



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014031059-9 B1



(22) Data do Depósito: 30/05/2013

(45) Data de Concessão: 09/02/2021

(54) Título: MÉTODO PARA RETARDAR FORMAÇÃO DE ORVALHO SOBRE A SUPERFÍCIE DE UM ARTIGO E ESTRUTURA DE REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA OBTENÍVEL PELO DITO MÉTODO

(51) Int.Cl.: C08J 7/04; C08K 3/36; C09D 7/00.

(30) Prioridade Unionista: 11/06/2012 EP 12171540.3.

(73) Titular(es): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY.

(72) Inventor(es): NAIYONG JING; CHRISTIANE STRERATH; MICHAEL JOST.

(86) Pedido PCT: PCT US2013043327 de 30/05/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/188121 de 19/12/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/12/2014

(57) Resumo: REVESTIMENTO DE NANOSSÍLICA PARA RETARDAMENTO DA FORMAÇÃO DE ORVALHO. A presente revelação está relacionada a revestimentos e artigos de nanopartículas de sílica, tais como, em particular, dispositivos retrorreflexivos, portando sobre eles revestimentos de nanopartículas de sílica. A presente revelação também é direcionada para um método para retardar a formação de orvalho sobre a superfície de um artigo, em particular, um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo.

“MÉTODO PARA RETARDAR FORMAÇÃO DE ORVALHO SOBRE A SUPERFÍCIE DE UM ARTIGO E ESTRUTURA DE REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA OBTENÍVEL PELO DITO MÉTODO”

Campo técnico

[001]A presente revelação está relacionada a revestimentos e artigos de nanopartículas de sílica, como em dispositivos retrorreflexivos específicos, tendo revestimentos de nanopartículas de sílica sobre eles. A presente revelação é também voltada para um método de retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo, em particular um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo.

Antecedentes

[002]Artigos tendo superfícies capazes de espalhar água são desejáveis para uma variedade de usos. Por exemplo, plásticos transparentes usados em ambientes enevoados ou úmidos, como janelas de estufas, devem evitar a formação de pequenas gotículas de água refletoras de luz que reduzem a transmissão de luz. Uma superfície espalhadora de água nesses materiais ajuda a manter sua transparência e minimiza a formação indesejável de estrias. Tais revestimentos espalhadores de água, também chamados de revestimentos antiembaçamento, são descritos, por exemplo, em WO 2009/140482 (Jing et al.) e WO 2010/017069 (Jing et al.). Os revestimentos antiembaçamento revelados nas referências acima no contexto de substratos transparentes são considerados resistentes à formação de pequenas gotículas de água condensadas que de outro modo reduziriam significativamente a transparência do substrato. Outras composições de revestimento antiembaçamento são reveladas em WO 2009/085680 (Chen et al.) e WO 2011/002838 (Jing et al.), em que as composições de revestimento compreendem nanopartículas de sílica funcionalizadas na superfície são descritas por serem particularmente úteis em equipamentos de proteção pessoal como

máscaras faciais, escudos e óculos protetores.

[003]Características de espalhamento de água também são desejáveis em artigos usados em aplicações externas, como placas de trânsito que empregam laminação retrorreflexiva. A laminação retrorreflexiva tem a capacidade de retornar quantidades substanciais de luz incidente de volta para a fonte de luz. Essa transmissão de luz para e de uma laminação retrorreflexiva é prejudicada por gotas de chuva aderentes e em particular pela formação de orvalho.

[004]Uma forma destacada de precipitação que afeta a transmissão de luz ou a reflexão de luz é a formação de orvalho. O orvalho pode ser particularmente problemático, pois ocorre predominantemente à noite quando a laminação retrorreflexiva está funcionando. Quando presente sobre uma placa de trânsito sob a forma de gotas d'água grandes, o orvalho pode perturbar a trajetória de luz incidente e retrorreflexiva. Isso pode tornar muito mais difícil que as informações na placa sejam lidas pelos motoristas. Em alguns casos, o acúmulo de grandes gotas d'água sobre a superfície da placa de trânsito retrorreflexiva pode resultar na completa perda de refletividade ou um assim chamado blecaute de acordo com o qual a placa de trânsito se torna completamente ineficaz para exibir informações úteis, quando não vitais, para motoristas ou observadores. Em contraste, quando o orvalho é espalhado suavemente na forma de uma camada transparente sobre uma superfície da placa de trânsito retrorreflexiva, as informações da placa são muito mais fáceis de ler, pois a camada fina e lisa de água resultante não direciona de forma errada e significativa a trajetória da luz incidente e retrorreflexiva em uma grande extensão.

[005]Os revestimentos revelados na técnica não são sempre satisfatórios quando se trata de impedir a formação de orvalho, especialmente sobre a superfície de artigos retrorreflexivos usados em aplicações externas. Prevenir ou reduzir a formação de orvalho, em particular em um ambiente externo, é mais um requisito rigoroso do que fornecer antiembaçamento, especialmente em termos de

durabilidade, estabilidade sob raios UV e/ou resistência à abrasão fornecidos pelo revestimento correspondente.

[006]WO 2005/103172 (Iyer et al.) revela um assim chamado revestimento resistente ao orvalho, em que o revestimento resistente ao orvalho descrito compreende partículas de sílica alongadas tendo uma razão de aspecto maior que 1. Outras formas alternativas de prevenção de formação de orvalho sobre substratos são descritas na seção de Antecedentes deste pedido de patente.

[007]Sem contestar as vantagens técnicas associadas aos revestimentos antiembaçamento e resistentes ao orvalho revelados na técnica, ainda há uma necessidade de um método de retardamento de formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, e para artigos revestidos e revestimentos tendo desempenho aprimorado em relação ao retardamento da formação de orvalho, durabilidade, estabilidade sob raios UV e/ou resistência à abrasão, em particular quando aplicados sobre a superfície de artigos retrorreflexivos usados em aplicações externas.

[008]Outras vantagens dos revestimentos, artigos revestidos e métodos da revelação serão aparentes com a descrição a seguir.

Sumário

[009]De acordo com um aspecto, a presente revelação se refere a um método para retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, em que o método compreende as etapas de:

a)fornecer um substrato;

b)colocar pelo menos parte da superfície do substrato em contato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

I.uma dispersão aquosa de uma mistura de nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula de 40 nanômetros ou menos e nanopartículas de

silica tendo um diâmetro médio de partícula maior que 40 nanômetros, em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5 e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

c) secar a composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento de nanopartículas de sílica no substrato e formando assim uma estrutura de revestimento; e

d) aplicar a estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do suporte retrorreflexivo.

[010]De acordo com outro aspecto, a presente revelação se refere a um método para retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, em que o método compreende as etapas de:

a)fornecer um substrato;

b)colocar pelo menos parte da superfície do substrato em contato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

i.uma dispersão aquosa de uma mistura de nanopartículas de sílica aciculares e nanopartículas de sílica esféricas, em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5 e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

c) secar a composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento de nanopartículas de sílica sobre o substrato e formando assim uma estrutura de revestimento; e

d) aplicar a estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do suporte retrorreflexivo.

[011]De acordo com mais outro aspecto, a presente revelação se refere a um método para retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, em que o método compreende as

etapas de:

a) fornecer um substrato;

b) colocar pelo menos parte da superfície do dito substrato em contato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

i. uma dispersão aquosa de partículas de núcleo-casca, em que cada partícula de núcleo-casca compreendendo um núcleo de polímero circundado por uma casca consistindo essencialmente em nanopartículas de sílica dispostas sobre o núcleo de polímero, em que a dita dispersão aquosa tem um pH menor que 5 e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

c) secar a composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento de nanopartículas de sílica sobre o substrato e formando assim uma estrutura de revestimento; e

d) aplicar a estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do suporte retrorreflexivo.

