

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 555**

51 Int. Cl.:

**C08L 83/10** (2006.01)

**C08G 77/442** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**C08K 9/06** (2006.01)

**C08J 3/03** (2006.01)

**C09D 183/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2006 E 14173700 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016 EP 2816087**

54 Título: **Composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa**

30 Prioridad:

**13.12.2005 JP 2005359091**

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

**31.05.2017**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)  
1-105, Kanda Jinbocho  
Chiyoda-ku, Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**NIGUMA, TATSURO;  
TAKANOHASHI, HIROAKI y  
NAKABAYASHI, AKIRA**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

**ES 2 614 555 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa

5 **SECTOR TÉCNICO**

10 La presente invención se refiere a la utilización de una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, capaz de formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades, tales como resistencia a la intemperie, resistencia química, propiedades ópticas y, adicionalmente, propiedad antiensuciamiento, propiedad antiempañamiento y propiedad antiestática, como agente de recubrimiento para paredes exteriores, automóviles, pantallas y lentes.

15 En los últimos años, se han llevado a cabo un gran número de investigaciones sobre materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, con el objetivo de combinar de forma constructiva las ventajas de los polímeros orgánicos, tales como un nivel satisfactorio de capacidad de procesamiento, flexibilidad y adhesividad, con las ventajas de las sustancias inorgánicas, tales como resistencia a la intemperie, retardo de llama y resistencia química. En general, sin embargo, los polímeros orgánicos son poco compatibles con los polímeros inorgánicos, de modo que, a menudo, dichas sustancias híbridas son heterogéneas y las ventajas de los polímeros orgánicos y las ventajas de las sustancias inorgánicas no se desarrollan de manera eficaz.

20 Teniendo en cuenta los problemas mencionados anteriormente, se han propuesto materiales híbridos orgánicos-inorgánicos microscópicamente homogéneos y transparentes.

25 Por ejemplo, el documento JP-A-3-212451 da a conocer que: un compuesto organometálico polimerizable por hidrólisis se polimeriza por hidrólisis en presencia de un polímero no reactivo con enlaces amida, tal como poli(N-acetiltilenoimina) o polivinilpirrolidona, formándose un gel; de este modo, se obtiene una sustancia homogénea transparente híbrida orgánica-inorgánica, en la que el polímero no reactivo que contiene enlaces amida está dispersado uniformemente en la estructura microrreticular tridimensional del gel de óxido metálico formado de este modo.

30 Además, el documento JP-A-3-56535 da a conocer un procedimiento para producir un cuerpo moldeado híbrido de oxazolina/sílice, en el que un polímero de oxazolina que contiene grupos sililo polimerizable por hidrólisis y un silano polimerizable por hidrólisis se polimerizan por hidrólisis.

35 Estos documentos de la técnica anterior también describen la utilización de tetraalcoxisilano o similares como compuesto hidrolizable y la posibilidad de moldeado de las sustancias híbridas descritas anteriormente para obtener películas o similares. Sin embargo, todas estas sustancias híbridas tienen una conformabilidad de película, una moldeabilidad y una fibrosidad bajas, por lo que resulta difícil obtener películas, hilos y similares uniformes, de modo continuo y eficiente, mediante recubrimiento, hilatura y similares. Por consiguiente, aunque estas sustancias híbridas presentan excelentes propiedades, tales como transparencia y homogeneidad microscópica, sus aplicaciones han sido limitadas.

40 Como procedimiento para resolver estos problemas, los documentos JP-A-6-322136 y JP-A-2003-41198 dan a conocer la disolución o dispersión en un disolvente orgánico de una sustancia inorgánica y un polímero orgánico, o de un copolímero de polímero orgánico-polímero inorgánico, con lo que se mejoran la conformabilidad de película y la moldeabilidad.

45 Sin embargo, existe el problema de que, para obtener un material híbrido orgánico-inorgánico a partir de la solución o dispersión, el disolvente orgánico, que es tóxico, contaminante o inflamable, se libera a la atmósfera cuando se utiliza la solución o dispersión.

50 Los documentos JP-A-9-87521 y JP-A-5-209022 dan a conocer procedimientos, en cada uno de los cuales, en lugar de utilizar un disolvente orgánico, se disuelve o dispersa un polímero inorgánico o un óxido inorgánico en un monómero de vinilo que contiene un grupo amida, a fin de mejorar la conformabilidad de película o la moldeabilidad, y el monómero de vinilo que contiene un grupo amida se polimeriza con la ayuda de un iniciador de polimerización, obteniéndose un material híbrido orgánico-inorgánico.

55 En estos procedimientos, si bien no es necesario utilizar ningún disolvente orgánico para obtener el material híbrido orgánico-inorgánico, sigue sin solucionarse el hecho de que el propio monómero de vinilo que contiene un grupo amida es tóxico y contaminante. Además, la etapa de polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo amida es indispensable para obtener el material híbrido orgánico-inorgánico, por lo que dichos procedimientos presentan el problema de que la producción del material híbrido orgánico-inorgánico exige un aparato específico, de modo que dichos procedimientos no tienen ninguna versatilidad general. Además, se ha producido el problema de que, cuando la polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo amida es incompleta, debido al efecto del oxígeno y similares presentes en la atmósfera, dicho monómero de vinilo que contiene un grupo amida, altamente tóxico, permanece en el material híbrido orgánico-inorgánico.

65

Documento de patente 1: JP-A-3-212451  
Documento de patente 2: JP-A-3-56535  
Documento de patente 3: JP-A-6-322136  
Documento de patente 4: JP-A-2003-41198  
Documento de patente 5: JP-A-9-87521  
Documento de patente 6: JP-A-5-209022

## CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

### 10 Problemas que pretende resolver la invención

El problema que pretende resolver la presente invención consiste en dar a conocer una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa capaz de formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades, tales como resistencia a la intemperie, resistencia química, propiedades ópticas y, adicionalmente, propiedad antiensuciamiento, propiedad antiempañamiento y propiedad antiestática, sin utilizar ningún aparato específico, de un modo sencillo, con un impacto medioambiental reducido, y que presenta una conformabilidad de película y una moldeabilidad excelentes.

### 20 Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores trabajaron con ahínco para resolver el problema descrito anteriormente, y como resultado alcanzaron la presente invención.

Específicamente, la presente invención es tal como sigue.

- 25 (1) La utilización de una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, caracterizada porque comprende: un óxido metálico (A) con un tamaño de partícula promedio en número comprendido entre 1 nm y 400 nm; y una partícula de emulsión polimérica (B) con un tamaño de partícula promedio en número comprendido entre 10 nm y 800 nm, que se obtiene por polimerización de un compuesto hidrolizable de silicio (b1) y un monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) en presencia de agua y un emulsionante, como agente de recubrimiento para paredes exteriores, automóviles, pantallas y lentes.
- 30 (2) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según el punto (1), en la que la cantidad de monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) que se utiliza para obtener la partícula de emulsión polimérica (B) es de 0,1 o mayor, y de 0,5 o menor, en términos de relación de masas (b2)/(B) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y la partícula de emulsión polimérica (B) que se pretende obtener.
- 35 (3) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según el punto (2), en la que la relación de masas (b2)/(A) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) utilizado para obtener la partícula de emulsión polimérica (B) y el óxido metálico (A) es de 0,1 o mayor, y de 1,0 o menor.
- 40 (4) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según cualquiera de los puntos (1) a (3), en la que la partícula de emulsión polimérica (B) es una estructura de tipo núcleo/envoltura formada por dos o más capas.
- 45 (5) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según cualquiera de los puntos (1) a (4), en la que la partícula de emulsión polimérica (B) es una estructura de tipo núcleo/envoltura, la relación de masas (b2)/(b1) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y el compuesto hidrolizable de silicio (b1) en la capa más interna de la estructura de tipo núcleo/envoltura es de 1,0 o menor, y la relación de masas (b2)/(b1) en la capa más externa es de 0,1 o mayor, y de 5,0 o menor.
- 50 (6) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según cualquiera de los puntos (1) a (5), en la que la partícula de emulsión polimérica (B) se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) en presencia de una partícula semilla, que se obtiene por polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y/o un monómero de vinilo adicional (b3) copolimerizable con el monómero (b2) y/o el compuesto hidrolizable de silicio (b1), en presencia de agua y un emulsionante.
- 55 (7) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según cualquiera de los puntos (1) a (6), en la que la partícula de emulsión polimérica (B) se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) en presencia de una partícula semilla, que se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) en presencia de agua y un emulsionante.
- 60 (8) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los puntos (1) a (7), en la que el compuesto hidrolizable de silicio (b1) comprende, como mínimo, un compuesto hidrolizable de silicio que contiene un grupo vinílico polimerizable, y la cantidad de compuesto hidrolizable de silicio (b1) es de 0,01 partes en masa o mayor, y de 20 partes en masa o menor, con respecto a 100 partes en masa de la partícula de emulsión polimérica (B).
- 65 (9) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según cualquiera de los puntos (1) a (8), en la que el compuesto hidrolizable de silicio (b1) comprende, como mínimo, un compuesto hidrolizable de silicio

que contiene un grupo vinílico polimerizable, y la cantidad utilizada de compuesto hidrolizable de silicio (b1) es de 0,1 partes en masa o mayor, y de 100 partes en masa o menor, con respecto a 100 partes en masa del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2).

5 (10) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según cualquiera de los puntos (1) a (9), en la que el óxido metálico (A) es, como mínimo, un óxido metálico seleccionado dentro del grupo que comprende dióxido de silicio, un óxido metálico fotocatalíticamente activo y un óxido metálico conductor.

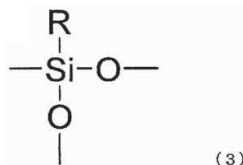
10 (11) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según cualquiera de los puntos (1) a (10), caracterizada porque comprende un óxido metálico modificado (A'), obtenido mediante la modificación del óxido metálico (A), como mínimo, con un compuesto modificador seleccionado entre compuestos que contienen, como mínimo, una unidad estructural seleccionada dentro del grupo que comprende una unidad de triorganosilano, representada por la fórmula (1), una unidad de monooxidiorganosilano, representada por la fórmula (2), una unidad de dioxidiorganosilano, representada por la fórmula (3), una unidad de trioxisilano, representada por la fórmula (4), y una unidad de difluorometileno:



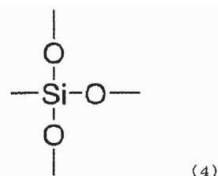
en la que los grupos R son, cada uno independientemente, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene entre 5 y 20 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene entre 2 y 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo alcoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo,



25 en la que los grupos R se definen del mismo modo que en la fórmula (1),



30 en la que R se define del mismo modo que en la fórmula (1),



(12) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según el punto (11), en la que el óxido metálico es un óxido metálico fotocatalíticamente activo.

35 (13) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según los puntos (10) o (12), en la que la relación (l/d) entre la longitud de partícula (l) y el diámetro de partícula (d) del óxido metálico fotocatalíticamente activo está comprendida entre 1/1 y 20/1.

(14) La utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa según cualquiera de los puntos (1) a (13), que comprende un alcohol.

40 (15) La utilización de una sustancia híbrida orgánica-inorgánica que comprende una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa caracterizada porque comprende: un óxido metálico (A) con un tamaño de partícula promedio en número comprendido entre 1 nm y 400 nm; y una partícula de emulsión polimérica (B) con un tamaño de partícula promedio en número comprendido entre 10 nm y 800 nm, que se obtiene por polimerización de un compuesto hidrolizable de silicio (b1) y un monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) en presencia de agua y un emulsionante, como agente de recubrimiento para paredes exteriores, automóviles, pantallas y lentes, en la que la capa continua se forma con la condición de que el óxido metálico (A) y una fase de envoltura interactúen entre sí, y de que esté presente en dicha capa continua una fase de núcleo de tipo partícula.

45 (16) La sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según el punto (15), en la que el ángulo de contacto con el agua a 23°C es de 30° o menor.

55 La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, es capaz de formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades, tales como resistencia a la intemperie, resistencia química, propiedades ópticas y, adicionalmente, propiedad antiensuciamiento, propiedad antiempañamiento y propiedad antiestática, incluso sin utilizar ningún disolvente orgánico y ningún aparato específico.

## MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

A continuación, se describe con detalle la presente invención.

5

La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, se caracteriza porque incluye: un óxido metálico (A) con un tamaño de partícula comprendido entre 1 nm y 400 nm; y una partícula de emulsión polimérica (B) con un tamaño de partícula comprendido entre 10 nm y 800 nm, que se obtiene por polimerización de un compuesto hidrolizable de silicio (b1) y un monómero de vinilo que contiene un grupo de amida terciaria (b2) en presencia de agua y un emulsionante.

10

En la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, el óxido metálico (A) interactúa con la partícula de emulsión polimérica (B), con lo que actúa como agente de curado para la partícula de emulsión polimérica (B). Por consiguiente, se hace posible formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades, tales como resistencia a la intemperie, resistencia química, propiedades ópticas y, adicionalmente, propiedad antiensuciamiento, propiedad antiempañamiento y propiedad antiestática, utilizando la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención.

15

En este contexto, entre los ejemplos de dicha interacción entre el óxido metálico (A) y la partícula de emulsión polimérica (B) se pueden incluir la unión por enlace de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del óxido metálico (A) y el grupo de amida secundaria y/o terciaria de la partícula de emulsión polimérica (B), y la condensación (enlace químico) entre el grupo hidroxilo del óxido metálico (A) y el producto de polimerización del compuesto metálico hidrolizable (b1) que constituye la partícula de emulsión polimérica (B).

20

Entre los ejemplos de óxido metálico (A) que pueden utilizarse preferentemente en la presente invención, se pueden incluir el dióxido de silicio, el óxido de aluminio, el óxido de antimonio, el óxido de titanio, el óxido de indio, el óxido de estaño, el óxido de circonio, el óxido de plomo, el óxido de hierro, el silicato de calcio, el óxido de magnesio, el óxido de niobio, el óxido de cerio y los óxidos compuestos a partir de los anteriores. Entre estos, resultan preferentes el dióxido de silicio (sílice), abundante en grupos hidroxilo superficiales, el óxido de aluminio (alúmina), el óxido de antimonio y los óxidos compuestos a partir de los anteriores.

25

30

Además, en la presente invención, la elección de un fotocatalizador como óxido metálico (A) es altamente preferente, ya que de este modo la sustancia híbrida orgánica-inorgánica que se forma a partir de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, desarrolla, mediante irradiación de luz, actividad fotocatalítica y/o hidrofilia.

35

En el presente documento, el término "fotocatalizador" se refiere a una sustancia que provoca una reacción de oxidación-reducción al irradiarle luz. Dicho de otro modo, un fotocatalizador es una sustancia que, cuando se irradia con una luz (luz de excitación) que presenta una energía más elevada (es decir, una longitud de onda más corta) que la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, la excitación (fotoexcitación) de los electrones de la banda de valencia provoca electrones de conducción y huecos positivos; de este modo, el fotocatalizador puede llevar a cabo diversas reacciones químicas mediante el aprovechamiento de la capacidad reductora de los electrones generados en la banda de conducción y/o de la capacidad oxidante de los huecos positivos generados en la banda de valencia.

40

45

Además, "actividad fotocatalítica" se refiere a la inducción de una reacción de oxidación-reducción mediante irradiación de luz. Dicha actividad fotocatalítica de un material se puede determinar midiendo el grado de descomposición de una sustancia orgánica, tal como un colorante, sobre la superficie del material en cuestión cuando se irradia luz sobre dicha superficie. Una superficie que presenta actividad fotocatalítica desarrolla una excelente actividad de descomposición de sustancias orgánicas manchantes y resistencia a las manchas de dichas sustancias orgánicas manchantes.

50

Además, en la presente invención, el término "hidrofilia" se refiere al caso en el que el ángulo de contacto con el agua a 20°C es preferentemente de 60° o menor; particularmente, resulta preferente una superficie que tiene una hidrofilia tal que el ángulo de contacto con el agua es de 30° o menor, ya que dicha superficie desarrolla resistencia a las manchas gracias a la capacidad de autolimpieza que proporciona el agua de una fuente exterior, tal como el agua de lluvia. Desde el punto de vista de desarrollar una resistencia a las manchas y una propiedad antiempañamiento aún más excelentes, el ángulo de contacto con el agua de la superficie es, preferentemente, de 20° o menor, más preferentemente, de 10° o menor, y aún más preferentemente, de 5° o menor.

60

Entre los ejemplos de fotocatalizador que puede utilizarse con utilidad como óxido metálico (A), según la presente invención, se puede incluir un compuesto semiconductor en el que la energía de banda prohibida está comprendida entre 1,2 eV y 5,0 eV, y más preferentemente entre 1,5 eV y 4,1 eV. Si la energía de banda prohibida es menor de 1,2 eV, la capacidad de provocar una reacción de oxidación-reducción es, de forma no preferente, muy débil. Si la energía de banda prohibida es mayor de 5,0 eV, la energía lumínica necesaria para generar los huecos positivos y los electrones se vuelve, de forma no preferente, muy elevada.

65

Entre los ejemplos de fotocatalizador se pueden incluir  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_4$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{K}_2\text{NbO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{RuO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ , y, además, un óxido laminado que comprende, como mínimo, un elemento seleccionado entre Ti, Nb, Ta y V (véase, por ejemplo, los documentos JP-A-62-74452, JP-A-2-172535, JPA- 7-24329, JP-A-8-89799, JP-A-8-89800, JP-A-8-89804, JP-A-8-198061, JP-A-9-248465, JP-A-10-99694 y JP-A-10-244165).

Entre estos fotocatalizadores, resulta preferente el  $\text{TiO}_2$  (óxido de titanio), dado que es inocuo y tiene una excelente estabilidad química. Como óxido de titanio, puede utilizarse cualquier forma cristalina de entre anatasa, rutilo y brookita.

Se selecciona preferentemente un fotocatalizador sensible a la luz visible que pueda desarrollar actividad fotocatalítica y/o hidrofilia por irradiación de luz visible (por ejemplo, con una longitud de onda comprendida aproximadamente entre 400 nm y 800 nm) como el fotocatalizador utilizado como óxido metálico (A), según la presente invención, ya que un material fotocatalítico tratado con la composición fotocatalítica, según la presente invención, muestra un elevado efecto de lavado medioambiental y un efecto antiensuciamiento muy alto en lugares como un espacio interior, donde no se dispone de una irradiación suficiente de luz ultravioleta. Cada uno de estos fotocatalizadores sensibles a la luz visible tiene una energía de banda prohibida comprendida preferentemente entre 1,2 eV y 3,1 eV, más preferentemente entre 1,5 eV y 2,9 eV, y aún más preferentemente entre 1,5 eV y 2,8 eV.

