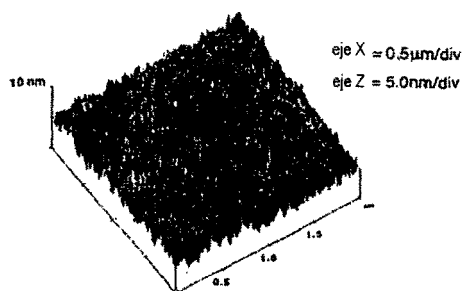
TABLA 7

Resultados de Dureza, Módulo Reducido y Rayado de los ejemplos 2, 3 y 7

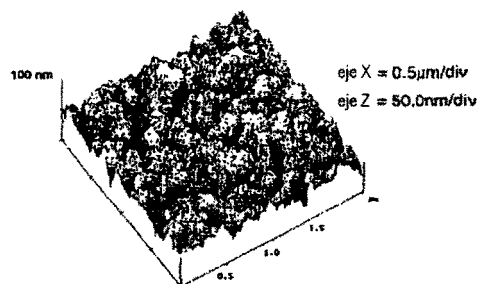
Formulación	Dureza (GPa)	Módulo Reducido (Gpa)
Ejemplo 2 Acr MT-ST	1.2 +/- 0.1	22 +/- 2
Ejemplo 3 Acr FI MT-ST	0.5 +/- 0.05	14 +/- 1
Ejemplo 7 Acry-IPA-ST-UP	2.5 +/- 0.2	45 +/- 5

Figuras

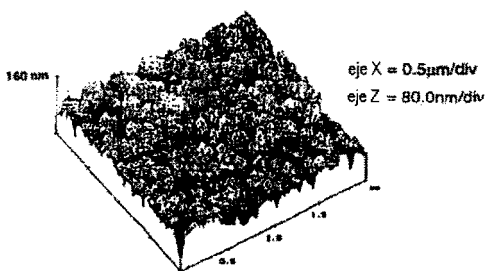
Figura 1. Imágenes 3D de microscopía de fuerza atómica (AFM) de revestimientos preparados a partir de formulaciones de los ejemplos.



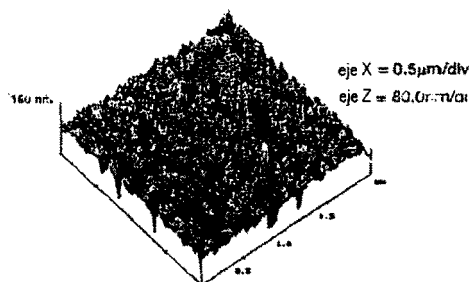
a) Tabla 3. Ejemplo 1 (Rmax 6nm)



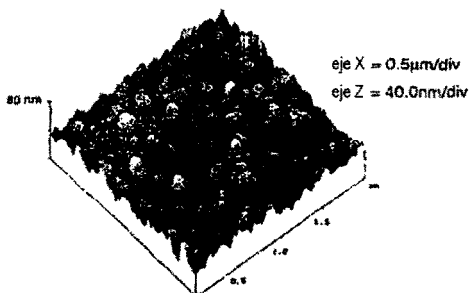
b) Tabla 3. Ejemplo 3 (Rmax 50.0nm)



c) Tabla 3. Ejemplo 2 (Rmax 119 nm)



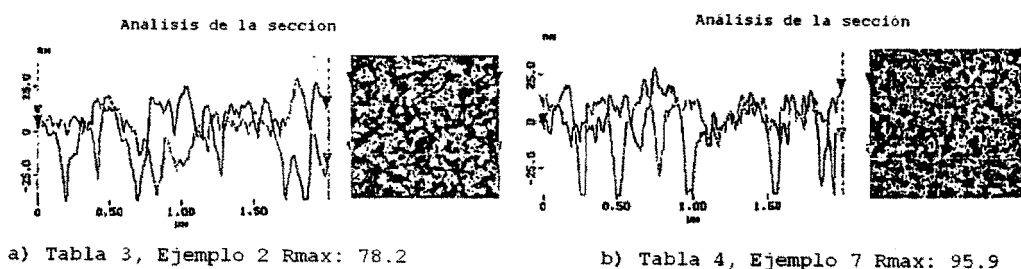
d) Tabla 4. Ejemplo 7 (Rmax 142 nm)



e) Tabla 4. Ejemplo 8 (Rmax 48nm)

