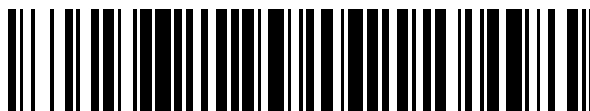


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 126**

51 Int. Cl.:
C01B 33/12 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08722184 .2**
96 Fecha de presentación: **14.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2128090**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Micropartículas huecas, método para la producción de las mismas, composición de revestimiento y artículo sobre el que se ha formado una película de revestimiento**

30 Prioridad:
16.03.2007 JP 2007069317

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2012

73 Titular/es:
Asahi Glass Company, Limited
Shin-Marunouchi Building 1-5-1 Marunouchi
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405, JP

72 Inventor/es:
KAWAI, Yohei y
YONEDA, Takashige

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 384 126 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

Micropartículas huecas, método para la producción de las mismas, composición de revestimiento y artículo sobre el que se ha formado una película de revestimiento.

5 La presente invención se refiere a partículas finas huecas, a un procedimiento de producción de las mismas, a una composición de revestimiento y a un artículo con una película de revestimiento que tiene un gran efecto antirreflejante y una excelente resistencia a los álcalis formados en dicho lugar.

Como película antirreflejante, hasta ahora, se han conocido las siguientes.

- (1) Una película antirreflejante que contiene partículas finas huecas que comprenden SiO_2 y un ligante (Documento de Patente 1).
- 10 (2) Una película antirreflejante conformada a partir de un ligante que contiene partículas finas huecas que comprenden SiO_2 y un compuesto orgánico de circonio (Documento de Patente 2).

15 Con respecto a la película antirreflejante del (1) anterior, como la resistencia a álcalis de las partículas finas huecas es insuficiente, el efecto antirreflejante de las partículas finas huecas se verá disminuida cuando la película se exponga a un álcali. Además, con respecto a la película antirreflejante del (2) anterior, aunque la resistencia a los álcalis del ligante sea favorable, la resistencia a los álcalis de las propias partículas finas huecas es insuficiente y, en consecuencia, el efecto antirreflejante de las partículas finas huecas se verá disminuida cuando la película se exponga a un álcali.

Documento de Patente 1: JP-A-2001-233611

Documento de Patente 2: JP-A-2003-298087

20 El documento US 2007/002798 A1 describe un procedimiento de tratamiento de una película óptica en el que se mejoran defectos del revestimiento fácilmente generados como irregularidades superficiales, rayas del revestimiento y cometa (fallo de cometa) cuando se reviste una capa funcional tal como una capa antirreflejante sobre una película de gran longitud, un aparato de tratamiento de película óptica y un procedimiento de fabricación de película óptica.

25 El documento WO 2006/009132 A1 describe partículas finas huecas y esféricas basadas en sílice que tienen un material poroso y/o cavidades en el interior de la envuelta externa, en donde dichas partículas muestran un bajo índice de refracción.

30 La presente invención proporciona partículas finas huecas con las que puede obtenerse una película de revestimiento que tiene un gran efecto antirreflejante y excelente resistencia a los álcalis, un procedimiento de producción de la misma, una composición de revestimiento con la que puede formarse una película de revestimiento con un gran efecto antirreflejante y excelente resistencia a los álcalis, y un artículo que mantiene un gran efecto antirreflejante durante un largo período de tiempo.

La presente invención proporciona lo siguiente:

- 35 1. Partículas finas huecas que contienen SiO_2 como componente principal y que contienen Zr, en las que el contenido de Zr (calculado como ZrO_2), oscila desde 0,1 a 15 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 ,
 en donde Zr es segregada en la capa más externa de la envuelta,
 en donde el tamaño de partícula primaria de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 100 nm, medido por observación con un microscopio electrónico de transmisión, y en el que el tamaño medio aglomerada de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 300 nm, medido por un procedimiento de dispersión dinámica de la luz.
- 40 2. Una composición de revestimiento que contiene las partículas finas huecas definidas en el punto 1 y un medio de dispersión.
3. La composición de revestimiento de acuerdo con el punto 2, que contiene además un ligante.
- 45 4. Un artículo que comprende un sustrato y una película de revestimiento fabricada de la composición de revestimiento definida en los puntos 2 ó 3 conformada sobre el sustrato.
5. Un procedimiento para producir partículas finas huecas que contiene SiO_2 como el componente principal y que contiene Zr, que comprende
 - (a) una etapa, en una dispersión que contiene un material precursor de SiO_2 , de un compuesto de circonio y partículas finas huecas, que precipitan una envuelta que contiene SiO_2 como

componente principal y que contienen Zr sobre la superficie de cada partícula fina del núcleo para obtener partículas del núcleo/de la envuelta, y

- 5 (b) una etapa de disolver o descomponer las partículas finas del núcleo de las partículas finas del núcleo/de la envuelta, en la que la cantidad de compuesto de circonio (calculado como ZrO_2) oscila desde 0,1 a 15 partes en masa respecto a 100 partes en masa de la cantidad del material precursor de SiO_2 (calculado como SiO_2),

en donde en la etapa (a), en una dispersión que contiene un material precursor de SiO_2 y partículas finas del núcleo, una envuelta fabricada de SiO_2 es precipitado en la superficie de cada partícula fina del núcleo,

y después un compuesto de circonio se añade para segregar Zr sobre la capa más externa de la envuelta,

- 10 en donde el tamaño medio de la partícula fina de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 100 nm, medido por observación con un microscopio electrónico de transmisión, y en donde el tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 300 nm, medido por un procedimiento de dispersión dinámica de la luz.

- 15 6. El procedimiento para producir partículas finas huecas de acuerdo con el punto 5, en donde el material precursor de SiO_2 es ácido silícico, un silicato o un silano hidrolizable.

7. El procedimiento para producir partículas finas huecas de acuerdo con los puntos 5 ó 6, en donde el compuesto de circonio es un compuesto quelato de circonio, un compuesto alcoholato de circonio, o un ácido orgánico de circonio o un ácido inorgánico de circonio.

- 20 De acuerdo con las partículas finas huecas de la presente invención, puede obtenerse una película de revestimiento con un gran efecto antirreflejante y excelente resistencia a los álcalis.

Con la composición de revestimiento de la presente invención, puede conformarse una película de revestimiento que tiene un gran efecto antirreflejante y excelente resistencia a los álcalis.

El artículo de la presente invención puede mantener un gran efecto antirreflejante durante un largo período de tiempo.