Como fotocatalizadores sensibles a la luz visible, descritos anteriormente, se puede utilizar cualquier fotocatalizador, siempre que el mismo desarrolle actividad fotocatalítica y/o hidrofilia por irradiación de luz visible. Entre los ejemplos preferentes de dichos fotocatalizadores se pueden incluir: compuestos de oxinitruro, tales como  $\text{TaON}$ ,  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ,  $\text{CaNbO}_2\text{N}$ ,  $\text{LaTaON}_2$  y  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  (véase, por ejemplo, el documento JP-A-2002-66333); compuestos de oxisulfuro, tales como  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (véase, por ejemplo, el documento JP-A-2002-233770); óxidos que contienen iones metálicos con estado electrónico  $d^{10}$ , tales como  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  y  $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$  (véase, por ejemplo, el documento JP-A-2002-59008); óxidos de titanio dopados con nitrógeno, obtenidos por cocción de precursores de óxido de titanio (tales como oxisulfato de titanio, cloruro de titanio y alcóxido de titanio), u óxido de titanio de alta superficie en presencia de un compuesto que contiene nitrógeno, tal como amoníaco o urea (véase, por ejemplo, los documentos JP-A-2002-29750, JP-A-2002-87818, JP-A-2002-154823 y JP-A-2001-207082); óxidos de titanio dopados con azufre, obtenidos por cocción de precursores de óxido de titanio (tales como oxisulfato de titanio, cloruro de titanio y alcóxido de titanio) en presencia de un compuesto de azufre, tal como tiourea; óxido de titanio deficiente en oxígeno, obtenido sometiendo óxido de titanio a un tratamiento tal como un tratamiento de plasma de hidrógeno o un tratamiento térmico al vacío (véase, por ejemplo, el documento JP-A-2001-98219); y fotocatalizadores sometidos a un tratamiento de superficie, tales como un fotocatalizador tratado superficialmente que se obtiene tratando una partícula fotocatalizadora con un compuesto de haluro de platino (véase, por ejemplo, el documento JP-A-2002-239353) y un fotocatalizador tratado superficialmente que se obtiene tratando una partícula fotocatalizadora con alcóxido de tungsteno (véase, por ejemplo, el documento JP-A-2001-286755).

Entre los fotocatalizadores sensibles a la luz visible descritos anteriormente, los compuestos de oxinitruro y los compuestos de oxisulfuro tienen una actividad fotocatalítica elevada con la luz visible, y pueden utilizarse de forma particularmente preferente.

Los compuestos de oxinitruro que pueden utilizarse de forma particularmente preferente en la presente invención son los oxinitruros que contienen metales de transición; entre estos, teniendo en cuenta una actividad fotocatalítica alta, son preferentes los oxinitruros caracterizados porque el metal de transición es, como mínimo, un metal seleccionado dentro del grupo que comprende Ta, Nb, Ti, Zr y W, siendo más preferentes los oxinitruros caracterizados porque además incluyen, como mínimo, un elemento seleccionado dentro del grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales del grupo IIIB, y son aún más preferentes los oxinitruros caracterizados porque además incluyen, como mínimo, un elemento metálico seleccionado dentro del grupo que comprende Ca, Sr, Ba, Rb, La y Nd.

Entre los ejemplos de los oxinitruros que contienen metales de transición descritos anteriormente se pueden incluir: compuestos representados por la fórmula general  $\text{AM}_x\text{O}_y\text{N}_z$  (A = metal alcalino, metal alcalinotérreo o metal del grupo IIIB; M = Ta, Nb, Ti, Zr o W;  $x + y = 3$ ) tal como  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ,  $\text{La}_v\text{Ca}_w\text{TiO}_2\text{N}$  ( $v + w = 3$ ),  $\text{La}_v\text{Ca}_w\text{TaO}_2\text{N}$  ( $v + w = 3$ ),  $\text{LaTaON}_2$ ,  $\text{CaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{BaTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{CaNbO}_2\text{N}$ ,  $\text{CaWO}_2\text{N}$  y  $\text{SrWO}_2\text{N}$ ; y  $\text{TaON}$ ,  $\text{NbON}$ ,  $\text{WON}$  y  $\text{Li}_2\text{LaTa}_2\text{O}_6\text{N}$ . Entre estos, resultan preferentes los siguientes:  $\text{LaTiO}_2\text{N}$ ,  $\text{La}_v\text{Ca}_w\text{TiO}_2\text{N}$  ( $v + w = 3$ ),  $\text{La}_v\text{Ca}_w\text{TaO}_2\text{N}$  ( $v + w = 3$ ) y  $\text{TaON}$ , por su muy elevada actividad fotocatalítica con la luz visible.

Los compuestos de oxisulfuro que pueden utilizarse de forma particularmente preferente en la presente invención son los oxisulfuros que contienen metales de transición; entre estos, teniendo en cuenta una actividad fotocatalítica alta, son preferentes los oxisulfuros caracterizados porque el metal de transición es, como mínimo, un metal seleccionado dentro del grupo que comprende Ta, Nb, Ti, Zr y W, siendo más preferentes los oxisulfuros caracterizados porque además incluyen, como mínimo, un elemento seleccionado dentro del grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales del grupo IIIB, y son aún más preferentes los oxisulfuros caracterizados porque además incluyen, como mínimo, un elemento de las tierras raras.

Entre los ejemplos de los oxisulfuros que contienen metales de transición descritos anteriormente se pueden incluir:  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{La}_6\text{Ti}_2\text{S}_8\text{O}_5$ ,  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y  $\text{Sm}_3\text{NbS}_3\text{O}_4$ . Entre estos, resultan preferentes los siguientes:  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$  y  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , por su muy elevada actividad fotocatalítica con la luz visible.

Además, los fotocatalizadores descritos anteriormente también pueden utilizarse, preferentemente, tras añadirles o fijar sobre los mismos metales tales como Pt, Rh, Ru, Nb, Cu, Sn, Ni y Fe, y/o los óxidos de estos metales, o tras recubrir dichos fotocatalizadores con sílice, fosfato de calcio poroso o similares (véase, por ejemplo, el documento JP-A-10-244166).

Desde el punto de vista de la superficie específica de las partículas de fotocatalizador y los efectos de orientación de las mismas, la forma de las partículas de los fotocatalizadores utilizados en la presente invención es tal que la relación (l/d) entre la longitud de partícula (l) y el diámetro de partícula (d) está comprendida preferentemente entre 1/1 y 20/1, más preferentemente entre 1/1 y 15/1, y aún más preferentemente entre 1/1 y 10/1.

Además, en la presente invención, la selección de un óxido metálico conductor como óxido metálico (A) es altamente preferente, ya que, de este modo, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica formada por la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, desarrolla capacidad conductora, capacidad antiestática, capacidad de bloqueo de ondas electromagnéticas y capacidad de emisión de calor de superficie.

Entre los ejemplos de óxido metálico conductor que pueden utilizarse ventajosamente como óxido metálico (A), según la presente invención, se pueden incluir el óxido de indio dopado con estaño (ITO), el óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), el óxido de estaño y el óxido de zinc.

En la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, con el fin de formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades, tales como transparencia, resistencia y resistencia a la intemperie, el tamaño de partícula del óxido metálico (A) debe estar comprendido entre 1 nm y 400 nm, preferentemente entre 1 nm y 100 nm, y más preferentemente entre 5 nm y 50 nm.

La forma utilizable del óxido metálico (A) que se utiliza en la presente invención puede ser cualquiera de entre un polvo, un líquido de dispersión o un sol. En este contexto, el sol del óxido metálico (A) y el líquido de dispersión del óxido metálico (A) que se utiliza en la presente invención se refieren, respectivamente, a una condición por la que las partículas de fotocatalizador están dispersadas como partículas primarias y/o partículas secundarias en agua y/o un disolvente orgánico hidrófilo, en una cantidad comprendida entre el 0,01% y el 80% en masa, y preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 50% en masa.

En este contexto, entre los ejemplos de disolvente orgánico hidrófilo utilizado para el sol de óxido metálico (A) o el líquido de dispersión de óxido metálico (A) se incluyen: alcoholes, tales como etilenglicol, butil cellosolve, n-propanol, isopropanol, n-butanol, etanol y metanol; cetonas, tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; éteres, tales como tetrahidrofurano y dioxano; amidas, tales como dimetilformamida y dimetilacetamida; dimetilsulfóxido y nitrobenzeno; y mezclas de dos o más de estos disolventes.

En la presente invención, la forma del óxido metálico (A) que se utiliza es un factor importante para el desarrollo de funciones tales como las propiedades ópticas de la sustancia híbrida orgánica-inorgánica. Como óxido metálico (A) utilizado preferentemente en la presente invención, resulta deseable el sol de óxido metálico (A) o el líquido de dispersión de óxido metálico (A) en los que el tamaño de partícula de dispersión promedio en número en la mezcla compuesta por las partículas primarias y las partículas secundarias (la mezcla puede incluir un caso extremo, en el que solo están presentes las partículas primarias o las partículas secundarias) está comprendido entre 1 nm y 400 nm. En particular, la utilización del sol de óxido metálico (A) o el líquido de dispersión de óxido metálico (A) con un tamaño de partícula de dispersión promedio en número comprendido entre 1 nm y 100 nm es altamente preferente, ya que dicha utilización permite obtener una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con una transparencia excelente a partir de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención. Preferentemente, se selecciona un sol de óxido metálico (A) o un líquido de dispersión de óxido metálico (A) con un tamaño de partícula de dispersión promedio en número más preferentemente comprendido entre 3 nm y 80 nm, y aún más preferentemente comprendido entre 5 nm y 50 nm.

En la presente invención, se obtiene un óxido metálico modificado (A') con propiedades extremadamente excelentes, tales como estabilidad de la dispersión con respecto al disolvente, estabilidad química y durabilidad, mediante la modificación del óxido metálico (A) con, como mínimo, un compuesto modificador seleccionado dentro del grupo que comprende los compuestos que contienen, como mínimo, una unidad estructural que se selecciona dentro del grupo que comprende una unidad de triorganosilano, representado por la fórmula (1), una unidad de monooxidiorganosilano, representado por la fórmula (2), una unidad de dioxiorganosilano, representado por la fórmula (3), una unidad de trioxisilano, representado por la fórmula (4), y una unidad de difluorometileno:

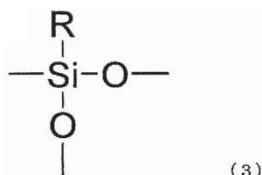


en la que los grupos R son, cada uno independientemente, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene entre 5 y 20 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene entre 2 y 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo alcoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo,



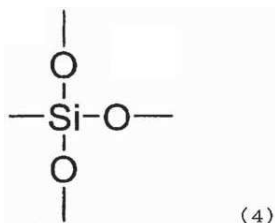
en la que los grupos R se definen del mismo modo que en la fórmula (1),

[Fórmula 3]



en la que R se define del mismo modo que en la fórmula (1),

[Fórmula 4]



Además, la selección de un compuesto, como compuesto modificador, con una energía de superficie pequeña (por ejemplo, un compuesto en el que los grupos R de las fórmulas (1) a (4) anteriores son cada uno, como mínimo, un grupo seleccionado entre un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono y un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene entre 2 y 30 átomos de carbono, y/o un compuesto que tiene una unidad de difluorometileno), reduce la energía de superficie del óxido metálico modificado (A') obtenido y, por consiguiente, dicho óxido metálico modificado (A') puede tener una función de autogradiante.

Tal como se utiliza en el presente documento, la función de autogradiante se refiere a que, cuando se produce un artículo híbrido funcional, tal como se describe a continuación, mediante la formación sobre un sustrato de una sustancia híbrida orgánica-inorgánica a partir de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa que contiene el óxido metálico modificado (A'), la partícula de emulsión polimérica (B) y el óxido metálico (A), el óxido metálico modificado (A') forma autónomamente una estructura que presenta un gradiente de concentración de óxido metálico modificado (A') durante la formación de la sustancia híbrida orgánica-inorgánica, en respuesta a la naturaleza (en particular, a la hidrofilia/hidrofobia) de la interfase con la que se ponen en contacto la sustancia híbrida orgánica-inorgánica.

En la presente invención, la selección del fotocatalizador mencionado anteriormente como óxido metálico (A) es altamente preferente, ya que, a partir de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, que contiene un fotocatalizador modificado (D) sometido a un tratamiento de modificación con el compuesto modificador descrito anteriormente, que tiene una estructura con una energía de superficie pequeña, puede obtenerse un artículo híbrido funcional con una elevada actividad fotocatalítica, que no descompone el sustrato y que tiene una excelente función fotocatalítica debida al hecho de que el fotocatalizador modificado (D) está presente en la superficie de la sustancia híbrida orgánica-inorgánica que está en contacto con el aire en una cantidad mayor, estando presente una cantidad menor de fotocatalizador modificado (D) en la interfase entre el sustrato y la sustancia híbrida orgánica-inorgánica.

Además, tal como se utiliza en la presente invención, el tratamiento de modificación se refiere a la fijación del compuesto modificador a la superficie del óxido metálico (A). Posiblemente, la fijación del compuesto modificador a la superficie del óxido metálico (A) está causada por la fuerza de Van der Waals (adsorción física) o por enlace químico. Resulta particularmente preferente la fijación mediante enlace químico, ya que proporciona una interacción fuerte entre el compuesto modificador y el óxido metálico (A), por lo que el compuesto modificador queda fuertemente fijado a la superficie de las partículas de óxido metálico (A).

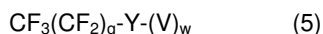


En la presente invención, el tratamiento de modificación del óxido metálico (A) con el compuesto modificador (b) se puede llevar a cabo mezclando, en presencia o ausencia de agua y/o un disolvente orgánico, el óxido metálico (A) descrito anteriormente y el compuesto modificador (b) descrito anteriormente, preferentemente en una relación de masas (a)/(b) = 1/99 a 99,99/0,01, y más preferentemente en una relación de masas (a)/(b) = 10/90 a 99,5/0,5, con el fin de preparar una mezcla, y aplicando operaciones tales como calentamiento, preferentemente a una temperatura comprendida entre 0°C y 200°C, y más preferentemente entre 10°C y 80°C, o variando la composición de disolvente de la mezcla por destilación (a presión reducida).

Para la realización del tratamiento de modificación, se incluyen los siguientes ejemplos de disolventes orgánicos utilizables: hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno; hidrocarburos alifáticos, tales como hexano, ciclohexano y heptano; ésteres, tales como acetato de etilo y acetato de n-butilo; alcoholes, tales como etilenglicol, butil cellosolve, isopropanol, n-butanol, etanol y metanol; cetonas, tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona y ciclohexanona; éteres, tales como tetrahidrofurano y dioxano; amidas, tales como dimetilacetamida y dimetilformamida; compuestos halogenados, tales como cloroformo, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono; dimetilsulfóxido; nitrobenzeno; y mezclas de dos o más de estos disolventes.

Entre los ejemplos de compuesto modificador preferentemente utilizado para el tratamiento de modificación del óxido metálico (A), según la presente invención, se pueden incluir: compuestos de silicio, compuestos de fluoroalquilo y polímeros de fluoroolefina que incluyen grupos con reactividad con la partícula de fotocatalizador (a), tal como un grupo Si-H, un grupo sililo hidrolizable (tal como un grupo alcóxilisililo, un grupo hidroxilisililo, un grupo sililo halogenado, un grupo acetoxilisililo o un grupo aminoxilisililo), un grupo epoxi, un grupo acetoacetilo, un grupo tiol y un grupo anhídrido de ácido. Estos compuestos son más preferentes porque pueden enlazarse químicamente con el óxido metálico (A) y, por consiguiente, fijarse fuertemente a la superficie del óxido metálico (A).

Entre los ejemplos específicos de los compuestos de fluoroalquilo dentro de los compuestos modificadores mencionados anteriormente se pueden incluir los compuestos que pueden representarse mediante la fórmula (5):



en la que g representa un entero comprendido entre 0 y 29; Y representa un grupo orgánico w-valente con un peso molecular comprendido entre 14 y 50.000; w es un entero comprendido entre 1 y 20; V representa, como mínimo, un grupo funcional seleccionado dentro del grupo que comprende un grupo epoxi, un grupo hidroxilo, un grupo acetoacetilo, un grupo tiol, un grupo anhídrido de ácido cíclico, un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico, un grupo polioxilalquileno, un grupo de ácido fosfórico y un grupo representado por la siguiente fórmula (6):



en la que W representa, como mínimo, un grupo seleccionado entre un grupo alcoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo acetoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno, un grupo oxima que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un grupo enoxi, un grupo aminoxi y un grupo amida; R representa, como mínimo, un grupo hidrocarburo seleccionado entre un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene entre 5 y 20 átomos de carbono y un grupo arilo que tiene entre 6 y 20 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono o un átomo de halógeno; y x es un entero comprendido entre 1 o más y 3 o menos, y es un entero igual o mayor que 0 e igual o menor que 2, y  $x + y = 3$ .

La partícula de emulsión polimérica (B) utilizada en la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, se puede obtener por polimerización del compuesto de silicio metálico hidrolizable (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) en presencia de agua y un emulsionante.

En dicha polimerización, la relación de masas (b2)/(b1) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y el compuesto hidrolizable de silicio (b1) está comprendida entre 5/95 y 95/5, y preferentemente entre 10/90 y 90/10.

En la partícula de emulsión polimérica (B) obtenida de este modo, los grupos hidroxilo contenidos en el producto de polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el producto de polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida terciaria (b2) se hibridan con la ayuda de enlaces de hidrógeno.