[012] Em outro aspecto, a presente revelação é voltada para uma estrutura de revestimento que compreende um substrato e um revestimento de nanopartículas de sílica sobre ele, em que o revestimento de nanopartículas de sílica pode ser obtido por qualquer um dos métodos acima descritos, e em que o substrato compreende um material selecionado do grupo consistindo em poli(met)acrilatos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[013] De acordo com mais um outro aspecto da presente revelação, é fornecido um artigo revestido que compreende um suporte e uma estrutura de revestimento conforme descrito acima sobre ele.

[014] Em mais um outro aspecto, a presente revelação é voltada para o uso de um revestimento de nanopartículas de sílica ou uma estrutura de revestimento conforme descrito acima para retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo.

Breve descrição das figuras

[015]A Figura 1 representa fotografias de um experimento de desempenho anticondensação realizado de um dia para o outro em um suporte de teste externo, enquanto as diferentes fotografias foram tiradas em momentos variados.

Descrição detalhada

[016]De acordo com um aspecto, a presente revelação se refere a um método para retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo (e voltado para uso externo), em que o método compreendendo as etapas de:

a)fornecer um substrato;

b)colocar pelo menos parte da superfície do substrato em contato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

i.uma dispersão aquosa de uma mistura de nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula de 40 nanômetros ou menos e nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula maior que 40 nanômetros, em que a dispersão aquosa tendo um pH menor que 5 e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

c) secar a composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento (sinterizado) das nanopartículas de sílica sobre o substrato e formando assim uma estrutura de revestimento; e

d) aplicar a estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do suporte retrorreflexivo.

[017]Composições adequadas de revestimentos de nanopartículas de sílica e métodos de fabricação das mesmas, para uso nesta execução do método de retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um substrato de acordo com a revelação, são descritos completamente em WO 2009/140482 (Jing et al.), cujo teor é aqui incorporado, por referência. De preferência, as nanopartículas de

silica tendo um diâmetro médio de partícula maior que 40 nanômetros para uso na presente invenção têm um diâmetro médio de partícula de 200 nanômetros ou menos, com mais preferência 180 nanômetros ou menos, com mais preferência ainda 150 nanômetros ou menos.

[018]No contexto da presente revelação, o diâmetro médio de partícula das nanopartículas de sílica para uso na presente invenção é determinado com o uso de técnicas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM), bem conhecidas pelos versados na técnica.

[019]Em um aspecto preferencial, a composição de revestimento de nanopartículas de sílica para uso nesta execução do método da presente revelação compreende:

a) uma dispersão aquosa de uma mistura de:

i. nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula de 30 nanômetros ou menos, de preferência 20 nanômetros ou menos, com mais preferência 10 nanômetros ou menos, com mais preferência ainda 5 nanômetros ou menos; com mais preferência ainda 4 nanômetros ou menos; e

ii. nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula maior que 40 nanômetros, de preferência maior que 60 nanômetros, com mais preferência maior que 80 nanômetros, com mais preferência ainda maior que 100 nanômetros;

em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5, de preferência menor que 4, com mais preferência menor que 3; e

b) um ácido que tem um pKa menor do que 5; de preferência menor do que 3, com mais preferência, menor do que 2, com mais preferência ainda menor que 0.

[020]De preferência, as nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula maior que 40 nanômetros para uso na presente invenção têm um diâmetro médio de partícula de 200 nanômetros ou menos, com mais preferência 180 nanômetros ou menos, com mais preferência ainda 150 nanômetros ou menos.

[021]De acordo com um outro aspecto, a presente revelação se refere a um método para retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo (e voltado para uso externo), em que o método compreende as etapas de:

a)fornecer um substrato;

b)colocar pelo menos parte da superfície do substrato em contato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

i.uma dispersão aquosa de uma mistura de nanopartículas de sílica aciculares e nanopartículas de sílica esféricas, em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5 e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

c) secar a composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento (sinterizado) das nanopartículas de sílica no substrato e formando assim uma estrutura de revestimento; e

d) aplicar a estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do suporte retrorreflexivo.

[022]Composições de revestimentos de nanopartículas de sílica adequadas e métodos de fabricação das mesmas, para uso nesta execução do método de retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um substrato de acordo com a revelação, são descritos completamente em WO 2010/017069 (Jing et al.), cujo teor é aqui incorporado, por referência.

[023]Em um aspecto preferencial, a composição de revestimento de nanopartículas de sílica para uso nesta execução do método da presente revelação, compreende:

a)uma dispersão aquosa de uma mistura de:

i.nanopartículas aciculares de sílica tendo um diâmetro médio de partícula compreendido entre 5 e 30 nanômetros, de preferência entre 7 e 25 nanômetros,

com mais preferência entre 8 e 20 nanômetros, com mais preferência ainda entre 9 e 15 nanômetros, e tendo um comprimento médio compreendido entre 20 e 300 nanômetros, de preferência entre 30 e 200 nanômetros, com mais preferência entre 35 e 150 nanômetros, com mais preferência ainda entre 40 e 100 nanômetros; e

ii. nanopartículas de sílica esféricas tendo um diâmetro médio de partícula de 30 nanômetros ou menos, de preferência 20 nanômetros ou menos, com mais preferência 10 nanômetros ou menos, com mais preferência ainda 5 nanômetros ou menos;

em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5, de preferência menor que 4, com mais preferência menor que 3; e

b) um ácido que tem um pKa menor do que 5, de preferência menor do que 3, com mais preferência, menor do que 2, com mais preferência ainda menor que 0.

[024]De acordo com mais um outro aspecto, a presente revelação se refere a um método para retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo (e voltado para uso externo), em que o método compreende as etapas de:

a) fornecer um substrato;

b) colocar pelo menos parte da superfície do dito substrato em contato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

i. uma dispersão aquosa de partículas de núcleo-casca, em que cada partícula de núcleo-casca compreende um núcleo de polímero circundado por uma casca consistindo essencialmente em nanopartículas de sílica, de preferência, nanopartículas de sílica não porosas, dispostas no núcleo de polímero, em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5, e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

c) secar a composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento

(sinterizado) das nanopartículas de sílica no substrato e formando assim uma estrutura de revestimento; e

d) aplicar a estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do suporte retrorreflexivo.

[025]Composições de revestimento de nanopartículas de sílica adequadas e métodos de fabricação das mesmas, para uso nesta execução do método de retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um substrato de acordo com a revelação, são descritos completamente em WO 2010/114700 (Jing et al.), cujo teor é aqui incorporado, por referência.

[026]De preferência, o núcleo de polímero das partículas de núcleo-casca para uso nesta execução do método da presente revelação, compreende um polímero selecionado do grupo que consiste em polímeros acrílicos, polímeros de poliuretano, polímeros de poliolefina inclusive poliolefinas funcionalizadas, polímeros de poliestireno e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[027]Com mais preferência, o núcleo de polímero das partículas de núcleo-casca para uso nesta execução do método da presente revelação compreende um polímero selecionado do grupo que consiste em polímeros acrílicos, polímeros de poliuretano, polímeros de poliolefina incluindo poliolefinas funcionalizadas, polímeros de poliestireno e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[028]Em um aspecto preferencial, a composição de revestimento de nanopartículas de sílica para uso nesta execução do método da presente revelação compreende:

a)uma dispersão aquosa de uma mistura de:

i.nanopartículas aciculares de sílica tendo um diâmetro médio de partícula compreendido entre 5 e 30 nanômetros, de preferência entre 7 e 25 nanômetros, com mais preferência entre 8 e 20 nanômetros, com mais preferência ainda entre 9 e 15 nanômetros, e tendo um comprimento médio compreendido entre 20 e

300 nanômetros, de preferência entre 30 e 200 nanômetros, com mais preferência entre 35 e 150 nanômetros, com mais preferência ainda entre 40 e 100 nanômetros;

ii. partículas de polímero (látex) compreendendo polímeros acrílicos e/ou polímeros de poliuretano; e

iii. nanopartículas de sílica esféricas tendo um diâmetro médio de partícula de 30 nanômetros ou menos, de preferência 20 nanômetros ou menos, com mais preferência 10 nanômetros ou menos, com mais preferência ainda 5 nanômetros ou menos;

em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5, de preferência menor que 4, com mais preferência menor que 3; e

b) um ácido que tem um pKa menor do que 5, de preferência menor do que 3, com mais preferência, menor do que 2, com mais preferência ainda menor que 0.

