



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 779**

51 Int. Cl.:

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C09C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03736034 .4**

96 Fecha de presentación : **04.06.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1511802**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54

Título: **Polvo que comprende óxido de zinc revestido con sílice, composición de polímero orgánico que contiene el polvo y artículo conformado a partir de ella.**

30

Prioridad: **05.06.2002 JP 2002-164865**

73

Titular/es: **SHOWA DENKO K.K.
13-9, Shiba Daimon, 1-chome
Minato-ku, Tokyo 105-8518, JP**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2010

72

Inventor/es: **Ishii, Nobuaki;
Tanaka, Jun y
Aoyagi, Hikaru**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2010

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 347 779 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

Polvo que comprende óxido de zinc revestido con sílice, composición de polímero orgánico que contiene el polvo y artículo conformado a partir de ella.

La presente invención se refiere al óxido de zinc empleado en composiciones de material de polímero orgánico, productos de caucho, papel, cosméticos, pinturas, tintas de impresión, etc., y más concretamente al polvo que contiene partículas de óxido de zinc revestidas con sílice con un número pequeño de partículas grandes, a las composiciones de material de polímero orgánico que contiene tal polvo, y a los productos con forma conformados a partir de las composiciones.

Antecedentes de la técnica

El óxido de zinc, también llamado flor de zinc, se conoce desde hace mucho tiempo como un pigmento blanco. El óxido de zinc está dotado con las siguientes propiedades ópticas: Cuando el óxido de zinc se reduce a finas partículas con un diámetro de aproximadamente la mitad de la longitud de onda de la luz visible, las partículas permiten que la luz visible pase a su través, debido a que se deteriora considerablemente el efecto de dispersión de las partículas del óxido de zinc, y a que se absorben selectivamente los rayos ultravioleta en virtud del excelente efecto de la absorción de los rayos ultravioleta del óxido de zinc.

En relación a los materiales absorbentes de la radiación ultravioleta que hacen uso de tales partículas de óxido de zinc, la Solicitud del Documento de Patente de Japón abierta a la inspección pública (*kokai*) de número 5-171130 describe un producto moldeado de resina en el que se incorpora polvo fino de óxido de zinc con un tamaño de partícula de 0,1 μm o menos a una resina transparente. Las Solicitudes del Documento de Patente de Japón abierta a la inspección pública (*kokai*) de números 5-295141 y 11-302015 describen finas partículas de óxido de zinc que están revestidas con un compuesto que contiene silicio con el fin de prevenir el posible deterioro de la resistencia a la intemperie de los productos que contienen las finas partículas que de otro modo sería atribuible a la acción fotocatalítica del óxido de zinc y para mejorar la capacidad de dispersión de las finas partículas en una resina.

El Documento de Patente de Japón de número 2501663 (Documento de Publicación Internacional de número WO 90/06974) describe un método de encapsular una composición de óxido de zinc para su uso como pigmento en una carcasa formada por caustificación de un jabón metálico insoluble en agua que se deposita sobre el pigmento. El método incluye las etapas de añadir, a una suspensión de la composición de óxido de zinc que se usa como pigmento, una sal soluble en agua de metal alcalino de un ácido monocarboxílico saturado o insaturado con 7 a 22 átomos de carbono, y una sal soluble en agua de metal compuesta de un resto catiónico de un metal seleccionado de entre los grupos IB, II, III, IV, V, VIB, VIIB, y VIII de la tabla periódica y un resto de anión inorgánico seleccionado de un ion nitrato, un ion sulfato y un ion de halógeno, por el cual se logra la formación y la deposición *in situ* del jabón metálico insoluble en agua del mencionado ácido monocarboxílico saturado o insaturado.

Mientras tanto, los métodos que usan un disolvente (tal como agua o un disolvente orgánico) en el tratamiento de las superficies requieren etapas que incluyen la filtración y para el secado del disolvente y, por lo tanto, tiende a ocurrir la mala distribución del agente de tratamiento de superficie que se deposita durante el secado o la coalescencia de las partículas de polvo. Así, este método se acompaña del inconveniente de que es difícil de alcanzar una buena dispersión de las partículas de óxido de zinc revestidas.

En los usos relacionados con la confección y los materiales de embalaje se demandan frecuentemente transparencia, resistencia a la intemperie, flexibilidad, o propiedades similares y, en tales casos, ha surgido la demanda para películas delgadas o fibras finas con un alto nivel de capacidad de protección frente a la radiación UV.

Las partículas de óxido de zinc convencionales no son satisfactorias en términos de un efecto fotocatalítico o de un efecto que impida la liberación de los iones de zinc, y esto es cierto incluso en el caso de partículas de óxido de zinc de superficie tratada, debido a que el tratamiento de superficie es insuficiente. Así, en tales partículas de óxido de zinc convencionales, no se puede evitar la degradación de los materiales orgánicos, y, en la práctica, la durabilidad de los productos resultantes es baja.

Por ejemplo, como los poliésteres y las poliamidas se moldean y procesan a elevada temperatura, es difícil el uso de materiales orgánicos absorbentes de radiación UV en los mismos. Una aproximación concebible para evitar este problema es el uso de, como un material inorgánico absorbente de radiación UV, partículas de óxido de zinc. Sin embargo, las resinas mencionadas se descomponen fácilmente, y además, están dotadas de propiedades que permiten la degradación como resultado de la interacción con los iones de zinc, de modo que es difícil proporcionar composiciones prácticas y duraderas.

Además, en los casos donde las fibras obtenidas por hilado de una composición que contiene las partículas convencionales de óxido de zinc están teñidas y, surge otro problema al no poder evitarse la liberación de los iones de zinc en la disolución del colorante.

Además, como las partículas de óxido de zinc revestidas convencionales permiten la co-presencia de partículas grandes, el procesado de una composición de resina que contiene tales partículas convencionales implica los siguientes

problemas: en la formación de fibras finas tales como multifilamentos, se produce con frecuencia la rotura del hilo; en la formación de películas muy delgadas por inflado, se produce la punción; y en la formación de cintas, está limitado el factor del alargamiento.

5 La presente invención está dirigida hacia la provisión de un polvo que contiene partículas finamente divididas de óxido de zinc, revestidas específicamente de sílice conteniendo un número pequeño de partículas grandes que garantice la formación facilitada de una película delgada, de una fibra fina, o de productos similares que estén libres de una resistencia a la intemperie deteriorada que de otro modo sería atribuible a la acción fotocatalítica y que estén dotados de una suficiente capacidad de protección frente a la radiación UV; a las composiciones de material de polímero orgánico que contienen tal polvo, y a los productos con forma conformados a partir de las composiciones.

Además, la presente invención está dirigida a la provisión del polvo, a las composiciones de material de polímero orgánico que comprenden tal polvo; y a los productos con forma formados a partir de las composiciones, que están libres de un fenómeno de desparramado, a diferencia de un material orgánico absorbente de radiación UV, y que tengan una buena durabilidad frente al lavado.

Resumen de la invención

Los inventores de la presente invención han llevado a cabo una amplia investigación en un intento de alcanzar los objetivos anteriormente mencionados, y han encontrado que el uso de polvo de óxido de zinc revestido con sílice conteniendo un número pequeño de partículas grandes; específicamente, el uso de tal polvo en el que las partículas grandes con un tamaño de $5\ \mu\text{m}$ o más se encuentran en una cantidad de 0,1% en peso o menos, en donde el número de partículas grandes se ha reducido por una clasificación de formato en seco, en combinación con una resina termoplástica permite su conformado facilitado en película delgada, fibra fina, o productos similares que están libres de una resistencia a la intemperie deteriorada, que de otro modo sería atribuible a la acción fotocatalítica, y que están dotados de suficiente capacidad de protección frente a la radiación UV, lo que tiene como resultado la consecución de la presente invención.

En consecuencia, la presente invención comprende lo siguiente:

(1) Un polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice en el que la superficie de cada partícula está revestida con sílice, en el que las partículas grandes de $5\ \mu\text{m}$ o más representan el 0,1% en peso o menos.

(2) Un polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice y de superficie hidrófoba en el que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice, cuyas superficies se han revestido con sílice, se tratan de forma adicional con un agente que imparte características hidrófobas, en el que las partículas grandes de $5\ \mu\text{m}$ o más representan el 0,1% en peso o menos.

(3) El polvo como se describe en (2), en donde el agente que imparte características hidrófobas es uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en aceites de siliconas, alcoxisilanos, agentes de acoplamiento de silano, y sales de ácidos grasos superiores.

(4) El polvo como se describe en cualquiera de (1) a (3), en donde las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice tienen un revestimiento de sílice de 0,5 a 100 nm de espesor.

(5) El polvo como se describe en cualquiera de (1) a (4), en donde las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice tienen un tamaño promedio de partícula primaria de 1 a 200 nm.

(6) El polvo como se describe en (2) ó (3), en donde las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice y de superficie hidrófoba tienen un tamaño promedio de partícula primaria de 5 a 120 nm y un espesor de película de sílice de 0,5 a 25 nm.

(7) El polvo como se describe en cualquiera de (1) a (6), en donde la relación I de la intensidad del máximo de absorción de infrarrojos de la película de sílice de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice de 1.150 a $1.250\ \text{cm}^{-1}$ a la de 1.000 a $1.100\ \text{cm}^{-1}$, determinada sobre un espectro de absorción de infrarrojos es 0,2 o más ($I = I_1/I_2$; en donde I_1 denota la intensidad en el máximo de absorción de 1.150 a $1.250\ \text{cm}^{-1}$ y I_2 denota la intensidad del máximo de absorción de 1.000 a $1.100\ \text{cm}^{-1}$), y la película de sílice tiene un índice de refracción de 1,435 o más.

(8) El polvo como se describe en cualquiera de (1) a (7), en donde el polvo exhibe una actividad fotocatalítica de 60 Pa/min o menos, medida a través del método de la auto-oxidación de la tetralina.

(9) El polvo como se describe en cualquiera de (1) a (8), en donde el polvo exhibe una velocidad de la pérdida de color del colorante (ΔABS_{490} /hora) de 0,1 o menos, medida a través del método del amarillo anaranjado.

(10) El polvo como se describe en cualquiera de (1) a (9), en donde el polvo exhibe una velocidad de descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV (ΔABS_{340} /hora) de 0,01 o menos, medida a través del método del Parasol.

ES 2 347 779 T3

- (11) El polvo como se describe en cualquiera de (1) a (10), en donde el polvo exhibe un porcentaje de descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV del 5% o menos, medido a través del método del etilhexil p-metoxicinamato.
- 5 (12) El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en una cualquiera de (1) a (11), que incluye óxido de titanio.
- (13) El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en (12), en donde se incluye de forma adicional óxido de titanio en una cantidad de 2 partes en peso a 5 partes en peso en base a 10 partes en peso de óxido de zinc.
- (14) El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en (12) ó (13), en donde al menos una parte del óxido de titanio está revestido con sílice.
- 15 (15) El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en una cualquiera de (12) a (14), en donde el óxido de titanio contiene un cristal mixto con un enlace titanio-oxígeno-silicio en sus partículas primarias.
- (16) El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en (15), en donde si el área de superficie específica BET del óxido de titanio está representado por "A, m²/g" y el contenido en SiO₂ está representado por "B, % en peso", la relación de B/A es 0,02 a 0,5.
- 20 (17) El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en (15) ó (16), en donde el área de la superficie específica BET del óxido de titanio es 10 a 200 m²/g.
- 25 (18) El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en una cualquiera de (15) a (17), en donde el tamaño promedio de partícula primaria del óxido de titanio es 0,008 a 0,15 μm.
- (19) El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en una cualquiera de (15) a (18), en donde el óxido de titanio tiene una estructura núcleo/carcasa (un núcleo)/(una cáscara), en donde el núcleo es una estructura rica en TiO₂ y la carcasa es una estructura rica en SiO₂.
- 30 (20) Una composición de material de polímero orgánico que contiene un polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en una cualquiera de (1) a (19), y una resina termoplástica.
- 35 (21) Una composición de material de polímero orgánico, que consiste esencialmente de un polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en una cualquiera de (1) a (19), y una resina termoplástica.
- 40 (22) La composición de material de polímero orgánico como se describe en (20) ó (21), en donde la resina termoplástica se selecciona del grupo que consiste en polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliamidas, poliésteres y policarbonatos.
- (23) Un producto de forma impartida de una composición de material de polímero orgánico como se describe en una cualquiera de (20) a (22).
- 45 (24) El producto de forma impartida como se describe en (23), que se selecciona del grupo que consiste en fibras, hilos, películas, cintas, productos huecos, y estructuras de múltiples capas.
- 50 (25) Un objeto que comprende un producto de forma impartida como se describe en (23) ó (24) y seleccionado del grupo que consiste en materiales de construcción para mobiliario de interior y acabado exterior, maquinaria, materiales de decoración de interior y exterior para automóviles, productos de vidrio, aparatos eléctricos, materiales agrícolas, aparatos electrónicos, herramientas, vajillas, artículos de baño, productos para el baño, muebles, ropa, telas tejidas, telas no tejidas, productos de tela, productos de cuero, productos de papel, artículos deportivos, futones, contenedores, anteojos, letreros, tubos, cables, soportes, materiales sanitarios, piezas de automóvil, productos para el aire libre tales como tiendas de campaña, medias, mallas, calcetines, guantes, y máscaras.
- 55 (26) El material cosmético que incluye el polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se describe en cualquiera de (1) a (19).
- 60

Modos de realización de la invención

65 El polvo que contiene ZnO de la presente invención es preferentemente un polvo, que contiene finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice, cuyas superficies están revestidas con sílice, en el que las partículas grandes con un tamaño de 5 μm o más están presentes en una cantidad de 0,1% en peso o menos. Otro tipo de un polvo preferente según la presente invención es un polvo que contiene finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice y de superficie hidrófoba, en las que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice cuyas superficies se han

ES 2 347 779 T3

revestido con sílice se tratan de forma adicional con un agente que imparte características hidrófobas, en donde las partículas grandes de $5\ \mu\text{m}$ o más representan el 0,1% en peso o menos.

A continuación se describe en detalle un proceso para producir el polvo de la presente invención.