Entre los ejemplos de compuesto hidrolizable de silicio (b1) utilizado en la producción de la partícula de emulsión polimérica (B), según la presente invención, se pueden incluir los compuestos representados por la siguiente fórmula (5), los productos de condensación de estos compuestos y agentes de acoplamiento de silano:



en la que W representa, como mínimo, un grupo seleccionado entre un grupo alcoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un grupo hidroxilo, un grupo acetoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un átomo de hidrógeno, un grupo oxima que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un grupo enoxi, un grupo aminoxi y un grupo amida; R representa, como mínimo, un grupo hidrocarburo seleccionado entre un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene entre 5 y 20 átomos de carbono y un grupo arilo que tiene entre 6 y 20 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono o un átomo de halógeno; y x es un entero comprendido entre 1 o más y 4 o menos, y es un entero igual o mayor de 0 e igual o menor de 3, y  $x + y = 4$ .

En este contexto, el agente de acoplamiento de silano representa el compuesto hidrolizable de silicio (b1), que tiene en su molécula grupos funcionales que presentan reactividad con sustancias orgánicas, tales como un grupo polimerizable de vinilo, un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo metacrililo, un grupo mercapto y un grupo isocianato.

Entre los ejemplos específicos de alcóxido de silicio y del agente de acoplamiento de silano se pueden incluir:

tetraalcoxisilanos, tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetraisopropoxisilano y tetra-n-butoxisilano; trialcóxidos, tales como trimetoxisilano, trietoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, isopropiltrimetoxisilano, isopropiltriethoxisilano, n-butiltrimetoxisilano, n-butiltriethoxisilano, n-pentiltrimetoxisilano, n-pentiltriethoxisilano, n-heptiltrimetoxisilano, n-octiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, 3,3,3-trifluoropropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 2-hidroxietiltrimetoxisilano, 2-hidroxietiltriethoxisilano, 2-hidroxiopropiltrimetoxisilano, 2-hidroxiopropiltriethoxisilano, 3-hidroxiopropiltrimetoxisilano, 3-hidroxiopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-glicidopropiltrimetoxisilano, 3-glicidopropiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano, 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-(met)acriloxipropiltriethoxisilano, 3-(met)acriloiloxipropiltri-n-propoxisilano, 3-(met)acriloiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano y 3-ureidopropiltriethoxisilano; dialcoxisilanos, tales como dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, dietildimetoxisilano, dietildietoxisilano, di-n-propildimetoxisilano, di-n-propildietoxisilano, diisopropildimetoxisilano, diisopropildietoxisilano, di-n-butildimetoxisilano, di-n-butildietoxisilano, di-n-pentildimetoxisilano, di-n-pentildietoxisilano, di-n-hexildimetoxisilano, di-n-hexildietoxisilano, di-n-heptildimetoxisilano, di-n-heptildietoxisilano, di-n-octildimetoxisilano, di-n-octildietoxisilano, di-n-ciclohexildimetoxisilano, di-n-ciclohexildietoxisilano, difenildimetoxisilano, difenildietoxisilano y 3-(met)acriloiloxipropilmetildimetoxisilano; y monoalcoxisilanos, tales como trimetiletoxisilano y trimetiletoxisilano. Además, estos alcóxidos de silicio y agentes de acoplamiento de silano se pueden utilizar solos o como mezclas de dos o más de los mismos.

Si los alcóxidos de silicio y los agentes de acoplamiento de silano se utilizan como productos de condensación, los pesos moleculares promedio en peso de dichos productos de condensación, determinados con respecto a patrones de poliestireno, están comprendidos preferentemente entre 200 y 5.000, y más preferentemente entre 300 y 1.000.

Entre los alcóxidos de silicio descritos anteriormente, son muy preferentes los que contienen grupos fenilo, tales como feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano y difenildimetoxisilano, ya que tienen una excelente estabilidad de polimerización en presencia de agua y un emulsionante.

Entre los compuestos de silicio hidrolizables (b1) que pueden utilizarse en la presente invención, los siguientes agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo vinílico polimerizable y los siguientes agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo tiol son capaces de generar enlaces químicos por copolimerización o reacción de transferencia de cadena con el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria descrito anteriormente (b2): agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo vinílico polimerizable, tales como 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-(met)acriloxipropiltriethoxisilano, 3-(met)acriloiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-(met)acriloiloxipropiltri-n-propoxisilano, 3-(met)acriloiloxipropiltriisopropoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano y 2-trimetoxisililetil vinil éter; y agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo tiol, tales como 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y 3-mercaptopropiltriethoxisilano. Por consiguiente, cuando se utilizan agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo vinílico polimerizable o agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo tiol, ya sea solos o como mezclas o como híbridos con los alcóxidos de silicio descritos anteriormente, los agentes de acoplamiento de silano y los productos de condensación de los mismos, el producto de polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el producto de polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2), que constituye la partícula de emulsión polimérica (B), según la presente invención, pueden hibridarse a través de enlaces químicos, además de los enlaces de hidrógeno. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, que incluye una partícula de emulsión polimérica (B) de este tipo, es altamente preferente, puesto que dicha composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa es capaz de formar una sustancia

híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades, tales como resistencia a la intemperie, resistencia química, propiedades ópticas y resistencia.

En la presente invención, desde el punto de vista de la resistencia a la intemperie, resulta particularmente preferente utilizar un agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo vinílico polimerizable como compuesto hidrolizable de silicio (b1). Desde el punto de vista de la estabilidad de polimerización, la cantidad de mezcla del agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo vinílico polimerizable es, preferentemente, de 0,01 partes en masa o más y de 20 partes en masa o menos, y más preferentemente de 0,1 partes en masa o más y de 10 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa de la partícula de emulsión polimérica (B).

Además, desde el punto de vista de la estabilidad de polimerización, la cantidad de mezcla del agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo vinílico polimerizable es, preferentemente, de 0,1 partes en masa o más y de 100 partes en masa o menos, y más preferentemente de 0,5 partes en masa o más y de 50 partes en masa o menos, con respecto a 100 partes en masa del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2).

En la presente invención, puede utilizarse un oligómero cíclico de siloxano combinado con el compuesto hidrolizable de silicio (b1) descrito anteriormente. Mediante la utilización combinada de un oligómero cíclico de siloxano, puede formarse una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades, tal como flexibilidad, a partir de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención.

Entre los ejemplos de dicho oligómero cíclico de siloxano se incluye un compuesto representado por la siguiente fórmula (6):



en la que R' representa, como mínimo, un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene entre 5 y 20 átomos de carbono y un grupo arilo que tiene entre 6 y 20 átomos de carbono, que no está sustituido o está sustituido con un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono o un átomo de halógeno; y m es un entero que satisface la relación  $2 \leq m \leq 20$ .

Entre los oligómeros cíclicos de siloxano, desde el punto de vista de la reactividad y similares, resultan preferentes los oligómeros cíclicos de dimetilsiloxano, tal como el octametilsiloxano.

Además, en la presente invención, pueden utilizarse alcóxido de titanio, alcóxido de circonio y los productos de condensación o los productos quelados de dichos compuestos en combinación con el compuesto hidrolizable de silicio (b1) descrito anteriormente. Mediante la utilización combinada de estos compuestos, puede formarse una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades, tales como la resistencia al agua y la dureza, a partir de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención.

Entre los ejemplos específicos del alcóxido de titanio descrito anteriormente se incluyen el tetrametoxititanio, el tetraetoxititanio, el tetraisopropoxititanio, el tetra-n-propoxititanio, el tetra-n-butoxititanio, el tetra-sec-butoxititanio y el tetra-terc-butoxititanio.

Si los alcóxidos de titanio se utilizan como productos de condensación, los pesos moleculares promedio en peso de dichos productos de condensación, determinados con respecto a patrones de poliestireno, están comprendidos preferentemente entre 200 y 5.000, y más preferentemente entre 300 y 1.000.

Además, entre los ejemplos específicos del alcóxido de circonio descrito anteriormente se incluyen el tetrametoxicirconio, el tetraetoxicirconio, el tetraisopropoxicirconio, el tetra-n-propoxicirconio, el tetra-n-butoxicirconio, el tetra-sec-butoxicirconio y el tetra-terc-butoxicirconio.

Si los alcóxidos de circonio se utilizan como productos de condensación, los pesos moleculares promedio en peso de dichos productos de condensación, determinados con respecto a patrones de poliestireno, están comprendidos preferentemente entre 200 y 5.000, y más preferentemente entre 300 y 1.000.

Además, entre los ejemplos de los agentes quelantes preferentes para la formación de productos quelados por coordinación con compuestos metálicos libres se incluyen: alcanolaminas, tales como dietanolamina y trietanolamina; glicoles, tales como etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol; acetilacetona; y acetoacetato de etilo, con la condición de que el peso molecular de estos compuestos sea, en cada caso, de 10.000 o menor. De forma muy preferente, mediante la utilización de estos agentes quelantes, puede controlarse la velocidad de polimerización del compuesto metálico hidrolizable (b1) y la estabilidad de polimerización en presencia de agua y un emulsionante se vuelve excelente. En este caso, si el agente quelante se utiliza en una proporción comprendida entre 0,1 moles y 2 moles por 1 mol del átomo de metal del compuesto metálico libre destinado a coordinarse con el agente quelante, preferentemente, el efecto del agente quelante es grande.

Entre los ejemplos del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) que se utiliza para la producción de la partícula de emulsión polimérica (B), según la presente invención, se pueden incluir (met)acrilamidas sustituidas con N-alquilo o N-alquileo; entre los ejemplos específicos de dichas (met)acrilamidas se pueden incluir: N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N,N-dietilacrilamida, N-etilmetacrilamida N-metil-N-etilacrilamida, N-metil-N-etilmetacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-n-propilacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-n-propilmetacrilamida, N-metil-N-n-propilacrilamida, N-metil-N-isopropilacrilamida, N-acriloilpirrolidina, N-metacriloilpirrolidina, N-acriloilpiperidina, N-metacriloilpiperidina, N-acriloilhexahidroazepina, N-acriloilmorforina, N-metacriloilmorforina, N-vinilpirrolidona N-vinilcaprolactama, N,N'-metilénbisacrilamida, N,N'-metilénbismetacrilamida, N-vinilacetamida, diacetonaacrilamida, diacetonaacrilamida, N-metilolacrilamida y N-metilolmetacrilamida.

Para producir la partícula de emulsión polimérica (B), según la presente invención, se utiliza el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2); entre otros, la utilización del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida terciaria refuerza, preferentemente, el enlace de hidrógeno.

Entre los monómeros que contienen un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) descritos anteriormente es muy preferente la N,N-dietilacrilamida, ya que tiene una estabilidad de polimerización extremadamente excelente en presencia de agua y un emulsionante, y también es capaz de formar fuertes enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo presentes en el producto de polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) descrito anteriormente y con los grupos hidroxilo presentes en el óxido metálico (A).

La cantidad utilizada de monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) es, preferentemente, de 0,1 o más y de 0,5 o menos, expresada como relación de masas (b2)/(B) con respecto a la partícula de emulsión polimérica (B) obtenida, y es, preferentemente, de 0,1 o más y de 1,0 o menos, expresada como relación de masas (b2)/(A) con respecto al óxido metálico (A) descrito anteriormente. La presencia de (b2) en los intervalos especificados anteriormente resulta preferente, puesto que los mismos hacen compatibles entre sí la fuerza del enlace de hidrógeno y la estabilidad de mezcla con el óxido metálico (A).

Además, en la presente invención, resulta preferente la polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) llevada a cabo junto con un monómero de vinilo (b3) adicional, copolimerizable con (b2), ya que dicha polimerización permite controlar las propiedades (tales como la temperatura de transición vítrea, el peso molecular, la fuerza del enlace de hidrógeno, la polaridad, la estabilidad en dispersión, la resistencia a la intemperie y la compatibilidad del producto de polimerización con el compuesto hidrolizable de silicio (b1)) del producto de polimerización obtenido.

Entre los ejemplos de monómeros de vinilo (b3) se pueden incluir ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, compuestos aromáticos de vinilo y cianuros de vinilo, y, adicionalmente, monómeros que contienen grupos funcionales, tales como monómeros de vinilo que contienen grupos carboxilo, monómeros de vinilo que contienen grupos hidroxilo, monómeros de vinilo que contienen grupos epoxi, monómeros de vinilo que contienen grupos carbonilo y monómeros de vinilo aniónicos.

Entre los ejemplos de ésteres de ácido (met)acrílico se incluyen (met)acrilatos de alquilo que tienen entre 1 y 50 átomos de carbono en el grupo alquilo y di(met)acrilatos de (poli)oxietileno que tienen entre 1 y 100 grupos de óxido de etileno. Entre los ejemplos específicos de los ésteres de ácido(met)acrílico se incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de metilciclohexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de laurilo y (met)acrilato de dodecilo. Entre los ejemplos específicos de di(met)acrilatos de (poli)oxietileno se incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, metoxi(met)acrilato de dietilenglicol y di(met)acrilato de tetraetilenglicol.

Cabe indicar que, tal como se utiliza en el presente documento, el término "(met)acrilato" es una notación simplificada para referirse a metacrilato o acrilato.

La cantidad utilizada de éster de ácido (met)acrílico, como compuesto individual o como mezcla de dos o más compuestos, está comprendida, preferentemente, entre el 0% y el 99,9% en masa, y más preferentemente entre el 5% y el 80% en masa, con respecto a la cantidad total de monómeros de vinilo.

Entre los ejemplos de monómeros de vinilo que contienen un grupo carboxilo se incluyen el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido itacónico, el ácido maleico, el ácido fumárico y el anhídrido maleico, o semiésteres de ácidos dibásicos, tales como el ácido itacónico, el ácido maleico y el ácido fumárico. Al utilizar el monómero de vinilo que contiene un grupo carboxilo, pueden introducirse grupos carboxilo en la partícula de emulsión polimérica (B), por lo que puede mejorarse la estabilidad en emulsión de dicha partícula de emulsión polimérica y se puede conseguir que tenga resistencia a los efectos externos que pueden provocar la destrucción de la dispersión. En este caso, los grupos carboxilo introducidos también se pueden neutralizar parcial o totalmente con amoníaco, con aminas, tales como la trietilamina y la dimetil-etanolamina, o con bases, tales como NaOH y KOH.

Desde el punto de vista de la resistencia al agua, la cantidad utilizada de monómero de vinilo que contiene un grupo carboxilo, como compuesto individual o como mezcla de dos o más compuestos, está comprendida, preferentemente, entre el 0% y el 50% en masa, más preferentemente entre el 0,1% y el 10% en masa y aún más preferentemente entre el 0,1% y el 5% en masa, con respecto a la cantidad total de monómeros de vinilo.

Además, entre los ejemplos de monómeros de vinilo que contienen un grupo hidroxilo se pueden incluir: (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo; fumarato de di-2-hidroxietilo y fumarato de mono-2-hidroxietilmonobutilo; alcohol alílico; mono(met)acrilatos de (poli)oxietileno que tienen entre 1 y 100 grupos de óxido de etileno y mono(met)acrilatos de (poli)oxipropileno que tienen entre 1 y 100 grupos de óxido de propileno; también los monómeros "Placel FM y FA" (nombres comerciales de monómeros de aductos de caprolactona, fabricados por Daicel Chemical Industries, Ltd.); y, adicionalmente, hidroxialquilésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados. Entre los ejemplos específicos de (met)acrilatos de (poli)oxietileno se incluyen el (met)acrilato de etilenglicol, el metoxi(met)acrilato de etilenglicol, el (met)acrilato de dietilenglicol, el metoxi(met)acrilato de dietilenglicol y el metoxi(met)acrilato de tetraetilenglicol. Además, entre los ejemplos específicos de (met)acrilatos de (poli)oxipropileno se incluyen el (met)acrilato de propilenglicol, el metoxi(met)acrilato de propilenglicol, el (met)acrilato de dipropilenglicol, el metoxi(met)acrilato de dipropilenglicol, el (met)acrilato de tetrapropilenglicol y el metoxi(met)acrilato de tetrapropilenglicol. Utilizando el monómero de vinilo que contiene un grupo hidroxilo, puede controlarse la fuerza del enlace de hidrógeno del producto de polimerización con el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y puede mejorarse la estabilidad de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B).

La cantidad utilizada del monómero de vinilo que contiene un grupo hidroxilo descrito anteriormente, como compuesto individual o como mezcla de dos o más compuestos, está comprendida, preferentemente, entre el 0% y el 80% en masa, más preferentemente entre el 0,1% y el 50% en masa y aún más preferentemente entre el 0,1 y el 10% en masa, con respecto a la cantidad total de monómeros de vinilo.

Además, entre los ejemplos de los polímeros de vinilo que contienen un grupo glicidilo se incluyen el (met)acrilato de glicidilo, el alil glicidil éter y el alil dimetilglicidil éter.

Cuando se utiliza el monómero de vinilo que contiene un grupo glicidilo o el monómero de vinilo que contiene un grupo carbonilo, la partícula de emulsión polimérica (B) tiene cierta reactividad, y mediante la formación de reticulación con la ayuda de un derivado de hidrazina, un derivado de ácido carboxílico, un derivado de isocianato o similares, se puede formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con propiedades excelentes, tales como resistencia a los disolventes. La cantidad utilizada de monómero de vinilo que contiene un grupo glicidilo o de monómero de vinilo que contiene un grupo carbonilo está comprendida, preferentemente, entre el 0% y el 50% en masa con respecto a la cantidad total de monómeros de vinilo.

Además, entre los ejemplos específicos del monómero de vinilo (b3), distintos de los monómeros de vinilo descritos anteriormente, se incluyen: olefinas, tales como (met)acrilamida, etileno, propileno e isobutileno; dienos, tales como butadieno; haloolefinas, tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo, tetrafluoroetileno y clorotrifluoroetileno; carboxilatos de vinilo, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butilato de vinilo, benzoato de vinilo, p-t-butilbenzoato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, versatato de vinilo y laurato de vinilo; carboxilatos de isopropenilo, tales como acetato de isopropenilo y propionato de isopropenilo; éteres vinílicos, tales como etil vinil éter, isobutil vinil éter y ciclohexil vinil éter; compuestos vinílicos aromáticos, tales como estireno y viniltolueno; ésteres de alilo, tales como acetato de alilo y benzoato de alilo; éteres alílicos, tales como alil etil éter y alil fenil éter; también 4-(met)acriloloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-(met)acriloloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, (met)acrilato de perfluorometilo, (met)acrilato de perfluoropropilo, (met)acrilato de perfluoropropilmetilo, vinilpirrolidona, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y (met)acrilato de alilo; y combinaciones de estos compuestos.