- 25 De acuerdo con el procedimiento para producir las partículas finas huecas de la presente invención, pueden producirse partículas finas huecas con las que pueda obtenerse una película de revestimiento que tenga un gran efecto antirreflejante y excelente resistencia a los álcalis.

PARTICULAS FINAS HUECAS

- 30 Las partículas finas huecas son partículas que tienen cada una un espacio de aire en el interior de la envuelta. Las partículas finas huecas pueden, por ejemplo, ser partículas finas huecas esféricas, partículas finas huecas en forma de fibra, partículas finas huecas tubulares o partículas finas huecas con forma de envuelta. Las partículas finas huecas fibrosas son partículas finas huecas cuya longitud en la dirección extendida es de mayor longitud que la longitud en dirección perpendicular a la dirección extendida. Las partículas finas huecas fibrosas pueden ser partículas primarias o pueden ser partículas secundarias que son aglomerados de una pluralidad de partículas finas huecas.

- 35 Las partículas finas huecas contienen SiO_2 como componente principal y contienen Zr. El Zr forma preferiblemente un óxido de material compuesto con Si dada la resistencia a los álcalis de las partículas finas huecas. El Zr es segregado a la capa más externa de la envuelta más bien que existir en toda la envuelta de las partículas finas huecas, por lo que el efecto de proteger la capa interna de SiO_2 tiende a ser elevado, llevando así a una excelente resistencia a los álcalis.

- 40 La proporción de SiO_2 es, preferiblemente, de al menos 90% en masa en las partículas finas huecas (100% en masa) con objeto de suprimir el índice de refracción de las partículas finas huecas.

- 45 El contenido de Zr (calculado como ZrO_2) oscila desde 0,1 a 15 partes en masa, preferiblemente desde 0,3 a 10 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 . Cuando la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) es al menos de 0,1 partes en masa, se verá favorecida la resistencia a los álcalis de las partículas finas huecas. Cuando la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) es como máximo 15 partes en masa, se verá suprimido el índice de refracción de las partículas finas huecas.

- 50 El tamaño medio de partículas aglomeradas de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 300 nm, más preferiblemente desde 10 a 100 nm. Si el tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas es al menos de 5 nm, se forma un espacio de aire suficiente entre las partículas finas huecas adyacentes, por lo que el índice de refracción de la película de revestimiento será bajo, llevando así a un efecto antirreflejante elevado.

Cuando el tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas es como máximo de 300 nm, la

dispersión de la luz se verá suprimida, por lo que se obtendrá una película de revestimiento con gran transparencia.

El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas es el tamaño medio de partículas aglomerada de las partículas finas huecas en un medio de dispersión y se mide por el procedimiento de dispersión dinámica de la luz.

- 5 El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 100 nm, de forma particularmente preferible de 5 a 50 nm. Cuando el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas está dentro de estos intervalos, se obtendrá un gran efecto antirreflejante de la película de revestimiento.

El tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas es el promedio de los tamaños de partícula de 100 partículas finas huecas seleccionadas al azar por observación con un microscopio electrónico de transmisión.

- 10 En el caso de partículas finas huecas con forma fibrosa, tubular o de envuelta, etc., el eje principal es considerado como tamaño de la partícula.

El índice de refracción de las partículas finas huecas oscila, preferiblemente, de 1,1 a 1,4, más preferiblemente de 1,2 a 1,35. Cuando el índice de refracción de las partículas finas huecas es al menos 1,1, es probable que se obtenga una película de revestimiento que tenga un índice de refracción de al menos 1,2, y se obtendrá una película de revestimiento que tenga un gran efecto antirreflejante cuando se use vidrio como sustrato. Además, cuando el índice de refracción de las partículas finas huecas es al menos 1,1, se obtendrá una envuelta con el suficiente espesor, por lo que se elevará la resistencia de las partículas finas huecas.

- 15

Cuando el índice de refracción de las partículas finas huecas es como máximo de 1,4, es probable que se obtenga una película de revestimiento que tenga un índice de refracción de como máximo 1,4, y se obtendrá una gran película de revestimiento que tiene un gran efecto antirreflejante cuando se usa vidrio como sustrato.

- 20

El índice de refracción de las partículas finas huecas es el índice de refracción a 550 nm, y se calcula midiendo el índice de refracción con un refractómetro, dispersadas en un medio de dispersión o en forma de una película de revestimiento con un ligante, que se calcula por la fracción en volumen.

Las partículas finas huecas de la presente invención pueden contener un metal distinto de Si y Zr, tal como Al, Cu, Ce, Sn, Ti, Cr, Co, Fe, Mn, Ni ó Zn dentro de un intervalo que no perjudica los efectos de la presente invención.

- 25

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR PARTÍCULAS FINAS HUECAS

Las partículas finas huecas se producen, preferiblemente, por un procedimiento de producción que comprende las siguientes etapas (a) y (b).

- 30 (a) Una etapa, en una dispersión que contiene un material precursor de SiO₂, de un compuesto de circonio y partículas finas de núcleo en un medio de dispersión, que precipita una envuelta que contiene SiO₂ como componente principal y que contiene Zr en la superficie de cada partícula fina del núcleo para obtener partículas del núcleo/de la envuelta.

(b) Una etapa de disolver o descomponer las partículas finas del núcleo de las partículas del núcleo/de la envuelta.

- 35 Etapa (a):

Las partículas finas del núcleo son tales que el tamaño medio de partícula primaria oscila desde 5 a 100 nm, y el tamaño medio de partícula aglomerada oscila desde 5 a 300 nm. Su material puede, por ejemplo, descomponerse por el calor en partículas finas orgánicas (tales como las micelas de tensioactivos, polímero orgánico soluble en agua, resina de estireno o una resina acrílica), partículas finas inorgánicas solubles en ácido (tal como ZnO, NaAlO₂, CaCO₃ o ZnCO₃ básico) o partículas finas inorgánicas fotosolubles (tal como ZnS, CdS o ZnO).

- 40

El material precursor de SiO₂ es preferiblemente ácido silícico, un silicato, un silano hidrolizable (tal como un tetraalcoxisilano C₁₋₄ tal como tetrametoxisilano o tetraetoxisilano) o similar.

El compuesto de circonio puede, por ejemplo, ser un compuesto quelato de circonio, un alcoholato de circonio, una sal de ácido orgánico de circonio o una sal de ácido inorgánico de circonio y es, preferiblemente, un compuesto quelato de circonio dada la estabilidad de las partículas finas huecas.