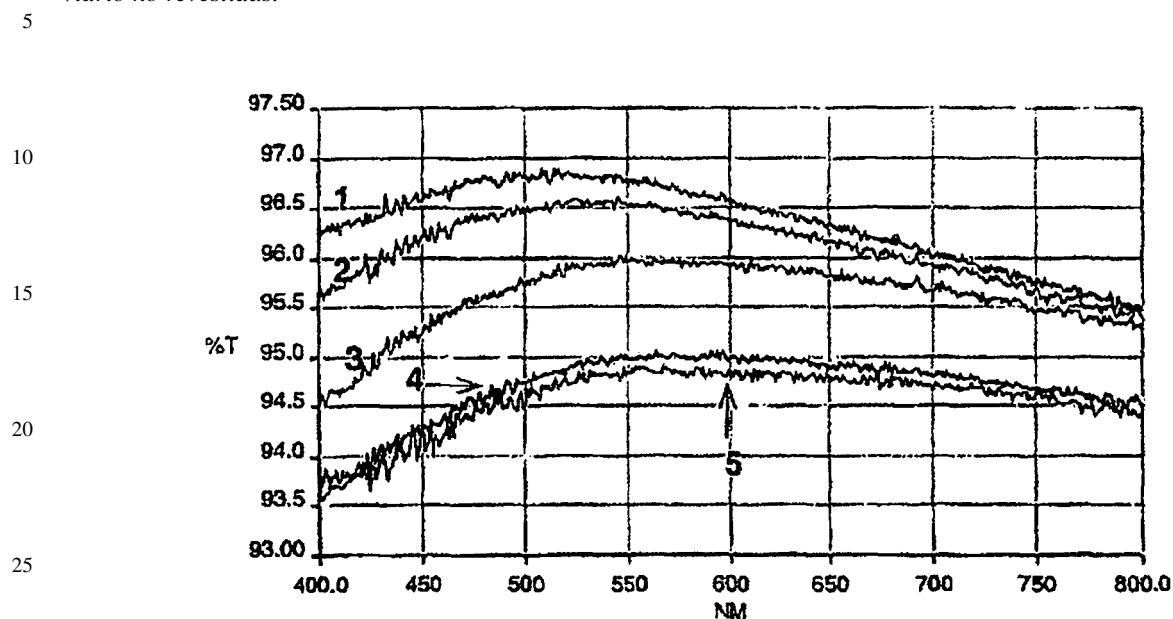
La Figura 1 representa la topografía tridimensional (3D) de varios ejemplos y revestimientos comparativos, adquirida por microscopía de fuerza atómica (AFM). La altura máxima de los elementos (R_{max}) en estas imágenes es dada como la diferencia de altura máxima sobre todo el área de la imagen. La Figura 1a muestra la aspereza de la superficie de una muestra de revestimiento duro convencional comparativo, cuyos componentes pueden ser encontrados en la tabla 3, ejemplo 1. Como puede ser deducido de esta imagen AFM la aspereza de la superficie del revestimiento es en el rango de ca 6 nm. Este no es un revestimiento nano-estructurado y/o nano-poroso como es descrito en el marco de la invención. Para este revestimiento duro el volumen relativo de diluyente reactivo es tan grande que no satisface la regla expresada en la ecuación 2 y de este modo no forma revestimientos nano-estructurados y/o nano-porosos. En este caso, la aspereza de 6 nm es debida a nano-partículas individuales que sobresalen parcialmente de la superficie del revestimiento. La figura 1b y figura 1c muestran la topografía superficial de revestimientos de nanosilicatos esféricos acrilados fluorados (nano-partícula modificada C) (Tabla 3, Ejemplo 3) y un revestimiento de nanosilicatos esféricos acrilados (nano-partícula modificada A) (Tabla 3, Ejemplo 2), respectivamente. Para ambos tipos de revestimiento la carencia de cualquier diluyente reactivo conduce a la formación de revestimientos nano-estructurados y nano-porosos como es descrito en el marco de la invención. De manera similar la figura 1d muestra un revestimiento con una aspereza de la superficie de ca 140 nm, que es formado por la reticulación de partículas de nano-silicato acriladas alargadas (nano-partícula modificada B) (tabla 4, ejemplo 7) sin ningún diluyente reactivo. Aquí nuevamente la ausencia de cualquier diluyente reactivo conduce a la formación de revestimientos nano-estructurados y nano-porosos. La figura 1e (tabla 4, ejemplo 8) muestra que el efecto de la pequeña cantidad de diluyentes reactivos (2.7% en peso de sólidos totales) sobre la topografía superficial de los revestimientos comprenden nano-silicatos acrilados alargados (nano-partícula modificada B). Puede ser apreciado que la adición de pequeños volúmenes de diluyentes reactivos conduce a una disminución de la altura máxima del elemento (R_{max}). Sin embargo nuevamente los volúmenes relativos del diluyente reactivo son tan bajos que satisfacen la relación en la ecuación 2 y de esta manera forman revestimientos nano-estructurados y nano-porosos.