En la presente invención, puede utilizarse un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular del producto de polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) (según se requiera, también puede utilizarse el monómero de vinilo (b3) descrito anteriormente, que sea copolimerizable con el monómero de vinilo (b2)).

Entre los ejemplos de dicho agente de transferencia de cadena se pueden incluir: alquilmercaptanos, tales como n-octilmercaptano, n-dodecilmercaptano y t-dodecilmercaptano; mercaptanos aromáticos, tales como bencilmercaptano y dodecilbencilmercaptano; ácidos tiocarboxílicos, tales como ácido tiomálico, sales de los mismos y ésteres alquílicos de los mismos; politioles; disulfuro de diisopropil xantógeno, disulfuro de di(metilenotrimetilolpropano) xantógeno y tioglicol; y compuestos alílicos, tales como dímero de  $\alpha$ -metilestireno.

La cantidad utilizada de agente de transferencia de cadena se puede ajustar dentro de un intervalo comprendido, preferentemente, entre el 0,001% y el 30% en masa, y más preferentemente entre el 0,05% y el 10% en masa de la cantidad total de monómeros de vinilo.

Entre los ejemplos de emulsionante que puede utilizarse en la síntesis de la partícula de emulsión polimérica (B), según la presente invención, se pueden incluir: emulsionantes ácidos, tales como ácido alquilbencenosulfónico, ácido alquilsulfónico, ácido alquilsulfosuccínico, ácido polioxietilenoalquilsulfónico, ácido polioxietilenoalquilarilsulfónico y ácido polioxietilendistiril fenil éter sulfónico; sales de metales alcalinos (tales como Li, Na o K) de los emulsionantes ácidos; sales de amonio de los emulsionantes ácidos; surfactantes aniónicos, tales como jabones de ácidos grasos; sales de amonio cuaternario, tales como bromuro de alquiltrimetilamonio, bromuro de alquilpiridinio y laurato de imidazolinio; surfactantes catiónicos, tales como sales de piridinio y sales de imidazolinio; surfactantes no iónicos, tales como polioxietilenoalquil aril éter, éster de ácido graso de polioxietilensorbitán, copolímero de bloque de polioxietileno-oxipropileno y polioxietilendistiril fenil éter; y emulsionantes reactivos con un doble enlace polimerizable por polimerización por radicales libres.

Entre estos emulsionantes, la selección de emulsionantes reactivos con un doble enlace polimerizable por radicales es altamente preferente, ya que dicha selección hace que sea altamente satisfactoria la estabilidad de dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B), según la presente invención, y permite la formación de una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades, tales como resistencia al agua, resistencia química, propiedades ópticas y resistencia, a partir de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, que contiene la partícula de emulsión polimérica (B).

Entre los ejemplos de emulsionantes reactivos con un doble enlace polimerizable por radicales libres pueden incluirse: monómeros de vinilo que contienen un grupo ácido sulfónico o un grupo sulfonato; monómeros de vinilo que contienen un grupo éster de ácido sulfúrico, y las sales de metales alcalinos y sales de amonio de los mismos; monómeros de vinilo que contienen grupos no iónicos, tales como polioxietileno; y monómeros de vinilo que contienen un grupo de sal de amonio cuaternario.

Entre los ejemplos específicos de emulsionantes reactivos, en particular, de los monómeros que contienen un grupo ácido sulfónico o un grupo sulfonato, se incluyen: un compuesto que presenta un doble enlace polimerizable por radicales y un sustituyente seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un grupo alquiléter que tiene entre 2 y 4 átomos de carbono, un grupo polialquiléter que tiene entre 2 y 4 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono y un grupo de ácido succínico, parcialmente sustituidos con grupos tales como una sal de amonio, una sal de sodio o una sal de potasio del grupo ácido sulfónico; o un compuesto de sulfonato de vinilo con un grupo vinílico al que está enlazado un grupo que es una sal de amonio, una sal de sodio o una sal de potasio del grupo ácido sulfónico. El monómero de vinilo que contiene un grupo éster de ácido sulfúrico es un compuesto que tiene un doble enlace polimerizable por radicales y presenta un sustituyente seleccionado entre el grupo que comprende un grupo alquilo que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, un grupo alquiléter que tiene entre 2 y 4 átomos de carbono, un grupo polialquiléter que tiene entre 2 y 4 átomos de carbono y un grupo arilo que tiene entre 6 y 10 átomos de carbono, parcialmente sustituidos con grupos que son una sal de amonio, una sal de sodio o una sal de potasio del grupo éster de ácido sulfúrico.

Entre los ejemplos específicos del compuesto que tiene un grupo de ácido succínico parcialmente sustituido con grupos tales como una sal de amonio, una sal de sodio o una sal de potasio del grupo ácido sulfónico, se incluyen los sulfosuccinatos de alilo. Entre los ejemplos específicos de estos sulfosuccinatos de alilo se incluyen Eleminal JS-2 (nombre comercial) (fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.) y Latemul S-120, S-180A y S-180 (nombres comerciales) (fabricados por Kao Corp.).

Además, entre los ejemplos específicos de los compuestos que tienen un grupo alquiléter que tiene entre 2 y 4 átomos de carbono, o un grupo polialquiléter que tiene entre 2 y 4 átomos de carbono, parcialmente sustituidos con grupos tales como una sal de amonio, una sal de sodio o una sal de potasio del grupo ácido sulfónico, se incluyen AQUARON HS-10 o KH-1025 (nombre comercial) (fabricados por Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), y ADEKA REASOAP SE-1025N o SR-1025 (nombre comercial) (fabricados por Asahi Denka Kogyo, Co., Ltd.).

Además, entre los ejemplos específicos del compuesto que tiene un grupo arilo parcialmente sustituido con un grupo sulfonato se incluyen una sal de amonio, una sal de sodio y una sal de potasio del ácido p-estirenosulfónico.

Entre los ejemplos del compuesto de sulfonato de vinilo que tiene un grupo vinilo al que está enlazado un grupo que es una sal de amonio, una sal de sodio o una sal de potasio del grupo ácido sulfónico, se incluyen las sales de amonio, las sales de sodio y las sales de potasio de (met)acrilatos del ácido alquilsulfónico, tales como acrilato de 2-sulfoetilo, (met)acrilamida del ácido metilpropanosulfónico y ácido alilsulfónico.

Además, entre los ejemplos del compuesto que tiene un grupo alquiléter que tiene entre 2 y 4 átomos de carbono, o un grupo polialquiléter que tiene entre 2 y 4 átomos de carbono, parcialmente sustituidos con una sal de amonio, una sal de sodio o una sal de potasio del grupo éster de ácido sulfúrico, se incluyen compuestos con un grupo alquiléter parcialmente sustituido con un grupo sulfonato.

Además, entre los ejemplos específicos de monómeros de vinilo que contienen un grupo no iónico se incluyen:  $\alpha$ -[1-[(alilo)metil]-2-(nonilfenoxi)etil]- $\omega$ -hidroxipolioxietileno (nombre comercial: ADEKA REASOAP NE-20, NE-30, NE-

40, etc.; fabricado por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.) y polioxietilenoalquilpropenilfenil éter (nombre comercial: AQUARON RN-10, RN-20, RN-30, RN-50, etc.; fabricado por Dai-ichi Seiyaku Kogyo Co., Ltd.).

5 La cantidad utilizada de emulsionante se ajusta adecuadamente dentro de un intervalo de 10 partes en masa o menos, y en particular, se fija preferentemente dentro de un intervalo comprendido entre 0,001 y 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la partícula de emulsión polimérica (B).

10 Además del emulsionante, también se puede utilizar un estabilizante de dispersión a fin de mejorar la estabilidad de dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B), según la presente invención. Entre los ejemplos de estabilizador de dispersión se incluyen diversas sustancias poliméricas solubles en agua, solubles o dispersables en agua, naturales o sintéticas, tales como diversos oligómeros solubles en agua, seleccionados dentro del grupo que comprende ácidos policarboxílicos y sales del ácido sulfónico, alcohol polivinílico, hidroxietilcelulosa, almidón, polibutadieno maleinado, resina alquídica maleinada, ácido poliacrílico (sal de ácido poliacrílico), poliacrilamida y resina acrílica soluble o dispersable en agua; y dichos compuestos se pueden utilizar individualmente o como mezclas de dos o más de los mismos.

15 Si se utilizan estos estabilizadores de dispersión, la cantidad utilizada de cada uno de ellos se ajusta adecuadamente dentro de un intervalo de 10 partes en masa o menos, y en particular, se fija preferentemente dentro de un intervalo comprendido entre 0,001 y 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la partícula de emulsión polimérica (B).

20 En la presente invención, resulta preferente llevar a cabo la polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) en presencia de un catalizador de polimerización.

25 En este contexto, entre los ejemplos específicos del catalizador de polimerización para el compuesto hidrolizable de silicio (b1) se incluyen: haluros de hidrógeno, tales como ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico; ácidos carboxílicos, tales como ácido acético, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético y ácido láctico; ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos, tales como ácido p-toluenosulfónico; emulsionantes ácidos, tales como ácido alquilbencenosulfónico, ácido alquilsulfónico, ácido alquilsulfosuccínico, ácido polioxietilenoalquilsulfúrico, ácido polioxietilenoalquilarilsulfúrico y ácido polioxietilendistiril fenil éter sulfónico; sales inorgánicas ácidas o débilmente ácidas; compuestos ácidos, tales como ácido ftálico, ácido fosfórico y ácido nítrico; compuestos básicos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, acetato de sodio, cloruro de tetrametilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, tributilamina, diazabicicoundeceno, etilendiamina, dietilentriamina, etanolaminas,  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano y  $\gamma$ -(2-aminoetil)-aminopropiltrimetoxisilano; y compuestos de estaño, tales como octilato de dibutilestaño y dilaurato de dibutilestaño.

30 Entre estos, resultan altamente preferentes como catalizadores de polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) los emulsionantes ácidos que actúan no solo como catalizadores de polimerización, sino también como emulsionantes, en particular los ácidos alquilbencenosulfónicos que tienen entre 5 y 30 átomos de carbono (tales como el ácido dodecilbencenosulfónico).

35 Por otro lado, como catalizador de polimerización para el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2), resultan preferentes los catalizadores de polimerización por radicales que provocan la polimerización por adición de monómeros de vinilo por descomposición de radicales con la ayuda de calor o de sustancias reductoras, y se utilizan compuestos tales como sales de ácido persulfúrico solubles en agua o solubles en aceite, peróxidos y compuestos azobis. Entre los ejemplos de dichos compuestos se incluyen el persulfato de potasio, el persulfato de sodio, el persulfato de amonio, el peróxido de hidrógeno, el hidroperóxido de t-butilo, el peroxibenzoato de t-butilo, el 2,2-azobis-isobutironitrilo, el clorhidrato de 2,2-azobis(2-diaminopropano) y el 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), y la cantidad mezclada de un compuesto de este tipo está comprendida, preferentemente, entre 0,001 y 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de monómeros de vinilo. Si se desea obtener una aceleración de la velocidad de polimerización y una polimerización a temperatura baja, de 70°C o inferior, resulta ventajoso utilizar, junto con el catalizador de polimerización radicalaria, un agente reductor, tal como el bisulfito de sodio, el cloruro de hierro (II), una sal del ácido ascórbico o el Rongalit.

40 Tal como se ha descrito anteriormente, la partícula de emulsión polimérica (B) utilizada en la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, se puede obtener por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) (según se requiera, el monómero adicional de vinilo (b3), copolimerizable con el monómero de vinilo (b2), también se puede utilizar) en presencia de agua y un emulsionante, y preferentemente en presencia de un catalizador de polimerización.

45 En este caso, la polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y la polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) se pueden llevar a cabo por separado; sin embargo, resulta preferente llevar a cabo estas polimerizaciones de forma simultánea, ya que de este modo puede obtenerse una hibridación orgánica-inorgánica microscópica debido a los enlaces de hidrógeno y similares.

50

55

60

65

Además, en la presente invención, es importante que el tamaño de partícula de la partícula de emulsión polimérica (B) esté comprendido entre 10 nm y 800 nm. Únicamente cuando se controla el tamaño de partícula de la partícula de emulsión polimérica (B), de modo que esté comprendido dentro de dicho intervalo, y cuando la partícula de emulsión polimérica (B) se combina con un óxido metálico (A) con un tamaño de partícula comprendido entre 1 nm y 400 nm a fin de formar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, se puede formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con propiedades excelentes, tales como resistencia a la intemperie, resistencia química, propiedades ópticas y, además, propiedad antiensuciamiento, propiedad antiempañamiento y propiedad antiestática. Además, resulta preferente que el tamaño de partícula de la partícula de emulsión polimérica (B) esté comprendida entre 50 nm y 300 nm porque dicho tamaño de partícula mejora la transparencia de la película de recubrimiento obtenida.

El procedimiento más óptimo para obtener la partícula de emulsión polimérica (B) con dicho tamaño de partícula es la así denominada polimerización en emulsión, en la que el compuesto metálico hidrolizable (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) se polimerizan en presencia de agua en una cantidad suficiente para que el emulsionante forme micelas.

Dicha polimerización en emulsión se lleva a cabo, por ejemplo, como sigue. El compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) (y, según se requiera, el monómero adicional de vinilo (b3), copolimerizable con el monómero de vinilo (b2)) se introducen, tal cual se encuentran o en forma de emulsión, y de golpe o en fracciones, o gota a gota de forma continua, en un recipiente de reacción, y se recomienda que se polimericen en presencia del catalizador de polimerización, preferentemente a una presión comprendida entre la presión atmosférica y, según se requiera, 10 MPa, y a una temperatura de reacción comprendida, aproximadamente, entre 30°C y 150°C. Llegado el caso, la polimerización se puede llevar a cabo a presiones iguales o mayores que el intervalo de presiones mencionado anteriormente y a temperaturas iguales o menores que el intervalo de temperaturas mencionado anteriormente sin que surja ningún problema. La relación de la suma de la cantidad de compuesto hidrolizable de silicio (b1) y la cantidad total de monómeros de vinilo con respecto al agua se ajusta de manera que el contenido final de sólidos esté comprendido entre el 0,1% y el 70% en masa, y preferentemente entre el 1% y el 55% en masa. Además, también puede adoptarse el método de polimerización por semilla, en el que, a fin de hacer crecer o controlar el tamaño de partícula durante la polimerización en emulsión, las partículas de emulsión se introducen previamente en la fase acuosa y, a continuación, se lleva a cabo la polimerización. Se recomienda que la reacción de polimerización se lleve a cabo con el pH del sistema de reacción comprendido, preferentemente, entre 1,0 y 10,0, y más preferentemente entre 1,0 y 6,0. El pH se puede regular utilizando agentes amortiguadores del pH, tales como fosfato disódico, bórax, hidrogenocarbonato de sodio y amoníaco.

También es aplicable, como procedimiento para obtener la partícula de emulsión polimérica (B), según la presente invención, un procedimiento en el que el compuesto metálico hidrolizable (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) se polimerizan en presencia de agua y un emulsionante necesario para polimerizar el compuesto hidrolizable de silicio (b1), y, según se requiera, en presencia de un disolvente, añadiéndose agua a continuación hasta que el producto de polimerización se convierte en una emulsión; sin embargo, este procedimiento, a diferencia del procedimiento de polimerización en emulsión descrito anteriormente, tiene dificultades para controlar el tamaño de partícula de la partícula de emulsión polimérica (B) obtenida.

En la presente invención, si la partícula de emulsión polimérica (B) es una estructura de tipo núcleo/envoltura formada por dos o más capas, preferentemente se puede formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con excelentes propiedades físicas mecánicas (tales como el equilibrio entre resistencia y flexibilidad) a partir de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa que contiene la partícula de emulsión polimérica (B). En particular, si la relación de masas (b2)/(b1) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y el compuesto hidrolizable de silicio (b1) en la capa más interna de la estructura de tipo núcleo/envoltura es de 1,0 o menor, y la relación de masas (b2)/(b1) en la capa más externa es de 0,1 o mayor y de 5,0 o menor, preferentemente la sustancia híbrida obtenida tiene una resistencia a la intemperie y unas propiedades físicas mecánicas particularmente satisfactorias.

Como procedimiento para producir la partícula de emulsión polimérica (B) con una estructura de tipo núcleo/envoltura, resulta extremadamente útil una polimerización en emulsión multietapa.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "polimerización en emulsión multietapa" se refiere a una polimerización en la que se preparan dos o más composiciones diferentes de los compuestos de silicio hidrolizables (b1) y dos o más composiciones diferentes de los monómeros de vinilo que contienen un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) (y, según se requiera, el monómero adicional de vinilo (b3), copolimerizable con el monómero de vinilo (b2)), y en la que dichos compuestos de silicio y dichos monómeros de vinilo se polimerizan en etapas separadas.

A continuación, se describe la síntesis de la partícula de emulsión polimérica (B) a partir de una polimerización en emulsión multietapa, según la presente invención, tomando como ejemplo una síntesis de la partícula de emulsión polimérica (B) a partir de una polimerización en emulsión de dos etapas, que es la más simple de las polimerizaciones multietapa y es útil.



5 En la presente invención, como ejemplo de síntesis de la partícula de emulsión polimérica (B) mediante una polimerización en emulsión de dos etapas, se puede describir un procedimiento en el que, en presencia de las partículas semilla obtenidas por polimerización de un monómero de vinilo (C) y/o el compuesto hidrolizable de silicio (b1) en presencia de agua y un emulsionante, se polimerizan el compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2).

10 En el presente documento, el monómero de vinilo (C) se refiere al monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y/o al monómero de vinilo adicional (b3), descrito anteriormente.

15 La síntesis de la partícula de emulsión polimérica (B) mediante la polimerización en emulsión de dos etapas, descrita anteriormente, se lleva a cabo por un proceso de polimerización en dos etapas que comprende una polimerización de primera etapa, en la que se proporciona un primer conjunto de material (el monómero de vinilo (C) y/o el compuesto metálico hidrolizable (b1)) a fin de ser sometido a polimerización en emulsión, y una subsiguiente polimerización de segunda etapa, en la que se proporciona un segundo conjunto de material (el compuesto metálico hidrolizable (b1) y/o el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) (y, según se requiera, el monómero adicional de vinilo (b3), copolimerizable con el monómero de vinilo (b2))) a fin de ser sometido a polimerización en emulsión en un medio acuoso. En este caso, la relación de masas entre la masa de contenido sólido (M1) del primer conjunto de material y la masa de contenido sólido (M2) del segundo conjunto de material satisface, preferentemente, la condición  $(M1)/(M2) = 9/1$  a  $1/9$ , y más preferentemente  $(M1)/(M2) = 8/2$  a  $2/8$ .