- 45

El compuesto quelato de circonio puede, por ejemplo, ser acetilacetato de circonio o tributoxiestearato de circonio y es, preferiblemente, acetilacetato de circonio dada la estabilidad de las partículas finas huecas.

El alcoholato de circonio puede ser, por ejemplo, etóxido de circonio, propóxido de circonio, isopropóxido de circonio o butóxido de circonio.

- 50 La sal de ácido orgánico de circonio puede ser, por ejemplo, acetato de circonio o estearato de circonio.

La sal de ácido inorgánico de circonio puede ser, por ejemplo, nitrato de circonio o sulfato de circonio.

5 El contenido de compuesto de circonio (calculado como ZrO_2) en el medio de dispersión oscila desde 0,1 a 15 partes en masa, preferiblemente de 0,3 a 10 partes en masa respecto a 100 partes en masa de la cantidad de material precursor de SiO_2 (calculado como SiO_2). Cuando el contenido de compuesto de circonio (calculado como ZrO_2) es al menos 0,1 partes en masa, la resistencia a los álcalis de las partículas finas huecas se verá favorecida. Cuando el contenido de compuesto de circonio (calculado como ZrO_2) es como máximo 15 partes en masa, el índice de refracción de las partículas finas huecas se verá suprimido.

10 El medio de dispersión puede ser, por ejemplo, agua, un alcohol (tal como metanol, etanol o isopropanol), una cetona (tal como acetona o metil-etil-cetona), un éter (tal como tetrahidrofurano o 1,4-dioxano), un éster (tal como acetato de etilo o acetato de metilo), un éter de glicol (tal como monoalquiléter de etilenglicol), un compuesto que contiene nitrógeno (tal como N,N-dimetilacetamida o N,N-dimetilformamida) o un compuesto que contiene azufre (tal como dimetilsulfóxido).

15 El medio de dispersión contiene agua en una cantidad preferiblemente, de 5 a 100 % en masa, de forma particularmente preferible de 10 a 50% en masa respecto a 100% en masa del medio de dispersión, ya que se necesita agua para la hidrólisis del material precursor de SiO_2 .

20 El pH del medio de dispersión es preferiblemente al menos 7, más preferiblemente al menos 8, de forma particularmente preferible de 9 a 10, desde un punto de vista tal que es probable que el material precursor de SiO_2 es probable que sea polimerizado de forma tridimensional para formar la envuelta. En un caso en que las partículas finas inorgánicas solubles en ácido se usan como partículas finas del núcleo, se prefiere un pH en el que las partículas finas huecas no estén disueltas, es decir, al menos 8.

25 De acuerdo con la presente invención, en la etapa (a), en la dispersión que contiene un material precursor de SiO_2 y partículas finas del núcleo, en la superficie de cada una de las partículas finas del núcleo se precipita una envuelta que comprende SiO_2 , y después se añade un compuesto de circonio para segregar Zr sobre la capa más externa de la envuelta. Es más preferido añadir el compuesto de circonio a la dispersión después se precipita al menos preferiblemente 1/2, de forma particularmente preferible desde 3/4 a 4/4 respecto a la masa de SiO_2 .

Etapa (b):

En el caso de que las partículas finas del núcleo sean partículas finas inorgánicas solubles en ácido, las partículas finas del núcleo pueden disolverse y eliminarse añadiendo un ácido.

30 El ácido puede ser, por ejemplo, un ácido inorgánico (tal como ácido hidrocórico, ácido sulfúrico o ácido nítrico), un ácido orgánico (tal como ácido fórmico o ácido acético) o una resina de intercambio catiónico ácida.

COMPOSICIÓN DEL REVESTIMIENTO

La composición de revestimiento de la presente invención contiene partículas finas huecas y un medio de dispersión y, si el caso lo requiere, un ligante.

35 El medio de dispersión puede ser, por ejemplo, agua, un alcohol (tal como metanol, etanol o isopropanol), una cetona (tal como acetona o metiletilcetona), un éter (tal como tetrahidrofurano o 1,4-dioxano), un éster (tal como acetato de etilo o acetato de metilo), un éter de glicol (tal como monoalquiléter de etilenglicol), un compuesto que contiene nitrógeno (tal como N,N-dimetilacetamida o N,N-dimetilformamida) o un compuesto que contiene azufre (tal como dimetilsulfóxido).

40 El ligante puede ser, por ejemplo, un silano hidrolizable (tal como tetrametoxisilano o tetraetoxisilano), un oligómero de ácido silícico obtenido hidrolizando un silano hidrolizable, un compuesto de silicio con un grupo silanol (tal como ácido silícico o trimetilsilanol), gel de sílice activa (tal como vidrio soluble u ortosilicato de sodio) o un polímero orgánico (tal como polietilenglicol, un derivado de poliacrilamida o poli(alcohol vinílico).

Es más preferido añadir un compuesto de circonio al ligante, por lo cual mejorará la resistencia a los álcalis de las partículas finas huecas.

45 La proporción en masa de las partículas finas huecas frente al ligante (partículas finas huecas/ligante) oscila, preferiblemente, de 10/0 a 5/5, más preferiblemente de 9/1 a 7/3. Cuando la proporción en masa de las partículas finas huecas/ligante está dentro de estos intervalos, puede formarse una película de revestimiento que tenga una suficiente resistencia a los álcalis, cuyo índice de refracción se mantenga bajo, y que tenga un gran efecto antirreflejante.

50 La concentración del contenido de sólidos de la composición de revestimiento de la presente invención oscila, preferiblemente, desde 0,1 a 20% en masa.

La composición de revestimiento de la presente invención puede contener partículas finas huecas distintas de las

partículas finas huecas de la presente invención o partículas finas sólidas dentro de un intervalo que no perjudique los resultados de la presente invención. En un caso de este tipo, el tamaño medio de la partícula aglomerada de tales partículas finas inorgánicas en la dispersión que contiene las partículas finas huecas de la presente invención, y las partículas finas huecas distintas de las partículas finas huecas de la presente invención o las partículas finas sólidas oscila, preferiblemente, desde 5 a 300 nm, más preferiblemente desde 10 a 100 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada puede medirse por un procedimiento de dispersión dinámica de la luz.