Figura 2. Imágenes AFM seccionadas de revestimientos preparados a partir de formulaciones de ejemplos.



La figura 2 muestra la topografía de la sección transversal adquirida por microscopía de fuerza atómica. Para estas secciones representativas, la R_{max} dada en la figura 2 es la diferencia máxima de la altura a través de la sección transversal. La figura 2a muestra la topografía de la sección transversal de un revestimiento de nano-silicatos esféricos acrilados (nano-partícula modificada A) (Tabla 3, Ejemplo 2). Aquí puede ser apreciada una nano-estructura superficial (aspereza en la superficie) así como nano-poros (elementos más profundos). De manera similar la figura 2b muestra la topografía de la sección transversal de un revestimiento de nano-silicatos alargados acrilados (nano-partícula modificada B) (Tabla 4, Ejemplo 7). Aquí una vez más la aspereza en la superficie es la nano-estructura superficial mientras los elementos más profundos pueden ser apreciados como nano-poros. También es esperado que existan pequeños vacíos de aire en el volumen del revestimiento entre las nano-partículas individuales o agrupaciones de las mismas sin embargo, estos nano-poros no pueden ser visualizado por AFM.

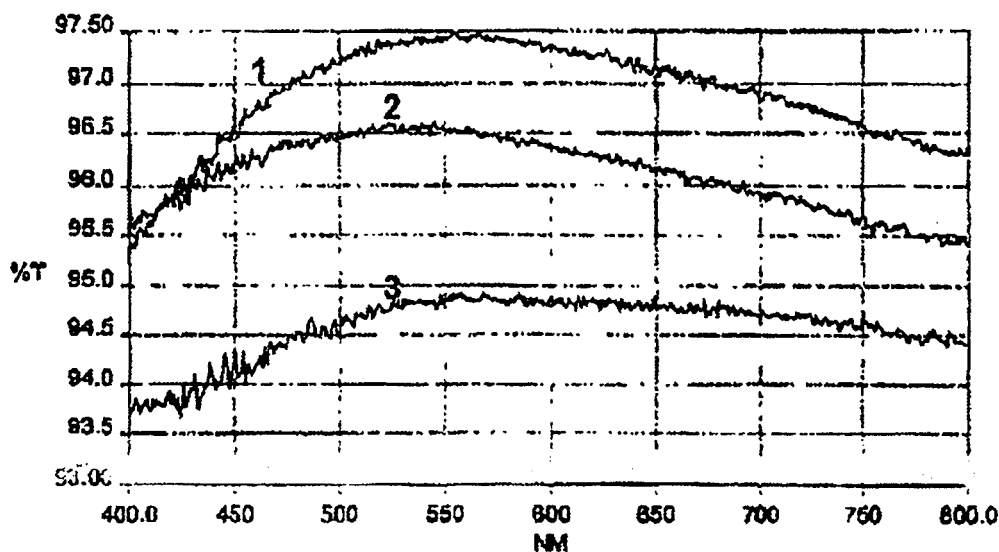
Figura 3. Espectro de transmisión visible de varios ejemplos y revestimientos comparativos en plaquillas de vidrio revestidas por giro (un lado revestido): 1 = MS-ST no modificado, 3% en peso; 2 = Acry-MS-ST, tabla 2, ejemplo 2; 3 = Acry-F-MT-ST, tabla 2, ejemplo 3; 4 = revestimiento duro, tabla 2, ejemplo 1; 5 = plaquillas de microscopio de vidrio no revestidas.