20 En la presente invención, las características del polímero que presenta, preferentemente, una estructura de tipo núcleo/envoltura pueden incluir el hecho de que el tamaño de partícula de las partículas semilla obtenidas en la polimerización de primera etapa es aumentado (aumento del tamaño de partícula) por la segunda etapa de polimerización, sin provocar ningún cambio significativo (preferentemente, en estado monodisperso) de la distribución de tamaños de partícula (tamaño de partícula promedio en volumen/tamaño de partícula promedio en número).

25 Además, se puede llevar a cabo una identificación de la estructura de tipo núcleo/envoltura, por ejemplo, por observación morfológica mediante un aparato, tal como un microscopio electrónico de transmisión, o mediante un análisis basado en una medición viscoelástica.

30 Con el fin de preparar la emulsión de partículas de polímero (B), con vistas a una excelente estabilidad de polimerización, resulta preferente que el compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) se polimericen en presencia de las partículas semilla obtenidas por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1), en presencia de agua y un emulsionante.

35 Además, preferentemente, la partícula de emulsión polimérica (B) presenta la estructura de tipo núcleo/envoltura descrita anteriormente, en la que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la fase de núcleo es de  $0^\circ\text{C}$  o menor, es decir, la temperatura de transición vítrea de las partículas semilla es de  $0^\circ\text{C}$  o menor, ya que el hecho de que la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa contenga una partícula de emulsión polimérica (B) de este tipo hace que se pueda formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con una flexibilidad excelente a temperatura ambiente y apenas susceptible de sufrir agrietamiento o similar.

40 Si se implementa, en la presente invención, una polimerización en emulsión multietapa que incluya tres o más etapas, únicamente será necesario aumentar el número de conjuntos de material con respecto al ejemplo descrito anteriormente de síntesis de la partícula de emulsión polimérica (B) mediante una polimerización en dos etapas.

45 La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, se caracteriza porque incluye el óxido metálico (A) descrito anteriormente, con un tamaño de partícula comprendido entre 1 nm y 400 nm, y la partícula de emulsión polimérica (B) descrita anteriormente, con un tamaño de partícula comprendido entre 10 nm y 800 nm, que se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2), en presencia de agua y un emulsionante.

50 En este contexto, la relación de masas (A)/(B) entre el óxido metálico (A) y la partícula de emulsión polimérica (B) está comprendida entre  $1/99$  y  $99/1$ , preferentemente entre  $5/95$  y  $90/10$ , y más preferentemente entre  $9/91$  y  $83/17$ . Gracias al hecho de que la composición híbrida orgánica-inorgánica tiene una relación de mezcla comprendida dentro de los intervalos mencionados anteriormente, se puede obtener, preferentemente, una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con una transparencia y una resistencia a las manchas excelentes.

55 La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, puede presentarse sin disolvente o en forma de dispersión en agua, sin que exista ninguna limitación particular sobre esta característica; sin embargo, si la composición en cuestión se utiliza como agente de recubrimiento, resulta preferente que se presente dispersa en agua, a fin de regular su viscosidad. En este caso, el contenido de sólidos de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa está comprendido, preferentemente, entre el 0,01% y el 60% en masa, y más preferentemente

entre el 1% y el 40% en masa. En este caso, la viscosidad está comprendida, preferentemente, entre 0,1 mPa·s y 100.000 mPa·s, y preferentemente entre 1 mPa·s y 10.000 mPa·s, a 20°C.

Además, se pueden añadir alcoholes a la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, a fin de controlar la interacción entre el óxido metálico (A) y la partícula de emulsión polimérica (B) debido a los enlaces de hidrógeno y similares. La adición de un alcohol mejora mucho las propiedades, tales como la estabilidad de almacenamiento.

Como alcoholes descritos anteriormente, son preferentes el metanol, el etanol, el 1-propanol, el 2-propanol, el 1-butanol, el 2-butanol, el etanol desnaturalizado, la glicerina, los éteres de monoglicerilo y monoalquilo que tienen entre 3 y 8 átomos de carbono en la cadena alquílica, el éter monometílico de propilenglicol, el éter monometílico de dietilenglicol, el éter monoetílico de propilenglicol, el éter monobutílico de propilenglicol, el éter monoetílico de dipropilenglicol, el éter monobutílico de dipropilenglicol y el éter monofenílico de dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol. Entre estos, el etanol es el más preferente desde el punto de vista medioambiental.

Para la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, se puede utilizar, como absorbente de ultravioleta, como mínimo, una sustancia seleccionada dentro del grupo que comprende absorbentes de ultravioleta de tipo benzofenona, absorbentes de ultravioleta de tipo benzotriazol y absorbentes de ultravioleta de tipo triazina, y, como fotoestabilizador, como mínimo, una sustancia seleccionada dentro del grupo que comprende fotoestabilizadores de amina impedida. El absorbente de ultravioleta y/o el fotoestabilizador se utilizan, preferentemente, en una cantidad comprendida entre el 0,1% en masa y el 5% en masa con respecto a la masa de la partícula de emulsión polimérica (B). Además, también se puede utilizar, como absorbente de ultravioleta, un absorbente de ultravioleta polimerizable por radicales, que presenta en su molécula un doble enlace polimerizable por radicales, y, como fotoestabilizador, un fotoestabilizador polimerizable por radicales, que presenta en su molécula un doble enlace polimerizable por radicales. Además, resulta preferente la utilización combinada del absorbente de ultravioleta y el fotoestabilizador, ya que, cuando se forma una sustancia híbrida utilizando la composición híbrida orgánica-inorgánica obtenida de este modo, dicha sustancia híbrida obtenida tiene una resistencia a la intemperie excelente.

Dichos absorbente de ultravioleta y fotoestabilizador pueden mezclarse simplemente con el óxido metálico (A) y la partícula de emulsión polimérica (B), o se puede hacer que su presencia sea concomitante cuando se sintetiza la partícula de emulsión polimérica (B).

Entre los ejemplos específicos de absorbentes de ultravioleta de tipo benzofenona que pueden utilizarse en la presente invención se incluyen: 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico, 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-n-dodeciloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-benziloxibenzofenona, bis(5-benzoil-4-hidroxi-2-metoxifenil)metano, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 4-dodeciloxi-2-hidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-2'-carboxibenzofenona y 2-hidroxi-4-esteariloxibenzofenona. Entre los ejemplos específicos de los absorbentes de ultravioleta de tipo benzofenona polimerizables por radicales se incluyen: 2-hidroxi-4-acriloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metacriloxibenzofenona, 2-hidroxi-5-acriloxibenzofenona, 2-hidroxi-5-metacriloxibenzofenona, 2-hidroxi-4-(acriloxi-etoxi)benzofenona, 2-hidroxi-4-(metacriloxi-etoxi)benzofenona, 2-hidroxi-4-(metacriloxi-dietoxi)benzofenona y 2-hidroxi-4-(acriloxi-trietoxi)benzofenona.

Entre los ejemplos específicos de absorbentes de ultravioleta de tipo benzotriazol que pueden utilizarse en la presente invención se incluyen: 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-octilfenil)benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-3',5'-bis(α,α'-dimetilbenzil)fenil]benzotriazol, un condensado entre propionato de metil-3-[3-terc-butil-5-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxifenilo] y polietilenglicol (peso molecular: 300) (nombre comercial: TINUVIN 1130, fabricado por Nihon Ciba-Geigy K.K.), propionato de isoocetil-3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-terc-butil-4-hidroxifenilo] (nombre comercial: TINUVIN 384, fabricado por Nihon Ciba-Geigy K.K.), 2-(3-dodecil-5-metil-2-hidroxifenil)benzotriazol (nombre comercial: TINUVIN 571, fabricado por Nihon Ciba-Geigy K.K.), 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-amilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octoxifenil)benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-3'-(3'',4'',5'',6''-tetrahidroftalimidometil)-5'-metilfenil]benzotriazol, 2,2-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-(2H-benzotriazol-2-il)fenol] y 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol (nombre comercial: TINUVIN 900, fabricado por Nihon Ciba-Geigy K.K.). Entre los ejemplos específicos de los absorbentes de ultravioleta de tipo benzotriazol polimerizables por radicales se incluyen: 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxietilfenil)-2H-benzotriazol (nombre comercial: RUVA-93, fabricado por Otsuka Chemical Co., Ltd.), 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxietil-3-terc-butilfenil)-2H-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-metacrililoxipropil-3-terc-butilfenil)-5-cloro-2H-benzotriazol y propionato de 3-metacriloil-2-hidroxipropil-3-[3'-(2''-benzotriazolil)-4-hidroxi-5-terc-butil]fenilo (nombre comercial: CGL-104, fabricado por Nihon Ciba-Geigy K.K.).

Entre los ejemplos específicos de absorbentes de ultravioleta de tipo triazina que pueden utilizarse en la presente invención se incluye el TINUVIN 400 (nombre comercial, fabricado por Nihon Ciba-Geigy K.K.).

Como absorbentes de ultravioleta que pueden utilizarse en la presente invención, resultan preferentes los absorbentes de ultravioleta de tipo benzotriazol y los absorbentes de ultravioleta de tipo triazina, que tienen una capacidad de absorción de ultravioleta elevada.

5 Entre los ejemplos específicos de fotoestabilizadores de amina impedida que pueden utilizarse en la presente invención se incluyen: succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2-butilo, 1-[2-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propinilo]etil]-4-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propinilo]-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, una mezcla compuesta por sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y sebacato de metil-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo (nombre comercial: TINUVIN 292, fabricado por Nihon Ciba Geigi K.K.), y sebacato de bis(1-octoxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), TINUVIN 123 (nombre comercial, fabricado por Nihon Ciba Geigi K.K.). Entre los ejemplos específicos de fotoestabilizadores de amina impedida polimerizables por radicales se incluyen: metacrilato de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo, acrilato de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo, metacrilato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo, acrilato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo, metacrilato de 1,2,2,6,6-pentametil-4-iminopiperidilo, metacrilato de 2,2,6,6-tetrametil-4-iminopiperidilo, metacrilato de 4-ciano-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo y metacrilato de 4-ciano-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo.

Como fotoestabilizadores de amina impedida que pueden utilizarse en la presente invención resultan preferentes los fotoestabilizadores de basicidad baja; específicamente, resultan preferentes los fotoestabilizadores de amina impedida con una constante de basicidad ( $pK_b$ ) de 8 o mayor.

Además, los ingredientes aditivos que suelen mezclarse en las composiciones y resinas de recubrimiento para su utilización en procesos de moldeo pueden mezclarse en la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, según las aplicaciones y usos de los mismos; por ejemplo, los siguientes aditivos pueden seleccionarse y combinarse, según los respectivos fines, para mezclarse en la composición descrita anteriormente: espesantes, agentes de nivelación, agentes tixotrópicos, agentes antiespumantes, estabilizadores de congelación, agentes deslustrantes, catalizadores de reacción de reticulación, pigmentos, catalizadores de curado, agentes de reticulación, sustancias de carga, agentes contra la descamación, dispersantes, humectantes, fotoestabilizadores, antioxidantes, absorbentes de ultravioleta, agentes de control reológico, agentes antiespumantes, adyuvantes de formación de película, agentes antiherumbre, colorantes, plastificantes, lubricantes, agentes reductores, agentes antisépticos, fungicidas, desodorantes, agentes antiamarilleo, agentes antiestáticos y agentes de control de electrificación.

Las composiciones híbridas orgánicas-inorgánicas acuosas, según la presente invención, se pueden utilizar ampliamente como composiciones de recubrimiento, materiales de acabado para materiales de construcción, adhesivos, agentes de pegajosidad, agentes de procesamiento de papel y materiales de acabado para telas tejidas y no tejidas, y también como sellantes, adhesivos, tintas, materiales de recubrimiento, materiales de fundición, elastómeros, espumas, materias primas de plástico y agentes de procesamiento de fibra.

A partir de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, se puede formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica en una forma de tipo película de recubrimiento, de tipo lámina, fibrosa o moldeada.

La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la presente invención, tiene propiedades extremadamente excelentes, tales como resistencia a la intemperie y resistencia química, y además tiene un ángulo de contacto con el agua a 23°C de 60° o menor, de modo que también tiene una excelente propiedad antiensuciamiento. En particular, cuando se utilizan dióxido de silicio y/o un óxido metálico fotocatalíticamente activo (fotocatalizador) como óxido metálico (A), el ángulo de contacto con el agua a 23°C es de 30° o menor, de modo que se obtienen excelentes propiedades, tales como propiedad antiensuciamiento, propiedad antiempañamiento y propiedad antiestática.

Además, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica obtenida mediante la utilización de un fotocatalizador como óxido metálico (A) muestra una excelente actividad de descomposición de sustancias orgánicas manchantes y una excelente resistencia a las manchas contra sustancias orgánicas manchantes, y, además, una función de conversión fotoeléctrica por irradiación de luz con una energía mayor que la energía de banda prohibida del fotocatalizador contenido en la misma.

En este sentido, como fuente de luz para disponer de una luz con una energía mayor que la energía de banda prohibida del fotocatalizador, se puede utilizar la luz del sol, la luz disponible en condiciones domésticas generales, tales como lámparas interiores, y, además, la luz que se obtiene mediante lámparas de Wood, lámparas de xenón, lámparas de mercurio, lámparas LED y similares.

Además, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica que se obtiene utilizando un óxido metálico conductor como óxido metálico (A) presenta una capacidad conductora, una capacidad antiestática, una capacidad de bloqueo de ondas electromagnéticas y una capacidad de emisión de calor de superficie excelentes.

En la presente invención, resulta preferente formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica con la condición de que el óxido metálico (A) funcione efectivamente como agente de curado para la partícula de emulsión polimérica (B). Entre los ejemplos de dicha sustancia híbrida orgánica-inorgánica preferente se pueden incluir una forma en la que el óxido metálico (A) está presente a fin de formar una capa continua entre las partículas de la partícula de emulsión polimérica (B) a la vez que interactúa con la partícula de emulsión polimérica (B). Dicha forma de sustancia híbrida orgánica-inorgánica tiene propiedades particularmente excelentes, tales como resistencia química y propiedades ópticas.

Con el fin de obtener una forma de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tal como se ha descrito anteriormente, resulta muy eficaz ajustar la relación de masas (A)/(B) entre el óxido metálico (A) y la partícula de emulsión polimérica (B) en la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa dentro de un intervalo óptimo. Dicho intervalo óptimo para la relación de masas (A)/(B) se puede determinar, por ejemplo, mediante la medición de las transparencias de las sustancias híbridas orgánicas-inorgánicas producidas a partir de las composiciones híbridas orgánicas-inorgánicas acuosas que se obtienen variando la relación de masas (A)/(B), y especificando a continuación el intervalo de relación de masas (A)/(B) que da lugar a una transparencia relativamente satisfactoria. Preferentemente, el intervalo óptimo de relación de masas (A)/(B) para el óxido metálico (A) utilizado y la partícula de emulsión polimérica (B) utilizada es de tal naturaleza que el orden de magnitud de la diferencia entre el área superficial (SA) del óxido metálico (A) y el área superficial (SB) de la partícula de emulsión polimérica (B) es de tres o menor. Las áreas superficiales pueden calcularse, respectivamente, a partir de los tamaños de partícula y los valores de masa mezclada del óxido metálico (A) y la partícula de emulsión polimérica (B).

En la presente invención, la forma más preferente de la sustancia híbrida orgánica-inorgánica es de tal naturaleza que la partícula de emulsión polimérica (B) es una estructura de tipo núcleo/envoltura, y la fase de envoltura y el óxido metálico (A) forman una capa continua, con la condición de que la fase de envoltura interactúe con el óxido metálico (A), y la fase de núcleo de tipo partícula está presente en dicha capa continua. Esta forma de sustancia híbrida orgánica-inorgánica presenta no solo una resistencia química y unas propiedades ópticas excelentes, sino también excelentes propiedades mecánicas (tales como el equilibrio entre resistencia y flexibilidad).

Otra realización de la presente invención da a conocer un artículo híbrido funcional que presenta una sustancia híbrida orgánica-inorgánica sobre un sustrato.

El sustrato utilizado para obtener el artículo híbrido funcional, según la presente invención, no está particularmente limitado, y se pueden utilizar todos los sustratos utilizados para las aplicaciones dadas a conocer en la presente invención.

Entre los ejemplos específicos de sustratos utilizados para obtener el artículo híbrido funcional, según la presente invención, se incluyen: sustratos orgánicos, constituidos por materiales tales como resinas sintéticas y naturales; sustratos inorgánicos, constituidos por materiales tales como metales, cerámica, vidrio, piedra, cemento y hormigón; y combinaciones de estos sustratos.

El artículo híbrido funcional, según la presente invención, se puede obtener, por ejemplo, de la siguiente manera: la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa se aplica sobre un sustrato, se seca y, a continuación, según la aplicación prevista, se somete a una operación tal como tratamiento térmico, preferentemente a una temperatura comprendida entre 20°C y 500°C, más preferentemente a una temperatura comprendida entre 40°C y 250°C, o a irradiación de luz ultravioleta, a fin de formar sobre un sustrato una película de recubrimiento de la sustancia híbrida orgánica-inorgánica, obteniéndose el artículo híbrido funcional. Entre los ejemplos de método de recubrimiento se incluyen un método de pulverización, un método de recubrimiento por aspersión, un método de recubrimiento con rodillo, un método de recubrimiento con pincel, un método de recubrimiento por inmersión, un método de recubrimiento por centrifugación, un método serigráfico, un método de fundición, un método de huecograbado y un método de impresión flexográfica.

Si la sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según la presente invención, se forma como película de recubrimiento sobre un sustrato, resulta preferente que el espesor de la película de recubrimiento esté comprendido entre 0,05 µm y 100 µm, y preferentemente entre 0,1 µm y 10 µm. Preferentemente, dicho espesor es de 100 µm o menor desde el punto de vista de la transparencia, y es preferentemente de 0,05 µm o mayor a fin de desarrollar funciones tales como propiedad antiensuciamiento, propiedad antiempañamiento, propiedad antiestática, actividad fotocatalítica, conductividad, propiedad de bloqueo de ondas electromagnéticas y propiedad de emisión de calor de superficie.