[029] Em outro aspecto preferencial, a composição de revestimento de nanopartículas de sílica para uso nesta execução do método da presente revelação compreende:

a) uma dispersão aquosa de uma mistura de:

i. nanopartículas de sílica esféricas tendo um diâmetro médio de partícula de 30 nanômetros ou menos, de preferência 20 nanômetros ou menos, com mais preferência 10 nanômetros ou menos, com mais preferência ainda 5 nanômetros ou menos;

ii. partículas de polímero (látex) compreendendo polímeros de poliuretano e/ou polímeros acrílicos; e

iii. nanopartículas de sílica esféricas tendo um diâmetro médio de partícula maior que 40 nanômetros, de preferência maior que 50 nanômetros, com mais preferência maior que 60 nanômetros, com mais preferência ainda maior que 70 nanômetros;

em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5, de preferência menor

que 4, com mais preferência menor que 3; e

b) um ácido que tem um pKa menor do que 5, de preferência menor do que 3, com mais preferência, menor do que 2, com mais preferência ainda menor que 0.

[030]Em ainda outro aspecto preferencial, a composição de revestimento de nanopartículas de sílica para uso nesta execução do método da presente revelação compreende:

a)uma dispersão aquosa de uma mistura de:

i.nanopartículas de sílica esféricas tendo um diâmetro médio de partícula de 30 nanômetros ou menos, de preferência 20 nanômetros ou menos, com mais preferência 10 nanômetros ou menos, com mais preferência ainda 5 nanômetros ou menos; e

ii.partículas de polímero (látex) compreendendo polímeros de poliuretano e/ou polímeros acrílicos; e

em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5, de preferência menor que 4, com mais preferência menor que 3; e

b) um ácido que tem um pKa menor do que 5, de preferência menor do que 3, com mais preferência, menor do que 2, com mais preferência ainda menor que 0.

[031]Em mais um outro aspecto preferencial, a composição de revestimento de nanopartículas de sílica para uso nesta execução do método da presente revelação compreende:

a)uma dispersão aquosa de uma mistura de:

i.nanopartículas aciculares de sílica tendo um diâmetro médio de partícula compreendido entre 5 e 30 nanômetros, de preferência entre 7 e 25 nanômetros, com mais preferência entre 8 e 20 nanômetros, com mais preferência ainda entre 9 e 15 nanômetros, e tendo um comprimento médio compreendido entre 20 e 300 nanômetros, de preferência entre 30 e 200 nanômetros, com mais preferência entre 35 e 150 nanômetros, com mais preferência ainda entre 40 e 100 nanômetros;

e

ii. partículas de polímero compreendendo polímeros de poliuretano e/ou polímeros acrílicos; e

em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5, de preferência menor que 4, com mais preferência menor que 3; e

b) um ácido que tem um pKa menor do que 5, de preferência menor do que 3, com mais preferência, menor do que 2, com mais preferência ainda menor que 0.

[032]No contexto da presente revelação, foi surpreendentemente descoberto que as camadas de revestimento de nanopartículas de sílica (acidificadas) conforme descrito acima fornecem inesperada capacidade de retardamento de formação de orvalho quando aplicadas a vários substratos. Sem o desejo de se vincular à teoria, acredita-se que isso se deve à natureza contínua e inorgânica do revestimento de nanopartículas de sílica fornecidos sobre substrato revestido, e em particular ao envolvimento de nanopartículas de sílica contínuas ligadas por sinterização ou rede inorgânica contínua de aglomerados de nanopartículas de sílica. Ainda sem o desejo de se vincular à teoria, acredita-se que as características de porosidade das camadas de revestimento de nanopartículas de sílica conforme descrito acima aumentam o assim chamado efeito capilar que, por sua vez, espalha rapidamente gotículas de água (incluindo gotículas de orvalho) em uma configuração em forma de folha.

[033]As camadas de revestimento de nanopartículas de sílica conforme descritas acima fornecem excelente capacidade de retardamento de formação de orvalho quando aplicadas a vários substratos, em particular a substratos que compreendem um material selecionado do grupo consistindo em materiais poliméricos como por exemplo filmes poliméricos e materiais laminares, vidro, cerâmica, material composto orgânico e inorgânico, metal e quaisquer combinações dos mesmos.

[034]Substratos aos quais as composições de revestimento da revelação podem ser aplicadas são, de preferência, transparentes ou translúcidos à luz visível. Em alguns aspectos, os substratos são feitos de poliéster (por exemplo, politereftalato de etileno, tereftalato de polibutileno), policarbonato, alil diglicol carbonato, poli(met)acrilatos, como polimetacrilato de metila, poliestireno, polissulfona, poliéter sulfona, homopolímeros de epóxi, polímeros de adição de epóxi com polidiaminas, poliditióis, copolímeros de polimetileno, superfícies fluoradas, ésteres de celulose como acetato e butirato, inclusive blendas e laminados dos mesmos.

[035]Tipicamente, o substrato está sob a forma de um filme, lâmina, painel ou chapa de material e pode fazer parte de um artigo como placas de trânsito, sinalização retrorreflexiva e gráfica, painéis informativos e de publicidade, placas de licença para veículos automotores, marcadores de pavimento, refletores e sistemas lineares de delineamento (LDS), painéis luminosos de publicidade, plataformas ou suportes de tela portando informações visuais, vitrais arquitetônicos, quadros decorativos de vidro, janelas e para-brisas de veículos motorizados, óculos de proteção e quaisquer combinações dos mesmos. Os revestimentos de nanopartículas de sílica podem, se for desejado, opcionalmente cobrir apenas uma porção do artigo, por exemplo, apenas a seção que compreende informações visuais pode ser revestida. O substrato pode ser plano, curvo ou formatado.

[036]Em outras modalidades, o substrato não precisa ser transparente. Essa execução específica se aplica, por exemplo, a substratos como filmes flexíveis usados em gráficos e sinalização. Filmes flexíveis podem ser produzidos a partir de poliésteres como PET (politereftalato de etileno) ou poliolefinas como PP (polipropileno), PE (polimetileno) e PVC (cloreto de polivinila) são tipicamente preferenciais. O substrato pode ser formado como um filme com o uso de técnicas de fabricação de filme convencionais, como extrusão da resina de substrato em um

filme e a orientação opcional uniaxial ou biaxial do filme extrudado. O substrato pode ser tratado para otimizar a adesão entre o substrato e as camadas de revestimento de nanopartículas de sílica conforme descrito acima com o uso de, por exemplo, tratamento químico, tratamento Corona como corona de ar ou nitrogênio, plasma, chama, tratamento de lâmpada de flash ou radiação actínica. Se desejado, uma camada de fixação adicional pode ser aplicada entre o substrato e a composição de revestimento para aumentar a adesão intercamada. O outro lado do substrato também pode ser tratado com o uso dos tratamentos descritos acima para melhorar a adesão entre o substrato e um adesivo. O substrato pode ser dotado de elementos gráficos, como palavras ou símbolos, conforme conhecido na técnica.

[037]De preferência, o substrato para uso na presente invenção compreende um material polimérico orgânico, selecionado, de preferência, do grupo consistindo em poli(met)acrilatos, poliuretanos, poliésteres, policarbonatos, poliolefinas, e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. Em outro aspecto preferencial, o substrato para uso na presente invenção compreende polímeros orgânicos funcionais selecionados dentre copolímeros de polímeros orgânicos funcionais e não funcionais.