No se impone limitación sobre el proceso para producir el material de partida del polvo de la presente invención que contiene el óxido de zinc revestido con sílice; es decir, las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice, cuyas superficies están revestidas con sílice. Un método ejemplar que se puede emplear se describe en el Documento de la Publicación Internacional de número WO 98/47476 (de aquí en adelante, se puede referir como “el método de la presente invención”).

En concreto, el proceso de producción de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice según el método de la presente invención incluye una etapa de poner en contacto una composición específica para formar un revestimiento de sílice con la materia prima de las partículas de óxido de zinc cuyas partículas primarias tienen un tamaño promedio de partícula de 5 nm a 200 nm, en donde la composición para formar el revestimiento de sílice contiene al menos los siguientes componentes:

1) ácido silícico que no contiene ni un grupo orgánico ni un halógeno, o un precursor capaz de producir tal ácido silícico,

2) agua,

3) un álcali, y

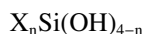
4) un disolvente orgánico,

y preferentemente la relación agua/disolvente orgánico en volumen está dentro de un intervalo de 0,1 a 10, y el contenido de silicio está dentro de un intervalo de 0,0001 a 5 mol/L, mediante el que las superficies de las partículas de óxido de zinc se revisten selectivamente con un revestimiento de sílice densa y seguidamente las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice obtenidas se clasifican por formato en seco para reducir el número de partículas grandes. La película de sílice así formada cubre satisfactoriamente las complicadas superficies del material base, es decir, a las partículas de óxido de zinc, y, aún cuando el espesor de la película es tan delgado como 0,5 nm, se puede garantizar una excelente cobertura y una alta protección contra la actividad fotocatalítica. Además, como se puede realizar un revestimiento de sílice con un muy bajo contenido en metal alcalino, incluso bajo condiciones de alta humedad y de alta temperatura, la película de sílice no sufre el problema de disolverse y afectar con ello a las propiedades del óxido de zinc revestido con sílice.

En el contexto del método de la presente invención, el ácido silícico que se usa para preparar una composición para formar una película de sílice se refiere colectivamente al ácido ortosilícico y a sus polímeros tales como ácido metasilícico, ácido mesosilícico, ácido mesotrisilícico, y ácido mesotetrasilícico. Estos se describen, por ejemplo, en Encyclopaedia Chimica (Kyoritsu Shuppan K. K., publicada el 15 de Marzo de 1969, séptima impresión) bajo el título “silicic acid”. El ácido silícico no contiene ni un grupo orgánico ni un halógeno.

El ácido silícico que se emplea en el método de la presente invención se puede obtener mediante la adición de agua, un álcali, y de un disolvente orgánico a un tetraalcoxisilano ($\text{Si}(\text{OR})_4$, en donde R es un grupo hidrocarbonado, en particular un grupo alifático C1-C6); más específicamente, a un precursor capaz de producir ácido silícico, tal como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetraisopropoxisilano, o tetra-n-butoxisilano; y se agita la mezcla para de ese modo causar la hidrólisis. Este método es ventajoso en que la manipulación y la operación son fáciles y prácticos. De los materiales mencionados, se prefiere el tetrametoxisilano.

En este sentido, los compuestos representados por la siguiente fórmula:



(en donde X denota un grupo hidrocarbonado, un halógeno, o hidrógeno; y n es un número entero de 1, 2, ó 3), que tienen un resto hidrófobo tal como un grupo hidrocarbonado, un halógeno, o hidrógeno, no entran dentro de la definición de precursor capaz de producir ácido silícico. Por lo tanto, trialcóxialquilsilano, dialcoxialquildialquilsilano, trialcóxisilano y sustancias análogas no son precursores adecuados para los fines de la presente invención.

Métodos alternativos para producir una composición que contiene ácido silícico incluyen: la adición de agua, de un álcali, y de un disolvente orgánico a un tetrahalosilano para su hidrólisis; la adición de un álcali y de un disolvente orgánico al gel acuoso; y la aplicación del gel acuoso a una resina de intercambio catiónico, seguido de la adición de un álcali y de un disolvente orgánico. No se impone limitación particular al tetraalcoxisilano, al tetrahalosilano, y al gel acuoso, que sirven de materia prima para preparar el ácido silícico, y a los que se usan ampliamente para fines industriales o que se pueden emplear como reactivos. Sin embargo, es más preferente una pureza mayor. Según la

ES 2 347 779 T3

presente invención, la composición para formar un revestimiento de sílice puede contener sustancias remanentes que no han reaccionado y que proceden de las materias primas para producir el ácido silícico.

No se impone limitación particular sobre la cantidad de sílice contenida en la composición para formar el revestimiento de sílice. Preferentemente, el contenido de silicio es 0,0001 a 5 mol/L, más preferentemente 0,001 a 5 mol/L. Contenidos de silicio inferiores a 0,0001 mol/L no son prácticos, debido a que la velocidad de formación de la película de sílice es muy lenta, mientras que contenidos de silicio superiores a 5 mol/L son perjudiciales, debido a que se pueden generar en la composición partículas de sílice, sin la formación de la película de sílice.

El contenido de silicio se puede calcular sobre la base de la cantidad de materia prima (por ejemplo, tetraetoxisilano) para producir el ácido silícico. Alternativamente, el contenido de silicio se puede ser determinar a través de espectroscopia de absorción atómica de la composición resultante para formar el revestimiento de sílice. En el análisis, el objetivo del análisis puede ser un espectro de silicio a una longitud de onda de 251,6 nm, y se puede emplear una llama de acetileno/óxido de nitrógeno.

No se impone limitación particular sobre el agua que se emplea para preparar la composición para formar la película de sílice. Sin embargo, si en el agua está presente materia extraña, ésta puede migrar a los productos finales como una impureza, y por lo tanto, tales partículas extrañas se eliminan preferentemente de antemano, por ejemplo, por filtración.

El agua que se emplea para producir la composición para formar el revestimiento de sílice se usa preferentemente en una relación de agua/disolvente orgánico (en volumen) de 0,1 a 10. Si la relación agua/disolvente orgánico (en volumen) está fuera de este intervalo, no se puede formar una película, o la velocidad de formación de la película se reduce significativamente. Un intervalo más preferente para la relación agua/disolvente orgánico (en volumen) es 0,1 a 0,5. Mientras que la relación agua/disolvente orgánico (en volumen) esté dentro de este intervalo de 0,1 a 0,5 no se impone limitación particular a las especies del álcali que se empleen. Sin embargo, si la relación agua/disolvente orgánico (en volumen) es 0,5 o más, la formación de la película se lleva a cabo preferentemente mediante el uso de un álcali que no contiene metal alcalino; por ejemplo, mediante el uso de amoníaco, hidrógenocarbonato de amonio, o carbonato de amonio.

En el método de la presente invención, ejemplos de álcali usado en la composición para formar la película de sílice incluyen, pero no están limitados a, álcalis inorgánicos tales como amoníaco, hidróxido de sodio, e hidróxido de potasio; sales de álcalis inorgánicos tales como carbonato de amonio, hidrógenocarbonato de amonio, carbonato de sodio, hidrógenocarbonato de sodio; álcalis orgánicos, tales monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina, piridina, anilina, colina, hidróxido de tetrametilamonio, y guanidina; y sales de álcalis orgánicos tales como formiato de amonio, acetato de amonio, formiato de monometilamonio, acetato de dimetilamonio, lactato de piridina, ácido guanidinoacético, y el acetato de anilina.

De los compuestos anteriores, los siguientes compuestos son particularmente preferentes desde el punto de vista de una mejor regulación de la velocidad de reacción: amoníaco, carbonato de amonio, hidrógenocarbonato de amonio, formiato de amonio, acetato de amonio, carbonato de sodio, hidrógenocarbonato de sodio, etc. En la composición para formar una película de sílice se pueden usar una o más especies de álcali en combinación seleccionadas de entre el grupo anterior.

En el método de la presente invención, no se impone limitación particular a la pureza del álcali. Aunque son aplicables los niveles de pureza ampliamente aceptados para usos industriales o para reactivos, es más preferente una mayor pureza.

Una forma eficaz de aumentar la velocidad de la formación del revestimiento de sílice es elevar la temperatura a la que se forma la película. En este caso, el álcali y el disolvente orgánico se eligen preferentemente de entre las especies que no se volatilizan o descomponen fácilmente a la temperatura de formación de la película.

En el método de la presente invención, una cantidad muy pequeña de álcali puede ser suficiente para formar una película y, de ese modo, en el caso en que se emplee carbonato de sodio como álcali, la película se puede formar por adición de una cantidad tan pequeña como 0,002 mol/L. Por supuesto, se puede añadir una cantidad más grande de carbonato de sodio; por ejemplo, tan grande como 1 mol/L. Sin embargo, no es preferente la adición de un álcali sólido en una gran cantidad que exceda el límite de solubilidad, debido a que el álcali migraría como una impureza al polvo del óxido del metal.

A través del uso de un álcali que no contiene un metal alcalino como un componente principal, se pueden crear partículas de óxido de metal revestidas con sílice con un bajo contenido en metal alcalino. Desde el punto de vista de la velocidad de formación de la película y de la fácil eliminación de los residuos, los álcalis más preferentes son amoníaco, carbonato de amonio, e hidrógenocarbonato de amonio.

En el método de la presente invención, preferentemente, el solvente orgánico contenido en una composición para formar el revestimiento de sílice se selecciona de entre los que son capaces de formar una disolución homogénea de la composición. Ejemplos de tales disolventes orgánicos incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, y pentanol; éteres/acetales tales como tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; aldehídos tales como acetaldehído; cetonas tales

ES 2 347 779 T3

como acetona, alcohol diacetona, y metil-etil-cetona; derivados de alcoholes polihidroxilados tales como etilenglicol, propilenglicol, y dietilenglicol. De estos disolventes, son preferentes los alcoholes y el etanol es más preferente, desde el punto de vista de la facilidad de regular la velocidad de reacción. Como disolvente orgánico, se puede elegir una especie, o se pueden elegir dos o más especies para su uso como una mezcla.

5

No se impone limitación particular a la pureza del disolvente orgánico que va a estar contenido en la composición para formar el revestimiento de sílice, y se pueden emplear los disolventes orgánicos que se usan ampliamente para fines industriales o como reactivos. Sin embargo, es más preferente una mayor pureza.

10

La composición para formar un revestimiento de sílice se puede preparar a través de un método de preparación de disolución desarrollado de forma general. Por ejemplo, se añaden las cantidades predeterminadas de un álcali y de agua a un disolvente orgánico, y después de agitar, se añade el tetraetoxisilano, seguido de más agitación. El orden secuencial de la adición se puede cambiar, y sin importar el orden de la adición, el revestimiento se puede formar de manera satisfactoria. Desde el punto de vista del control de la reacción, al mezclar el agua y el tetraetoxisilano, ambos se diluyen preferentemente con un disolvente orgánico.

15

La composición así preparada para formar un revestimiento de sílice es una composición estable, y hasta que se pone en contacto con las partículas de óxido de metal tales como las partículas de óxido de zinc, no se produce sustancialmente revestimiento o deposición. Cuando la composición se pone en contacto con las partículas de óxido de metal, la sílice se deposita de forma selectiva sobre las superficies de las partículas de óxido de metal, para formar así el revestimiento de sílice. Como se usa en la presente invención, la palabra "selectivamente" se usa para referirse al caso en donde la formación de la película procede como sílice que se deposita sobre las superficies del óxido de metal, sin inducir a la formación de las partículas de sílice que ocurre en asociación con la formación de núcleos uniformes en una disolución, mediante la cual es posible el control estequiométrico del espesor de película de sílice y el control del contenido de sílice del óxido de metal revestido con sílice.

20

25

No se impone limitación particular al método para producir el óxido de zinc que sirve de materia prima de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice, y se puede usar cualquier método adecuado. De ese modo, se puede emplear óxido de zinc obtenido a través de la oxidación por evaporación de barras de zinc electrolizado en bruto; hidróxido de zinc obtenido por neutralización de una disolución acuosa de una sal soluble en agua tal como el sulfato de zinc o cloruro de zinc; productos calcinados obtenidos a través de la calcinación de carbonato de zinc, sulfato de zinc, u oxalato de zinc; o mezclas de cualquiera de éstos. Otros tipos de óxidos de zinc que se pueden emplear incluyen óxido de zinc aditivado con un hétero-elemento tal como Fe, Co, Al, Sn o Sb; y óxidos de cristales mixtos u óxidos complejos que contienen óxido de zinc como un componente principal, y también contienen un óxido cristalino o no-cristalino de un elemento seleccionado de entre Si, Al, Fe, Co, Zr, Ce, Sn, Sb, y de elementos semejantes. Desde el punto de vista del control del tamaño de las partículas secundarias se prefiere un óxido de zinc que forme poca agregación.

30

35

El tamaño promedio de las partículas primarias de las partículas de óxido de zinc que sirven como materia prima en el método de la presente invención es preferentemente 1 nm a 200 nm, más preferentemente 5 nm a 120 nm. El tamaño promedio de las partículas secundarias es preferentemente 0,5 μm o menos.

40

Según el método de la presente invención, las partículas de óxido de zinc que sirven como un material de partida están inmersas en una composición para formar el revestimiento de sílice, y el sistema resultante se mantiene a una temperatura predeterminada, por el que las superficies de las partículas de óxido de zinc se revisten selectivamente con sílice, lo que tiene como resultado la formación del revestimiento de sílice. En concreto, el revestimiento de sílice se puede formar a través de un método en el que, en primer lugar, se prepara una composición para formar el revestimiento de sílice y, luego se suministran las partículas de óxido de zinc que sirven como un material de partida para formar el revestimiento de sílice; o alternativamente, se suspenden previamente en un disolvente las partículas de óxido de zinc que sirven como material de partida y, posteriormente, se añaden otros materiales de partida para formar así una composición para formar el revestimiento de sílice, y luego se forma un revestimiento de sílice. Es decir, no se impone limitación particular a los materiales de partida de la composición del revestimiento o al orden secuencial en el que se añaden las partículas de óxido de zinc de partida; se puede formar un revestimiento de sílice sin importar el orden de adición.

45

50

55

En particular, se lleva a cabo un método preferente de tal manera que en primer lugar se prepara una suspensión que contiene las partículas de óxido de zinc de partida, agua, un disolvente orgánico, y un álcali, y luego se añade gota a gota a un ritmo constante de adición el tetraalcoxisilano diluido con un disolvente orgánico. Este proceso permite la provisión de un revestimiento de sílice de densidad mejorada, lo que tiene como resultado la realización de una etapa continua que es beneficioso industrialmente.