La composición de revestimiento de la presente invención puede contener aditivos conocidos tales como una sal de metal alcalinotérreo tal como cloruro, nitrato, sulfato, formiato o un acetato de, por ejemplo, Mg, Ca, Sr o Ba; un catalizador de curado tal como un ácido inorgánico, un ácido orgánico, una base, un compuesto quelato metálico, una sal de amonio cuaternario o un compuesto orgánico de estaño; partículas finas inorgánicas que muestran propiedades de protección frente a la radiación ultravioleta, propiedades de protección frente a la radiación infrarroja o propiedades electroconductoras; o un pigmento, un colorante o un tensioactivo.

ARTÍCULO CON UNA PELÍCULA DE REVESTIMIENTO CONFORMADA

El artículo de la presente invención es un artículo con una película de revestimiento fabricada de la composición de revestimiento de la presente invención conformada sobre él.

El espesor de la película de revestimiento oscila, preferiblemente, desde 50 a 300 nm, más preferiblemente desde 80 a 200 nm. Cuando el espesor de la película de revestimiento es al menos 50 nm, tendrá lugar la interferencia de la luz, por lo que se desarrollará el comportamiento antirreflejante. Cuando el espesor de la película de revestimiento es como máximo 300 nm, puede formarse una película sin rotura.

El espesor de la película de revestimiento se obtiene midiendo la interfase entre la superficie revestida y la superficie no revestida mediante un rugosímetro.

El índice de refracción de la película de revestimiento oscila, preferiblemente, desde 1,2 a 1,4, más preferiblemente desde 1,23 a 1,35. Cuando el índice de refracción de la película de revestimiento es al menos 1,2, la luz reflejada en la parte superior de la superficie de la película y la luz reflejada sobre la parte inferior de la superficie de la película están desplazadas por interferencia, por lo que se obtiene una película de revestimiento con un gran efecto antirreflejante. Cuando el índice de refracción de la película de revestimiento es como máximo 1,4, la luz reflejada sobre la parte superior de la película y la luz reflejada sobre la parte inferior de la superficie de la película están desplazadas por interferencia, por lo que se obtendrá una película de revestimiento con un gran efecto antirreflejante cuando se usa vidrio como sustrato. El índice de refracción de la película de revestimiento oscila, preferiblemente, desde 0,0 a 1,4%, más preferiblemente desde 0,0 a 1,0%.

El índice de refracción de la película de revestimiento es un índice de refracción a 550 nm y se mide mediante un refractómetro.

La película de revestimiento se forma aplicando la composición de revestimiento de la presente invención a la superficie de un sustrato y secándola.

La película de revestimiento, preferiblemente, se calienta o se cuece adicionalmente dada la resistencia de la película.

El material del sustrato puede ser, por ejemplo, vidrio, un metal, un polímero orgánico o silicona, y el sustrato puede ser un sustrato con cualquier película de revestimiento formada de forma preliminar en dicho lugar. Como vidrio, puede usarse no sólo vidrio liso formado por un procedimiento de flotación o similar sino también vidrio labrado obtenido por un procedimiento de descarga suministrando vidrio fundido entre un miembro de laminación con irregularidades impresas en la superficie y otro miembro de laminación. Particularmente, puede usarse preferiblemente un vidrio labrado que tiene una película de revestimiento formada aplicando y secando la composición de revestimiento de la presente invención como vidrio protector de las células solares. En un caso de este tipo, la película de revestimiento se forma, preferiblemente, sobre la superficie lisa (una superficie con un bajo grado de irregularidades) del vidrio labrado. El polímero orgánico puede ser, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno) (en adelante denominado PET), policarbonato, poli(metacrilato de metilo) o tri(acetato de acetilo).

La forma del sustrato puede ser, por ejemplo, una chapa o una película.

En el artículo de la presente invención puede formarse otra capa funcional (tal como una capa que mejora la adherencia o una capa protectora) dentro de un intervalo que no perjudica los efectos de la presente invención. En la presente invención, se prefiere que sólo se forme la película de revestimiento de la presente invención, dada la productividad y la durabilidad.

Como procedimiento de revestimiento, puede mencionarse un procedimiento conocido como revestimiento de barras, revestimiento por hilera, revestimiento por huecograbado, revestimiento por laminación, revestimiento por fluencia, revestimiento por pulverización, revestimiento por pulverización en línea o revestimiento por inmersión. El revestimiento por pulverización en línea es un procedimiento de revestimiento por pulverización en la misma línea

por la formación del sustrato, y puede producir artículos a bajo coste y es útil, ya que puede omitirse una etapa de recalentamiento del sustrato.

5 Las partículas finas huecas de la presente invención anteriormente descritas son partículas finas huecas que contienen SiO₂ como componente principal y que contienen Zr, en las que el contenido de Zr (calculado como ZrO₂), oscila desde 0,1 a 15 partes en masa respecto a las 100 partes en masa de SiO₂, en el que Zr se segrega a la capa más externa de la envuelta, en donde el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 100 nm, medidos por observación con un microscopio electrónico de transmisión, y en donde el tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 300 nm, medidos mediante un procedimiento de dispersión dinámica de la luz y, en consecuencia, su índice de refracción es suprimido y tienen una excelente resistencia a los álcalis. Por ello, puede obtenerse una película de revestimiento con un gran efecto antirreflejante y excelente resistencia a los álcalis.

15 El procedimiento anteriormente descrito para producir partículas finas huecas de la presente invención comprende (a) una etapa, en una dispersión que contiene material precursor de SiO₂, de un compuesto de circonio y partículas finas del núcleo, que precipitan una envuelta que contiene SiO₂ como componente principal y que contiene Zr en la superficie de cada partícula fina del núcleo para obtener partículas del núcleo/de la envuelta, y (b) una etapa de disolver o descomponer partículas finas huecas del núcleo/de la envuelta, en donde la cantidad de compuesto de circonio (calculado como ZrO₂) oscila desde 0,1 a 15 partes en masa respecto a 100 partes en masa de la cantidad de material precursor de SiO₂ (calculado como SiO₂), en donde en la etapa (a), en una dispersión que contiene material precursor de SiO₂ y partículas finas del núcleo, una envuelta fabricada de SiO₂ precipita en la superficie de cada partícula fina del núcleo, y después se añade un compuesto de circonio para segregar Zr sobre la capa más externa de la envuelta, en donde el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 100 nm, medido por la observación con un microscopio electrónico de transmisión, y en donde el tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 300 nm, medido por un procedimiento de dispersión dinámica de la luz, y en consecuencia pueden producirse partículas finas huecas con las que puede obtenerse una película de revestimiento que tenga un gran efecto antirreflejante y excelente resistencia a los álcalis.