[038]Em um aspecto mais preferencial, o substrato para uso na presente invenção compreende poli(met)acrilatos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. Com mais preferência, o substrato compreende polimetacrilato de metila, com mais preferência ainda o polimetacrilato de metila modificado por impacto. De acordo com um aspecto ainda mais preferencial, o substrato consiste essencialmente em polimetacrilato de metila.

[039]As camadas de revestimento de nanopartículas de sílica para uso no método da presente revelação são substancialmente uniformes em espessura e são aderidas de forma durável ao substrato. Os revestimentos de sílica para uso na presente invenção podem, ainda, fornecer uma superfície hidrofílica ao substrato e é

particularmente útil em fornecer uma superfície hidrofílica aos substratos de polímero hidrofóbico. Os revestimentos de sílica para uso na presente invenção podem também fornecer propriedades antiembaçamento. Os revestimentos de sílica para uso na presente invenção podem também fornecer, de preferência, resistência à abrasão seca e úmida e propriedades deslizantes aos substratos revestidos, em particular materiais poliméricos, como filme e materiais laminares, aprimorando assim sua manuseabilidade.

[040] Revestimentos que resultam das composições de nanopartículas de sílica, conforme descrito acima, podem, ainda, fornecer uma superfície hidrofílica resistente à água e mecanicamente durável a um substrato, como vidro e substratos poliméricos, e boas propriedades antiembaçamento sob uma variedade de condições de temperatura e alta umidade. Ademais, os revestimentos de sílica para uso na presente invenção podem fornecer, ainda, camadas protetoras e exibir a remoção por enxágue de contaminantes orgânicos, inclusive alimentos e óleos de máquina, tintas, poeira e sujeira, quando a estrutura nanoporosa dos revestimentos tende a impedir a penetração por moléculas oligoméricas e poliméricas.

[041] Vantajosamente, os revestimentos de nanopartículas de sílica para uso na presente invenção podem, ainda, fornecer excelente resistência ao risco, assim como proteção duradoura contra acúmulo de sujeira e manchas, em particular de minerais produtores de manchas e depósitos de sabão. Outras vantagens incluem revestimentos mais uniformes, melhor adesão aos substratos, maior durabilidade e aumento da estabilidade sob raios UV do revestimento, aumento da transmissividade e facilidade de limpeza em que o contaminante pode ser enxaguado da superfície revestida. Ainda vantajosamente, composições para revestimento de nanopartículas de sílica para uso na presente invenção são estáveis durante o armazenamento, por exemplo, elas não gelificam, escurecem ou se deterioram de outro modo significativamente.

[042]Os métodos da revelação não exigem solvente ou tensoativos para o revestimento sobre substratos e, portanto, são menos arriscados e não adicionam compostos orgânicos voláteis (VOCs) ao ar. Inesperadamente, as composições de revestimento de nanopartículas de sílica, quando acidificadas, poderiam ser revestidas diretamente sobre substratos hidrofóbicos orgânicos e inorgânicos sem solventes orgânicos ou tensoativos. A propriedade de umedecimento dessas dispersões aquosas de nanopartícula inorgânica sobre superfícies hidrofóbicas, como politereftalato de etileno (PET), policarbonato (PC) ou poliacrilatos (por exemplo, PMMA) é uma função do pH das dispersões e do pKa do ácido. Em contrapartida, as composições de revestimento formam gotículas sobre os substratos orgânicos em um pH neutro ou básico.

[043]Sem o desejo de se vincular à teoria, acredita-se que as ligações químicas entre nanopartículas de sílica são formadas através de ligação de siloxano catalisada por ácido em combinação com grupos silanol protonados nas superfícies de nanopartícula e acredita-se que essas nanopartículas de sílica ligadas por sinterização catalisada por ácido explicam a capacidade de revestimento sobre superfícies orgânicas hidrofóbicas, já que esses grupos tendem a ser ligados, absorvidos ou fixados de outro modo de maneira durável às superfícies hidrofóbicas.

[044]Embora revestimentos à base de solvente orgânico aquoso de dispersões de sílica de nanopartícula tenham sido descritos, tais misturas de água e solventes orgânicos tipicamente sofrem de taxas de evaporação diferentes que resultam em composições em mudança contínua da fase líquida, que conseqüentemente muda as propriedades de revestimento; resultando em uniformidade insatisfatória e defeitos. O solvente orgânico pode também fazer com que as dispersões de nanopartículas de sílica sejam instáveis. Embora os tensoativos possam ajudar na propriedade de molhagem das dispersões, os mesmos interferem na adesão de substrato interpartículas e interfacial, e

frequentemente produzem revestimentos não uniformes e contendo defeito.

[045]Medições de dispersão de luz nessas soluções de dispersão acidificadas indicam que essas nanopartículas de sílica tendem a se aglomerar, fornecendo (depois do revestimento e secagem) redes porosas tridimensionais de nanopartículas de sílica, em que cada nanopartícula parece estar firmemente ligada às nanopartículas adjacentes. Micrografias revelam tais ligações como “gargalos” de sílica entre partículas adjacentes que são criadas pelo ácido na ausência de fontes de sílica, como tetraalcóxissilanos. Sua formação é atribuída à ação catalítica de ácido forte na fabricação e rompimento de ligações siloxano. Surpreendentemente, as dispersões acidificadas parecem ser estáveis quando o pH é menor que 5, em particular na faixa de 2 a 4 no ponto isoelétrico das nanopartículas de sílica.

[046]No contexto da presente revelação, a expressão “revestimento sinterizado de nanopartículas de sílica” ou “revestimento de nanopartículas de sílica compreendendo nanopartículas de sílica sinterizadas” designa uma camada de revestimento de nanopartículas de sílica obtida a partir de uma composição de revestimento que compreende nanopartículas de sílica acidificadas, após a dita composição de revestimento que compreende nanopartículas de sílica acidificadas ter sido submetida a uma etapa de secagem adequada.

[047]No contexto da presente revelação, as expressões “nanopartículas de sílica sinterizadas”, “nanopartículas de sílica sinterizadas por ácido”, “nanopartículas de sílica ligadas por sinterização catalisada por ácido” ou “nanopartículas de sílica ligadas por sinterização” podem ser usadas de forma intercambiável.

[048]Sem o desejo de se vincular à teoria, acredita-se que o revestimento de nanopartículas de sílica compreendendo nanopartículas de sílica sinterizadas, conforme descrito na presente invenção, compreende um agregado ou aglomeração de nanopartículas de sílica ligadas de modo a formar uma rede porosa tridimensional. O termo “poroso” refere-se à presença de espaços vazios entre as

nanopartículas de sílica criados quando as nanopartículas formam um revestimento contínuo.

[049]As nanopartículas de sílica para uso na presente invenção são, de preferência, dispersões de nanopartículas de sílica de tamanho submicrônico em uma mistura aquosa ou em água/solvente orgânico. O tamanho médio de partícula pode ser alternativamente determinado com o uso de técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, bem conhecidas pelos versados na técnica. As partículas de sílica são, de preferência, de superfície não modificada.

[050]As nanopartículas para uso na presente invenção geralmente têm uma área de superfície específica maior que cerca de 50 m²/grama, de preferência maior que 200 m²/grama e com mais preferência maior que 400 m²/grama. As partículas têm, de preferência, distribuições de tamanho de partícula estreitas, ou seja, uma polidispersidade de 2,0 ou menos, de preferência 1,5 ou menos. Se desejado, partículas de sílica maiores podem ser adicionadas, em quantidades limitadas que não diminuam prejudicialmente a capacidade de revestimento da composição sobre um substrato selecionado, e não reduzam a transmissividade e/ou a capacidade hidrofílica e/ou não aumentem a opacidade.