60

El crecimiento de la película de sílice procede sobre la base de la deposición selectiva de la sílice sobre las superficies de las partículas de óxido de zinc. Por lo tanto, a mayor tiempo de formación de la película, más grueso es el espesor de la película. Por supuesto, si el ácido silícico contenido en la composición que forma la película se consume principalmente para formar los revestimientos, disminuye la velocidad de formación de la película. Sin embargo, mediante la adición secuencial del ácido silícico a las cantidades consumidas, se puede formar el revestimiento de sílice de forma continua a una velocidad práctica. En particular, a través del proceso que incluye las etapas de mantener agitadas las partículas de óxido de zinc de partida en una composición de revestimiento a la que se ha añadido una

65

cierta cantidad de ácido silícico, la cantidad correspondiente a un espesor de revestimiento de sílice de interés; formar el revestimiento de sílice para así consumir el ácido silícico; eliminar las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice producidas hacia el exterior del sistema; y añadir ácido silícico en una cantidad correspondiente con la cantidad consumida añadida, la composición puede usarse de nuevo en la subsiguiente etapa de revestimiento para las partículas de óxido de zinc de partida, para lograr un proceso continuo que es muy económico y altamente productivo.

Por ejemplo, en el caso de que el tetraalcoxisilano diluido con un disolvente orgánico se añada gota a gota a una velocidad constante a una suspensión que contiene las partículas de óxido de zinc de partida, agua y un disolvente orgánico, se puede lograr el consumo total del tetraalcoxisilano y la formación del revestimiento de sílice denso con un espesor de película de interés usando el tetraalcoxisilano en una cantidad correspondiente al espesor del revestimiento de sílice de interés y diluirlo con un disolvente orgánico, y la disolución resultante se añade gota a gota a una velocidad constante que es proporcional a la velocidad de hidrólisis. Posteriormente, se extraen las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice generadas del sistema de reacción, obteniéndose un producto de alta pureza en el que prácticamente no existen restos de tetraalcoxisilano sin reaccionar. Huelga decir que el disolvente del que han eliminado las finas partículas de zinc de óxido revestidas de sílice se puede volver a usar en un modo de reciclaje para el siguiente proceso de formación de película, para de ese modo realizar un proceso económico y de alta productividad.

No se impone limitación particular a la temperatura a la que se forma el revestimiento de sílice; la temperatura es preferentemente 10-100°C, más preferentemente 20-50°C. A mayor temperatura, mayor es la velocidad de formación de la película. Sin embargo, cuando la temperatura es excesivamente alta, se evaporan los componentes de la composición, y no se pueden mantener las proporciones de los componentes de la disolución, mientras que si la temperatura es excesivamente baja, la velocidad de formación de la película es impracticablemente baja.

El pH de la composición para formar el revestimiento de sílice debe ser alcalino durante la formación de la película, con el fin de alcanzar una densidad satisfactoria del revestimiento. Como la solubilidad del óxido de zinc puede variar en una manera dependiente con el pH, el pH de la composición para formar un revestimiento de sílice se controla preferentemente modificando la cantidad añadida de álcali. Sin embargo, en tal caso, como la cantidad de álcali varía, la velocidad de hidrólisis del tetraalcoxisilano o de un material similar varía, y por lo tanto, se deben regular la temperatura de formación de la película o el contenido de agua de la composición del revestimiento de manera que se alcance una adecuada velocidad de hidrólisis.

Después de que las partículas de óxido de zinc estén revestidas con sílice, se lleva a cabo una separación sólido/líquido, mediante la cual se pueden aislar las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice. El aislamiento se puede efectuar a través de un método de separación habitual, tal como filtración, sedimentación centrífuga, o separación centrífuga.

Después de la etapa de separación sólido/líquido, se realiza una etapa de secado, en la que se producen las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice con un bajo contenido de agua. El secado se puede realizar a través de un método de secado convencional, tal como secado natural, aplicación de aire caliente, secado al vacío, o secado por atomización. No es especialmente necesaria la calcinación de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice. Sin embargo, estas partículas se pueden usar después del proceso de calcinación.

El revestimiento de sílice de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice producido a través del método de la presente invención es un revestimiento denso, y de ese modo es ventajoso para su uso en la práctica. En el contexto de la presente invención, el término "denso" significa que la película de sílice formada tiene una alta densidad y es uniforme sin huecos o grietas. El término "práctica" significa que la fuerte unión (enlace -Si-O-Zn-) entre la sílice y el óxido de zinc (que sirve de sustrato) impide la defoliación del revestimiento o de un fenómeno similar, según el cual las propiedades físicas del óxido de zinc revestido con sílice tienden a ser consistentes.

Las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice producidas a través del método de la presente invención son preferentemente finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice e hidrófobas obtenidas a través de someter a las partículas a un tratamiento de superficie con un agente que imparte características hidrófobas.

El tratamiento superficial de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice con un agente que imparte características hidrófobas se puede realizar mediante el uso de un método conocido. En el método de la presente invención, las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice se pueden dotar de características hidrófobas directamente mediante el uso del método en seco o del método por pulverización. El método en seco puede proceder de la siguiente manera: a las partículas ultrafinas de óxidos de cristales mixtos revestidas con sílice que se agitan en un dispositivo de mezcla (tal como un mezclador en V o un mezclador Henschel), se añade un agente que imparte características hidrófobas o una disolución orgánica de un agente que imparte características hidrófobas por medio de dispositivos de pulverización o dispositivos similares, y se realiza la mezcla de manera adicional para permitir así que el agente se deposite sobre las superficies de las partículas del polvo. Las partículas resultantes se secan y, cuando sea necesario, se puede aplicar calor para reforzar la unión. Por otra parte, cuando se emplea un método de pulverización, se pulveriza un agente que imparte características hidrófobas o una disolución de un agente que imparte características hidrófobas sobre las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice calentadas a alta temperatura, para así poder efectuar el revestimiento de la superficie.

ES 2 347 779 T3

Según el método en húmedo, el óxido ultrafino de cristales mixtos y revestido de sílice se dispersa en agua o en un disolvente orgánico, o en una mezcla de agua y de un disolvente orgánico, y a la dispersión resultante, se la añaden un agente que imparte características hidrófobas. (o una disolución que contiene un agente que imparta características hidrófobas) y un catalizador de la reacción, seguido de agitación y, luego se tratan las superficies. En este caso, si se realiza una etapa de secado después de la separación sólido/líquido, se puede obtener un polvo fino de óxido de zinc revestido de sílice y de superficie hidrófoba. El secado se puede realizar a través de un método convencional de secado, tal como secado natural, aplicación de aire caliente, secado al vacío, o secado por atomización.

Como el polvo fino de óxido de zinc revestido de sílice o el polvo fino de óxido de zinc revestido de sílice y de superficie hidrófoba anteriormente descritos sufre la cohesión de las partículas durante el proceso de secado o de calcinación, se debe desarrollar una etapa para reducir las partículas grandes. Con el fin de reducir el número de partículas grandes, se usa una clasificación de formato en seco. Por ejemplo, se puede llevar a cabo una clasificación de precisión mediante el uso de un turbo-clasificador producido por Nisshin Engineering K. K. o con dispositivos similares. Una intensiva molienda obtenida mediante el uso de un molino de chorro puede ser eficaz para reducir el nivel de agregación de las partículas. Sin embargo, tal molienda intensiva puede provocar la rotura parcial del revestimiento de sílice o crear nuevas superficies (es decir, superficies de óxido de zinc) como resultado de la molienda de los productos con tratamiento superficial de las partículas grandes de óxido de zinc. Estas no son preferentes debido a que se deteriora la capacidad para ser procesada y la resistencia a la intemperie de la composición del material de polímero orgánico que contienen las partículas tan intensamente molidas. Una clasificación estacionaria de formato en húmedo que emplea un disolvente no es preferente, ya sea, debido a la posible re-agregación que podría aparecer durante una etapa de separación sólido/líquido o bien en una etapa de secado después de la clasificación.

Ejemplos del agente que imparte características hidrófobas usado en el método de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, ácidos grasos superiores tales como ceras, triglicéridos de ácidos grasos superiores, ácidos grasos superiores, sales de metales polivalentes de ácidos grasos superiores, y sales de los metales polivalentes de sulfatos de ácidos grasos; alcoholes superiores o las derivadas de los mismos; compuestos orgánicos de flúor tales como ácidos grasos superiores perfluorados o parcialmente fluorados y alcoholes superiores; y compuestos orgánicos de silicio tales como aceites de silicona, alcoxisilanos orgánicos, clorosilanos orgánicos, y silazanos. Entre ellos, se emplean preferentemente sales de metales polivalentes de ácidos grasos superiores, aceites de silicona, agentes de acoplamiento de silanos, y alcoxisilanos.

Ejemplos de aceites de siliconas usados en el método de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, dimetilpolisiloxanos, metilhidrogenopolisiloxanos, metilfenilpolisiloxanos y polidimetilsiloxanos cíclicos. Como alternativa, también se pueden emplear aceites de siliconas modificados tales como aceites de siliconas alquil-modificados, poliéter-modificados, amino-modificados, mercapto-modificados, epoxi-modificados, y flúor-modificados.

Ejemplos de clorosilanos usados en el método de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, trimetilclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, metildiclorosilano, dimetilvinilclorosilano, metilvinildiclorosilano, trifenilclorosilano, metildifenilclorosilano, difenildiclorosilano, metilfenildiclorosilano y feniltriclorosilano.

Ejemplos de silazanos usados en el método de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, hexametildisilazano, N,N'-bis(trimetilsilil)urea, N-trimetilsililacetamida, dimetiltrimetilsililamina, dietiltrimetilsililamina y trimetilsililimidazol.

Ejemplos de alcoxisilanos orgánicos usados en el método de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, agentes de acoplamiento de silano tal como viniltriclorosilano, viniltris(β -metoxietoxi)silano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, γ -(metacriloiloxipropil)trimetoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, γ -glicidiloxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano, N- β (aminoetil) γ -aminopropiltrimetoxisilano, N- β (aminoetil) γ -aminopropilmetildietoxisilano, γ -aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, y γ -cloropropiltrimetoxisilano; metiltrimetoxisilano; dimetildietoxisilano; trimetildietoxisilano; metiltrietoxisilano; dimetildietoxisilano; trimetiletoxisilano; metildietoxisilano; metildietoxisilano; dimetiletoxisilano; dimetilvinilmetoxisilano; dimetilviniletoxisilano; feniltrimetoxisilano; feniltrietoxisilano; difenildietoxisilano; y difenildietoxisilano. Por otra parte, también se pueden usar alcoxisilanos con un grupo alquilo perfluorado o parcialmente fluorado.

En particular, se usan preferentemente alcoxisilanos representados por la siguiente fórmula:



(en donde R^1 es un alquilo de C1-C4 o un fenilo, R^2 es hidrógeno, un alquilo de C1-C4 o un fenilo, X es un alcoxi de C1-C4, y n es un entero de 0 a 2).

La cantidad de revestimiento del agente que imparte características hidrófobas es igual a o mayor que la cantidad de revestimiento mínimo necesario para que el agente que imparte características hidrófobas logre una cobertura total

ES 2 347 779 T3

sobre las superficies de las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice que sirven como materia prima. Esta cantidad se calcula a partir de la siguiente ecuación.

$$\text{Cantidad mínima de revestimiento (g)} = \left\{ \frac{\text{Masa de óxido ultrafino de cristales mixtos revestidos de sílice (g)}}{\text{Área de superficie específica (m}^2\text{/g)}} \right\} \times \left\{ \frac{\text{Área mínima revestida por el agente que imparte características hidrófobas (m}^2\text{)}}{\text{Área mínima revestida por el agente que imparte características hidrófobas (m}^2\text{)}} \right\}.$$

El uso de excesivas cantidades de agente que imparte características hidrófobas permite la deposición del agente en otras partes de las superficies de las partículas ultrafinas de óxidos cristalinos mixtos revestidos de sílice, y por lo tanto no es económico. Aunque la cantidad no se determina universalmente, debido a que ésta varía dependiendo del peso molecular del agente que imparte las características hidrófobas y del área de la superficie específica de las partículas ultrafinas de óxidos cristalinos mixtos revestidos con sílice, en general, la cantidad preferentemente está dentro de un intervalo de 0,1 a 30% en peso inclusive, más preferentemente 1 a 20% en peso inclusive. Intervalos de menos de 0,1% en peso y de más de 30% en peso no son preferentes, debido a que en el primer caso no se puede obtener la hidrofobicidad suficiente, y en el último caso, aunque se puede obtener una hidrofobicidad suficiente, se reduce un efecto de protección frente a la radiación UV debido a la reducción en la cantidad de óxido de zinc por unidad de peso de las partículas.

El espesor del revestimiento de sílice de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice que se usan en el método de la presente invención es 0,5 a 100 nm, preferentemente 1,0 a 50 nm, más preferentemente 1,5 a 25 nm. Espesores de revestimiento de sílice de menos de 0,5 nm no pueden proporcionar una protección satisfactoria frente a la acción fotocatalítica y, además, puede haber casos en donde se falle en obtener las composiciones estables de material de polímero orgánico, productos o estructuras de forma impartida. Además, espesores de revestimiento de sílice superiores a 100 nm no son preferentes, debido a que puede haber casos en donde se falle en dotar de suficiente capacidad de protección frente a la radiación UV a las composiciones de material de polímero orgánico, a los productos o a las estructuras de forma impartida resultantes. A este respecto, el espesor del revestimiento de sílice se determina en base a las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión.

Las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice que se usan en el método de la presente invención tienen un tamaño promedio de partícula primaria de 1 a 200 nm, preferentemente 5 a 120 nm. Tamaños promedio de partícula primaria que quedan fuera de los intervalos respectivos arriba indicados son menos preferentes, a la vista de que implican una mayor tendencia al fracaso en la obtención de las composiciones de material de polímero orgánico, productos o estructuras de forma impartida con una alta capacidad de protección frente a la radiación UV.

Como se usa en la presente invención, las "partículas primarias" son las definidas en "Powders", escrito por Kii-chiro KUBO, *et al.* (pp. 56-66, publicado el 1979).