La figura 3 muestra los espectros de transmisión visible de un número de ejemplos y revestimientos comparativos en un lado de un sustrato de una plaquilla de microscopio de vidrio. La figura 3.5 muestra el espectro de transmisión de una plaquilla de microscopio de vidrio no revestida. La figura 3.1 muestra el espectro de transmisión de nanopartículas MT-ST no modificadas, que fueron revestidas por giro a 4800 rpm a partir de una suspensión de 3% en peso de sólidos, produciendo un grosor de revestimiento en el rango de 100-200 nm. Este espectro muestra que los nanosilicatos MS-ST no modificados exhiben propiedades antirreflejantes a medida que la transmisión máxima aumenta a ca 96.8% con respecto al máximo de las plaquillas de microscopio de vidrio no revestidas (94.8%). Obviamente tal revestimiento no tendría durabilidad mecánica pues las nano-partículas MS-ST no modificadas no son superficies modificadas con grupos reactivos y por tanto no pueden reticularse bajo la condición señalada en la preparación de un revestimiento en un sustrato (ejemplo B). En este revestimiento hay un espacio máximo entre las nano-partículas, pues la superficie de las nano-partículas MS-ST no son modificadas. Una vez que la superficie de estas partículas es modificada con el agente de acoplamiento (Int-12A, fórmula II), el cual es reactivo frente a reticulación y derivación de superficie de agente metil-trimetoxi-silano, el espacio entre las nano-partículas es parcialmente rellenado por el agente de acoplamiento y los grupos modificadores de superficie, da lugar a un espectro de transmisión como el representado en la figura 3.2. Según se rellena parcialmente el espacio entre nano-partículas mediante los grupos de superficie, el índice efectivo de reflexión aumenta y la transmisión (y de ese modo el rendimiento antirreflejante) de las gotas de revestimiento.

Este efecto puede ser apreciado de nuevo cuando los grupos metiltrimetoxisilano del agente que modifica la superficie son substituidos por grupos incluso más voluminosos tales como trietoxisilano de 1H,1H,2H,2H-(Perfluorooctil) (agente de derivación de superficie apolar), ver Figura 3.3. En este caso, se rellena incluso más espacio entre las nano-partículas con las cadenas de perfluoro-pentil en bruto y la transmisión y de este modo las propiedades antirreflejantes caen con respecto a la figura 3.2 y 3.1. En el caso de la Figura 3.4 el espacio entre la nano-partícula es rellenado completamente con diluyente reactivo y por tanto este revestimiento duro convencional tiene una transmisión máxima (95.0%), que difiere muy ligeramente de la plaquilla de microscopio de vidrio no revestida (94.8%).

Figura 4. Espectros de transmisión visible de dos revestimientos ejemplares en plaquillas de vidrio revestidas por giro (un lado revestido) 1 = Acril-IPA-ST-UP, tabla 4, ejemplo 7; 2 = Acril-MT-ST, tabla 3, ejemplo 2; 3 = plaquilla de vidrio para microscopio sin revestir.



La figura 4 muestra el espectro de transmisión visible de dos ejemplos de revestimientos en plaquillas de vidrio revestidas por giro (un lado revestido). La figura ilustra el hecho de que el uso de nano-partículas acriladas alargadas (1 = Acril-IPA-ST-UP) (figura 4.1) conduzca a revestimientos nano-estructurados y nano-porosos que contienen más aire que en el caso de los revestimientos de nano-partículas esféricas acriladas (Acril-MT-ST) (figura 4.2). Esto puede deducirse a través del hecho de que la máxima transmisión (97,4%) y por ello el rendimiento antirreflectante del revestimiento nano-estructurado y nano-poroso en la figura 4.1 es considerablemente más alto que el de la figura 4.2 (96,6%).

Figura 5. Espectro de transmisión visible de revestimientos de los ejemplos de Acry-IPA-ST-UP, tabla 4, ejemplo 7 sobre las plaquillas de vidrio revestidas por giro; 1 = dos lados revestidos; 2 = en el lado revestido; 3 = plaquilla de microscopio de vidrio no revestida.