25 Con la composición de revestimiento de la presente invención anteriormente descrita, que contiene las partículas finas huecas de la presente invención con un índice de refracción suprimido y que tenga excelente resistencia a los álcalis, puede formarse una película de revestimiento con un gran efecto antirreflejante y excelente resistencia a los álcalis.

30 El artículo de la presente invención anteriormente descrito tiene una película de revestimiento fabricada de la composición de revestimiento de la presente invención formada sobre un sustrato y, en consecuencia, puede mantener un gran efecto antirreflejante durante un largo período de tiempo.

Ejemplos

35 Actualmente, la presente invención se describirá con mayor detalle con referencia a los Ejemplos. Sin embargo, debería comprenderse que eso no significa que la presente invención se limite a tales Ejemplos específicos.

Los Ejemplos 1 a 11 son Ejemplos de la presente invención, y los Ejemplos 12 a 18 son Ejemplos Comparativos.

TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA PRIMARIA DE LAS PARTÍCULAS FINAS HUECAS

40 El tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas se mide como sigue. Una dispersión de las partículas finas huecas se diluyó a 0,1% en masa con etanol, muestreada sobre una membrana de colodión y se observó con un microscopio electrónico de transmisión (manufacturado por Hitachi Limited, H-9000). Se seleccionaron al azar cien partículas finas huecas, se midieron los tamaños de partícula de las partículas finas huecas respectivas, y se obtuvo la media de los tamaños de partícula de cien partículas finas huecas para determinar el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas.

TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA AGLOMERADA DE LAS PARTÍCULAS FINAS HUECAS

45 El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas se midió con un analizador granulométrico por dispersión dinámica de la luz (manufacturado por NIKKISO CO., LTD., Microtrac UPA)

CANTIDAD DE Zr CONTENIDO EN LAS PARTÍCULAS FINAS HUECAS

50 La cantidad de Zr (calculado como ZrO₂) contenido en las partículas finas huecas se obtuvo midiendo las cantidades de Si y Zr mediante un analizador de fluorescencia de rayos X (manufacturado por Rigaku Corporation, RIX3000), obteniendo sus cantidades calculadas en forma de óxido, y calculando la cantidad de Zr (calculado como ZrO₂) respecto a 100 partes en masa de SiO₂.

REFLECTANCIA MÍNIMA

La reflectancia de la película de revestimiento sobre el sustrato a entre 380 y 1.200 nm se midió con un

espectrofotómetro (manufacturado por Hitachi Limited, modelo U-4100) para obtener el mínimo valor de la reflectancia (mínima reflectancia).

5 Como ensayo de resistencia a los álcalis, un artículo se sumergió durante 24 horas en una solución acuosa de hidróxido de sodio al 3% en masa, y se midió la reflectancia de la misma manera para obtener el valor mínimo de la reflectancia (reflectancia mínima).

Se determinó la diferencia (Δ reflectancia) entre la reflectancia mínima después del ensayo de resistencia a los álcalis y la reflectancia mínima inicial (antes del ensayo de resistencia a los álcalis).

Preparación de la solución de oligómero de ácido silícico:

10 A 95 g de una solución de etanol de tetraetoxisilano (concentración del contenido de sólidos: 5% en masa calculado como SiO_2) se añadieron 5 g de una solución acuosa de ácido nítrico al 60% en masa, por lo que tetraetoxisilano se hidrolizó para obtener una solución de oligómero de ácido silícico (concentración de contenido de sólido: 5% en masa).

Ejemplo 1

15 A un recipiente de vidrio de 200 ml, se añadieron 58,984 g de etanol, 30,000 g de solución dispersada en agua de partículas finas de ZnO (tamaño medio de partícula primaria: 20 nm, tamaño medio de partícula aglomerada: 40 nm, concentración de contenido sólido: 20% en masa) y 10,000 g de tetraetoxisilano (concentración del contenido de sólido: 28,84% en masa calculado como SiO_2), y se añadió 1,000 g de de una solución acuosa de amoníaco al 28% en masa para ajustar el pH a 10, seguido de agitación a 20°C durante 4 horas. Después, se añadieron 0,016 g de acetilacetato de circonio (0,14 partes en masa calculado como ZrO_2 respecto a 100 partes en masa de tetraetoxisilano calculado como SiO_2), seguido de agitación a 20°C durante 2 horas para obtener 100,000 g de una dispersión de partículas del núcleo/de la envuelta (concentración del contenido de sólidos: 8,88 % en masa). En cada partícula del núcleo/de la envuelta precipitó principalmente SiO_2 en la parte interna de la capa de la envuelta, y se segregó Zr en la capa más externa de la envuelta. En consecuencia, la estructura era tal que el contenido de Zr se incrementaba con un gradiente desde la parte de la capa interna de la envuelta hasta la capa más externa de la envuelta.

20 A 100 g de la dispersión de partículas del núcleo/de la envuelta se añadieron 100 g de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida (capacidad total de intercambio: al menos 2,0 meq./ml), seguido de agitación durante una hora y, después de que el pH llegaba a 4, la resina de intercambio catiónico fuertemente ácida se eliminaba por filtración para obtener una dispersión de partículas finas huecas. La dispersión se concentró por ultrafiltración hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa. La dispersión se observó con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas era de 30 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas era de 60 nm, y la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) contenido en las partículas finas hueca será de 0,14 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 .

35 A un recipiente de vidrio de 200 ml se añadieron 6 g de la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas huecas, 6 g de una solución de oligómero de ácido silícico (concentración del contenido de sólidos: 5% en masa) y 88 g de etanol, seguido de agitación durante 10 minutos para obtener una composición de revestimiento (concentración del contenido de sólidos: 1,5 % en masa).

40 La composición de revestimiento se aplicó a la superficie de un sustrato de vidrio (100 mm x 100 mm x 3,5 mm de espesor) se secó con etanol y se revistió por centrifugación a un número de revoluciones de 200 rpm durante 60 segundos para su uniformización, y se coció a 650°C durante 10 minutos para formar una película de revestimiento con un espesor de 100 nm, y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

45 Se obtuvo una dispersión de partículas finas huecas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 58,681 g y la cantidad de acetilacetato de circonio se cambió a 0,320 g (2,8 partes en masa calculado como ZrO_2 respecto a 100 partes en masa de tetraetoxisilano calculado como SiO_2). La dispersión se concentró hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa por ultrafiltración. La dispersión se observó con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas era de 30 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas era de 70 nm, y la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) contenido en las partículas finas huecas era de 2,8 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 .