[051]Sóis de sílica inorgânica adequados de partículas esféricas porosas e não porosas em meio aquoso são bem conhecidos na técnica e disponíveis comercialmente. Os sóis de sílica em água ou soluções de água e álcool estão disponíveis comercialmente sob nomes comerciais tais como LUDOX (produzido pela E.I. du Pont de Nemours and Co., Dellnc., Wilmington, EUA), NYACOL (disponível junto à Nyacol Co., Ashland, MA) ou NALCO (produzido pela Ondea Nalco Chemical Co Ill., Oak Brook, EUA). Um sol de sílica útil é NALCO 2326, disponível como sol de sílica com tamanho de partícula médio de 5 nanômetros, pH 10,5, e teor sólido de 15%, em peso. Outras nanopartículas de sílica comercialmente disponíveis para uso na presente invenção incluem NALCO 1050, NALCO 1115,

NALCO 1130, NALCO 2329, NALCO 8699 e NALCO TX11561, disponíveis comercialmente junto à NALCO Chemical Co.; REMASOL SP30, disponível comercialmente junto à Remet Corp. de Utica, NY, EUA; LUDOX SM, disponível comercialmente junto à E. I. du Pont de Nemours Co., Inc.; LI-518 e SI-5540, disponível comercialmente junto à Silco company. Outros sóis em dispersão de água comercialmente disponíveis estão disponíveis sob nomes comerciais como Levasil ou Bindzil (produzidos pela Akzo Nobel). Alguns sóis de sílica úteis são Levasil 500/15, Levasil 50/50, Levasil 100/45, Levasil 200/30, Bindzil 15/500, Bindzil 15/750 e Bindzil 50/80.

[052]Partículas de sílica não-esféricas adequadas podem ser obtidas junto à Nissan Chemical Industries (Tóquio, Japão) como uma suspensão aquosa sob o nome comercial de SNOWTEX-UP ou SNOWTEX-OUP. A mistura SNOWTEX-UP consiste em 20 a 21% (em peso) de sílica acicular, menor que 0,35% (em peso) de Na_2O e água. As partículas têm cerca de 9 a 15 in nanômetros de diâmetro e tem comprimentos de 40 a 300 nanômetros. A suspensão tem uma viscosidade de <100 mPas a 25°C, um pH de cerca de 9 a 10,5 e uma gravidade específica de cerca de 1,13 a 20°C. Quanto à mistura SNOWTEX-OUP, ela consiste em 15 a 16% (em peso) de sílica acicular, com um pH de cerca de 2 a 4.

[053]Outras partículas de sílica acicular adequadas podem ser obtidas como uma suspensão aquosa sob o nome comercial de SNOWTEX-PS-S e SNOWTEX-PS-M pela Nissan Chemical Industries, tendo a morfologia de um colar de pérolas. A mistura consiste em 20-21% de sílica (em peso), menos que 0,2% (em peso) de Na_2O , e água. As partículas SNOWTEX-PS-M têm cerca de 18 a 25 nanômetros de diâmetro e comprimentos de 80 a 150 nanômetros. O tamanho de partícula é de 80 a 150 por métodos de dispersão dinâmica de luz. A suspensão tem uma viscosidade de <100 mPas em 25°C, um pH de cerca de 9 a 10,5 e uma gravidade específica de cerca de 1,13 a 20°C. A SNOWTEX-PS-S tem um diâmetro de partícula de 10 a

15 nm e um comprimento de 80 a 120 nm.

[054]Exemplos de látices de polímero comercialmente disponíveis adequados para uso na presente invenção incluem as emulsões aquosas de poliuretano alifático disponíveis como NEOREZ R-960, NEOREZ R-966, NEOREZ R-967, NEOREZ R-9036 e NEOREZ R-9699 da DSM NeoResins, Inc. de Wilmington, MA, EUA; as dispersões aquosas de poliuretano aniônico disponíveis como ESSENTIAL CC4520, ESSENTIAL CC4560, ESSENTIAL R4100 e ESSENTIAL R4188 junto à Essential Industries, Inc. de Merton, WI, EUA; as dispersões de poliuretano de poliéster disponíveis como SANCURE 843, SANCURE 898 e SANCURE 12929 junto à Lubrizol, Inc. de Cleveland, OH, EUA; uma dispersão aquosa de poliuretano autorreticulado alifático disponível como TURBOSET 2025 junto à Lubrizol, Inc.; e uma dispersão aquosa aniônica e livre de cossolventes de poliuretano autorreticulado alifático, disponível como BAYHYDROL PR240 junto à Bayer Material Science, LLC de Pittsburgh, PA, EUA. Outros látices de polímero comercialmente disponíveis adequados para uso na presente invenção incluem essas emulsões acrílicas aquosas disponíveis como NEOCRYL A-612, NEOCRYL XK-151 e NEOCRYL XK-52 junto à DSM NeoResins, Inc. de Wilmington, MA, EUA.

[055]Os sóis de sílica pouco ou não aquosos (também chamados de organossóis de sílica) podem também ser usados e são dispersões de sol de sílica, sendo que a fase líquida é um solvente orgânico ou um solvente orgânico aquoso. Na prática dessa descrição, o sol de sílica é escolhido de modo que sua fase líquida seja compatível com a emulsão, e é tipicamente aquoso ou um solvente orgânico aquoso.

[056]As composições de revestimento de nanopartículas de sílica para uso na presente invenção contêm, de preferência, um ácido tendo um pKa (H₂O) menor que 5, de preferência menor que 4, com mais preferência menor que 3,5, com ainda

mais preferência menor que 3, com ainda mais preferência menor que 2,5, com ainda mais preferência menor que 2, com ainda mais preferência menor que 1,5, com ainda mais preferência menor que 1, com máxima preferência menor que 0. Ácidos úteis para uso na presente invenção incluem ácidos orgânicos e inorgânicos e podem ser exemplificados por ácido oxálico, ácido cítrico, H_2SO_3 , H_3PO_4 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCl , HBr , HI , HBrO_3 , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ e $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OH}$. Ácidos da máxima preferência incluem HCl , HNO_3 , H_2SO_4 e H_3PO_4 . Em algumas modalidades, é desejável fornecer uma mistura de um ácido orgânico e inorgânico. Em algumas modalidades, pode-se usar uma mistura de ácidos que compreende aqueles tendo um pKa de 3,5 ou menos (de preferência menor que 2,5, com máxima preferência menor que 1) e quantidades menores de outros ácidos tendo pKa de mais de 0. As composições de revestimento contêm, geralmente, ácido suficiente para fornecer um pH menor que 5, de preferência, menor que 4, com a máxima preferência, menor que 3.

[057]Agentes de acoplamento de tetraalcóxi silanos, como tetraetilortosilicato (TEOS) e formas oligoméricas, como polissilicatos de alquila (por exemplo, poli(dietoxi siloxano)), podem também ser úteis para aprimorar a ligação entre nanopartículas de sílica. A quantidade de agente de acoplamento incluída na composição de revestimento deve ser limitada a fim de evitar a destruição das propriedades antirreflexivas ou antiorvalho do revestimento. A quantidade ideal de agente de acoplamento é determinada experimentalmente e depende da identidade do agente de acoplamento, do peso molecular e do índice de refração. Os agentes de acoplamento, quando presentes, são tipicamente adicionados à composição em teores de 0,1 a 20 em peso da concentração de nanopartícula de sílica, e com mais preferência, cerca de 1 a 15 por cento em peso das nanopartículas de sílica.

[058]Em um aspecto preferencial, o método de acordo com a presente revelação compreende ainda a etapa de aplicar uma composição de revestimento de

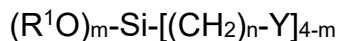
iniciador (primer) à superfície do substrato antes da etapa de colocar a superfície do substrato em contato com a composição de revestimento de nanopartículas de sílica. Composições de revestimento de iniciador adequadas para uso no contexto da presente revelação são aquelas capazes de aprimorar a adesão da camada de revestimento de nanopartículas de sílica à superfície do substrato à qual é aplicado o revestimento de nanopartículas de sílica. Consequentemente, composições de revestimento de iniciador adequadas para uso na presente invenção são aquelas capazes de acentuar a durabilidade, a estabilidade sob raios UV e/ou a resistência à abrasão do revestimento de nanopartículas de sílica aplicado à superfície do substrato. No contexto da presente revelação, a expressão “resistência à abrasão” designa resistência à abrasão seca e/ou úmida, conforme medido de acordo com o método de teste de abrasão seca ou úmida descrito na seção experimental. O termo “durabilidade” na presente invenção se refere à durabilidade conforme avaliada de acordo com o método de teste da durabilidade descrito na seção experimental.