Las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice obtenidas a través del método descrito anteriormente tienen una característica tal que la relación I de la absorbancia del máximo de absorción de infrarrojos de la película de sílice de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice de 1.150 a 1.250 cm^{-1} a la de 1.000 a 1.100 cm^{-1} determinada sobre un espectro de absorción de infrarrojos es de 0,2 o más, preferentemente 0,3 o más, más preferentemente 0,4 o más ($I = I_1/I_2$; en donde I_1 denota la intensidad del máximo de absorción de 1.150 a 1.250 cm^{-1} e I_2 denota la intensidad del máximo de absorción de 1.000 a 1.100 cm^{-1} , después de restar el valor de la línea base). Se puede obtener un espectro de absorción de infrarrojo de transmisión de la película de sílice del óxido de zinc revestido con sílice mediante el método del polvo de KBr.

En general, el revestimiento de sílice obtenido a través de la calcinación mediante el uso de, por ejemplo, el método sol-gel, o a través de CVD muestra una relación I de intensidad del máximo de absorción de 1.150 a 1.250 cm^{-1} a la de 1.000 a 1.100 cm^{-1} inferior a 0,2. Se acepta generalmente que la variación de este valor es atribuible a los cambios en los enlaces químicos o a las modificaciones de los grupos funcionales, que alteran las características de la película de sílice en términos de hidrofilia y de absorción de aceite.

La capa de sílice de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice que se usan en el método de la presente invención tiene preferentemente un índice de refracción de 1,435 o más, más preferentemente 1,440 o más. Son menos preferentes índices de refracción menores de 1,435, a la vista de que disminuye la densidad de la capa. La película de sílice que se ha obtenido a través de un método de sol-gel típico, pero que no ha sido calcinada tiene un índice de refracción menor de 1,435. Esta película, con una baja densidad, no se usa prácticamente. En general, se sabe que la densidad de la película de sílice está correlacionada de forma positiva con su índice de refracción (por ejemplo, C. Jeffery Brinker, *Sol-Gel Science*, 581-583, Academic Press (1990)).

Como se usa en la presente invención, en el contexto del método de la presente invención, el término "densa" significa que la película de sílice formada tiene una alta densidad y es uniforme sin huecos o grietas. El término "práctica" significa que la fuerte unión (unión -Si-O-Zn-) entre la sílice y el óxido de zinc (que sirve de sustrato) impide la defoliación del revestimiento o de un fenómeno similar, según el cual las propiedades físicas del óxido de zinc revestido con sílice tienden a ser consistentes.

ES 2 347 779 T3

El índice de refracción se determina mediante el uso de una película de sílice que se forma sobre una oblea de silicio que se ha sumergido al mismo tiempo en una composición para formar el revestimiento de sílice bajo la síntesis del óxido de zinc revestido con sílice. En otras palabras, la misma película de sílice que se forma sobre las superficies de las partículas de óxido de zinc se considera que se forma sobre la oblea de silicio. El índice de refracción de la película de sílice formada sobre la oblea de silicio se puede determinar mediante el uso de un elipsómetro (LASSER ELLIPSOMETER ESM-1A, producto de ULVAC).

Las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice que se usan en el método de la presente invención exhiben una actividad fotocatalítica de 60 Pa/min o menos, preferentemente 50 Pa/min o menos, medida a través del método de la auto-oxidación de la tetralina (el consumo de oxígeno inicial). Cuando la actividad fotocatalítica, medida a través del método de la auto-oxidación de la tetralina es superior a 60 Pa/min, no se puede alcanzar en su totalidad el efecto de suprimir la actividad fotocatalítica, posiblemente al fallar en alcanzar la durabilidad satisfactoria, lo que no es preferente.

El método de la auto-oxidación de la tetralina se describe por Manabu KIYONO en "Titanium oxide - Physical Properties and Application Techniques", publicado por Giho-do, pp. 196-197, 1991. Las condiciones de la determinación incluyen: temperatura; 40°C, tetralina; 20 mL, y óxido de zinc; 0,02 g.

La actividad fotocatalítica de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice que se usan en el método de la presente invención se miden a través del método del amarillo anaranjado (velocidad de la pérdida de color del colorante), del método del Parasol 1789 o del método del etilhexil p-metoxicinamato, que se describen en los Ejemplos.

La velocidad de la pérdida de color del colorante (Δ ABS490/hora) de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice que se usan en la presente invención es preferentemente 0,1 o menos, más preferentemente 0,05 o menos, medida a través del método del amarillo anaranjado. Cuando la velocidad de la pérdida de color del colorante supera 0,1, no se puede alcanzar en su totalidad el efecto de suprimir la actividad fotocatalítica, posiblemente al fallar en alcanzar la durabilidad satisfactoria, lo que no es preferente.

La velocidad de la descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV (material absorbente de radiación UV: Parasol 1789) de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice que se usan en la presente invención es preferentemente 0,02 o menos, más preferentemente 0,01 o menos, medida a través del método del Parasol 1789. Cuando la velocidad de la descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV medida a través del método de Parasol 1789 supera 0,02, no se puede alcanzar en su totalidad el efecto de suprimir la actividad fotocatalítica, posiblemente al fallar en alcanzar la durabilidad satisfactoria, lo que no es preferente.

El porcentaje de descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV (material absorbente de radiación UV: etilhexil p-metoxicinamato) de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice que se usan en la presente invención es preferentemente 5% o menos, más preferentemente 3% o menos, medida a través del método del etilhexil p-metoxicinamato. Cuando el porcentaje de descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV medido a través del método del etilhexil p-metoxicinamato supera 5%, el efecto de suprimir la actividad fotocatalítica no se puede alcanzar en su totalidad, posiblemente al fallar en alcanzar la durabilidad satisfactoria, lo que no es preferente.

La cantidad de partículas grandes (5 micras o más) contenida en el polvo de óxido de zinc revestido con sílice se determina de la siguiente manera.

Cuando una muestra es un polvo que contiene finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice obtenidas mediante el revestimiento de las superficies de las partículas de óxido de zinc con sílice, se pesa exactamente la muestra (20 g), y luego se coloca en agua purificada (1.800 ml) a temperatura ambiente, seguida de agitación a fondo. A la mezcla anterior se añade una cantidad adecuada (10 ml) de un dispersante, tal como una disolución acuosa al 10% de hexametáfosfato de sodio, seguido de agitación. Después de completar la agitación, se somete a la mezcla a dispersión por ultrasonidos durante 10 minutos. La dispersión por ultrasonidos se puede realizar mediante el uso de un homogeneizador de ultrasonidos (por ejemplo, US-300T, producto de Nippon Seiki Seisakusho, salida: 300 W, frecuencia de oscilación: 20 kHz). Posteriormente, la suspensión se vierte sobre un tamiz de micro-malla de precisión con un tamaño de malla de 5 μ m situado en un clasificador de partículas de Yokohama Rika (modelo PS-80). Posteriormente, se realiza la clasificación de precisión en húmedo por medio de un vibrador de ultrasonidos, un vibrador electromagnético, y una bomba de succión, que se incorporan al aparato. Después de la finalización de la clasificación, se proyecta agua desde un frasco lavador sobre el tamiz para recoger el polvo que queda en el tamiz, y luego el polvo se coloca en un recipiente de vidrio junto con agua purificada. El recipiente de vidrio se coloca en un aparato de secado a 110°C para evaporar el agua. El residuo que queda se recoge y se pesa. La relación en peso del residuo a la muestra original (20 g) representa la cantidad de partículas grandes con un tamaño de partícula de 5 μ m o más.

Cuando una muestra es un polvo que contiene finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice e hidrófobas obtenidas mediante revestimiento de las superficies de las partículas de óxido de zinc con sílice y luego mediante el tratamiento de la superficie de las partículas mediante el uso de un agente que imparte características hidrófobas, en

ES 2 347 779 T3

la operación de clasificación antes descrita, la clasificación de precisión en húmedo se puede realizar mediante el uso, en lugar de agua, de un disolvente mezcla a volúmenes iguales de agua y metanol como un disolvente diferente al del dispersante. Una vez finalizada la clasificación, el polvo que queda en el tamiz se seca por aire, y luego se coloca en un aparato de secado a 110°C. El residuo que queda se recoge y se pesa. La relación en peso del residuo a la muestra original (20 g) representa la cantidad de partículas grandes con un tamaño de partícula de 5 μm o más.

La cantidad así obtenida de partículas grandes (5 μm o más) contenida en el polvo que contiene las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice es preferentemente 0,1% en peso o menos, más preferentemente 0,05% en peso o menos.

Cuando la cantidad de partículas grandes (5 μm o más) supera 0,1% en peso, la incorporación del polvo en una cantidad para expresar de una forma sustancial el efecto de protección frente a la radiación UV plantea los siguientes problemas: en la formación de fibras delgadas tales como multifilamentos, se produce con frecuencia la rotura del hilo; en la formación de películas muy delgadas por inflado se produce la punción, y en la formación de cintas, es limitado el factor del alargamiento.

El uso del polvo de óxido de zinc revestido con sílice antes mencionado en combinación con una resina termo-plástica facilita la formación de una película delgada, de fibras finas, o de productos similares que están libres de impedimentos de resistencia a la intemperie que de otro modo serían atribuibles a la acción fotocatalítica y están dotados de suficiente capacidad de protección frente a la radiación UV.

El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice de la presente invención puede contener óxido de titanio. La capacidad de protección frente a la radiación UV se puede aumentar por contener partículas de óxido de titanio.

En este caso, es preferente contener el óxido de titanio en una cantidad de 2 partes en peso a 5 partes en peso en base a 10 partes en peso del óxido de zinc, más preferentemente 2,5 a 5 partes en peso, y lo más preferentemente 3 a 5 partes en peso. Es preferente contener el óxido de titanio en una cantidad de 2 partes o más en peso a fin de aumentar la capacidad de protección frente a la radiación UV por medio de la mezcla de óxido de titanio. Sin embargo, cuando el contenido de óxido de titanio es más de 5 partes en peso, puede haber un caso desfavorable en el que el óxido de titanio cause una blancura inaceptable y una falta de transparencia.

En cuanto al óxido de titanio a contener, es preferente un óxido de titanio revestido con sílice producido mediante el revestimiento con en el mismo método que el del óxido de zinc revestido con sílice mencionado anteriormente.

El método de producción de óxido de titanio como un material de partida del óxido de titanio revestido con sílice no está particularmente limitado y se puede usar cualquier método. Se puede usar un óxido de titanio producido por cualquier método de producción tal como la oxidación en fase de vapor a alta temperatura de TiCl_4 , hidrólisis en fase de vapor de TiCl_4 , un proceso de ácido sulfúrico y un proceso de cloro. Con respecto a la forma de los cristales del óxido de titanio, se puede usar cualquiera de amorfo, rutilo, anatasa y brookita y también se puede usar una mezcla de los mismos. En vista del control del tamaño de las partículas secundarias, el óxido de titanio es preferentemente reducido en impurezas tanto como sea posible y, más preferentemente, es reducido en coagulación.

Además, como óxido de titanio a contener, se pueden usar partículas ultrafinas de óxidos de cristales mixtos que contienen, en las partículas primarias, cristales mixtos con un enlace de titanio-oxígeno-silicio. No se imponen limitaciones particulares al método para producir las partículas ultrafinas de óxidos de cristales mixtos que comprenden, en las partículas primarias, cristales mixtos con un enlace de titanio-oxígeno-silicio, y las partículas ultrafinas se pueden producir a través, por ejemplo, del método descrito en la Publicación Internacional de número WO 01/56930.

Para las partículas ultrafinas de óxidos de cristales mixtos que contienen, en las partículas primarias, cristales mixtos con un enlace titanio-oxígeno-silicio, la relación B/A puede ser 0,02 a 0,5, preferentemente 0,05 a 0,3, donde el área de la superficie específica BET está representado por "A, m^2/g " y el contenido de SiO_2 está representado por "B, % en peso". Cuando la relación B/A es menor que 0,02, la dispersión de las partículas ultrafinas de óxidos de cristales mixtos en una composición de material de polímero orgánico es insuficiente y el producto de forma impartida exhibe una pobre resistencia a la intemperie. Cuando la relación B/A supera 0,5, aumenta la cantidad de SiO_2 en las superficies de las partículas, y se reduce el efecto de la mejora de la capacidad de protección frente a la radiación UV, lo que no es preferente.

Las partículas ultrafinas de óxidos de cristales mixtos que contienen, en las partículas primarias, cristales mixtos con un enlace de titanio-oxígeno-silicio, pueden tener un área de superficie específica BET de 10 a 200 m^2/g , y preferentemente 15 a 100 m^2/g . Cuando el área de superficie específica BET supera 200 m^2/g , se encuentra dificultad para producir las partículas de una manera eficiente, y cuando el área de superficie específica BET es inferior a 10 m^2/g , se reduce el efecto de la mejora de la capacidad de protección frente a la radiación UV, lo que no es preferente.

Además, un tamaño promedio de partícula primaria es generalmente 0,008 μm a 0,15 μm , y preferentemente 0,015 μm a 0,1 μm . Cuando el tamaño promedio de la partícula primaria del las partículas ultrafinas de óxidos de cristales mixtos que contienen, en las partículas primarias, cristales mixtos con un enlace de titanio-oxígeno-silicio es menor que 0,008 μm , se encuentra dificultad para producir las partículas de una manera eficiente, y cuando el tamaño

ES 2 347 779 T3

promedio de la partícula primaria es mayor de $0,15 \mu\text{m}$, se reduce el efecto de la mejora de la capacidad de protección frente a la radiación UV, lo que no es preferente.

5 Cada una de las partículas ultrafinas de óxidos de cristales mixtos empleadas en la presente invención preferentemente tiene una estructura de núcleo/carcasa (núcleo/cáscara), en la que el núcleo es una estructura rica en TiO_2 y la carcasa es una estructura rica en SiO_2 . En este caso, la fase de SiO_2 está normalmente soportada sobre una parte de la superficie de la partícula. La fase de SiO_2 soportada sobre la superficie puede asumir una forma de punto o de isla (es decir, una forma discontinua), o una forma de cadena, una forma reticular, o una forma de poro (es decir, una forma continua). Por otra parte, la fase de SiO_2 soportada sobre la superficie puede asumir tanto una forma continua como
10 una forma discontinua.