50 Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas huecas del Ejemplo 2 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

55

Ejemplo 3

Se obtuvo una dispersión de partículas finas huecas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 57,391 g y la cantidad de acetilacetato de circonio se cambió a 1,609 g (14,1 partes en masa calculado como ZrO_2 respecto a 100 partes en masa de tetraetoxisilano calculado como SiO_2). La dispersión se concentró hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa por ultrafiltración. La dispersión se observó con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas era de 30 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas era de 90 nm, y la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) contenido en las partículas finas huecas era de 14,1 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 .

Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas huecas del Ejemplo 3 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se obtuvo una dispersión de partículas finas huecas de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 58,710 g y se usaron 0,290 g de acetato de circonio (5,5 partes en masa calculado como ZrO_2 respecto a 100 partes en masa de tetraetoxisilano calculado como SiO_2) en lugar de 0,320 g de acetilacetato de circonio. La dispersión se concentró hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa por ultrafiltración. La dispersión se observó con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas era de 30 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas era de 80 nm, y la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) contenido en las partículas finas huecas era de 5,5 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 .

Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas huecas del Ejemplo 4 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

Se obtuvo una dispersión de partículas finas huecas de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 58,708 g y se emplearon 0,292 g de tributoxiestearato de circonio (2,1 partes en masa calculado como ZrO_2 respecto a 100 partes en masa de tetraetoxisilano calculado como SiO_2) en lugar de 0,320 g de acetilacetato de circonio. La dispersión se concentró hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa por ultrafiltración. La dispersión se observó con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas era de 30 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas era de 70 nm, y la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) contenido en las partículas finas huecas era de 2,1 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 .

Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas huecas del Ejemplo 5 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Se obtuvo una dispersión de partículas finas huecas de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 58,713 g y se emplearon 0,287 g de butóxido de circonio (3,2 partes en masa calculado como ZrO_2 respecto a 100 partes en masa de tetraetoxisilano calculado como SiO_2) en lugar de 0,320 g de acetilacetato de circonio. La dispersión se concentró por ultrafiltración hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa. La dispersión se observó con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas era de 30 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas era de 80 nm, y la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) contenido en las partículas finas huecas era de 3,2 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 .

Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas huecas del Ejemplo 6 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

A un recipiente de vidrio de 200 ml, se añadieron 5,25 g de la dispersión (concentración de contenido de sólidos: 20% en masa) de partículas finas huecas del Ejemplo 2, 9 g de una solución de oligómero de ácido silícico

(concentración de contenido de sólidos: 5% en masa) y 85,75 g de etanol, seguido de agitación durante 10 minutos para obtener una composición de revestimiento (concentración de contenido de sólidos: 1,5% en masa).

5 Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la composición de revestimiento del Ejemplo 7 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8

10 A un recipiente de vidrio de 200 ml, se añadieron 4,5 g de la dispersión (concentración de contenido de sólidos: 20% en masa) de partículas finas huecas del Ejemplo 2, 12 g de una solución de oligómero de ácido silícico (concentración de contenido de sólidos: 5% en masa) y 83,5 g de etanol, seguido de agitación durante 10 minutos para obtener una composición de revestimiento (concentración de contenido de sólidos: 1,5% en masa).

Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la composición de revestimiento del Ejemplo 8 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9

15 A un recipiente de vidrio de 200 ml, se añadieron 7,5 g de la dispersión (concentración de contenido de sólidos: 20% en masa) de partículas finas huecas del Ejemplo 2, y 92,5 g de etanol, seguido de agitación durante 10 minutos para obtener una composición de revestimiento (concentración de contenido de sólidos: 1,5% en masa).

20 Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la composición de revestimiento del Ejemplo 9 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 10

25 La composición de revestimiento del Ejemplo 2 se aplicó a la superficie de una película PET (100 mm x 100 mm x 0,2 mm de espesor) se secó con etanol y se revistió por centrifugación a un número de revoluciones de 200 rpm durante 60 segundos para su uniformización, y se calentó a 100°C durante 10 minutos para formar una película de revestimiento con un espesor de 100 nm, y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 11

30 A un recipiente de vidrio de 200 ml, se añadieron 58,681 g de etanol, 30,000 g de un sol dispersado en agua de partículas finas de ZnO (tamaño medio de partícula primaria: 20 nm, tamaño medio de partícula aglomerada: 40 nm, concentración de contenido de sólidos: 20% en masa), 10,000 g de tetraetoxisilano (concentración del contenido de sólidos: 28,84% en masa calculado como SiO₂), y 0,320 g de acetilacetato de circonio (2,8 partes en masa calculado como ZrO₂ respecto a 100 partes en masa de tetraetoxisilano calculado como SiO₂), y se añadió 1,000 g de solución acuosa de amoníaco al 28% en masa para ajustar el pH a 10, seguido de agitación a 20°C durante 6 horas para obtener 100,000 g de una dispersión de partículas del núcleo/de la envuelta (concentración del contenido de sólidos: 8,88 % en masa)

40 A 100 g de la dispersión de partículas del núcleo/de la envuelta se añadieron 100 g de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida (capacidad total de intercambio: al menos 2,0 meq./ml), seguido de agitación durante una hora y, después de que el pH llegaba a 4, la resina de intercambio catiónico fuertemente ácida se eliminaba por filtración para obtener una dispersión de partículas finas huecas. La dispersión se concentraba por ultrafiltración hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa. La dispersión se observaba con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas era de 30 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas era de 80 nm, y la cantidad de Zr (calculado como ZrO₂) contenido en las partículas finas hueca será de 2,8 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO₂.

45 Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formaba sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usaba la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas huecas del Ejemplo 11 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 12

50 Se obtuvo una dispersión de partículas finas huecas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 59,000 g y no se añadió acetilacetato de circonio. La dispersión se concentró por ultrafiltración hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa. La dispersión se observó con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual el tamaño medio de partícula primaria de las partículas

finas huecas era de 30 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas era de 60 nm, y la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) contenido en las partículas finas huecas era de 0 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 .

5 Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usaba la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas huecas del Ejemplo 12 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 13

10 Se obtuvo una dispersión de partículas finas huecas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 58,993 g y la cantidad de acetilacetato de circonio se cambiaba a 0,007 g (0,06 partes en masa calculado como ZrO_2 respecto a 100 partes en masa de tetraetoxisilano calculado como SiO_2). La dispersión se concentró por ultrafiltración hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa. La dispersión se observó con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas era de 30 nm. El tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas era de 60 nm, y la cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) contenido en las partículas finas huecas era de 0,06 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 .