Tal como se utiliza en la presente descripción, el término "película de recubrimiento" no tiene que ser necesariamente una película continua, sino que puede adoptar formas tales como de película discontinua y de película dispersa de tipo isla.

El procedimiento de producción del artículo híbrido funcional, según la presente invención, no se limita al caso en el que la sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según la presente invención, se forma sobre un sustrato. El sustrato y la sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según la presente invención, se pueden moldear simultáneamente, por ejemplo, como una pieza única integrada. Alternativamente, una vez moldeada la sustancia híbrida orgánica-

inorgánica, según la presente invención, se puede moldear el sustrato. Otra alternativa consiste en que, una vez moldeados, por separado, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según la presente invención, y el sustrato, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica moldeada y el sustrato moldeado se pueden adherir o unir por fusión entre sí, a fin de formar el artículo híbrido funcional.

El artículo híbrido funcional, según la presente invención, que presenta sobre un sustrato la sustancia híbrida orgánica-inorgánica formada por la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa que contiene el óxido metálico modificado (A') descrito anteriormente, tiene como característica que la concentración de óxido metálico modificado (A') en la sustancia híbrida orgánica-inorgánica es mayor en la cara expuesta de la sustancia híbrida orgánica-inorgánica que en otra cara, en contacto con el sustrato, de la sustancia híbrida orgánica-inorgánica. A este respecto, si el óxido metálico modificado (A') es el fotocatalizador modificado (D), incluso si en el artículo híbrido funcional se utiliza, como sustrato, un sustrato orgánico descomponible con un fotocatalizador, el contacto entre el fotocatalizador y el sustrato orgánico es escaso, por lo que la durabilidad del artículo híbrido funcional es extremadamente excelente, pudiéndose obtener un artículo híbrido funcional con función fotocatalítica que posee, a la vez, una excelente actividad fotocatalítica y una excelente durabilidad.

La sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, que tiene un ángulo de contacto del agua a 20°C de 60° o menor (preferentemente, de 30° o menor), a fin de que sea un artículo hidrófilo (tal como una película hidrófila, y un sustrato recubierto con la película hidrófila), es aplicable a técnicas tales como una técnica antiempañamiento para evitar el empañamiento de espejos y vidrios, y también una técnica antiensuciamiento y una técnica antiestática para paredes exteriores o similares.

Entre los ejemplos de los campos de aplicación en los que la sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, se aplica en el campo de la técnica antiensuciamiento, se incluyen: materiales de construcción, paredes exteriores, paredes interiores, marcos de ventanas, cristales, elementos estructurales, equipos de construcción de casas o similares, en particular, tales como lavabos, bañeras, lavamanos, equipos de iluminación, cubiertas de iluminación, equipos de cocina, vajilla, lavavajillas, escurridores, fregaderos, cocinas, campanas de extracción y ventiladores. Además, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, se pueden utilizar en exteriores de vehículos, recubrimientos de vehículos e interiores de vehículos, según la aplicación prevista, y se utiliza efectivamente en los elementos que deben presentar transparencia, tales como cubiertas de faros, lunas, medidores y tableros indicadores de vehículos. Aún adicionalmente, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, pueden utilizarse para: cubiertas exteriores a prueba de polvo y recubrimientos para máquinas y artículos; indicadores y sus cubiertas; señales de tráfico; diversos sistemas de visualización; pantallas, tales como torres de publicidad; paredes de aislamiento acústico para carreteras, vías férreas y similares; exteriores y recubrimientos para puentes y barandillas; interiores y recubrimientos para túneles; exteriores, en particular elementos transparentes para dispositivos electrónicos y eléctricos utilizados al aire libre, tales como aislantes, cubiertas de células solares y colectoras de calor para calentadores de agua solares; elementos exteriores, en particular, elementos transparentes para invernaderos de plástico y similares; y, además, instalaciones y equipos utilizados en entornos interiores susceptibles de ensuciarse considerablemente a pesar de ser entornos interiores, tales como instalaciones y equipos para fines médicos o deportivos.

Entre los ejemplos de los campos de aplicación en los que la sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, se aplica en el campo de la técnica antiempañamiento, se incluyen: espejos (tales como retrovisores de vehículos, espejos de baño, espejos de lavamanos, espejos dentales y espejos viales); lentes (como lentes para gafas, lentes ópticas, lentes para iluminación, lentes para semiconductores, lentes para copadoras y lentes para cámaras retrovisoras de vehículos); prismas; cristales para edificios y torres de vigilancia; cristales para vehículos (tales como automóviles, automotores, aeronaves, barcos, submarinos, vehículos para la nieve, teleféricos, telecabinas de parques de atracciones y naves espaciales), parabrisas para vehículos (tales como automóviles, motocicletas, automotores, aeronaves, buques, submarinos, vehículos para la nieve, motos de nieve, teleféricos, telecabinas de parques de atracciones y naves espaciales); gafas protectoras y gafas deportivas; pantallas para máscaras de protección, pantallas para máscaras deportivas y pantallas para cascos; placas de cristal para vitrinas de alimentos congelados y placas de cristal para vitrinas de comida caliente; cubiertas para instrumentos de medición, cubiertas para lentes de cámaras retrovisoras de vehículos, lentes de focalización para equipos de terapia láser dental y similares, cubiertas para sensores de detección de luz láser, tales como sensores de distancia intervehicular, cubiertas para sensores de infrarrojos y filtros de cámara.

Entre los ejemplos de los campos de aplicación en los que la sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, se aplican en el campo de la técnica antiestática, se incluyen: tubos de rayos catódicos; soportes magnéticos de grabación, soportes ópticos de grabación, soportes magneto-ópticos de grabación, cintas de audio, cintas de vídeo y discos analógicos; carcasas, piezas, exteriores y recubrimientos para electrodomésticos; carcasas, piezas, exteriores y recubrimientos de dispositivos OA; materiales de construcción, paredes exteriores, paredes interiores, marcos de ventanas, cristales y elementos estructurales; exteriores y recubrimientos para vehículos; y cubiertas exteriores a prueba de polvo y recubrimientos para máquinas y artículos.

La sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, se pueden aplicar, gracias a su actividad fotocatalítica, en los campos de las técnicas de protección antibacteriana y antifúngica. Entre los ejemplos de las aplicaciones en las que la sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, se aplican a los campos descritos anteriormente, se incluyen: materiales de construcción, paredes exteriores, paredes interiores, marcos de ventanas, elementos estructurales, equipos de construcción de casas o similares, en particular, tales como lavabos, bañeras, lavamanos, equipos de iluminación, cubiertas de iluminación, equipos de cocina, vajilla, lavavajillas, escurridores, fregaderos, cocinas, campanas de extracción, ventiladores, armarios de cocina, expositores; paredes, techos y picaportes de baños y aseos; además, aplicaciones en atención médica e instalaciones públicas, tales como elementos de hospitales y diversos elementos de ambulancias, o en superficies de paredes, superficies de suelos, superficies de techo, mobiliario y accesorios en diversos lugares, equipos y picaportes, a efectos de gestión higiénica, en fábricas de alimentos y farmacéuticas, y en instalaciones públicas, tales como escuelas, gimnasios y estaciones, baños públicos, aseos públicos, hostales, hoteles y otros. En particular, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, se pueden utilizar ampliamente para elementos de hospitales como método para prevenir las infecciones hospitalarias. Entre los ejemplos de elementos de hospitales se incluyen: suelos, paredes, techos, barandillas, picaportes, grifos y diversos instrumentos médicos en los lugares donde una mayoría de personas no especificadas entran en contacto entre sí, tales como las habitaciones de los pacientes, las salas de consulta, los pasillos, las escaleras, los ascensores, las salas de espera y los aseos. Además de hospitales, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, también pueden ejercer eficazmente una función antibacteriana y antifúngica en diversos elementos de lugares que deben ser higiénicos, tales como ambulancias, almacenes de alimentos y espacios de preparación de comida.

La sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, que tiene actividad fotocatalítica, tal como de descomposición de sustancias orgánicas, desarrollan diversas funciones, tales como una función antibacteriana, una función antiensuciamiento, una función desodorante y una función de descomposición de compuestos  $\text{NO}_x$ , por lo que se pueden utilizar en aplicaciones tales como el saneamiento medioambiental de aire, agua y similares.

La sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, que tienen una función de conversión fotoeléctrica, pueden desarrollar funciones tales como la conversión de energía solar en energía eléctrica, por lo que se pueden utilizar en aplicaciones tales como los electrodos semiconductores ópticos que se utilizan en las células solares (de tipo "húmedo").

La sustancia híbrida orgánica-inorgánica o el artículo híbrido funcional, según la presente invención, que tienen capacidad conductora, se pueden utilizar en aplicaciones como películas transparentes conductoras, tales como células solares, materiales de pantalla de cristal líquido, papel electrónico, sustancias orgánicas electroluminiscentes y pantallas táctiles, y en aplicaciones como emisores de calor de superficie, tal como en calentadores antiempañamiento y antihielo, y en calentadores de paneles para calefacción.

## 40 EJEMPLOS

La presente invención se describe específicamente haciendo referencia a los ejemplos, ejemplos de referencia y ejemplos comparativos, aunque dichos ejemplos no limitan en absoluto el alcance de la presente invención. En los ejemplos, ejemplos de referencia y ejemplos comparativos, se midieron diversas propiedades físicas mediante los métodos siguientes:

### 1. Tamaño de partícula promedio en número

Se diluyó una muestra mediante la adición adecuada de un disolvente, de modo que el contenido de sólidos estuviera comprendido entre el 1% y el 20% en masa, y se sometió a medición con un analizador de tamaño de partículas en húmedo (Microtrack UPA-9230, fabricado por Nikkiso Co., Ltd., Japón).

### 2. Dureza de la película de recubrimiento

La dureza se determinó de acuerdo con la norma JIS-K5400 como dureza al lápiz (ralladuras en la película de recubrimiento).

### 3. Transparencia

Se midieron el valor de turbidez y la transmitancia total de la luz, de acuerdo con la norma JIS-K7105, mediante un turbidímetro NDH 2000, fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., Japón.

### 4. Ángulo de contacto del agua sobre la superficie de la película de recubrimiento

Se colocó una gota de agua desionizada sobre la superficie de una película de recubrimiento y se dejó reposar a 20°C durante 1 minuto; a continuación, se midió el ángulo de contacto del agua con un medidor del ángulo de

contacto CA-X150, fabricado por Kyowa Interface Science Co., Ltd., Japón.

Cuanto menor es el ángulo de contacto del agua sobre la película de recubrimiento, mayor es la hidrofilia de la superficie de la película de recubrimiento.

5 5. Resistencia al agua

Se sumergió una muestra en agua a 23°C durante 10 días, se secó a 23°C durante 1 día y se evaluó la transparencia por el método 3, descrito anteriormente.

10 6. Resistencia a la intemperie

Con un medidor del tiempo soleado fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd., se llevó a cabo una prueba de exposición (temperatura del panel negro: 63°C, caída de lluvia: 18 minutos/2 horas). Se midieron la transparencia y el ángulo de contacto del agua tras un tiempo de exposición de 2.000 horas por los métodos 3 y 4, respectivamente, descritos anteriormente.

15 7. Propiedad antiensuciamiento

20 Se fijó una muestra a una valla encarada a una carretera corriente (tráfico de camiones aproximado: entre 500 y 1.000 camiones por día) durante 3 meses, y a continuación se evaluó visualmente el grado de suciedad de la muestra.

25 8. Actividad fotocatalítica

Se recubrió la superficie de una película de recubrimiento con una solución de azul de metileno en etanol al 5% en masa, y a continuación se irradió con la luz de una lámpara de tipo Wood, modelo FL20S BLB, fabricada por Toshiba Litech Co., Ltd., a lo largo de 3 días. Durante dicha irradiación, se reguló la intensidad de la luz ultravioleta, de tal modo que fuera de 1 mW/cm<sup>2</sup>, determinada con un medidor de la intensidad de la luz ultravioleta, modelo UVR-2, fabricado por Topcon Co., Ltd., Japón (se utilizó un fotorreceptor, modelo UD-36, fabricado por Topcon Co., Ltd., Japón (sensible a longitudes de onda de 310-400 nm) como fotorreceptor).

A continuación, a partir del grado de descomposición del azul de metileno (evaluado visualmente a partir del grado de decoloración de la superficie de la película de recubrimiento), se evaluó la actividad fotocatalítica según los tres grados siguientes:

- @ (Excelente): El azul de metileno se descompone completamente.
- O (Buena): El color azul del azul de metileno se conserva ligeramente.
- X (Baja): Casi no se observa descomposición del azul de metileno.

40 9. Observación de la sección de la estructura de una película de recubrimiento

Se insertó una muestra en una resina epoxi (nombre comercial: Quetol 812), a continuación se preparó una porción ultrafina, con un espesor comprendido entre 50 nm y 60 nm, con un micrótopo, modelo ULTRACUT-N (nombre comercial), fabricado por Reichert Co., Alemania; dicha porción se colocó en una malla con una película de soporte sobre la misma, se sometió a deposición de vapor de carbono a fin de preparar una muestra especular y se observó la sección de la película de recubrimiento con un TEM.

Las condiciones de observación del TEM son las siguientes.

- Equipo: Modelo HF 2000, fabricado por Hitachi Ltd., Japón
- Tensión de aceleración: 125 kV

55 10. Relación de la longitud de partícula con respecto al diámetro de partícula

Se colocó una muestra en una malla dentro de un microscopio electrónico para que se secase al aire. La muestra de la malla se observó con un TEM de resolución ultraalta y, a partir de la imagen observada, se extrajeron arbitrariamente 100 partículas y se determinó la relación entre la longitud de partícula y el diámetro de partícula. @

60 Las condiciones de observación de alta resolución son las siguientes.

- Equipo: Modelo H-9000 UHR, fabricado por Hitachi Ltd., Japón
- Tensión de aceleración: 300 kV
- Aumentos de medición: X1000000

65

## 11. Resistencia superficial

La resistencia superficial se midió con una resistencia superaislante/microamperímetro (TR8601, fabricado por Advantest Co., Ltd., Japón).

5

## Síntesis de una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-1)

En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un recipiente de goteo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 1.600 g de agua tratada por intercambio iónico y 2 g de ácido dodecilbencenosulfónico y, a continuación, se calentó a 80°C con agitación. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota, simultáneamente, una solución mixta compuesta por 86 g de acrilato de butilo, 133 g de feniltrimetoxisilano y 1,3 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y una solución mixta compuesta por 137 g de dietilacrilamida, 3 g de ácido acrílico, 13 g de un emulsionante reactivo (nombre comercial: ADEKA REASOAP SR-1025, fabricado por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd., solución acuosa con un contenido de sólidos del 25%), 40 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 2% en masa y 1.500 g de agua tratada por intercambio iónico, a lo largo de aproximadamente 2 horas, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción se mantuviera a 80°C. A continuación, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción fuera de 80°C, la solución de reacción se agitó continuamente durante aproximadamente 2 horas, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, se filtró con una gasa metálica de malla 100 y posteriormente se reguló con agua tratada por intercambio iónico para que el contenido de sólidos fuera del 10,0% en masa, obteniéndose una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-1) con un tamaño de partícula promedio en número de 100 nm.

10

15 [Ejemplo de referencia 2]

## 25 Síntesis de una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-2)

En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un recipiente de goteo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 1.000 g de agua tratada por intercambio iónico y 2 g de ácido dodecilbencenosulfónico y, a continuación, se calentó a 80°C con agitación. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota, simultáneamente, una solución mixta compuesta por 86 g de acrilato de butilo, 133 g de feniltrimetoxisilano y 1,3 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y una solución mixta compuesta por 13 g de dietilacrilamida, 3 g de ácido acrílico, 13 g de un emulsionante reactivo (nombre comercial: ADEKA REASOAP SR-1025, fabricado por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd., solución acuosa con un contenido de sólidos del 25%), 40 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 2% en masa y 1.000 g de agua tratada por intercambio iónico, a lo largo de aproximadamente 2 horas, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción se mantuviera a 80°C. A continuación, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción fuera de 80°C, la solución de reacción se agitó continuamente durante aproximadamente 2 horas, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, se filtró con una gasa metálica de malla 100, y posteriormente se reguló con agua tratada por intercambio iónico para que el contenido de sólidos fuera del 10,0% en masa, obteniéndose una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-2) con un tamaño de partícula promedio en número de 110 nm.

30

35

40

[Ejemplo de referencia 3]

## 45 Síntesis de una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-3)

En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un recipiente de goteo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 1.600 g de agua tratada por intercambio iónico y 2 g de ácido dodecilbencenosulfónico y, a continuación, se calentó a 80°C con agitación. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota, simultáneamente, una solución mixta compuesta por 86 g de acrilato de butilo, 133 g de feniltrimetoxisilano y 1,3 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y una solución mixta compuesta por 137 g de N-isopropilacrilamida, 3 g de ácido acrílico, 13 g de un emulsionante reactivo (nombre comercial: ADEKA REASOAP SR-1025, fabricado por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd., solución acuosa con un contenido de sólidos del 25%), 40 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 2% en masa y 1.500 g de agua tratada por intercambio iónico, a lo largo de aproximadamente 2 horas, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción se mantuviera a 80°C. A continuación, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción fuera de 80°C, la solución de reacción se agitó continuamente durante aproximadamente 2 horas, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, se filtró con una gasa metálica de malla 100, y posteriormente se reguló con agua tratada por intercambio iónico para que el contenido de sólidos fuera del 10,0% en masa, obteniéndose una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-3) con un tamaño de partícula promedio en número de 105 nm.

50

55

60

[Ejemplo de referencia 4]

## Síntesis de una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-4)

En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un recipiente de goteo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 1.600 g de agua tratada por intercambio iónico y 2 g de ácido dodecilbencenosulfónico y, a

65



5 continuación, se calentó a 80°C con agitación. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota, simultáneamente, una solución mixta compuesta por 86 g de acrilato de butilo y 133 g de feniltrimetoxisilano, y una  
10 solución mixta compuesta por 137 g de dietilacrilamida, 3 g de ácido acrílico, 13 g de un emulsionante reactivo (nombre comercial: ADEKA REASOAP SR-1025, fabricado por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd., solución acuosa con un contenido de sólidos del 25%), 40 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 2% en masa y 1.500 g de agua tratada por intercambio iónico, a lo largo de aproximadamente 2 horas, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción se mantuviera a 80°C. A continuación, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción fuera de 80°C, la solución de reacción se agitó continuamente durante aproximadamente 2 horas, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, se filtró con una gasa metálica de malla 100, y posteriormente se reguló con agua tratada por intercambio iónico para que el contenido de sólidos fuera del 10,0% en masa, obteniéndose una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-4) con un tamaño de partícula promedio en número de 120 nm.