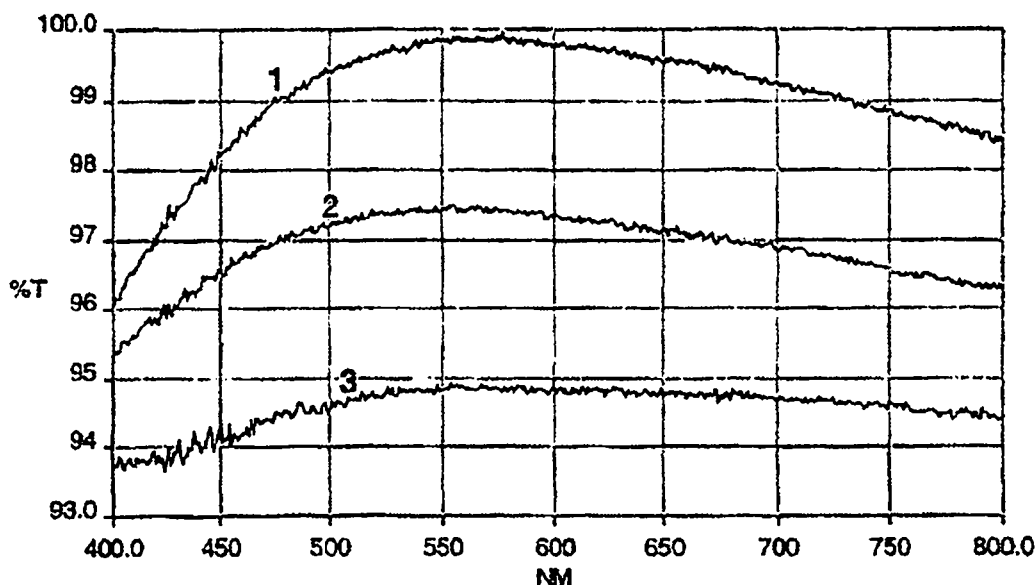
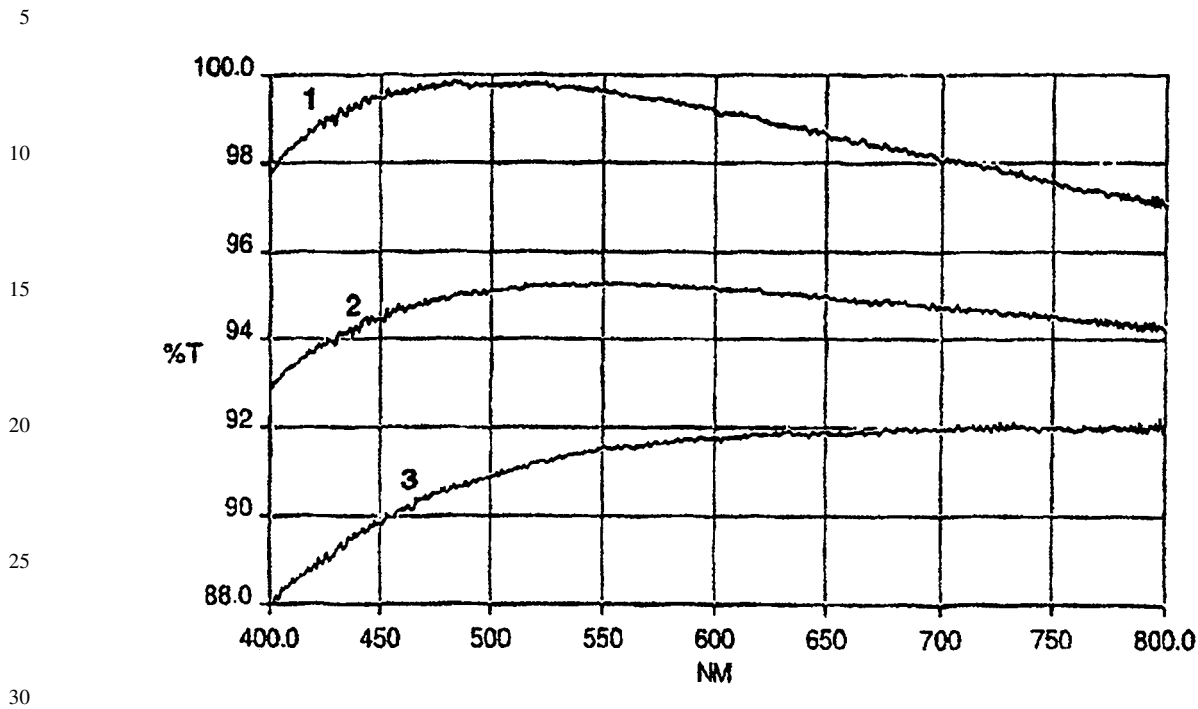


Figura 6. Espectros de transmisión visible de los revestimientos de los ejemplos de Acry-IPA-ST-UP, tabla 4, ejemplo 7, revestimiento sobre la película PET; 1 = dos lados revestidos, 2 = en el lado revestido; 3 = película de PET no revestida.