15 Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas del Ejemplo 13 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

20 Ejemplo 14

Se obtuvo una dispersión de partículas finas huecas de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la cantidad de etanol se cambió a 57,060 g y la cantidad de acetilacetato de circonio se cambiaba a 1,940 g (17,0 partes en masa calculado como ZrO_2 respecto a 100 partes en masa de tetraetoxisilano calculado como SiO_2). La dispersión se concentró por ultrafiltración hasta una concentración de contenido de sólidos del 20% en masa. La dispersión se observó con un microscopio electrónico de transmisión, después de lo cual la mayor parte de las partículas finas eran partículas sólidas en cadena, y no se mantenía la estructura hueca. La cantidad de Zr (calculado como ZrO_2) contenido en las partículas finas era de 17,0 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 .

25 Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la dispersión (concentración del contenido de sólidos: 20% en masa) de las partículas finas del Ejemplo 14 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 15

30 A un recipiente de vidrio de 200 ml, se añadieron 5,25 g de la dispersión (concentración de contenido de sólidos: 20% en masa) de partículas finas huecas del Ejemplo 12, 9 g de una solución de oligómero de ácido silícico (concentración de contenido de sólidos: 5% en masa) y 85,75 g de etanol, seguido de agitación durante 10 minutos para obtener una composición de revestimiento (concentración de contenido de sólidos: 1,5% en masa).

Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la composición de revestimiento del Ejemplo 15 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

40 Ejemplo 16

A un recipiente de vidrio de 200 ml, se añadieron 4,5 g de la dispersión (concentración de contenido de sólidos: 20% en masa) de partículas finas huecas del Ejemplo 12, 12 g de una solución de oligómero de ácido silícico (concentración de contenido de sólidos: 5% en masa) y 83,5 g de etanol, seguido de agitación durante 10 minutos para obtener una composición de revestimiento (concentración de contenido de sólidos: 1,5% en masa).

45 Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la composición de revestimiento del Ejemplo 16 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 17

50 A un recipiente de vidrio de 200 ml, se añadieron 7,5 g de la dispersión (concentración de contenido de sólidos: 20% en masa) de partículas finas huecas del Ejemplo 12, y 92,5 g de etanol, seguido de agitación durante 10 minutos para obtener una composición de revestimiento (concentración de contenido de sólidos: 1,5% en masa).

Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera

que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la composición de revestimiento del Ejemplo 17 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 18

- 5 A un recipiente de vidrio de 200 ml, se añadieron 6 g de la dispersión (concentración de contenido de sólidos: 20% en masa) de partículas finas huecas del Ejemplo 12, 6 g de una solución de oligómero de ácido silícico (concentración de contenido de sólidos: 5% en masa), 0,006 g de acetilacetato de circonio (0,14 partes en masa calculado como ZrO_2 respecto a 100 partes en masa de las partículas finas huecas calculado como SiO_2) y 87,994 g de etanol, seguido de agitación durante 10 minutos para obtener una composición de revestimiento (concentración de contenido de sólidos: 1,5% en masa).
- 10 Una película de revestimiento con un espesor de 100 nm se formó sobre un sustrato de vidrio de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó la composición de revestimiento del Ejemplo 18 y se llevaron a cabo varias evaluaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

	Pantículas finas (huecas)		Composición del revestimiento		Substrato	Inicial	Reflectancia mínima (%)		
	Compuesto de circonio	Calculado como óxido (partes en masa)		Ligante			Partículas finas (huecas)/ligante (relación en masa)	Después del ensayo de resistencia los álcalis	Δ (índice de refracción)
		Si	Zr						
Ej. 1	ZrAA	100	0,14	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	0,7	1,3	0,6
Ej. 2	ZrAA	100	2,8	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	0,8	1,0	0,2
Ej. 3	ZrAA	100	14,1	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	1,2	1,3	0,1
Ej. 4	ZrAc	100	5,5	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	0,8	1,4	0,6
Ej. 5	ZrTBS	100	2,1	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	0,8	1,4	0,6
Ej. 6	ZrBU	100	3,2	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	0,8	1,3	0,5
Ej. 7	ZrAA	100	2,8	Oligómero de ácido silícico	7/3	Vidrio	1,0	1,2	0,2
Ej. 8	ZrAA	100	2,8	Oligómero de ácido silícico	6/4	Vidrio	1,2	1,4	0,2
Ej. 9	ZrAA	100	2,8	-	10/0	Vidrio	0,5	0,9	0,4
Ej.10	ZrAA	100	2,8	Oligómero de ácido silícico	8/2	PET	0,7	1,0	0,3
Ej. 11	ZrAA	100	2,8	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	0,8	1,6	0,8
Ej. 12	-	100	0	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	0,7	2,0	1,3
Ej. 13	ZrAA	100	0,06	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	0,7	1,8	1,1
Ej. 14	ZrAA	100	17,0	Oligómero de ácido silícico	8/2	Vidrio	2,0	2,1	0,1
Ej. 15	-	100	0	Oligómero de ácido silícico	7/3	Vidrio	0,9	2,1	1,2
Ej. 16	-	100	0	Oligómero de ácido silícico	6/4	Vidrio	1,1	2,2	1,1
Ej. 17	-	100	0	-	10/0	Vidrio	0,4	5,0	4,6
Ej. 18	-	100	0	Oligómero de ácido silícico + ZrAA	8/2	Vidrio	0,8	1,8	1,0

ZrAA: acetilacetato de circonio, ZrAc: acetato de circonio, ZrTBS: tributoxiesteato de circonio, ZrBU: butóxido de circonio.