[059]No contexto da presente revelação, foi surpreendentemente descoberto que encontrar composições adequadas de revestimento de iniciador para uso em combinação com as camadas de revestimento de nanopartículas de sílica conforme descrito acima não era tão óbvio quanto o esperado, em particular quando o substrato revestido é concebido para fornecer resistência à abrasão seca e úmida.

[060]Composições adequadas de revestimento de iniciador para uso na presente invenção compreendem, de preferência, um silano organofuncional. No contexto da presente revelação, a expressão “silano organofuncional” se refere a um silano que compreende pelo menos um ligando orgânico que possui funcionalidade química reativa. Silanos organofuncionais adequados para uso na presente invenção podem ser comumente chamados de agentes de acoplamento de silano ou promotores de adesão de silano pelos versados na técnica.

[061]Silanos organofuncionais adequados para uso na presente invenção

podem ter, de preferência, a seguinte fórmula química:



em que:

R^1 é independentemente uma alquila, compreendendo, de preferência, de 1 a 6, com mais preferência de 1 a 4 átomos de carbono, com ainda mais preferência R^1 é selecionado independentemente do grupo que consiste em metila, etila, propila, butila e acetila, com mais preferência ainda do grupo que consiste em metil e etila;

$m = 1$ a 3, de preferência $m = 2$ ou 3;

$n = 0$ a 12, de preferência $n = 0$ a 3, com mais preferência $n = 2$ ou 3;

Y é um grupo funcional, de preferência, selecionado independentemente do grupo que consiste em alcóxi, epoxiciclo-hexila, glicidila, glicidiloxi, halogênio, (met)acrilóil, (met)acrilóilóxi, $-NH-CH_2-CH_2-NR^2R^3$, $-NR^2R^3$ (com R^2 e R^3 sendo selecionado independentemente do grupo que consiste em H, alquila, fenila, benzila, ciclopentila e ciclo-hexila).

[062]Silanos organofuncionais adequados para uso na presente invenção são selecionados, de preferência, do grupo que consiste em epóxi silanos, amino silanos, silanos que compreendem pelo menos um grupo etilenicamente insaturado (também aqui chamado de silanos etilenicamente insaturados), alcóxi silanos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. De preferência, o grupo etilenicamente insaturado é um grupo acrílico ou um grupo vinila. Com mais preferência, o grupo etilenicamente insaturado é um grupo acrílico. Com mais preferência ainda, o grupo etilenicamente insaturado é um grupo (met)acrilóilóxi.

[063]De preferência, os silanos organofuncionais para uso na presente invenção são selecionados do grupo que consiste em epóxi silanos, amino silanos, (met)acrilóxi silanos, alcóxi silanos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[064]Composições de revestimento de iniciador adequadas para uso na

presente invenção podem compreender as assim chamadas composições de revestimento de iniciador termicamente ativadas ou as assim chamadas composições de revestimento de iniciador fotoquimicamente ativadas. No contexto da presente revelação, composições de revestimento de iniciador termicamente ativadas são particularmente preferenciais.

[065]Composições de revestimento de iniciador termicamente ativadas adequadas para uso na presente invenção de preferência compreendem um silano organofuncional, que é de preferência selecionadas do grupo que consiste em epóxi silanos, amino silanos, alcóxi silanos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. Composições de revestimento de iniciador fotoquimicamente ativadas adequadas para uso na presente invenção compreendem, de preferência, um silano organofuncional, que é de preferência selecionado do grupo que consiste em silanos etilenicamente insaturados, com mais preferência (met)acrililoíxi silanos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[066]Epóxi silanos adequados para uso na presente invenção incluem, mas não se limitam a, 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltrimetoxi silano, 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltriétoxi silano, (3-glicidoxipropil) trimetoxissilano, (3-glicidoxipropil) triétoxi silano e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. Com mais preferência, o epóxi silano compreende 2-(3,4-epóxi cicloexil) etil trimetoxissilano.

[067]Amino silanos adequados para uso na presente invenção incluem, mas não se limitam a, 3-aminopropiltrimetoxi silano, 3-aminopropiltriétoxi silano, 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxi silano, 3-(2-aminoetilamino) propiltriétoxi silano, N-(2-amino etila)-3-aminopropilmetildimetoxi silano, N-(2-amino etila)-3-aminopropilmetildietoxi silano, 4-aminobutiltrimetoxi silano, 4-aminobutiltriétoxi silano, 3-aminopropilmetildietoxi silano, 3-aminopropilmetildimetoxi silano, 3-aminopropildimetiletoxi silano e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. Com mais preferência, o amino silano para

uso na presente invenção compreende 3-aminopropil trimetoxissilano.

[068]Silanos etilenicamente insaturados adequados, em particular, (met)acrilóilóxi silanos, para uso na presente invenção incluem, mas não se limitam a 3-(acrilóilóxi) propil trimetoxissilano, 3-(acrilóilóxi) propila trietoxi silano, 3-(metacrilóilóxi) propil trimetoxissilano, 3-(metacrilóilóxi) propil trietoxi silano e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. Com mais preferência, o (met)acrilóilóxi silano para uso na presente invenção compreende 3-(acrilóilóxi)propil trimetoxissilano, 3-(metacrilóilóxi) propil trimetoxissilano ou quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[069]Alcóxi silanos adequados para uso na presente invenção incluem, mas não se limitam a, tetra-, tri-ou dialcóxi silanos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. De preferência, o(s) grupo(s) alquila(s) dos alcóxi silanos compreende(m) de 1 a 6, com mais preferência 1 a 4 átomos de carbono. Alcóxi silanos preferenciais para uso na presente invenção são selecionados do grupo que consiste em tetra metóxi silano, tetra etóxi silano, metil trietoxi silano, dimetil dietóxi silano e quaisquer misturas desses itens. Um alcoxissilano particularmente preferencial para uso na presente invenção compreende tetraetóxi silano.

[070]De acordo com uma execução preferencial, as composições de revestimento de iniciador para uso na presente invenção compreendem uma mistura de epóxi silanos e amino silanos, conforme descrito acima, opcionalmente em combinação com um alcóxi silano. De acordo com esta execução específica, a razão em peso: epóxi silano / amino silano está compreendida, de preferência, entre 80/20 e 60/40, de preferência, entre 75/25 e 65/35, com mais preferência, de cerca de 70/30. Nas execuções específicas onde um alcóxi silano é adicionalmente incorporado, a razão em peso: epóxi silano / alcóxi silano está, de preferência, compreendida entre 75/25 e 50/50, com mais preferência entre 70/30 e 55/45, com ainda mais preferência entre 65/35 e 60/40; e a razão em peso: amino silano / alcóxi

silano está compreendida, de preferência, entre 55/45 e 30/70, com mais preferência entre 50/50 e 35/65, com ainda mais preferência entre 45/55 e 40/60.

[071]Com mais preferência, as composições de revestimento de iniciador compreendem uma mistura de 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltrimetoxi silano e 3-aminopropiltrimetoxi silano, ou alternativamente uma mistura de 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltriétoxi silano e 3-aminopropiltriétoxi silano, ou alternativamente uma mistura de (3-glicidoxipropil) trimetóxi silano e 3-aminopropiltrimetoxi silano, ou alternativamente uma mistura de (3-glicidoxipropil) triétoxi silano e 3-aminopropiltriétoxi silano. Com ainda mais preferência, as composições de revestimento de iniciador compreendem uma mistura de 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltrimetoxi silano, 3-aminopropiltrimetoxi silano e tetraetóxi silano; ou alternativamente uma mistura de (3-glicidoxipropil) trimetóxi silano, 3-aminopropiltrimetoxi silano e tetraetóxi silano, ou alternativamente uma mistura de 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltriétoxi silano, 3-aminopropiltriétoxi silano e tetraetóxi silano, ou alternativamente uma mistura de (3-glicidoxipropil) triétoxi silano, 3-aminopropiltriétoxi silano e tetraetóxi silano.