El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice de la presente invención se puede usar como un material cosmético.

15 En este caso, el material cosmético puede ser un tipo de agente arbitrario, con una forma de emulsión W/O, una forma de emulsión O/W, una forma de líquido, una forma de sólido, o una forma de gel, mediante el uso del método de producción convencional y de materias primas comunes.

Por ejemplo, sin estar particularmente limitados, se pueden usar en combinación o mezclados un extendedor de pigmento (por ejemplo, mica, talco, caolín, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, ácido silícico anhidro, óxido de aluminio, sulfato de bario), un pigmento blanco (por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de zinc), un pigmento de color (por ejemplo, óxido rojo de hierro, óxido amarillo de hierro, óxido negro de hierro, óxido de cromo, azul de ultramar, azul de hierro, negro de humo), un polvo esférico (por ejemplo, polvo de nylon, polvo de poli(metacrilato de metilo)), una fracción de petróleo (vaselina líquida, escualeno, aceite de ricino, diisostearato de glicerilo, trisostearato de glicerilo, tri-2-etilhexanoato de glicerilo, miristato de isopropilo, dimetilpolisiloxano, metilfenilpolisiloxano, vaselina, maleato de diisostearilo y lanolina purificada), un material orgánico absorbente de radiación UV (tipo benzofenona, tipo ácido salicílico, tipo dibenzoilmetano y tipo ácido urocánico), un emulsionante existente, o un ingrediente antiflogístico existente.

30 Debido a que el polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice de la presente invención tiene un alto efecto de supresión de la actividad fotocatalítica, incluso si se usa junto con el material orgánico absorbente de radiación UV, se suprime la descomposición del material absorbente y se usa como material cosmético con una elevada y larga capacidad de protección frente a la radiación UV.

35 Cuando se usa un antioxidante como una sustancia (substrato) con una actividad inhibidora de la oxidación en combinación con el material cosmético de la presente invención, la cantidad de radicales libres generados por los rayos ultravioletas se puede suprimir de forma adicional, por lo que la actividad fotocatalítica del óxido de zinc revestido con sílice o la del óxido de titanio revestido con sílice se puede reducir más y por consiguiente, se puede obtener un material cosmético seguro con una notable y excelente estabilidad de la preparación y una baja fototoxicidad.

40 La cantidad de polvo que comprende finas partículas óxido de zinc revestidas con sílice mezclada en el material cosmético de la presente invención es preferentemente de 5 a 25% en peso, más preferentemente de 5 a 20% en peso, en base al material cosmético.

45 Si la cantidad de la combinación anterior es menor de 5% en peso, el efecto protector frente a la radiación ultravioleta es insuficiente. Si es más de 25% en peso, el material cosmético produce una sensación pobre durante el uso del cosmético, tal como un acabado pálido en el maquillaje y una sensación áspera o chirriante, y esto no es preferente.

Una composición de material de polímero orgánico que incluye el polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice de la presente invención tiene una excelente capacidad para ser procesada y de moldeo. Además, los productos de forma impartida producidos a partir de la composición muestran una resistencia a la intemperie superior. En particular, los productos de forma impartida tales como medias, calcetines y ropa interior, etc., que se producen por moldeo/procesado de fibras extra-finas tal como por ejemplo un multi-filamento, y materiales de embalaje y materiales agrícolas, que se producen por moldeo/procesado de películas extra delgadas, exhiben una capacidad para ser procesada, una capacidad para ser conformadas y resistencia a la intemperie superiores.

Por otra parte, los productos de moldeo/procesado en la presente invención no exhiben un fenómeno de sangrado tal como lo hacen los materiales orgánicos absorbentes de radiación UV. Por lo tanto, las medias, los calcetines y la ropa interior, etc., tienen una excelente durabilidad frente al lavado, incluso después de haber sido conformados.

El polvo de óxido de zinc revestido con sílice de la presente invención se mezcla con una resina termoplástica, para así proporcionar una composición de material de polímero orgánico. Ejemplos de la resina termoplástica incluyen, pero no se limitan a, polietileno, polipropileno, poliestireno, polietileno-tereftalato, resinas AS, resinas ABS, resinas AES, poli(cloruro de vinilideno), resinas de metacrílico, poli(cloruro de vinilo), poliamidas, policarbonatos, poliésteres alílicos, poliimidas, poliacetales, poli(cetonas de éteres), poli(sulfonas de poliéter), poli(óxidos de fenilo), y poli(sulfuros de fenileno). La cantidad de polvo de óxido de zinc revestido con sílice contenida en la composición de material de polímero orgánico es generalmente 0,01 a 80% en peso, preferentemente 0,1 a 50% en peso, más preferentemente 1 a

ES 2 347 779 T3

20% en peso. Cuando se produce una mezcla madre, la cantidad es generalmente 1 a 80% en peso, preferentemente 10 a 40% en peso.

5 Para la resina termoplástica, se pueden añadir según las necesidades agentes colorantes, agentes fluorescentes, y aditivos generalmente empleados. Ejemplos de aditivos incluyen antioxidantes, agentes anti-envejecimiento, materiales absorbentes de radiación UV, lubricantes, agentes antiestáticos, tensioactivos, cargas (por ejemplo, carbonato de calcio y talco), plastificantes, estabilizantes, agentes espumantes, agentes expansivos, polvo electroconductor, fibras cortas electroconductoras, agentes desodorizantes, agentes suavizantes, espesantes, agentes reductores de la viscosidad, diluyentes, agentes repelentes de agua, agentes repelentes de aceite, agentes reticulantes, y agentes de curado.

10 Sin embargo, cuando se produce una película delgada, una fibra fina o un material similar a partir de la composición, estos aditivos, agentes colorantes y agentes fluorescentes preferentemente no contienen partículas grandes o fibras gruesas. Estos aditivos, agentes colorantes, y agentes fluorescentes se pueden incorporar a la resina termoplástica a través del amasado. Por otra parte, estos aditivos, agentes colorantes y agentes fluorescentes se pueden añadir a la resina termoplástica durante un proceso de impartición de forma.

15 La composición de material de polímero orgánico que contiene el polvo de óxido de zinc revestido con sílice y una resina termoplástica se puede obtener por mezcla del polvo de óxido de zinc revestido y de la resina termoplástica. Sin embargo, además de la simple mezcla del polvo de óxido de zinc revestido y de la resina termoplástica, se realiza preferentemente el amasado de la mezcla con el fin de mejorar la uniformidad, debido a que el polvo de óxido de zinc revestido tiene un pequeño tamaño de partícula. Los aditivos, agentes colorantes, agentes fluorescentes y agentes similares se pueden añadir a la composición durante la mezcla o el amasado.

20 La mezcla del polvo de óxido de zinc revestido con sílice y de la resina termoplástica se puede realizar mediante el uso de un mezclador tal como un mezclador en V o un mezclador de Henschel. El amasado se puede realizar mediante el uso de una amasadora por lotes tal como un mezclador Banbury; o una amasadora en continuo tal como una extrusora sencilla, una extrusora doble, o un mezclador en continuo.

25 La composición de material de polímero orgánico que contiene el polvo de óxido de zinc revestido con sílice y una resina termoplástica se puede usar individualmente o se puede añadir como una mezcla madre a una resina termoplástica para su dilución.

30 Ejemplos de resina termoplástica para dilución incluyen, pero no se limitan a, polietileno, polipropileno, poliestireno, polietileno tereftalato, resinas AS, resinas ABS, resinas AES, poli(cloruro de vinilideno), resina de metacrílico, poli(cloruro de vinilo), poliamidas, policarbonatos, poliésteres alifáticos, poliimidas, poliacetales, poli(cetonas de éteres), poli(sulfonas de éteres), poli(óxidos de fenilo), y poli(sulfuros de fenileno).

35 La composición de material de polímero orgánico de la presente invención se puede usar individualmente o como una mezcla madre. Tales composiciones de material de polímero se pueden someter a métodos de moldeo de aplicación general a las resinas termoplásticas, tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo por calandria, moldeo por flujo, moldeo por compresión, moldeo por fundido-soplado, y por el método de unión por hilos, por el que se pueden producir productos de forma-impartida tales como fibras, hilos, películas, hojas, cintas y productos moldeados por inyección y cuerpos con forma tales como hilos, tubos y botellas huecas. Por otra parte, la composición se puede someter a métodos de moldeo secundarios generalmente aplicados a resinas termoplásticas tales como conformado por vacío, conformado por aire a presión, y moldeo por laminado.

40 No se impone limitación particular a la forma de los productos de forma impartida tales como fibras, hilos, películas, hojas, cintas y a los productos moldeados por inyección y cuerpos con forma tales como hilos, tubos, botellas huecas formados a partir de la composición de material de polímero orgánico de la presente invención, y a la de cualquier producto de forma impartida; es decir, se pueden producir desde productos delgados (o finos) a productos de espesor. Sin embargo, un rasgo característico de la composición de material de polímero orgánico de la presente invención radica en que se pueden producir productos de forma impartida finos o delgados, que son difíciles de producir a través de un método habitual. Así, la composición es adecuada para la producción de fibras o hilos finos, cintas o películas delgadas, etc.

45 Estos productos de forma impartida pueden tener una estructura de capa sencilla o una estructura de múltiples capas. Cuando un producto de forma-impartida tiene una estructura de múltiples capas, se puede mejorar la capacidad de protección frente a la radiación UV proporcionando una capa superior del producto de forma impartida a partir de la composición de material de polímero orgánico de la presente invención.

50 La capacidad para ser procesada de la composición de material de polímero orgánico de la presente invención por sí misma o de una composición que contiene la composición de material de polímero orgánico como una mezcla madre, cuando se la somete a una variedad de procesos para impartir forma, se puede evaluar mediante el uso, como un índice, de la capacidad para ser procesada de la misma alcanzada con una pequeña extrusora. En concreto, cuando se extrude una cantidad predeterminada de cada mezcla madre de composición del material polímero orgánico, mediante el uso de un Labo Plastomill (producto de Toyo Seiki Seisaku-sho), junto con una resina de trazadora, y se mide el aumento en la presión de la resina amasada con respecto a la presión inicial de la resina amasada, tal aumento en la presión sirve como un índice para la capacidad para ser procesada no sólo para el uso de una Labo Plastomill, sino también

ES 2 347 779 T3

para la capacidad para ser procesada en otros casos; por ejemplo, en el caso de que se forme una película delgada por moldeo de película por inflado mediante el uso de una mezcla madre de composición de material de polímero en sí misma o por la mezcla madre diluida con otra resina termoplástica, o en el caso de que la fibra se forme a través de un proceso de formación por multi-filamento. Cuando el aumento en la presión de la resina amasada inducida por la mezcla madre de la composición de polímero orgánico es pequeño, la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de composición de material de polímero orgánico se evalúa bajo el uso de un Labo Plastomill como de un excelente nivel. Además, se evita la punción, o de un fenómeno similar, en la formación de película delgada, y se impide la rotura del hilo o de un fenómeno similar en la formación de fibras finas o un material similar, por lo que se puede alcanzar una excelente capacidad para ser procesada.

Por ejemplo, cuando la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico que contiene polipropileno como una resina termoplástica se extruye con una resina trazadora, se opera una extrusora de 20 mm de Φ de tipo trayectoria completa con pantallas de 100, 630, y mallas de 100, 80 y 60 unidas a las mismas a una velocidad de rotación de 45 rpm, y bajo las siguientes condiciones de temperatura: 230 (entrada) - 230 - 230 °C. El aumento en la presión de la resina medida después de la extrusión de 3 kg de la mezcla madre, respecto a la presión de la resina inmediatamente después del inicio del amasado, es preferentemente 5 MPa o menos, más preferentemente 3 MPa o menos.

Por ejemplo, cuando la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico que contiene poliamida como una resina termoplástica se extruye con una resina trazadora, se opera una extrusora de 20 mm de Φ de tipo trayectoria completa con pantallas de 100, 630, y mallas de 100, 80 y 60 unidas a las mismas a una velocidad de rotación de 45 rpm, y bajo las siguientes condiciones de temperatura: 270 (entrada) - 270 - 270 °C. El aumento en la presión de la resina medida después de la extrusión de 3 kg de la mezcla madre, respecto a la presión de la resina inmediatamente después del inicio del amasado, es preferentemente 10 MPa o menos, más preferentemente 5 MPa o menos.

Los productos de forma-impartida tales como fibras, hilos, películas, hojas, cintas y los productos moldeados por inyección y cuerpos con forma tales como hilos, tubos y botellas huecas, que se conforman a partir de la composición de material de polímero orgánico de la presente invención, *inter alia*, fibras, películas, hojas y cintas, se pueden usar individualmente o con una forma-impartida en una estructura de múltiples capas que incluyen un sustrato y una capa de superficie formada por la composición de material de polímero orgánico, a través de su co-extrusión con otra resina termoplástica, por moldeo con un sustrato, o unidas a una superficie de un sustrato. No se impone limitación particular al espesor de la película, hoja, o cinta, y el espesor se selecciona adecuadamente según el uso de las mismas. En general, el espesor es 0,0005 a 5,0 mm, preferentemente 0,001 a 1,0 mm, más preferentemente 0,001 a 0,1 mm. No se impone limitación particular al espesor del hilo, y el espesor se selecciona adecuadamente según el uso del mismo. En general, el espesor es 1 a 500 deniers, preferentemente 1 a 100 deniers, más preferentemente 1 a 50 deniers.

Productos de forma-impartida tales como fibras, hilos, películas, hojas, cintas y los productos moldeados por inyección y cuerpos con forma tales como hilos, tubos y botellas huecas, que se forman a partir de la composición de material de polímero orgánico de la presente invención, *inter alia*, fibras, películas, hojas y cintas, se pueden unir a una superficie de un sustrato por la mediación de un adhesivo. Ejemplos del adhesivo que se puede emplear incluyen adhesivos en base a uretano, en base a acrílicos, en base a poli(alcohol vinílico), y en base a acetato de vinilo. Por otra parte, también se puede proporcionar una película de protección pelable, por la mediación de una capa de adhesión sobre los productos de forma impartida tales como fibras, hilos, películas, hojas, cintas y los productos moldeados por inyección y cuerpos con forma tales como hilos, tubos y botellas huecos, formados a partir de la composición de material de polímero orgánico de la invención, *inter alia*, fibras, películas, hojas y cintas. Ejemplos de la película protectora que se pueden emplear incluyen el papel revestido con un revestimiento de resina de silicona como una capa de liberación, y una película estirada biaxialmente de poli(etileno-tereftalato). La estructura así proporcionada con una capa de adherencia y una película protectora se puede unir a cualquier superficie de un sustrato mediante el pelado de la película protectora.