Las figuras 5 y 6 muestran el efecto de revestir ambos lados del sustrato reflectante, plaquillas de microscopio de vidrio en el caso de la figura 5 y películas de PET en el caso de la figura 6, con un revestimiento de nano-partículas alargadas acriladas reticuladas (Acry-IPA-ST-UP, partícula modificada B). Como ambas superficies superior e inferior del sustrato no tratado causan transmisión de reflexión mayor que 98% por lo general son posibles solo si ambos lados del sustrato han sido revestidos. En el caso de estos dos ejemplos el revestimiento en ambos lados de los sustratos da lugar a objetos, que son casi invisibles a simple vista y donde las reflexiones de la superficie son observables solo, por reflexión directa de fuentes de luz brillante.

Figura 7. Espectros de transmisión visible de los revestimientos de los ejemplos de Acry-IPA-ST-UP con diferente % en peso de diluyente reactivo (Dipentaeritritol pentacrilato) (Tabla 4) en plaquillas de vidrio revestidas por giro (un lado revestido); 1 = ejemplo 7 (0% en peso de diluyente); 2 = ejemplo 8 (2.7% en peso de diluyente); 3 = ejemplo 10 (11.2% en peso de diluyente), 4 = plaquillas de microscopio de vidrio no revestidas.

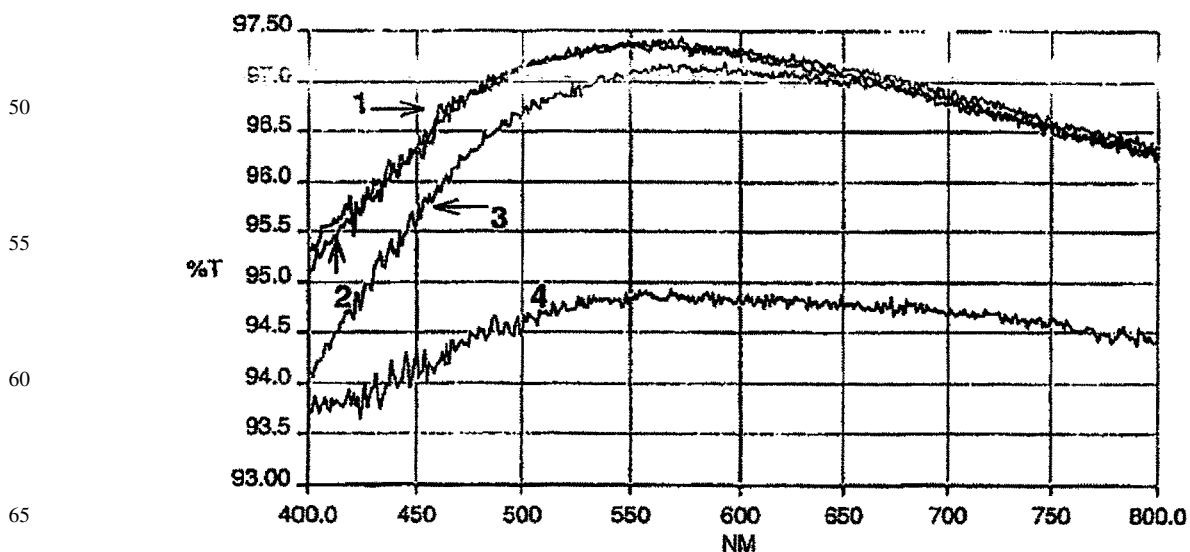
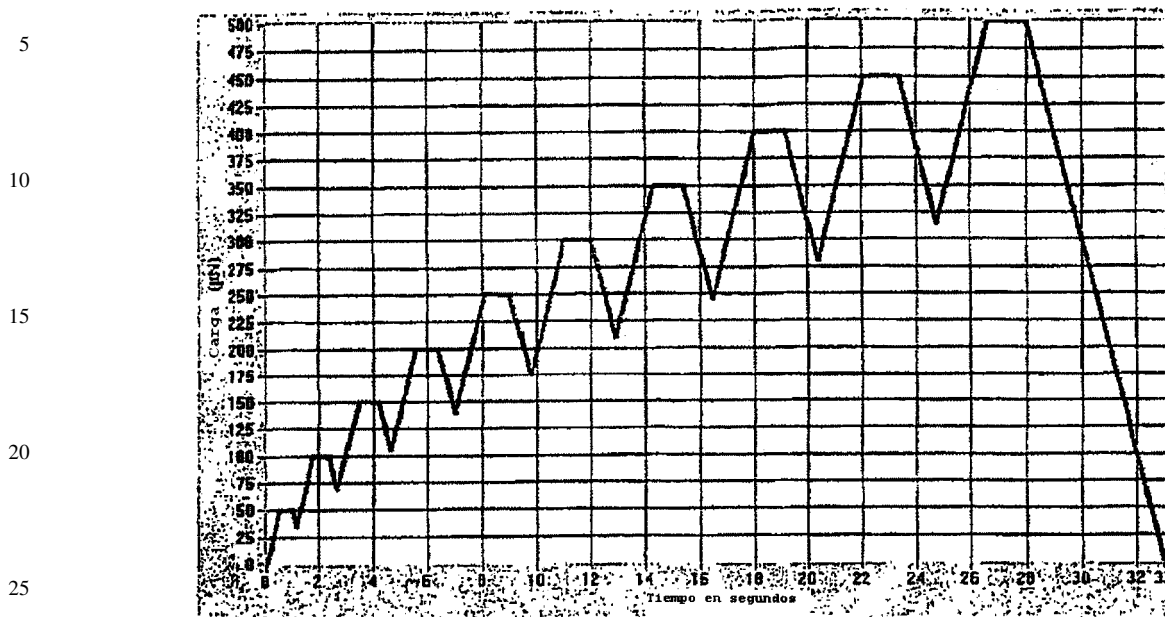
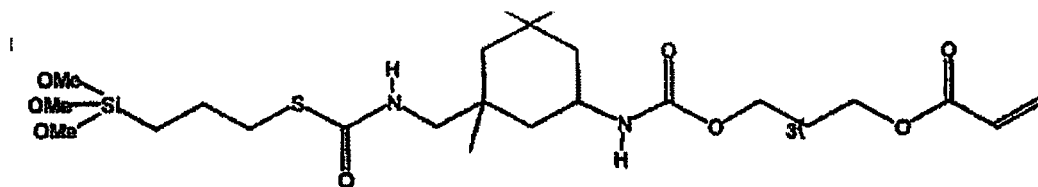


Figura 8. Función de carga típica usada para los Experimentos de indentación.



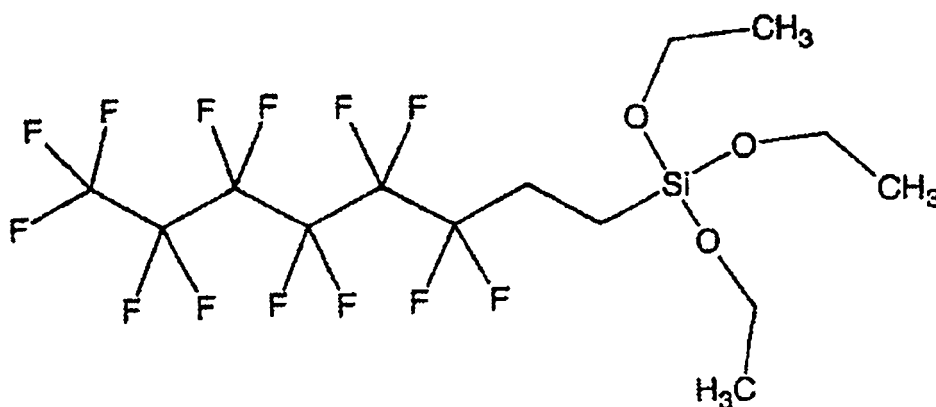
Fórmula II)