15 [Ejemplo de referencia 5]

Síntesis de una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-5)

20 En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un recipiente de goteo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 1.600 g de agua tratada por intercambio iónico y 4 g de ácido dodecilbencenosulfónico y, a continuación, se calentó a 80°C con agitación. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota, simultáneamente, una solución mixta compuesta por 185 g de dimetildimetoxisilano y 117 g de feniltrimetoxisilano, a lo largo de aproximadamente 2 horas, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción se mantuviera a 80°C, y a continuación, con la condición de que la temperatura en el interior del recipiente de reacción fuera de 80°C, la solución de reacción se agitó continuamente durante aproximadamente 1 hora. A continuación, se  
25 añadieron gota a gota, simultáneamente, una solución mixta compuesta por 86 g de acrilato de butilo, 133 g de feniltrimetoxisilano y 1,3 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y una solución mixta compuesta por 137 g de dietilacrilamida, 3 g de ácido acrílico, 13 g de un emulsionante reactivo (nombre comercial: ADEKA REASOAP SR-1025, fabricado por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd., solución acuosa con un contenido de sólidos del 25%), 40 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 2% en masa y 1.900 g de agua tratada por intercambio iónico, a lo  
30 largo de aproximadamente 2 horas, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción se mantuviera a 80°C. A continuación, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción fuera de 80°C, la solución de reacción se agitó continuamente durante aproximadamente 2 horas, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, se filtró con una gasa metálica de malla 100, y posteriormente se reguló con agua tratada por intercambio iónico para que el contenido de sólidos fuera del 10,0% en masa, obteniéndose una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-5) con un tamaño de partícula promedio en número de 130 nm.

35 [Ejemplo de referencia 6]

Síntesis de una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-6)

40 En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un recipiente de goteo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 1.000 g de agua tratada por intercambio iónico y, a continuación, se calentó a 80°C con agitación. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota, simultáneamente, una solución mixta compuesta por 137 g de dietilacrilamida, 3 g de ácido acrílico, 13 g de un emulsionante reactivo (nombre comercial: ADEKA REASOAP SR-1025, fabricado por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd., solución acuosa con un contenido de sólidos del 25%), 40 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 2% en masa y 500 g de agua tratada por intercambio iónico y 86 g de acrilato de butilo, a lo largo de aproximadamente 2 horas, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción se mantuviera a 80°C. A continuación, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción fuera de 80°C, la solución de reacción se agitó continuamente durante  
45 aproximadamente 2 horas, a continuación se enfrió a temperatura ambiente, se filtró con una gasa metálica de malla 100, y posteriormente se reguló con agua tratada por intercambio iónico para que el contenido de sólidos fuera del 10,0% en masa, obteniéndose una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-6) con un tamaño de partícula promedio en número de 80 nm.

50 [Ejemplo de referencia 7]

Síntesis de una dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-7)

60 En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un recipiente de goteo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 1.600 g de agua tratada por intercambio iónico y 2 g de ácido dodecilbencenosulfónico, y a continuación se calentó a 80°C con agitación. En el recipiente de reacción, se añadieron gota a gota, simultáneamente, una solución mixta compuesta por 86 g de acrilato de butilo, 133 g de feniltrimetoxisilano y 1,3 g de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y una solución mixta compuesta por 137 g de acrilamida, 3 g de ácido acrílico, 13 g de un emulsionante reactivo (nombre comercial: ADEKA REASOAP SR-1025, fabricado por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd., solución acuosa con un contenido de sólidos del 25%), 40 g de una solución acuosa de persulfato de amonio al 2% en masa y 1.500 g de agua tratada por intercambio iónico, a lo largo de aproximadamente 2 horas,  
65

con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción se mantuviera a 80°C. A continuación, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción fuera de 80°C, la solución de reacción se agitó continuamente durante aproximadamente 2 horas, a continuación se enfrió a temperatura ambiente y se filtró con una gasa metálica de malla 100. La dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-7) obtenida tenía un contenido de sólidos del 9,1% en masa y se detectó una gran cantidad de acrilamida sin reaccionar.

[Ejemplo de referencia 8]

#### Síntesis de un fotocatalizador modificado (D-1)

En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 474 g de LS-8600 [nombre comercial del 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)], 76,4 g de LS-8620 [nombre comercial del octametilciclotetrasiloxano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)], 408 g de LS-8490 [nombre comercial del 1,3,5-trimetil-1,3,5-trifenilciclotrisiloxano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)], 40,5 g de LS-7130 [nombre comercial del hexametildisiloxano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)] y 20 g de circonia sulfatada, se agitó a 50°C durante 3 horas y a continuación durante 5 horas más con calentamiento a 80°C. Una vez filtrada la circonia sulfatada, se eliminó una fracción de punto de ebullición bajo a 130°C con vacío, obteniéndose 780 g de un copolímero de metilhidrogenosiloxano-metilfenilsiloxano-dimetilsiloxano (compuesto de silicona sintético), con un peso molecular promedio en peso de 6.600 y un contenido de grupos Si-H de 7,93 mmol/g.

En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 40 g del compuesto de silicona sintético descrito anteriormente y se calentó a 80°C con agitación. En el recipiente de reacción, se añadió con agitación una solución mixta, preparada mezclando 200 g de UNIOX PKA-5118 [nombre comercial del polioxietilenoalil metil éter (fabricado por NOF Corp.), peso molecular promedio en peso: 800], 200 g de metil etil cetona deshidratada y 1,0 g de una solución de ácido cloroplátnico hexahidratado en isopropanol al 5% en masa, a lo largo de aproximadamente 1 hora, a continuación se agitó continuamente a 80°C durante 5 horas más y a continuación se enfrió a temperatura ambiente, obteniéndose una solución de compuesto que contenía un grupo Si-H (1).

A 4 g de la solución obtenida de compuesto que contenía un grupo Si-H (1), se añadieron 100 g de agua, obteniéndose una solución acuosa transparente.

Adicionalmente, a 3,97 g de la solución obtenida de compuesto que contenía un grupo Si-H (1), se añadieron 8 g de butil cellosolve y se mezcló, y a continuación se añadieron 8 ml de una solución acuosa 1 N de hidróxido de sodio, generándose en consecuencia hidrógeno gaseoso; se determinó que el volumen de hidrógeno gaseoso generado era de 15,8 ml a 21°C. Se determinó que el contenido de grupos Si-H por 1 g de la solución de compuesto que contenía un grupo Si-H (1), determinada a partir de la cantidad producida de hidrógeno gaseoso, era de 0,16 mmol/g (el contenido de grupos Si-H fue de aproximadamente 1,78 mmol/g, expresado como contenido por 1 g del compuesto de silicona sintético).

En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 252,0 g de TKS-203 [nombre comercial de un hidrosol de óxido de titanio (fabricado por Tayca Corp.), neutro, concentración de TiO<sub>2</sub>: 19,2% en masa, tamaño medio de cristalita: 6 nm (según se indica en el catálogo)] y 748,0 g de agua; a continuación, a dicho recipiente de reacción se incorporaron 61,1 g de la solución de compuesto que contenía un grupo Si-H (1) sintetizado, a 40°C y con agitación, a lo largo de aproximadamente 30 minutos, y se agitó de forma continua a 40°C durante 12 horas más; a continuación, se eliminó la metil etil cetona por destilación a presión reducida y se añadió agua a la mezcla de reacción, obteniéndose un hidrosol fotocatalizador modificado (A-1) al 8,3% en masa con una capacidad de dispersión extremadamente satisfactoria. En este caso, se determinó que la cantidad de hidrógeno gaseoso generado por la reacción de la solución de compuesto que contenía un grupo Si-H (1) a 20°C era de 160 ml.

Además, la distribución de tamaños de partícula del fotocatalizador modificado (D-1) obtenido de este modo era monodispersa (tamaño de partícula promedio en número: 75 nm) y, además, se determinó que la distribución de tamaños de partícula monodispersa (tamaño de partícula promedio en número: 12 nm) del TKS-203 antes del tratamiento de modificación estaba desplazada hacia un tamaño de partícula mayor.

[Ejemplo de referencia 9]

#### Síntesis de un fotocatalizador modificado (D-2)

En un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador, se introdujeron 100 g de un hidrosol de óxido de titanio recubierto de sílice (nombre comercial: TSK-5, fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha Ltd., contenido de sólidos: 30%), 100 g de agua tratada por intercambio iónico y 1 g de 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, se calentó a 80°C con agitación, y se continuó agitando continuamente durante

aproximadamente 2 horas más, con la condición de que la temperatura dentro del recipiente de reacción fuera de 80°C, y a continuación se enfrió a temperatura ambiente.

[Ejemplo 1]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-1) sintetizada en el ejemplo de referencia 1, 100 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-1).

Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-1), con un espesor de 2  $\mu\text{m}$  y, a continuación, se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-1) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-1).

Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-1) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran HB y 18°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-1) obtenida era satisfactoria, arrojando un valor de turbidez de 1,5 y una transmitancia total de luz del 99%.

Se determinó que la placa de ensayo (G-1) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 2,0 y presentaba una resistencia al agua satisfactoria.

Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-1) obtenida eran tales que no se encontraron manchas y la placa mostraba una resistencia a las manchas extremadamente satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-1) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 2,5 y el ángulo de contacto del agua era de 35°.

[Ejemplo 2]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-2) sintetizada en el ejemplo de referencia 2, 100 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-2).

Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-2), con un espesor de 2  $\mu\text{m}$  y, a continuación, se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-2) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-2).

Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-2) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran HB y 20°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-2) obtenida tenía un valor de turbidez de 2,6 y una transmitancia total de luz del 99%.

Se determinó que la placa de ensayo (G-2) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 3,0 y presentaba una resistencia al agua satisfactoria.

Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-2) obtenida eran tales que no se encontraron manchas y la placa mostraba una resistencia a las manchas extremadamente satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-2) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 3,8 y el ángulo de contacto del agua era de 38°.

[Ejemplo 3]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-1) sintetizada en el ejemplo de referencia 1, 10 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-3).

Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-3), con un espesor de 2  $\mu\text{m}$  y, a continuación, se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-3) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-3).

5 Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-3) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran HB y 28°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-3) obtenida tenía un valor de turbidez de 3,2 y una transmitancia total de luz del 99%.

10 Se determinó que la placa de ensayo (G-3) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 9,1.

15 Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-3) obtenida eran tales que se encontraron algunas manchas, pero aun así la placa mostraba una resistencia a las manchas satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-3) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 11,8 y el ángulo de contacto del agua era de 46°.

20 [Ejemplo 4]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-3) sintetizada en el ejemplo de referencia 3, 100 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-4).

25 Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-4), con un espesor de 2  $\mu\text{m}$ , y a continuación se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-4) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-4).

30 Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-4) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran HB y 24°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-4) obtenida era satisfactoria, arrojando un valor de turbidez de 1,6 y una transmitancia total de luz del 99%.

35 Se determinó que la placa de ensayo (G-4) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 8,0.

40 Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-4) obtenida eran tales que se encontraron algunas manchas, pero aun así la placa mostraba una resistencia a las manchas satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-4) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 11,0 y el ángulo de contacto del agua era de 40°.

45 [Ejemplo 5]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-4) sintetizada en el ejemplo de referencia 4, 100 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-5).

50 Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-5), con un espesor de 2  $\mu\text{m}$  y, a continuación, se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-5) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-5).

55 Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-5) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran B y 22°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-5) obtenida era satisfactoria, arrojando un valor de turbidez de 1,5 y una transmitancia total de luz del 99%.

Se determinó que la placa de ensayo (G-5) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 7,5 y presentaba una resistencia al agua satisfactoria.

5 Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-5) obtenida eran tales que no se encontraron manchas y la placa mostraba una resistencia a las manchas extremadamente satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-5) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 7,9 y el ángulo de contacto del agua era de 33°.

10 [Ejemplo 6]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-5) sintetizada en el ejemplo de referencia 5, 100 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-6).

Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-6), con un espesor de 2  $\mu\text{m}$  y, a continuación, se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-6) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-6).

Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-6) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran HB y 8°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-6) obtenida era satisfactoria, arrojando un valor de turbidez de 0,1 y una transmitancia total de luz del 100%.

Se determinó que la placa de ensayo (G-6) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 0,2 y mostraba una resistencia al agua satisfactoria.

Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-6) obtenida eran tales que no se encontraron manchas y la placa mostraba una resistencia a las manchas extremadamente satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-6) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 0,5 y el ángulo de contacto del agua era de 15°.

Las figuras 1A y 1B muestran los resultados de la observación mediante TEM de una sección de la película de recubrimiento de la placa de ensayo (G-6) obtenida. Tal como puede observarse en dichas figuras, la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-6) es una sustancia híbrida orgánica-inorgánica en la que las partículas de sílice coloidal y la fase de envoltura de la partícula de emulsión polimérica (B-5) forman una capa continua, a condición de que las partículas de sílice coloidal y la fase de envoltura interactúen entre sí, y en la que la fase de núcleo de tipo partícula de la partícula de emulsión polimérica (B-5) está presente en la capa continua.

45 [Ejemplo 7]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-1) sintetizada en el ejemplo de referencia 1, 30 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y 20 g de un hidrosol de óxido de titanio recubierto de sílice (nombre comercial: MPT-422, fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 10 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-7).

Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de placa de vidrio con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-7), con un espesor de 2  $\mu\text{m}$ , y a continuación se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-7) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-7).

Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-7) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran HB y 12°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-7) obtenida era satisfactoria, arrojando un valor de turbidez de 1,2 y una transmitancia total de luz del 99%.

Se determinó que la placa de ensayo (G-7) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 1,5 y presentaba una resistencia al agua satisfactoria.

Se determinó que la placa de ensayo (G-7) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tenía un ángulo de contacto del agua de 3° tras la irradiación con luz ultravioleta (de una lámpara de Wood). Además, en este caso, se determinó que la dureza al lápiz de la placa de ensayo (G-7) era H y los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica de la placa de ensayo (G-7) fueron satisfactorios (O).

Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-7) obtenida eran tales que no se encontraron manchas y la placa mostraba una resistencia a las manchas extremadamente satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-7) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 1,8 y el ángulo de contacto del agua era de 5°.

[Ejemplo 8]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-1) sintetizada en el ejemplo de referencia 1, 30 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y 20 g de un hidrosol de óxido de titanio recubierto de sílice (nombre comercial: TSK-5, fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., contenido de sólidos: 30%), con un tamaño de partícula promedio en número de 10 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-8).

Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-8), con un espesor de 2 µm y, a continuación, se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-8) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-8).

Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-8) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran HB y 15°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-8) obtenida era satisfactoria, arrojando un valor de turbidez de 1,1 y una transmitancia total de luz del 99%.

Se determinó que la placa de ensayo (G-8) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 1,5 y presentaba una resistencia al agua satisfactoria.

Se determinó que la placa de ensayo (G-8) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tenía un ángulo de contacto del agua de 12° tras la irradiación con luz ultravioleta (de una lámpara de Wood). Además, en este caso, se determinó que la dureza al lápiz de la placa de ensayo (G-8) era HB y los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica de la placa de ensayo (G-8) fueron buenos (O).

Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-8) obtenida eran tales que no se encontraron manchas y la placa mostraba una resistencia a las manchas extremadamente satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-8) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 18,2 y el ángulo de contacto del agua era de 18°.

[Ejemplo 9]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-1) sintetizada en el ejemplo de referencia 1, 30 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y 20 g del fotocatalizador modificado (D-1), sintetizado en el ejemplo de referencia 8, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-9).

Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de placa de vidrio con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-9), con un espesor de 2 µm, y a continuación se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-9) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-9).

Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-9) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran HB y 13°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-9) obtenida era satisfactoria, arrojando un valor de turbidez de 1,1 y una transmitancia total de luz del 99%.

Se determinó que la placa de ensayo (G-9) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 1,3 y presentaba una resistencia al agua satisfactoria.

Se determinó que la placa de ensayo (G-9) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tenía un ángulo de contacto del agua de 4° tras la irradiación con luz ultravioleta (de una lámpara de Wood). Además, en este caso, se determinó que la dureza al lápiz de la placa de ensayo (G-9) era H y los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica de la placa de ensayo (G-9) fueron excelentes (@).

Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-9) obtenida eran tales que no se encontraron manchas y la placa mostraba una resistencia a las manchas extremadamente satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-9) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 1,8 y el ángulo de contacto del agua era de 6°.

[Ejemplo 10]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-1) sintetizada en el ejemplo de referencia 1, 30 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y 20 g del fotocatalizador modificado (D-2), sintetizado en el ejemplo de referencia 9, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-10).

Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-10), con un espesor de 2 µm, y a continuación se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-10) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-10).

Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-10) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran HB y 13°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-10) obtenida era satisfactoria, arrojando un valor de turbidez de 1,2 y una transmitancia total de luz del 99%.

Se determinó que la placa de ensayo (G-10) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 1,3 y presentaba una resistencia al agua satisfactoria.

Se determinó que la placa de ensayo (G-10) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tenía un ángulo de contacto del agua de 11° tras la irradiación con luz ultravioleta (de una lámpara de Wood). Además, en este caso, se determinó que la dureza al lápiz de la placa de ensayo (G-10) era H y los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica de la placa de ensayo (G-10) fueron excelentes (@).

Además, los resultados de la evaluación de resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-10) obtenida eran tales que no se encontraron manchas y la placa mostraba una resistencia a las manchas extremadamente satisfactoria. Además, tras una prueba de resistencia a la intemperie, se determinó que la placa de ensayo (G-10) obtenida tenía una transparencia tal que el valor de turbidez era de 1,9 y el ángulo de contacto del agua era de 3°.

Se observó una sección de la película de recubrimiento de la placa de ensayo (G-10) obtenida con un TEM, y se determinó que el número de partículas de fotocatalizador modificado (D-2) de tipo aguja presentes en la superficie de la película de recubrimiento era mucho mayor que número de partículas de fotocatalizador modificado (D-2) de tipo aguja presentes en la interfase con la pieza de película de PET.