[072]De acordo com outra execução preferencial, as composições de revestimento de iniciador para uso na presente invenção compreendem uma mistura de pelo menos um (met)acrilóxi silano, pelo menos um aditivo multifuncional à base de acrílico e opcionalmente um alcoxisilano; em que o aditivo multifuncional à base de acrílico é selecionado, de preferência, do grupo que consiste em trimetacrilato de trimetilopropano, dimetacrilato de etilenoglicol e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[073]Com mais preferência, as composições de revestimento de iniciador compreendem (met)acrilóxi silanos selecionados do grupo que consiste em 3-(acrilóxi) propil trimetóxi silano, 3-(metacrilóxi) propil trimetóxi silano, e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos, em combinação com trimetacrilato de

trimetilolpropano. De acordo com esta execução específica, a razão em peso: 3-(acrilóilóxi) propil trimetóxi silano / trimetacrilato de trimetilolpropano está compreendida, de preferência, entre 95/5 e 60/40, de preferência entre 95/5 e 70/30, com mais preferência entre 90/10 e 80/20. De modo similar, a razão em peso: 3-(metacrilóilóxi) propil trimetóxi silano / trimetacrilato de trimetilolpropano está compreendida, de preferência, entre 95/5 e 60/40, de preferência, entre 95/5 e 70/30, com mais preferência, entre 90/10 e 80/20.

[074]Com ainda mais preferência, as composições de revestimento de iniciador compreendem uma mistura de 3-(acrilóilóxi) propil trimetóxi silano, trimetacrilato de trimetilolpropano e tetraetóxi silano. De acordo com esta execução específica, a razão em peso: [3-(acrilóilóxi) propil trimetóxi silano/trimetacrilato de trimetilolpropano] / tetraetóxi silano está compreendida, de preferência, entre 98/2 e 80/20, de preferência, entre 98/2 e 90/10, com mais preferência, entre 96/4 e 92/8.

[075]Alternativamente, as composições de revestimento de iniciador compreendem 3-(metacrilóilóxi) propil trimetoxissilano, trimetacrilato de trimetilolpropano e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[076]As composições de revestimento de iniciador termicamente ativadas para uso na presente invenção são tipicamente preparadas em solvente. Exemplos de solventes adequados incluem, mas não se limitam a hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos (por exemplo, hexano, heptano, ciclo-hexano), solventes aromáticos (por exemplo, benzeno, tolueno, xileno), éteres (por exemplo, éter dietílico, glima, diglima, éter di-isopropílico), ésteres (por exemplo, acetato de etila, acetato de butila), cetonas (por exemplo, acetona, metil etila cetona, cetona metílica e isobutílica), álcoois (etanol, metanol, butil glicol, isopropanol) e misturas dos mesmos. De preferência, as composições de iniciador termicamente ativadas são preparadas em etanol em uma concentração entre 1 e 15% em peso, de preferência, em uma concentração de até 5% em peso.

[077]As composições de revestimento fotoquimicamente ativadas para uso na presente invenção podem compreender adicionalmente um agente de reticulação. Os agentes de reticulação úteis incluem, por exemplo, monômeros de poliacrila (e análogos de metacrila dos mesmos) selecionados do grupo que consiste em:

(a) compostos contendo diacrila, como diacrilato de 1,3-butileno glicol, diacrilato de 1,4-butano diol, diacrilato de 1,6-hexano diol, monoacrilato monometacrilato de 1,6-hexano diol, diacrilato de etileno glicol, diacrilato alifático alcoxilado, diacrilato de ciclo-hexano dimetanol alcoxilado, diacrilato de hexano diol alcoxilado, diacrilato de neopentil glicol alcoxilado, diacrilato de ciclohexano dimetanol, diacrilato de dietilenoglicol, diacrilato de dipropileno glicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de polietileno glicol, diacrilato de polietileno glicol, diacrilato de neopentil glicol propoxilado, diacrilato de tetraetileno glicol, diacrilato de triciclododecanodimetanol, diacrilato de trietileno glicol, diacrilato de tripropileno glicol;

(b) compostos contendo tri-acrila, como triacrilato de glicerol, triacrilato de trimetilol propano, triacrilatos etoxilados, triacrilato de pentaeritritol, triacrilatos de propoxilado (por exemplo, (3) triacrilato de glicerila propoxilado, (5,5) triacrilato de glicerila propoxilado, (3) triacrilato de trimetilol propano triacrilato, (6) triacrilato de trimetilol propano), triacrilato de trimetilol propano;

(c) compostos contendo acrila de funcionalidade superior como tetraacrilato de ditrimetilolpropano, pentacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (4), tetraacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol modificado com caprolactona;

(d) compostos oligoméricos de acrila como, por exemplo, acrilatos de uretano, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster poliuretano, acrilatos de epóxi; análogos de poliacrilamida dos anteriormente mencionados; e combinações dos

mesmos. Tais compostos são amplamente disponíveis junto a fornecedores como, por exemplo, Sartomer Company (exemplos incluindo CN965 e CN9009), Exton, PA; UCB Chemicals Corporation, Smyrna, GA; e Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, EUA.

[078]Agentes de reticulação específicos úteis para uso na presente invenção incluem oligômeros de trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de etilenoglicol e acrilato de uretano.

[079]A razão em peso entre o silano etilenicamente insaturado e o agente de reticulação está de preferência compreendida entre 95/5 e 1/99, de preferência entre 90/10 e 1/99.

[080]As composições de revestimento de iniciador fotoquimicamente ativadas para uso na presente invenção podem compreender adicionalmente acrilatos funcionais de ácido, como por exemplo ácido acrílico e ácido metacrílico. Quando usados, esses acrilatos funcionais ácidos são adicionados, de preferência, em quantidades de no máximo 1,5% em peso, de preferência, no máximo 1% em peso com base no total peso do iniciador.

[081]Para facilitar a ativação fotoquímica (por exemplo, cura), as composições de revestimento de iniciador fotoquimicamente ativadas compreendem, de preferência, pelo menos um fotoiniciador de radical livre. Tipicamente, esse fotoiniciador compreende menos que 15% em peso, mais tipicamente, menos que 12% com base no peso total de pelo menos um silano etilenicamente insaturado e pelo menos um agente de reticulação.

[082]Os fotoiniciadores de radical livre úteis incluem, por exemplo, aqueles conhecidos como úteis na cura por UV de polímeros de acrilato. Tais iniciadores incluem benzofenona e seus derivados; benzoina, como alfa-metilbenzoína, alfa-fenilbenzoína, alfa-alilbenzoína, alfa-benzilbenzoína; éteres benzoínicos como benzil dimetil cetil (comercialmente disponíveis sob a designação comercial "IRGACURE

651” de Ciba Specialty Chemicals Corporation), éter metílico de benzoína, éter etílico de benzoína, n-butil éter de benzoína; acetofenona e seus derivados como 2-hidróxi-2-metil-1-fenil-1-propanona (disponível para comercialização sob a designação comercial “DAROCUR 1173” da Ciba Specialty Chemicals Corporation), 1-hidróxi ciclo-hexil fenil cetona (disponível para comercialização sob a designação comercial “IRGACURE 184”, junto à Ciba Specialty Chemicals Corporation) e 2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona (disponível para comercialização sob a designação comercial “KB-1” da Polyscience Inc); 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona disponível para comercialização sob a designação comercial “IRGACURE 907”, também da Ciba Specialty Chemicals Corporation); 2-benzil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona disponível para comercialização sob a designação comercial “IRGACURE 369” da Ciba Specialty Chemicals Corporation. Combinações de dois ou mais fotoiniciadores podem ser usadas.