Los productos de forma-impartida tales como fibras, hilos, películas, hojas, cintas y los productos moldeados por inyección y cuerpos con forma, tales como hilos, tubos y botellas huecas, que se forman a partir de la composición de material de polímero orgánico de la presente invención, *inter alia*, fibras, películas, hojas y cintas, se pueden imprimir con una imagen o relieve. A partir de estos productos se pueden formar estructuras tridimensionales.

No se impone limitación particular sobre el material y la forma del sustrato, siempre y cuando el sustrato permita la formación de una capa de protección frente a la radiación UV sobre su superficie. Ejemplos de material para formar el sustrato incluyen metales tales como hierro, aluminio y cobre; materiales cerámicos tales como vidrio y porcelana; materiales inorgánicos tales como yeso, silicato de calcio, y cemento; materiales plásticos tales como poli(cloruro de vinilo), poliéster, poliolefina, policarbonato, poliamida, resina acrílica, resina ABS, poliestireno, resina fenólica y FRP; materiales orgánicos tales como madera, madera contrachapada, y papel; y fibras tales como fibra de vidrio, fibra de carbono y fibra de poliéster. Las estructuras de múltiples capas se pueden formar a partir de productos de forma impartida tales como fibras, hilos, películas, hojas, cintas y los productos moldeados por inyección y cuerpos con forma tales como hilos, tubos y botellas huecos, formados a partir de la composición de material de polímero orgánico de la presente invención. No se impone limitación particular a la forma y a las dimensiones del sustrato, y el sustrato puede tener formas arbitrarias tales como películas, hojas, fibras, telas tejidas, telas no tejidas, o una estructura tridimensional.

ES 2 347 779 T3

Los productos de forma impartida o estructuras de múltiples capas como los descritos anteriormente se pueden usar individualmente o pueden estar unidos a una parte de otra estructura. No se impone limitación particular a la estructura adicional. Ejemplos incluyen estructuras inorgánicas tales como metal, hormigón, vidrio, y estructuras de material cerámico; estructuras orgánicas tales como papel, material plástico, madera, y estructuras de cuero; y combinaciones de las mismas. Ejemplos de productos específicos incluyen materiales de embalaje, materiales de construcción, maquinaria, vehículos, productos de vidrio, aparatos eléctricos, materiales agrícolas, aparatos electrónicos, herramientas, vajillas, artículos de baño, productos para el baño, muebles, ropa, productos de tela, fibras, productos de cuero, productos de papel, artículos deportivos, futones, contenedores, anteojos, letreros, tubos, cables, soportes, materiales sanitarios, piezas de automóviles, tiendas de campaña, medias, calcetines, guantes y máscaras.

10

Ejemplos

La presente invención se describe con más detalle con referencia a los Ejemplos y a los Ejemplos Comparativos; sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos.

15

Los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, que se describen más adelante, se evalúan para los siguientes aspectos.

20 *Medida del Espesor de la Película de Sílice*

Se observan las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice bajo un microscopio electrónico de transmisión (JEM 2010, producto de JEOL; tensión de aceleración: 200 V); y se mide el espesor del revestimiento de sílice sobre las superficies de las partículas, (se observa una parte de la película que cubre las partículas del sustrato y que tienen un bajo contraste).

25

Tamaño Promedio de las Partículas Primarias

Se observan las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice bajo un microscopio electrónico de transmisión (JEM 2010, producto de JEOL; tensión de aceleración: 200 V); se seleccionan de forma arbitraria 100 partículas; y se miden los tamaños de partícula de las partículas seleccionadas, a partir de los cuales se calcula su tamaño promedio de partícula.

30

35 *Medida del Espectro de IR*

Se mide un espectro de absorción de infrarrojo de transmisión (por FT-IR-8000 de JASCO) de la película de sílice de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice por el método de KBr (relación de partículas que emiten luz a polvo de KBr es 1:32 (en peso)). Se calculan las transmitancias y las absorbancias en el máximo de absorción de 1.150 a 1.250 cm^{-1} y de 1.000 a 1.100 cm^{-1} ; y se obtiene la relación I de las intensidades de los máximos de absorción ($I = I_1/I_2$; donde I_1 denota la absorbancia del máximo de absorción de 1.150 a 1.250 cm^{-1} y I_2 denota la absorbancia del máximo de absorción de 1.000 a 1.100 cm^{-1}).

45

Medida del Índice de Refracción

Se mide el índice de refracción de la película de sílice, que se forma sobre una oblea de silicio sumergida en el sistema con el fin de sintetizar las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice, mediante el uso de un elipsómetro (LASSER ELLIPSOMETER ESM-1A, producto de ULVAC).

50

Método de la Auto-oxidación de la Tetralina

Este método se describe en "Titanium Oxide - Physical Properties and Application Techniques", Manabu KIOYONO, GIHODO SHUPPAN, p. 196-197,1991. Las condiciones de medida son temperatura: 40°C, tetralina: 20 mL, y óxido de zinc: 0,02 g.

55

60 *Medida de la Velocidad de la Pérdida de Color del Colorante: Método del Amarillo Anaranjado*

Se analizan para las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas, para las partículas de óxido de zinc sin revestir (material de partículas de óxido de zinc), y para el óxido de zinc disponible comercialmente (ZnO 350, producto de Sumitomo Osaka Cement), que sirven como materiales de ensayo, la velocidad de la pérdida de color del colorante por el método del amarillo anaranjado.

65

ES 2 347 779 T3

En primer lugar, se disuelve FCF amarillo anaranjado (colorante, producto de Wako Pure Chemical Industries) en glicerina (98% en peso) para alcanzar una concentración de colorante de 0,02% en peso. Cada material de ensayo se dispersa en una cantidad de 0,067% en peso, y la disolución de material de ensayo disperso se irradia con rayos UV (intensidad de los rayos UV: 1,65 mW/cm²). Con una longitud de camino óptico establecido en 1 mm, se mide de forma continua la absorbancia a 490 nm, que es la longitud de onda de máxima absorción del FCF amarillo anaranjado, mediante el uso de un espectrofotómetro (UV-160, producto de SHIMADZU). Posteriormente, se calcula una diferencia ($\Delta\text{ABS}_{490}/\text{hora}$) entre la velocidad de la disminución de la absorbancia medida y la de una disolución de ensayo de control (que no contiene óxido de zinc).

Medida de la Velocidad de la descomposición del Material Orgánico Absorbente de Radiación UV: Método del Parasol 1789

Se miden para las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas, para las partículas de óxido de zinc sin revestir (material de partículas de óxido de zinc), y para el óxido de zinc disponible comercialmente (ZnO 350, producto de Sumitomo Osaka Cement), que sirven como materiales de ensayo, sus velocidades de descomposición del Parasol 1789, que es un material orgánico absorbente de radiación UV.

En concreto, cada material de ensayo se dispersa en una disolución de polietilenglicol 300 que contiene 0,045% en peso de 4-terc-butil-4'-metoxibenzoilmetano (Parasol 1789) a fin de obtener una suspensión que contiene el material de ensayo en una cantidad de 1% en peso. La suspensión (1,2 g) luego se coloca en un recipiente de vidrio, que se irradia con rayos UV durante 10 horas (1,65 mW/cm²). Posteriormente, se toman muestras de 1 g de la suspensión, y sucesivamente se añaden alcohol isopropílico (2 mL), hexano (2 mL) y agua destilada (3 mL). A través de la agitación, se extrae el Parasol 1789 a la fase de hexano; y se mide la absorbancia de la fase de hexano (longitud del camino óptico: 1 mm, longitud de onda: 340 nm) mediante el uso de un espectrofotómetro (UV-160, Shimadzu). Posteriormente, se calcula una diferencia ($\Delta\text{ABS}_{340}/\text{hora}$) entre la velocidad de la disminución de la absorbancia medida a 340 nm y la de una disolución de ensayo de control (que no contiene óxido de zinc).

Medida del Porcentaje de la Descomposición del Material Orgánico Absorbente de Radiación UV: Método del Etilhexil p-Metoxicinamato

Se miden para las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas, para las partículas de óxido de zinc sin revestir (material de partículas de óxido de zinc), y para el óxido de zinc disponible comercialmente (ZnO 350, producto de Sumitomo Osaka Cement), que sirven como materiales de ensayo, sus porcentajes de descomposición del etilhexil p-metoxicinamato, que es un material orgánico absorbente de radiación UV.

En concreto, cada material de ensayo se dispersa en una disolución de polietilenglicol 300 que contiene 0,05% en peso de 2-etilhexil p-metoxicinamato a fin de obtener una suspensión que contiene el material de ensayo en una cantidad de 0,33% en peso. La suspensión (1,2 g) se coloca luego en un recipiente de vidrio, que se irradia con rayos UV durante 90 minutos (1,65 mW/cm²). Posteriormente, se toman muestras de 1 g de la suspensión, y sucesivamente se añaden alcohol isopropílico (2 mL), hexano (2 mL) y agua destilada (3 mL). A través de la agitación, se extrae el 2-etilhexil p-metoxicinamato a la fase de hexano; y se mide la absorbancia de la fase de hexano (longitud del camino óptico: 1 mm, longitud de onda: 300 nm) mediante el uso de un espectrofotómetro (UV-160, producto de SHIMADZU). Posteriormente, se obtiene el porcentaje de la descomposición del 2-etilhexil p-metoxicinamato a partir de la diferencia entre la velocidad de la disminución de la absorbancia medida a 300 nm y la de una disolución de ensayo de control (que no contiene óxido de zinc).

Ensayo de la Capacidad de Liberación de Zinc

La liberación de los iones de zinc procedentes del óxido de zinc revestido con sílice conteniendo en el polvo al agua se evalúa de la siguiente manera.

Cada polvo que contiene óxido de zinc revestido con sílice (incluyendo al polvo que contiene óxido de zinc revestido con sílice y de superficie hidrófoba) y el polvo de óxido de zinc sin revestir se dispersan en disoluciones con diferentes valores de pH en una cantidad de 5% en peso, seguido de agitación a 25°C durante 3 horas. Posteriormente, cada una de las disoluciones de polvo disperso se somete a separación centrífuga para su precipitación; y se mide la cantidad de iones de zinc en el sobrenadante mediante el uso de un espectrofotómetro de absorción atómica (Z-8200, producto de Hitachi).

Cantidad de Partículas Grandes de 5 μm o Más

Si una muestra es el polvo que contiene las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice obtenidas mediante el revestimiento de las superficies de las partículas de óxido de zinc con sílice, se pesan exactamente 20 g de la muestra, y luego se coloca en agua purificada (1.800 mL) a temperatura ambiente, seguida de agitación a fondo. Se añade una cantidad adecuada (10 mL) de un dispersante, tal como una disolución acuosa al 10% de hexametáfosfato de sodio

ES 2 347 779 T3

a la muestra con el agua añadida, y luego se agita la disolución resultante, y se la somete a dispersión por ultrasonidos durante 10 minutos. La dispersión por ultrasonidos se puede realizar mediante el uso de un homogeneizador de ultrasonidos (US-300T, producto de Nippon Seiki Seisakusho, salida: 300 W, frecuencia de oscilación: 20 kHz). Posteriormente, la suspensión se vierte sobre un tamiz de micro-malla de precisión con un tamaño de malla de 5 μm situado en un clasificador de partículas de Yokohama Rika (modelo PS-80). Posteriormente, se realiza la clasificación de precisión en húmedo por medio de un vibrador de ultrasonidos, un vibrador electromagnético, y una bomba de succión, que se incorporan al aparato. Después de la finalización de la clasificación, se rocía agua de un frasco lavador sobre el tamiz para recoger el polvo que queda en el tamiz, luego el polvo se coloca en un recipiente de vidrio junto con agua purificada. El recipiente de vidrio se coloca en un aparato de secado a 110°C para evaporar el agua. El residuo que queda se recoge y se pesa. La relación en peso del residuo a la muestra original (20 g) representa la cantidad de partículas grandes con un tamaño de partícula de 5 μm o mayor.

Si una muestra es el polvo que contiene las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice obtenidas mediante el revestimiento de las superficies de las partículas de óxido de zinc con sílice y luego por el tratamiento de la superficie de las partículas mediante el uso de un agente que imparte características hidrófobas, en la operación de clasificación descrita anteriormente, la clasificación de precisión en húmedo se puede realizar mediante el uso, en lugar de agua, de un disolvente mezcla a volúmenes iguales de agua y metanol como disolvente diferente al del dispersante. Una vez finalizada la clasificación, el polvo que queda en el tamiz se seca al aire, y luego se coloca en un aparato de secado a 110°C. El residuo que queda se recoge y se pesa. La relación en peso del residuo a la muestra original (20 g) representa la cantidad de partículas grandes con un tamaño de partícula de 5 μm o mayor.

Presión de la Resina Amasada

Para cada una de una variedad de mezclas madres de composiciones de material de polímero orgánico cada una conteniendo el polvo que contiene óxido de zinc revestido con sílice y una resina termoplástica se mide la presión de la resina amasada mediante el uso de un Labo Plastomill de Toyo Seiki Seisaku-sho, y se evalúa su capacidad para ser procesada. Las condiciones de amasado de la Labo Plastomill son las siguientes. Una extrusora de 20 mm de Φ de tipo trayectoria completa con pantallas de 100, 630, y mallas de 100, 80 y 60 unidas a las mismas se opera a una velocidad de rotación de 45 rpm, y las condiciones de temperatura se determinan según el tipo de resina. La capacidad para ser procesada de cada mezcla madre de composición de material de polímero orgánico se evalúa en base a un aumento en la presión de la resina medida después de la extrusión de 3 kg de la mezcla madre, respecto a la presión de la resina inmediatamente después del inicio del amasado.