- 5 La película de revestimiento del artículo en cada uno de los Ejemplos 1 a 11 tenía una reflectancia suficientemente baja antes del ensayo de resistencia a los álcalis, y tenía un elevado efecto antirreflejante. Además, el cambio en reflectancia por el ensayo de resistencia a los álcalis era pequeño, y la película tenía excelente resistencia a los álcalis. Particularmente, la película de revestimiento del artículo en cada uno de los Ejemplos 1 a 10 tenía un gran efecto de protección de la capa de SiO₂ en la envuelta interior por Zr en la capa más externa de la envuelta ya que se usaban tales partículas finas huecas tal que la envuelta que comprende SiO₂ precipitaba y después un se añadía además compuesto de circonio para segregar Zr en la capa más externa de la envuelta. En consecuencia, el artículo en cada uno de los Ejemplos 1 a 10 era más excelente en resistencia a los álcalis que el artículo del Ejemplo 11 en donde Zr existe en toda la envuelta de cada partícula fina hueca.
- 10 La película de revestimiento del artículo en cada uno de los Ejemplos 12 y 15 a 17 en los que se usó una composición de revestimiento que contenían partículas finas huecas comprendiendo sólo SiO₂, que no contienen Zr, tenía una reflectancia suficientemente baja antes del ensayo de resistencia a los álcalis y tenía un gran efecto antirreflejante, pero el cambio en reflectancia por el ensayo de resistencia a los álcalis era significativo, y la resistencia a los álcalis era insuficiente.
- 15 La película de revestimiento del artículo en el Ejemplo 13 en el que se usó una composición de revestimiento que contenía partículas finas huecas con una pequeña cantidad de Zr, tenía una reflectancia suficientemente baja antes del ensayo de resistencia a los álcalis y un gran efecto antirreflejante, pero el cambio en reflectancia por el ensayo de resistencia a los álcalis era significativo, y la resistencia a los álcalis era insuficiente.
- 20 La película de revestimiento del artículo en el Ejemplo 14 en el que se usó una composición de revestimiento que contenía partículas finas huecas con una gran cantidad de Zr, tenía una elevada reflectancia antes del ensayo de resistencia a los álcalis y tenía un efecto antirreflejante insuficiente, ya que la mayor parte de las partículas finas eran partículas sólidas en cadena y no se mantenía la estructura hueca. Sin embargo, el cambio en reflectancia por el ensayo de resistencia a los álcalis era pequeño, y la película de revestimiento tenía excelente resistencia a los álcalis.
- 25 La película de revestimiento del artículo en el Ejemplo 18 en el que se usó una composición de revestimiento que contiene partículas finas huecas que comprenden sólo SiO₂, no contiene Zr, y que contiene Zr como ligante, tenía una reflectancia suficientemente baja antes del ensayo de resistencia a los álcalis y un gran efecto antirreflejante, pero el cambio en reflectancia por el ensayo de resistencia a los álcalis era significativo, y la resistencia a los álcalis era insuficiente.
- 30 **APLICABILIDAD INDUSTRIAL**
- 35 El artículo que tiene la película de revestimiento fabricada de la composición de revestimiento de la presente invención formada sobre ello es útil, por ejemplo, como un componente transparente para vehículos (tal como la pantalla de protección de los faros, un espejo lateral, un sustrato transparente delantero, un sustrato transparente lateral o un sustrato transparente trasero), un componente transparente para vehículos (tal como una superficie del panel de instrumentos), un aparato de medición, una ventana de un edificio, un escaparate, una pantalla (tal como un ordenador agenda, un monitor, LCD, PDP, ELD, CRT o PDA), un filtro de color para LCD, un sustrato para un panel táctil, una lente de captación, una lente óptica, una lente para gafas, un componente de cámara, un componente de video, un sustrato de cobertura para CCD, una cara del borde de fibra óptica, un componente de proyector, un componente de fotocopiadora, un sustrato transparente para células solares, una pantalla de un teléfono móvil, un componente de una unidad de faro trasero (tal como una placa de guía de luz o un tubo fluorescente), una película que mejora el brillo del cristal líquido de un componente de una unidad de faro trasero (tal como un prisma o una película semi-transmisiva), una película que mejora el brillo del cristal líquido, un componente orgánico de un dispositivo emisor de luz EL, un componente inorgánico de un dispositivo emisor de luz EL, un componente emisor de luz fosforescente, un filtro óptico, una cara del borde de un componente óptico, una lámpara de iluminación, una tapa para un filamento luminoso, una fuente de luz amplificada láser, una película antirreflejante, una película polarizante, una película de uso agrícola, etc.
- 45
- 50

REIVINDICACIONES

- 1.- Partículas finas huecas que contienen SiO_2 como componente principal y que contienen Zr, en las que el contenido de Zr (calculado como ZrO_2), oscila desde 0,1 a 15 partes en masa respecto a 100 partes en masa de SiO_2 ,
- 5 en donde Zr se hace segregarse en la capa más externa de la envuelta, en donde el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 100 nm, medido por observación con un microscopio electrónico de transmisión, y en el que el tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 300 nm, medido por un procedimiento de dispersión dinámica de la luz.
- 10 2.- Una composición de revestimiento que contiene partículas finas huecas definidas en la reivindicación 1 y un medio de dispersión.
- 3.- La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 2, que contiene además un ligante.
- 4.- Un artículo que comprende un sustrato y una película de revestimiento fabricada de la composición de revestimiento de la reivindicación 2 ó 3 formada sobre el sustrato.
- 15 5.- Un procedimiento para producir partículas finas huecas que contienen SiO_2 como componente principal y que contienen Zr, que comprende
- (a) una etapa, en una dispersión que contiene un material precursor de SiO_2 , de un compuesto de circonio y partículas finas del núcleo, que hacen precipitar una envuelta que contiene SiO_2 como componente principal y que contienen Zr en la superficie de cada partícula fina del núcleo para obtener partículas del núcleo/de la envuelta, y
- 20 (b) una etapa de disolver o descomponer las partículas finas del núcleo de las partículas finas del núcleo/de la envuelta, en la que la cantidad de compuesto de circonio (calculado como ZrO_2) oscila desde 0,1 partes a 15 partes en masa respecto a 100 partes en masa de la cantidad de un material precursor de SiO_2 (calculado como SiO_2), en la que en la etapa (a), en una dispersión que contiene material precursor de SiO_2 y partículas finas del núcleo, en la superficie de cada partícula fina hueca se hace precipitar una envuelta fabricada de SiO_2 ,
- 25 y después se añade un compuesto de circonio para que se segregue Zr sobre la capa más externa de la envuelta, en la que el tamaño medio de partícula primaria de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 100 nm, medido por observación con un microscopio electrónico de transmisión, y en la que el tamaño medio de partícula aglomerada de las partículas finas huecas oscila desde 5 a 300 nm, medido por un procedimiento de dispersión dinámica de la luz.
- 30 6.- El procedimiento para producir partículas finas huecas de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el material precursor de SiO_2 es ácido silícico, un silicato o un silano hidrolizable.
- 7.- El procedimiento para producir partículas finas huecas de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en el que el compuesto de circonio es un compuesto quelato de circonio, un compuesto alcoholato de circonio o un ácido orgánico de circonio o un ácido inorgánico de circonio.

35