Int-12A



Fórmula III

1H,1H,2H,2H-(Perfluorooctil) trietoxisilano



ES 2 321 390 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de un revestimiento de superficie nano-estructurada y/o nano-porosa que tiene un espesor de entre 50-200 nm que comprende los pasos de
- a) aplicar una mezcla a un sustrato cuya mezcla comprende nano-partículas reactivas que tienen grupos orgánicos polimerizables en su superficie al menos un disolvente
- 10 b) inducir reticulación y/o polimerización en la mezcla aplicada el sustrato.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual las nano-partículas reactivas son partículas de óxido.
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2 en el cual las partículas son partículas de óxido de silicio o de óxido de circonio.
- 15 4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que las nano-partículas reactivas están alargadas.
- 20 5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el cual las nano-partículas reactivas tienen una relación de aspecto mayor de 5.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el cual las nano-partículas reactivas tienen una longitud de menos de 350 nm.
- 25 7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el cual la mezcla contiene entre 0,5 y 50% en peso de sólidos, definidos como todos los componentes excluyendo el solvente, con relación al peso total de la mezcla.
- 30 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el cual el solvente es metanol o isopropanol.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el cual la mezcla comprende diluyente reactivo en una cantidad de menos del 20% en base al peso total de la mezcla según se aplicó en la etapa a).
- 35 10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9, en el cual el diluyente reactivo tiene dos o más grupos polimerizables.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el cual la reticulación y/o polimerización es inducida por radiación de haces de electrones, radiación electromagnética, térmicamente o añadiendo humedad.
- 40 12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el cual la fracción de volumen de compuesto que tiene al menos un grupo polimerizable es menor que 1 - la fracción volumétrica de empaquetamiento compacto aleatorio de las nano-partículas.
- 45 13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el cual la reticulación es inducida aplicando radiación UV.
14. Un revestimiento, teniendo dicho revestimiento una superficie nano-estructurada y/o siendo nano-porosa, obtenible mediante el proceso de acuerdo con la reivindicación 1, teniendo dicho revestimiento un espesor de entre 50-200 nm, en el cual la transmisión, para al menos parte del espectro electromagnético entre 400 y 800 nm, es al menos un 0,5% más alto comparado con el mismo sustrato sin un revestimiento.
- 50 15. Un revestimiento de acuerdo con la reivindicación 14 que contiene una cantidad de nano-partículas reaccionadas entre 70-100% en peso, con respecto al peso del revestimiento.
- 55 16. Un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-15, teniendo una dureza igual a o mayor que 0,5 GPa, según se mide por nano-identación.
17. Un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-16, teniendo un módulo reducido igual a o mayor que 8 GPa, según se mide por nano-identación.
- 60 18. Un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-17, revestimiento que aumenta la transmisión en al menos un 1% para al menos parte del espectro electromagnético entre 400 y 800 nm si el recubrimiento está presente en un sustrato transparente en comparación con el mismo sustrato sin un revestimiento.
- 65 19. Un revestimiento de acuerdo con la reivindicación 18, revestimiento que aumenta la transmisión en al menos un 2%.

ES 2 321 390 T3

20. Un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-19, que tiene un ángulo estático de contacto del agua menor que 60°.

5 21. Un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-19, que tiene un ángulo estático de contacto del agua de más de 90°.

22. Un revestimiento de acuerdo con la reivindicación 21, que tiene un ángulo de contacto de más de 120°.

10 23. Uso de un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-22 como revestimiento antirreflejante.

24. Uso de un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-19 para aumentar el ángulo estático de contacto del agua de la superficie de un objeto con relación al mismo objeto sin un revestimiento.

15 25. Uso de un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-19 para disminuir el ángulo estático de contacto del agua de la superficie de un objeto con relación al mismo objeto sin un revestimiento.

26. Uso de un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-22 como una membrana.

20 27. Un artículo que comprende un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-22.

28. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 27, cuyo artículo es una pantalla.

25 29. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 27 ó 28, cuyo artículo es una pantalla de diodo de emisión de luz orgánica (OLED).

30 30. Un revestimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14-22 que muestra la absorción reversible de al menos una especie no reticulable.

31. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 27, cuyo artículo es un polarizador para una pantalla de cristal líquida (LCD).

32. Dispositivos LCD que comprenden un artículo de acuerdo con la reivindicación 31.

35 33. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 27, cuyo artículo es una película de polietileno tereftalato (PET) o película de celulosatriacetato (TAC).

34. Una pantalla que comprende el artículo de acuerdo con la reivindicación 33.

40

45

50

55

60

65