[Ejemplo 11]

Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-5) sintetizada en el ejemplo de referencia 5, 33 g de una dispersión en agua de un óxido metálico conductor, concretamente una dispersión en agua de SnO<sub>2</sub> dopado con Sb (nombre comercial: SN-100D, fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha Ltd., contenido de sólidos: 30%), con un tamaño de partícula promedio en número de 20 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-11).

Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-11), con un espesor de 2 µm, y a continuación se secó a 80°C durante 1 hora a fin de preparar una placa de ensayo (G-11) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-11).

Se determinó que la resistencia superficial de la placa de ensayo (G-11) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, era de  $3,5 \times 10^7 \Omega$ , y la transparencia de la placa de ensayo obtenida (G-11) era tal que el valor de turbidez era de 5,1 y la transmitancia total de luz era del 93%.

[Ejemplo comparativo 1]

5 Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-6) sintetizada en el ejemplo de referencia 6, 50 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-8), observándose cierta cantidad de precipitado.

10 Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-8), con un espesor de 2 µm, y a continuación se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-8) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-8).

15 Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-8) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran B y 38°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-8) obtenida era insatisfactoria, con un valor de turbidez de 18,0 y una transmitancia total de luz del 85%.

20 Se determinó que la placa de ensayo (G-8) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 30,5 y presentaba una resistencia al agua baja.

[Ejemplo comparativo 2]

25 Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-1) sintetizada en el ejemplo de referencia 1, con un espesor de 2 µm, y a continuación se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-9) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-5).

30 Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-9) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran 5B y 78°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-9) obtenida era insatisfactoria, con un valor de turbidez de 9,5 y una transmitancia total de luz del 92%.

35 Se determinó que la placa de ensayo (G-9) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, tras una prueba de resistencia al agua, mostraba una transparencia tal que el valor de turbidez era de 22,0 y presentaba una resistencia al agua baja.

40 Además, los resultados de la evaluación de la resistencia a las manchas de la placa de ensayo (G-9) obtenida fueron tales que se observaron manchas de regueros de lluvia y se obtuvieron resultados pobres.

[Ejemplo comparativo 3]

45 Se mezclaron, con 100 g de la dispersión en agua de la partícula de emulsión polimérica (B-7) sintetizada en el ejemplo de referencia 7, 45 g de una sílice coloidal dispersada en agua (nombre comercial: SNOWTEX O, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd., contenido de sólidos: 20%), con un tamaño de partícula promedio en número de 12 nm, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a fin de preparar una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-10).

50 Se recubrió mediante barra una pieza de 10 cm x 10 cm de película de PET con la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa (E-10), con un espesor de 2 µm y, a continuación, se secó a temperatura ambiente durante 1 semana a fin de preparar una placa de ensayo (G-10) con una película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-10).

55 Se determinó que la dureza al lápiz y el ángulo de contacto del agua de la placa de ensayo (G-10) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, eran 6B o más blanda y 38°, respectivamente. Se determinó que la transparencia de la placa de ensayo (G-10) obtenida era insatisfactoria, con un valor de turbidez de 22,0 y una transmitancia total de luz del 84%.

60 La prueba de resistencia al agua de la placa de ensayo (G-10) obtenida, que presentaba la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica, resultó en el desprendimiento de la película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica (F-10) y también en una resistencia al agua baja.



## APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5 La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa dada a conocer por la presente invención, capaz de formar una sustancia híbrida orgánica-inorgánica que desarrolla niveles elevados de resistencia a la intemperie, resistencia a las manchas y transparencia, es útil como agente de recubrimiento para paredes exteriores, de marcado de embalajes exteriores, automóviles, pantallas, lentes y similares.

## DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

10 La figura 1A es una micrografía de TEM de una sección de la película de recubrimiento de una placa de ensayo obtenida en el ejemplo 6; y

15 La figura 1B es otra micrografía de TEM de una sección de la película de recubrimiento de una placa de ensayo obtenida en el ejemplo 6.

## DESCRIPCIÓN DE LOS NÚMEROS DE REFERENCIA

- 1 Película de PET
- 2 Resina epoxi de integración
- 20 3 Película de recubrimiento de sustancia híbrida orgánica-inorgánica

La presente memoria descriptiva se describirá, a continuación, definida en los siguientes párrafos numerados:

- 25 1. Una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, caracterizada porque comprende:
  - un óxido metálico (A) con un tamaño de partícula comprendido entre 1 nm y 400 nm; y
  - una partícula de emulsión polimérica (B) con un tamaño de partícula comprendido entre 10 nm y 800 nm, que se obtiene por polimerización de un compuesto hidrolizable de silicio (b1) y un monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) en presencia de agua y un emulsionante.
- 30 2. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según el párrafo 1, en la que una cantidad de monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) que se utiliza para obtener la partícula de emulsión polimérica (B) es de 0,1 o mayor, y de 0,5 o menor, en términos de relación de masas (b2)/(B) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y la partícula de emulsión polimérica (B) que se pretende obtener.
- 35 3. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según el párrafo 2, en la que una relación de masas (b2)/(A) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) utilizado para obtener la partícula de emulsión polimérica (B) y el óxido metálico (A) es de 0,1 o mayor, y de 1,0 o menor.
- 40 4. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 3, en la que la partícula de emulsión polimérica (B) es una estructura de tipo núcleo/envoltura formada por dos o más capas.
- 45 5. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 4, en la que la partícula de emulsión polimérica (B) es una estructura de tipo núcleo/envoltura, una relación de masas (b2)/(b1) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y el compuesto hidrolizable de silicio (b1) en una capa más interna de la estructura de tipo núcleo/envoltura es de 1,0 o menor, y la relación de masas (b2)/(b1) en una capa más externa es de 0,1 o mayor, y de 5,0 o menor.
- 50 6. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 5, en la que la partícula de emulsión polimérica (B) se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) en presencia de una partícula semilla, que se obtiene por polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) y/o un monómero de vinilo adicional (b3) copolimerizable con el monómero (b2) y/o el compuesto hidrolizable de silicio (b1), en presencia de agua y un emulsionante.
- 55 7. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 6, en la que la partícula de emulsión polimérica (B) se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2) en presencia de una partícula semilla, que se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) en presencia de agua y un emulsionante.
- 60 8. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 7, en la que el compuesto hidrolizable de silicio (b1) comprende, como mínimo, un compuesto hidrolizable de silicio que contiene un grupo vinílico polimerizable, y una cantidad de compuesto hidrolizable de silicio (b1) es de 0,01 partes en
- 65

masa o mayor, y de 20 partes en masa o menor, con respecto a 100 partes en masa de la partícula de emulsión polimérica (B).

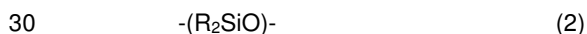
5 9. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 8, en la que el compuesto hidrolizable de silicio (b1) comprende, como mínimo, un compuesto hidrolizable de silicio que contiene un grupo vinílico polimerizable, y una cantidad utilizada de compuesto hidrolizable de silicio (b1) es de 0,1 partes en masa o mayor, y de 100 partes en masa o menor, con respecto a 100 partes en masa del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria y/o terciaria (b2).

10 10. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 9, en la que el óxido metálico (A) es, como mínimo, un óxido metálico seleccionado dentro del grupo que comprende dióxido de silicio, un óxido metálico fotocatalíticamente activo y un óxido metálico conductor.

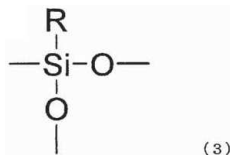
15 11. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 10, caracterizada porque comprende un óxido metálico modificado (A'), obtenido mediante la modificación del óxido metálico (A), como mínimo, con un compuesto modificador seleccionado entre compuestos que contienen, como mínimo, una unidad estructural seleccionada dentro del grupo que comprende una unidad de triorganosilano, representada por la fórmula (1), una unidad de monooxidorganosilano, representada por la fórmula (2), una unidad de dioxiorganosilano, representada por la fórmula (3), una unidad de trioxisilano, representada por la fórmula (4), y una unidad de difluorometileno:



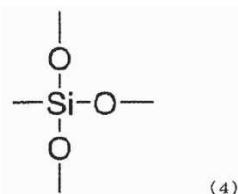
25 en la que los grupos R son, cada uno independientemente, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene entre 5 y 20 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene entre 2 y 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo alcoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo,



en la que los grupos R se definen del mismo modo que en la fórmula (1),



35 en la que R se define del mismo modo que en la fórmula (1),



40 12 La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según el párrafo 11, en la que el óxido metálico es un óxido metálico fotocatalíticamente activo.

45 13. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según el párrafo 10 o 12, en la que una relación (l/d) entre la longitud de partícula (l) y el diámetro de partícula (d) del óxido metálico fotocatalíticamente activo está comprendida entre 1/1 y 20/1.

14. La composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 13, que comprende un alcohol.

50 15. Una sustancia híbrida orgánica-inorgánica, formada por la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 14.

16. Una sustancia híbrida orgánica-inorgánica, que comprende la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 1 a 14.

55

17. La sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según el párrafo 15 o 16, en la que se forma una capa continua con la condición de que el óxido metálico (A) y una fase de envoltura interactúen entre sí, y de que esté presente en dicha capa continua una fase de núcleo de tipo partícula.
- 5 18. La sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según cualquiera de los párrafos 15 a 17, en la que el ángulo de contacto con el agua a 23°C es de 30° o menor.
19. Un artículo híbrido funcional, que comprende la sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según cualquiera de los párrafos 15 a 18, sobre un sustrato.
- 10 20. Un artículo híbrido funcional, que comprende, sobre un sustrato, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica formada por la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de los párrafos 11 a 14, caracterizándose dicho artículo híbrido funcional porque:
- 15 una concentración del óxido metálico modificado (A') en la sustancia híbrida orgánica-inorgánica es mayor en una cara expuesta de la sustancia híbrida orgánica-inorgánica que en otra cara en contacto con el sustrato de la sustancia híbrida orgánica-inorgánica.
- 20 21. Un artículo híbrido funcional para paredes exteriores, que comprende, sobre un sustrato, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según cualquiera de los párrafos 15 a 18 y 20.
22. Un artículo híbrido funcional para el marcado de embalajes exteriores, que comprende, sobre un sustrato de resina, la sustancia híbrida orgánica-inorgánica, según cualquiera de los párrafos 15 a 18 y 20.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, **caracterizada porque** comprende: un óxido metálico (A) con un tamaño de partícula promedio en número comprendido entre 1 nm y 400 nm; y una partícula de emulsión polimérica (B) con un tamaño de partícula promedio en número comprendido entre 10 nm y 800 nm, que se obtiene por polimerización de un compuesto hidrolizable de silicio (b1) y un monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) en presencia de agua y un emulsionante, como agente de recubrimiento para paredes exteriores, automóviles, pantallas y lentes.
- 10 2. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la reivindicación 1, en la que una cantidad de monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) que se utiliza para obtener la partícula de emulsión polimérica (B) es de 0,1 o mayor, y de 0,5 o menor, en términos de relación de masas (b2)/(B) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) y la partícula de emulsión polimérica (B) que se pretende obtener.
- 15 3. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica, según la reivindicación 2, en la que una relación de masas (b2)/(A) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) utilizado para obtener la partícula de emulsión polimérica (B) y el óxido metálico (A) es de 0,1 o mayor, y de 1,0 o menor.
- 20 4. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la partícula de emulsión polimérica (B) es una estructura de tipo núcleo/envoltura formada por dos o más capas.
- 25 5. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la partícula de emulsión polimérica (B) es una estructura de tipo núcleo/envoltura, una relación de masas (b2)/(b1) entre el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) y el compuesto hidrolizable de silicio (b1) en la capa más interna de la estructura de tipo núcleo/envoltura es de 1,0 o menor, y la relación de masas (b2)/(b1) en la capa más externa es de 0,1 o mayor, y de 5,0 o menor.
- 30 6. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la partícula de emulsión polimérica (B) se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) en presencia de una partícula semilla, que se obtiene por polimerización del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) y/o un monómero de vinilo adicional (b3) copolimerizable con el monómero (b2) y/o el compuesto hidrolizable de silicio (b1), en presencia de agua y un emulsionante.
- 35 7. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la partícula de emulsión polimérica (B) se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) y el monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) en presencia de una partícula semilla, que se obtiene por polimerización del compuesto hidrolizable de silicio (b1) en presencia de agua y un emulsionante.
- 40 8. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el compuesto hidrolizable de silicio (b1) comprende, como mínimo, un compuesto hidrolizable de silicio que contiene un grupo vinílico polimerizable, y una cantidad de compuesto hidrolizable de silicio (b1) es de 0,01 partes en masa o mayor, y de 20 partes en masa o menor, con respecto a 100 partes en masa de la partícula de emulsión polimérica (B).
- 45 9. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el compuesto hidrolizable de silicio (b1) comprende, como mínimo, un compuesto hidrolizable de silicio que contiene un grupo vinílico polimerizable, y una cantidad utilizada de compuesto hidrolizable de silicio (b1) es de 0,1 partes en masa o mayor, y de 100 partes en masa o menor, con respecto a 100 partes en masa del monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2).
- 50 10. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el óxido metálico (A) es, como mínimo, un óxido metálico seleccionado dentro del grupo que comprende dióxido de silicio, un óxido metálico fotocatalíticamente activo y un óxido metálico conductor.
- 55 11. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** comprende un óxido metálico modificado (A'), obtenido mediante la modificación del óxido metálico (A), como mínimo, con un compuesto modificador seleccionado entre compuestos que contienen, como mínimo, una unidad estructural seleccionada dentro del grupo que comprende una unidad de triorganosilano, representada por la fórmula (1), una unidad de monooxidiorganosilano, representada por la fórmula (2), una unidad de dioxiorganosilano, representada por la fórmula (3), una unidad de trioxisilano, representada por la fórmula (4), y una unidad de difluorometileno:

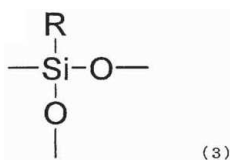


(1)

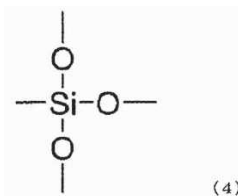
5 en la que los grupos R son, cada uno independientemente, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene entre 5 y 20 átomos de carbono, un grupo fluoroalquilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 30 átomos de carbono, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene entre 2 y 30 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo alcoxi que tiene entre 1 y 20 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo,



10 en la que los grupos R se definen del mismo modo que en la fórmula (1),



en la que R se define del mismo modo que en la fórmula (1),



- 15 12 Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la reivindicación 11, en la que el óxido metálico es un óxido metálico fotocatalíticamente activo.
- 20 13. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la reivindicación 10 o 12, en la que una relación (l/d) entre la longitud de partícula (l) y el diámetro de partícula (d) del óxido metálico fotocatalíticamente activo está comprendida entre 1/1 y 20/1.
- 25 14. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende un alcohol.
- 30 15. Utilización de una sustancia híbrida orgánica-inorgánica, que comprende una composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, **caracterizada porque** comprende: un óxido metálico (A) con un tamaño de partícula promedio en número comprendido entre 1 nm y 400 nm; y una partícula de emulsión polimérica (B) con un tamaño de partícula promedio en número comprendido entre 10 nm y 800 nm, que se obtiene por polimerización de un compuesto hidrolizable de silicio (b1) y un monómero de vinilo que contiene un grupo de amida secundaria (b2) en presencia de agua y un emulsionante, como agente de recubrimiento para paredes exteriores, automóviles, pantallas y lentes, en la que se forma una capa continua con la condición de que el óxido metálico (A) y una fase de envoltura interactúen entre sí, y de que esté presente en dicha capa continua una fase de núcleo de tipo partícula.
- 35 16. Utilización de la composición híbrida orgánica-inorgánica acuosa, según la reivindicación 15, en la que el ángulo de contacto con el agua a 23°C es de 30° o menor.

40

FIG.1A

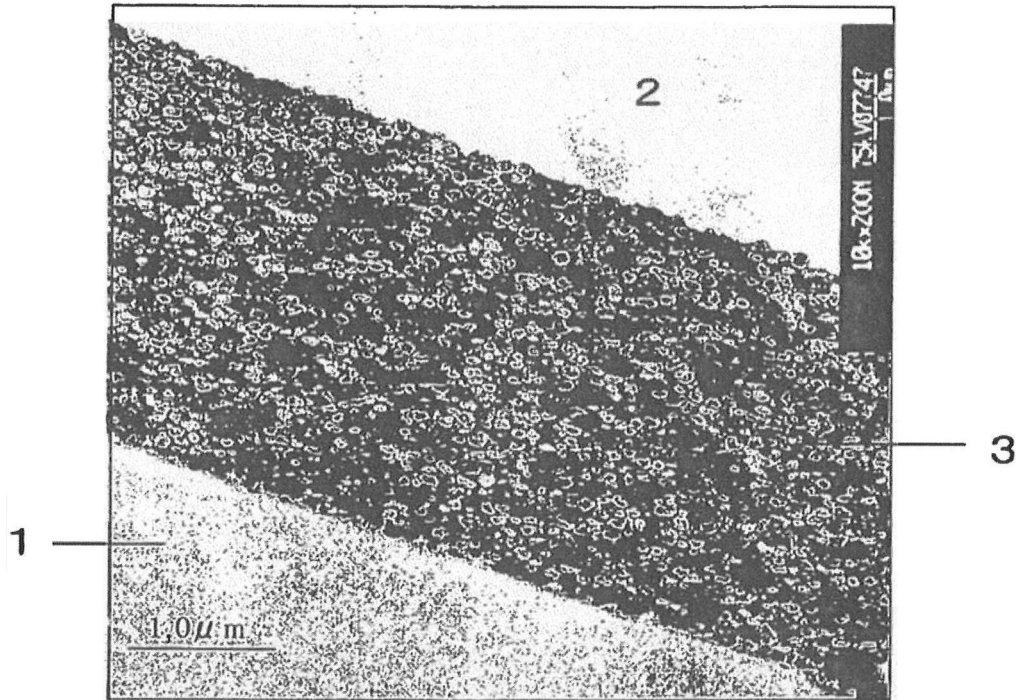


FIG.1B