Supresión del Deterioro de la Resistencia a la Intemperie Atribuible a la Acción Fotocatalítica

Una mezcla madre de composición de material de polímero orgánico que contiene 20% de polvo que contiene óxido de zinc revestido con sílice se añade a una resina de dilución de tal modo que la cantidad de polvo que contiene óxido de zinc revestido con sílice llega a ser 1%. A partir de la resina así obtenida, se obtiene una película con un espesor de 100 μm mediante el uso de una máquina de moldeo de película de patrón de T de 25 mm de Chuo Kikai Seisakusho.

La película así obtenida se coloca en una cámara de intemperie y radiación solar de super larga duración WEL-SUN-HCH de Suga Test Instruments durante 180 horas a fin de ensayar el deterioro de la resistencia a la intemperie atribuible a la acción fotocatalítica.

La evaluación para el deterioro de la resistencia a la intemperie atribuible a la acción fotocatalítica se realiza en base a un cambio en el enturbiamiento de la película. En concreto, se mide el enturbiamiento de la película antes y después de ser colocada en la cámara de intemperie y radiación solar de super larga duración, mediante el uso de un reflecto/transmisómetro HR-100 de Murakami Color Research Laboratory, y se evalúa el deterioro de la resistencia a la intemperie atribuible a la acción fotocatalítica en base a un cambio en el enturbiamiento valorado. Se puede determinar que a menor cambio en el enturbiamiento, se suprime un mayor deterioro de la resistencia a la intemperie, atribuible a la acción fotocatalítica.

Ejemplo 1

En un reactor (50 L), se mezclan agua desionizada (18,25 L), etanol (22,8 L, producto de Junsei Chemical Co., Ltd.), y amoníaco acuoso al 25% en peso (124 mL, producto de Taisei Chemical Industries Co., Ltd.), y en la mezcla se dispersan las partículas de óxido de zinc que sirven como materia prima (1,74 kg, óxido de zinc de gran pureza UFZ-40; tamaño de partícula primaria 27 nm, producto de Showa Titanium Co., Ltd.), para de ese modo preparar una suspensión A. Posteriormente, se mezclan tetraetoxisilano (1,62 L, producto de GE Toshiba Silicones) y etanol (1,26 L), para de ese modo preparar una disolución B.

Mientras se agita la suspensión A, se añade la solución B durante nueve horas a una velocidad constante, y la disolución resultante se la deja madurar durante 12 horas. La formación de la película y la maduración se realizan a 45°C. A partir de entonces, se separa la materia sólida por filtración centrífuga, se seca al vacío durante 12 horas a

ES 2 347 779 T3

50°C, y se seca por la aplicación de aire a 80°C durante 12 horas. Posteriormente, la materia sólida seca se muele por un molino de chorro, del que se obtienen las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice.

5 Mediante el método de KBr, se determinan los espectros de absorción de infrarrojo de transmisión del óxido de zinc revestido con sílice así obtenido. Como resultado, el óxido de zinc revestido con sílice así obtenido exhibe una absorción de 1.000 a 1.200 cm^{-1} atribuible a las vibraciones de estiramiento del Si-O-Si, y el óxido de zinc revestido con sílice no exhibe absorción de 2.800 a 3.000 cm^{-1} atribuible a las vibraciones de estiramiento del C-H, lo que demuestra que la película producida es sílice.

10 Por otra parte, se mide lo siguiente: el tamaño de la partícula primaria, el espesor de la película de sílice, la relación I de la intensidad de absorción infrarroja medida en los espectros de absorción de infrarrojos, el índice de refracción de la película de sílice, la actividad fotocatalítica medida a través del método de la auto-oxidación de la tetralina, etc. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

15 La velocidad de la degradación del color del colorante de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice medida a través del método de la auto-oxidación de la tetralina se encuentra que es 0,1 (ΔABS_{490} /hora) o menos, lo que demuestra que la supresión de la descomposición del colorante es de bajo nivel en comparación con el producto sin revestir o en comparación con el óxido de zinc disponible en el mercado.

20 La velocidad de la descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice medida a través del método del Parasol 1789 se encuentra que es 0,02 (ΔABS_{340} /hora) o menos, lo que demuestra que las partículas tienen una considerablemente baja capacidad de descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV en comparación con el producto sin revestir o en comparación con el óxido de zinc disponible en el mercado.

25 La velocidad de la descomposición de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice se encuentra que es 5% o menos, lo que demuestra que las partículas tienen una baja capacidad de descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV en comparación con el producto sin revestir o en comparación con el óxido de zinc disponible en el mercado.

30

TABLA 1

Aspectos medidos	Valores de Medida
Tamaño de partícula primaria (nm)	27
Espesor de la película de sílice (nm)	3
Relación de la intensidad del máximo de absorción infrarroja. Valor I	0,45
Índice de refracción de la película de sílice	1,443
Actividad de la auto-oxidación de la tetralina (Pa/min)	39
Velocidad de la degradación del color amarillo anaranjado (ΔABS_{490} /horas)	0
Velocidad de descomposición determinada por el método del Parasol 1789 (ΔABS_{340} /horas)	0,002
Relación de descomposición determinada por el método del etilhexil parametoxicinamato (%)	0,5

60 Al óxido de zinc revestido con sílice (97 partes en peso), se añade una disolución de dimetilpolisiloxano (3 partes en peso, KF96-100CS, producto de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) en diclorometano, y la mezcla se mezcla bien mediante un mezclador Henschel (producto de Mitsui-Miike). Posteriormente, se elimina el disolvente a 90°C bajo secado al vacío, y el material seco se calcina durante seis horas a 200°C, para de esa manera producir óxido de zinc revestido con sílice con una superficie hidrófoba. La cantidad de partículas grandes (5 μm o más) contenida en el polvo
65 que contiene óxido de zinc revestido con sílice así obtenido, se encuentra que es 1,6% en peso. Los resultados relativos a la liberación de los iones de zinc se muestran en la Tabla 2.

ES 2 347 779 T3

El óxido de zinc revestido con sílice de la presente invención exhibe una muy reducida liberación de los iones de zinc a diferentes valores de pH en comparación con el óxido de zinc sin revestir, y la cantidad de iones de zinc en el agua purificada se encuentra que es tan baja como 0,5 ppm o menos. Cuando la superficie del óxido de zinc revestido con sílice de la presente invención se trata de forma adicional con un material de imparte características hidrófobas, se suprime la liberación de los iones de zinc a diferentes valores de pH. Por lo tanto, también se espera que las composiciones de materiales de polímeros orgánicos o de sus productos de forma impartida exhiban el excelente efecto de impedir la liberación de los iones de zinc, cuya liberación podría producirse al contacto con una disolución ácida o alcalina.

TABLA 2

	Iones de zinc liberados (ppm)		
	Agua purificada (pH 6,4)	Disolución de NH ₃ al 1 % (pH 11,4)	Disolución de ácido nítrico al 0,01 % (pH 2,5)
Partículas de óxido de zinc revestidas con sílice del Ejemplo 1	< 0,5	20	9
Partículas de óxido de zinc revestidas con sílice y de superficie hidrófoba del Ejemplo 1	< 0,5	2	1
Partículas de óxido de zinc sin revestir de partida del Ejemplo 1	8	480	91

Por otra parte, se somete al polvo de superficie hidrófoba a una clasificación de precisión de formato en seco mediante el uso de un turbo-clasificador (producto de Nisshin Engineering K. K.). La cantidad de partículas grandes (5 μ m o más) en el polvo que contiene óxido de zinc revestido con sílice así obtenido se encuentra que es 0,02% en peso.

El polvo así obtenido que contiene el óxido de zinc revestido con sílice (20 partes en peso) y el polipropileno (80 partes en peso, PW600N, producto de SunAllomer Ltd.) se mezclan en un super-mezclador (producto de Kawada K. K.) durante tres minutos a 600 rpm. Posteriormente, la mezcla se amasa en una extrusora de tornillo de doble dirección diferente de 30 mm (producto de Nakatani K. K.), para de ese modo producir una mezcla madre de composición de material de polímero orgánico.

La capacidad para ser procesada de la mezcla madre de composición de material de polímero orgánico así obtenida por un Labo Plastomill se evalúa bajo una condición térmica de 230 (entrada) -230 - 230 - 230°C. Como se desprende de la Tabla 3, se encuentra que el aumento de la presión de la resina es tan bajo como 1,3 MPa, y que la capacidad para ser procesada es buena.

La mezcla madre de composición del material de polímero orgánico así obtenida se diluye con PW600N (producto de SunAllomer Ltd.), y se realiza un ensayo para investigar el nivel al que se deteriora la resistencia a la intemperie por la acción fotocatalítica.

Los valores del enturbiamiento de la película antes y después de someter a la película a la cámara de intemperie y radiación solar de super larga duración son 18,2 y 18,6, respectivamente, y se encuentra que las variaciones del enturbiamiento son tan pequeñas como 0,4, lo que indica un deterioro minimizado de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica. Esto demuestra que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas causan al polipropileno un deterioro extremadamente bajo de la resistencia a la intemperie por la acción fotocatalítica.

ES 2 347 779 T3

Ejemplo 2

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se usa polietileno (Japan Polyolefins Co., Ltd., JH607C) en lugar de polipropileno (producto de SunAllomer Ltd., PW600N), para de ese modo producir una mezcla madre de composición de material de polímero orgánico.

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se evalúa la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida por un Labo Plastomill. Como resultado, se encuentra que el aumento en la presión de la resina es tan bajo como 0,7 MPa, y que la capacidad para ser procesada es buena.

La mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida se diluye con polietileno (producto de Japan Polyolefins Co., Ltd., JH607C), y se realiza un ensayo del deterioro de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica. Como resultado, se encuentra que la variación del enturbiamiento es tan pequeña como 0,2, lo que indica un deterioro minimizado de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica. Esto demuestra que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas causan al polietileno un deterioro extremadamente bajo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica.

Ejemplo 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se usa poliamida (producto de EMS-Showa Denko K. K., A28GM) en lugar de polipropileno (producto de SunAllomer Ltd., PW600N), para de ese modo producir una mezcla madre de composición de material de polímero orgánico.

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se cambia la condición térmica a 270 (entrada) - 270 - 270 °C, y se evalúa la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida por un Labo Plastomill. Como resultado, se encuentra que el aumento en la presión de la resina es tan bajo como 2,1 MPa, y que la capacidad para ser procesada es buena.

Ejemplo 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 para producir las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice, con la excepción de que se usa polvo de óxido de titanio (óxido de titanio de gran pureza F-4; tamaño de partícula primaria 30 nm, producto de Showa Titanium Co., Ltd.) como materia prima, para obtener finas partículas de óxido de titanio revestidas con sílice.

Al óxido de titanio de revestido con sílice así obtenido (94 partes en peso), se añade una disolución de dimetilpolisiloxano (6 partes en peso, KF96-100CS, producto de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) en diclorometano, y la mezcla se mezcla bien con un mezclador Henschel (producto de Mitsui-Miike). Posteriormente, se elimina el disolvente a 90°C mediante secado a vacío, y el material seco se calcina durante seis horas a 200°C, para de ese modo producir óxido de titanio revestido con sílice y con una superficie hidrófoba. La cantidad de partículas grandes (5 μm o más) contenida en el polvo de óxido de titanio revestido con sílice así obtenido, se encuentra que es 1,5% en peso.

Por otra parte, el polvo de superficie hidrófoba se somete a clasificación de precisión de formato en seco mediante el uso de un turbo-clasificador (producto de Nissin Engineering K. K.). La cantidad de partículas grandes (5 μm o más) en el polvo de óxido de titanio revestido con sílice así obtenido se encuentra que es 0,02% en peso.

Posteriormente, el polvo de óxido de titanio revestido con sílice así obtenido (30 partes en peso) y el polvo de óxido de zinc revestido con sílice clasificado (como el del Ejemplo 1) (70 partes en peso) se mezclan de manera uniforme, y luego se obtiene un polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice.

La cantidad de partículas grandes (5 μm o más) en el polvo así obtenido que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice se encuentra que es 0,02% en peso.

El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice (20 partes en peso) y polipropileno (80 partes en peso, PW600N, producto de SunAllomer Ltd.) se mezclan en un super-mezclador (producto de Kawada K. K.) durante tres minutos a 600 rpm. Posteriormente, la mezcla se amasa en una extrusora de tornillo de doble dirección diferente de 30 nm (producto de Nakatani K. K.), para producir de ese modo una mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico.

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida se evalúa con un Labo Plastomill. Como resultado, se encuentra que el aumento en la presión de la resina es tan bajo como 1,0 MPa, y que la capacidad para ser procesada es buena.

Por otra parte, cuando se somete a la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida a un ensayo de una manera similar al descrito en el Ejemplo 1 sobre el deterioro de la resistencia a la

ES 2 347 779 T3

intemperie causada por la acción fotocatalítica, se encuentra que la variación del enturbiamiento es tan baja como 0,7, lo que indica un deterioro mínimo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica.

5 Ejemplo Comparativo 1

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se usa polvo sin clasificar que contiene óxido de zinc revestido con sílice en lugar del polvo clasificado que contiene óxido de zinc revestido con sílice, para de ese modo producir una mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico.

10

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se evalúa la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida por un Labo Plastomill. Como resultado, se encuentra que el aumento en la presión de la resina es tan alto como 8,6 MPa y que la capacidad para ser procesada es pobre.

15

Sin embargo, como resultado de un ensayo realizado similar al descrito en el Ejemplo 1 sobre la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida para investigar el nivel al que se deteriora la resistencia a la intemperie por la acción fotocatalítica, se encuentra que la variación del enturbiamiento de la película es tan pequeña como 0,5, lo que indica el deterioro minimizado de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica. Esto demuestra que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas sufren un deterioro mínimo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica frente al polipropileno.

20

Ejemplo Comparativo 2

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, con la excepción de que se emplea el polvo que contiene óxido de zinc revestido con sílice usado en Ejemplo Comparativo 1, para de ese modo producir una mezcla madre de una composición de material de polímero orgánico. De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2, se evalúa la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de una composición de material de polímero orgánico así obtenida por una Labo Plastomill. Como resultado, se encuentra que un aumento de la presión de la resina es tan alto como 3,5 MPa, y que la capacidad para ser procesada es pobre.

30

Por otra parte, cuando se somete a la mezcla madre de una composición de material de polímero orgánico así obtenida a un ensayo de una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2 sobre el deterioro de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica, se encuentra que la variación del enturbiamiento de la película es tan baja como 0,3, lo que indica un deterioro mínimo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica. Esto demuestra que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas sufren un deterioro mínimo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica frente al polietileno.

35

40 Ejemplo Comparativo 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 3, con la excepción de que se emplea el polvo que contiene óxido de zinc revestido con sílice usado en el Ejemplo Comparativo 1, para de ese modo producir una mezcla madre de una composición de material de polímero orgánico. De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 3, se evalúa la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de una composición de material de polímero orgánico así obtenida por un Labo Plastomill. Como resultado, se encuentra que un aumento en la presión de la resina es tan alto como 15 MPa o superior, y que la capacidad para ser procesada es pobre.

45

50 Ejemplo Comparativo 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se usa óxido de zinc de alta pureza (UFZ-40; tamaño de partícula primaria 27 nm, producto de Showa Titanium Co., Ltd.) en lugar del polvo que contiene partículas de óxido de zinc revestidas con sílice antes de ser tratadas con un material que imparte características hidrófobas, para de ese modo producir una mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico. De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se evalúa la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida por un Labo Plastomill. Como resultado, se encuentra que el aumento en la presión de la resina es tan alto como 4,2 MPa, y que capacidad para ser procesada es pobre.

55

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida se somete a un ensayo sobre el deterioro de la resistencia a la intemperie causado por la acción fotocatalítica. Como resultado, se encuentra que la variación del enturbiamiento de la película es tan alta como 8,2, lo que indica un deterioro significativo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica. Esto demuestra que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas sufren un deterioro significativo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica frente al polipropileno.

65

ES 2 347 779 T3

Ejemplo Comparativo 5

Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, con la excepción de que se usa óxido de zinc de alta pureza (UFZ-40; tamaño de partícula primaria 27 nm, producto de Showa Titanium Co., Ltd.) en lugar del polvo que contiene las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice antes de ser tratadas con un material que imparte características hidrófobas, para de ese modo producir una mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico. De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2, se evalúa la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de la composición del material de polímero orgánico así obtenida por un Labo Plastomill. Como resultado, se encuentra que el aumento en la presión de la resina es tan alto como 6,5 MPa, y que la capacidad para ser procesada es pobre.

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 2, la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida se somete a un ensayo sobre el deterioro de la resistencia a la intemperie causado por la acción fotocatalítica. Como resultado, se encuentra que la variación del enturbiamiento de la película es tan alta como 6,5, lo que indica un deterioro significativo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica. Esto demuestra que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas sufren un deterioro significativo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica frente al polipropileno.

Ejemplo Comparativo 6

Se calienta una suspensión acuosa de partículas de óxido de zinc (óxido de zinc de gran pureza de UFZ-40; tamaño de partícula primaria 27 nm, producto de Showa Titanium Co., Ltd.) (concentración de ZnO: 50 g/L) a 80°C. Bajo agitación, se añade a la suspensión una disolución acuosa de silicato de sodio (la relación de SiO₂ a óxido de zinc: 10% en peso). Se deja madurar a la mezcla durante 10 minutos y, posteriormente, se añade ácido sulfúrico durante 60 minutos bajo agitación, por lo que la mezcla se neutraliza a pH 6,5. Se deja madurar a la mezcla durante 30 minutos, y luego se somete a la suspensión resultante a filtración y lavado con agua, seguido de secado con calor durante cinco horas a 130°C. El producto seco así obtenido se muele en un molino de chorro, para de ese modo producir un polvo que contiene óxido de zinc revestido con sílice. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que se usa el polvo en lugar de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice sin tratamiento hidrófobo, por lo que se obtiene una mezcla madre de una composición de material de polímero orgánico.

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, se evalúa la capacidad para ser procesada de la mezcla madre de la composición de material de polímero orgánico así obtenida por un Labo Plastomill. Como resultado, se encuentra que el aumento en la presión de la resina es tan bajo como 2,2 MPa, y que la capacidad para ser procesada es buena.

De una manera similar a la descrita en el Ejemplo 1, la mezcla madre de la composición del material de polímero orgánico así obtenida se somete a un ensayo sobre el deterioro de la resistencia a la intemperie causado por la acción fotocatalítica. Como resultado, se encuentra que la variación del enturbiamiento de la película es tan alta como 3,5, lo que indica un deterioro significativo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica. Esto demuestra que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice así obtenidas sufren un deterioro significativo de la resistencia a la intemperie causada por la acción fotocatalítica frente al polipropileno.

(Tabla pasa a página siguiente)

[Tabla 3]

	Clasificación	Resina	Capacidad para ser procesada. Aumento en la presión de la resina en el amasado de la composición	Deterioro de la resistencia a la intemperie por la acción fotocatalítica Enturbiamiento de la película		
				Inicial	Después de 180 horas de ensayo en cámara de intemperie	Variación
Ejemplo 1	Sí	PP	1,3 MPa	18,2	18,6	0,4
Ejemplo 2	Sí	PE	0,7 MPa	13,0	13,2	0,2
Ejemplo 3	Sí	PA	2,1 MPa	-	-	-
Ejemplo 4	Sí	PP	1,0 MPa	19,3	20,0	0,7
Ejemplo Comparativo 1	No	PP	8,6 MPa	18,5	19,0	0,5
Ejemplo Comparativo 2	No	PE	3,5 MPa	13,1	13,4	0,3
Ejemplo Comparativo 3	No	PA	15 MPa	-	--	-
Ejemplo Comparativo 4	Sí	PP	4,2 MPa	18,6	26,8	8,2
Ejemplo Comparativo 5	Sí	PE	3,1 MPa	12,6	19,1	6,5
Ejemplo Comparativo 6	Sí	PP	2,8 MPa	17,5	21,0	3,5

Aplicabilidad industrial

La presente invención facilita el procesado de películas delgadas y fibras finas dotadas de suficiente capacidad de protección frente a la radiación UV sin producir una resistencia a la intemperie deteriorada que de otro modo se puede causar por la acción fotocatalítica. La invención proporciona polvo de óxido de zinc revestido con sílice que contiene partículas grandes de $5\ \mu\text{m}$ o más en una cantidad de 0,1% en peso o menos; composiciones de material de polímero orgánico que contienen el polvo; y productos de forma impartida producidos a partir de las composiciones.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 347 779 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice en el que la superficie de cada partícula se reviste con sílice, en donde las partículas grandes de $5\ \mu\text{m}$ o más representan 0,1% en peso o menos, y en donde el número de partículas grandes se ha reducido por una clasificación de formato en seco.
- 10 2. Un polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice y de superficie hidrófoba en el que las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice cuyas superficies se han revestido con sílice se tratan de forma adicional con un agente que imparte características hidrófobas, en donde las partículas grandes de $5\ \mu\text{m}$ o más representan 0,1% en peso o menos, y en donde el número de partículas grandes se ha reducido por una clasificación de formato en seco.
- 15 3. El polvo según la reivindicación 2, en donde el agente que imparte características hidrófobas es uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en aceites de siliconas, alcoxisilanos, agentes de acoplamiento de silano, y sales de ácidos grasos superiores.
- 20 4. El polvo según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice tienen un revestimiento de sílice de 0,5 a 100 nm de espesor (determinado por TEM).
- 25 5. El polvo según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice tienen un tamaño promedio de partícula primaria de 1 a 200 nm (determinado por TEM).
- 30 6. El polvo según se reivindica en la reivindicación 2 ó 3, en donde las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice y de superficie hidrófoba tienen un tamaño promedio de partícula primaria de 5 a 120 nm y un espesor de película de sílice de 0,5 a 25 nm.
- 35 7. El polvo según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación I de la intensidad del máximo de absorción de infrarrojos de la película de sílice de las finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice de 1.150 a $1.250\ \text{cm}^{-1}$ a la de 1.000 a $1.100\ \text{cm}^{-1}$ determinada sobre un espectro de absorción de infrarrojos es 0,2 o más ($I = I1/I2$; donde I1 denota la intensidad del máximo de absorción de 1.150 a $1.250\ \text{cm}^{-1}$ y I2 denota la intensidad del máximo de absorción de 1.000 a $1.100\ \text{cm}^{-1}$), y la película de sílice tiene un índice de refracción de 1,435 o más.
- 40 8. El polvo según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el polvo exhibe una actividad fotocatalítica de 60 Pa/min o menos medida a través del método de la auto-oxidación de la tetralina.
- 45 9. El polvo según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el polvo exhibe una velocidad de deterioro del color del colorante ($\Delta\text{ABS}_{490}/\text{hora}$) de 0,1 o menos medida a través del método del amarillo anaranjado.
- 50 10. El polvo según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el polvo exhibe una velocidad de la descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV ($\Delta\text{ABS}_{340}/\text{hora}$) de 0,01 o menos, medida a través del método del Parasol 1789.
- 55 11. El polvo según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el polvo exhibe un porcentaje de descomposición del material orgánico absorbente de radiación UV del 5% o menos medido a través del método del etilhexil p-metoxicinamato.
- 60 12. El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que contiene óxido de titanio.
- 65 13. El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica la reivindicación 12, en donde contiene de forma adicional el óxido de titanio en una cantidad de 2 partes en peso a 5 partes en peso en base a 10 partes en peso de óxido de zinc.
14. El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice según se reivindica en la reivindicación 12 ó 13, en donde al menos una parte del óxido de titanio está revestido con sílice.
15. El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde el óxido de titanio contiene un cristal mixto con un enlace titanio-oxígeno-silicio en sus partículas primarias.
16. El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica en la reivindicación 15, en donde cuando el área de la superficie específica BET del óxido de titanio esta representada por "A, m^2/g " y el contenido de SiO_2 está representado por "%, en peso B", la relación de B/A es de 0,02 a 0,5.
17. El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica en la reivindicación 15 ó 16, en donde el área de la superficie específica BET del óxido de titanio es 10 a 200 m^2/g .

ES 2 347 779 T3

18. El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en donde el tamaño promedio de la partícula primaria del óxido de titanio es $0,008 \mu\text{m}$ a $0,15 \mu\text{m}$.

5 19. El polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en donde el óxido de titanio tiene una estructura núcleo/carcasa (núcleo)/(cáscara), en donde el núcleo es la estructura rica en TiO_2 y la carcasa es la estructura rica en SiO_2 .

10 20. Una composición de material de polímero orgánico que contiene un polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, y una resina termoplástica.

15 21. Una composición de material de polímero orgánico que consiste esencialmente en un polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, y una resina termoplástica.

20 22. La composición de material de polímero orgánico como se reivindica en la reivindicación 20 ó 21, en donde la resina termoplástica se selecciona del grupo que consiste en polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, poliamidas, poliésteres y policarbonatos.

23. Un producto de forma-impartida de una composición de material de polímero orgánico como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22.

25 24. El producto de forma-impartida como se reivindica en la reivindicación 23, que se selecciona del grupo que consiste en fibras, hilos, películas, cintas, productos huecos, y estructuras de múltiples capas.

30 25. Un objeto que comprende un producto de forma-impartida como se reivindica en la reivindicación 23 ó 24 y seleccionado del grupo que consiste en materiales de construcción para mobiliario de interior y acabado exterior, maquinaria, materiales de decoración de exteriores e interiores para automóviles, productos de vidrio, aparatos eléctricos, materiales agrícolas, aparatos electrónicos, herramientas, vajillas, artículos de baño, productos para el baño, muebles, ropa, telas tejidas, telas no tejidas, productos de tela, productos de cuero, productos de papel, artículos deportivos, futones, contenedores, anteojos, letreros, tubos, cables, soportes, materiales sanitarios, piezas de automóvil, productos para al aire libre tales como tiendas de campaña, medias, mallas, calcetines, guantes y máscaras.

35 26. El material cosmético que comprende el polvo que comprende finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

40 27. Un proceso para producir finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

poner una composición para formar un revestimiento de sílice en contacto con materia prima de partículas de óxido de zinc cuyas partículas primarias tienen un tamaño promedio de partícula de 5 nm a 200 nm , en donde la composición para formar el revestimiento de sílice contiene al menos la siguiente composición:

45 1) ácido silícico que no contiene ni un grupo orgánico ni un halógeno, o un precursor capaz de producir tal ácido silícico,

50 2) agua,

3) un álcali, y

4) un disolvente orgánico,

55 por el que las superficies de las partículas de óxido de zinc se revisten selectivamente con un revestimiento de sílice, y

60 someter a las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice a una clasificación de formato en seco para reducir el número de partículas grandes.

28. El proceso según la reivindicación 27, en donde dicha composición para formar el revestimiento de sílice tiene una relación de agua/disolvente orgánico en volumen que está dentro de un intervalo de $0,1$ a 10 , y un contenido de silicio que está dentro de un intervalo de $0,001$ a 5 mol/L .

65 29. Un proceso para producir finas partículas de óxido de zinc revestidas con sílice y de superficie hidrófoba según la reivindicación 2, que comprende las etapas de:

ES 2 347 779 T3

poner una composición para formar un revestimiento de sílice en contacto con una materia prima de partículas de óxido de zinc cuyas partículas primarias tienen un tamaño promedio de partícula de 5 nm a 200 nm, en donde la composición para formar el revestimiento de sílice contiene al menos la siguiente composición:

- 5 1) ácido silícico que no contiene ni un grupo orgánico ni un halógeno, o un precursor capaz de producir tal ácido silícico,
 2) agua,
10 3) un álcali, y
 4) un disolvente orgánico,

15 por el que las superficies de las partículas de óxido de zinc se revisten selectivamente con un revestimiento de sílice,

20 someter a las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice producidas a un tratamiento de superficie con un agente que imparte características hidrófobas para obtener partículas de óxido de zinc revestidas con sílice y de superficie hidrófoba, y

25 someter a las partículas de óxido de zinc revestidas con sílice y de superficie hidrófoba obtenidas a clasificación de formato en seco para reducir el número de partículas grandes.

30 30. El proceso según la reivindicación 29, en donde dicha composición para formar el revestimiento de sílice tiene una relación de agua/disolvente orgánico en volumen que está dentro de un intervalo de 0,1 a 10, y un contenido de silicio está dentro de un intervalo de 0,001 a 5 mol/L.

30

35

40

45

50

55

60

65