[083]As composições de revestimento de iniciador fotoquimicamente ativadas são tipicamente preparadas em um solvente. Exemplos de solventes adequados incluem mas não se limitam a hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos (por exemplo, hexano, heptano, ciclo-hexano), solventes aromáticos (por exemplo, benzeno, tolueno, xileno), éteres (por exemplo, éter dietílico, glima, diglima, éter diisopropílico), ésteres (por exemplo, acetato de etila, acetato de butila), cetonas (por exemplo, acetona, cetona metil etílica e cetona isobutílica), álcoois (metanol, etanol, álcool isopropílico) e misturas dos mesmos. De preferência, as composições de revestimento de iniciador fotoquimicamente ativadas são preparadas em metanol. Após o revestimento, o solvente é tipicamente evaporado antes de o revestimento ser submetido a ativação fotoquímica, como por exemplo luz UV.

[084]As composições de revestimento de iniciador fotoquimicamente ativadas para uso na presente invenção podem compreender ainda um ácido orgânico ou inorgânico ou catalisador básico, a fim de facilitar a hidrólise e

condensação dos grupos silano hidrolisáveis. Catalisadores à base de ácido orgânico incluem ácido acético, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido tríflico, ácido perfluorobutírico e similares. Exemplos de ácidos inorgânicos incluem ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Exemplos de catalisadores básicos incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e trietilamina. Catalisadores organometálicos também podem ser usados. Exemplos incluem dibutil dilaurato de estanho e di-(2-etil hexanoato) de estanho. O catalisador será usado, de preferência, em quantidades entre 0,01 e 10%, com mais preferência, entre 0,05 e 5% em peso da composição total de revestimento de iniciador.

[085]Em um aspecto preferencial, as composições de revestimento de iniciador para uso na presente invenção, são livres de partículas de sílica, em particular livres de nanopartículas de sílica, mais em particular livres de nanopartículas de sílica acidificadas.

[086]Vantajosamente, o método da presente revelação compreende ainda a etapa de incorporar à estrutura composta do substrato e do revestimento de nanopartículas de sílica, quaisquer componentes ou elementos adicionais de conhecimento comum no estado da técnica das estruturas de revestimento. Componentes exemplificadores incluem, mas não se limitam a camadas protetoras, forros, camadas de suporte, camadas de composição adesiva, camadas espelhadas (por exemplo, revestimento de vapor de alumínio), camadas prismáticas, camadas de microesferas de vidro e quaisquer combinações dos mesmos. Outros componentes adequados e maneiras adequadas para incorporar os mesmos serão facilmente identificados por versados na técnica de estruturas de revestimento. Será também evidente aos versados na técnica que a incorporação de componentes adicionais à estrutura composta do substrato e do revestimento de nanopartículas de sílica, deverá ser de modo que o efeito de retardamento de formação de orvalho não seja prejudicado.

[087]Em outro aspecto, a presente revelação é voltada para uma estrutura de revestimento que compreende um substrato e um revestimento de nanopartículas de sílica sobre ele, em que o revestimento de nanopartículas de sílica pode ser obtido por qualquer um dos métodos descritos acima, e em que o substrato compreende um material polimérico orgânico, selecionado do grupo que consiste em poli(met)acrilatos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. Com mais preferência, o substrato para uso na presente invenção compreende polimetacrilato de metila, com mais preferência ainda o polimetacrilato de metila modificado por impacto. Com ainda mais preferência, o substrato para uso na presente invenção consiste essencialmente em polimetacrilato de metila.

[088]No contexto da presente revelação, foi surpreendentemente descoberto que as camadas de revestimento de nanopartículas de sílica para uso no método da presente revelação aderem bem a uma variedade de substratos, particularmente, substratos poliméricos orgânicos, e mais particularmente a substratos poliméricos selecionados dentre poli(met)acrilatos, com mais preferência, do polimetacrilato de metila. Consequentemente, as camadas de revestimento de nanopartículas de sílica para uso no método de acordo com a presente revelação, fornecem tal estrutura de revestimento ou substratos revestidos com excelente durabilidade, estabilidade sob raios UV e resistência a abrasão seca e/ou úmida, em particular quando revestidos em substratos poliméricos selecionados dentre poli(met)acrilatos, com mais preferência, do polimetacrilato de metila. Sem o desejo de se vincular à teoria, acredita-se que essa excelente durabilidade, estabilidade sob raios UV e resistência à abrasão úmida e/ou seca se deve à sinterização em baixa temperatura das nanopartículas de sílica acidificadas.

[089]No contexto de uma aplicação ou uso externo, é de máxima importância que as estruturas de revestimento, substratos revestidos ou artigos revestidos correspondentes forneçam excelente resistência à abrasão úmida, pois

estão sujeitos a várias formas de precipitação, como formação de orvalho, nevoeiro, chuva e neve. Vantajosamente, as estruturas de revestimento, substratos revestidos ou artigos revestidos correspondentes são adicionalmente dotados de excelente resistência à abrasão seca, o que os torna mais resistentes a atos de vandalismo.

[090]De acordo com uma execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação é ainda dotada de uma composição de revestimento de iniciador entre o substrato e o revestimento de nanopartículas de sílica. Composições de revestimento de iniciador adequadas para uso na estrutura de revestimento da revelação são idênticas às descritas acima para uso no método de retardamento da formação de orvalho de acordo com outro aspecto da presente revelação. De preferência, a composição de revestimento de iniciador para uso na estrutura de revestimento da revelação compreende um silano organofuncional, selecionado, de preferência, do grupo que consiste em epóxi silanos, amino silanos, (met)acrilolóxi silanos, alcóxi silanos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[091]Em uma execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação tem um ângulo de contato com a água estático menor que 50° , de preferência menor que 30° , com mais preferência menor que 20° , com ainda mais preferência menor que 10° , com máxima preferência menor que 5° , quando medido de acordo com o método de medição de ângulo de contato com a água estático descrito na seção experimental.

[092]Em outra execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação tem um ângulo de contato com a água estático menor que 30° , de preferência menor que 20° , com mais preferência menor que 10° , com ainda mais preferência menor que 5° , após 100 ciclos de abrasão seca quando medido de acordo com o método de teste de abrasão seca descrito na seção experimental.

[093]Em outra execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo

com a revelação tem um ângulo de contato com a água estático menor que 50°, de preferência menor que 30°, com mais preferência menor que 20°, com ainda mais preferência menor que 15°, com ainda mais preferência menor que 10°, após 500 ciclos de abrasão seca quando medido de acordo com o método de teste de abrasão seca descrito na seção experimental.

[094]Em outra execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação tem um ângulo de contato com a água estático menor que 30°, de preferência, menor que 20°, com mais preferência menor que 15°, com ainda mais preferência menor que após 1.000 ciclos de abrasão seca quando medido de acordo com o método de teste de abrasão seca descrito na seção experimental.

[095]Em outra execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação tem um ângulo de contato com a água estático menor que 30°, de preferência, menor que 20°, com mais preferência menor que 15°, com ainda mais preferência menor que 10°, após 100 ciclos de abrasão úmida quando medido de acordo com o método de teste de abrasão úmida descrito na seção experimental.

[096]Em outra execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação tem um ângulo de contato com a água estático menor que 50°, de preferência, menor que 30°, com mais preferência menor que 20°, com ainda mais preferência menor que 15°, com ainda mais preferência menor que 10°, após 500 ciclos de abrasão úmida quando medido de acordo com o método de teste de abrasão úmida descrito na seção experimental.

[097]Em outra execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação tem um ângulo de contato com a água estático menor que 30°, de preferência, menor que 25°, com mais preferência menor que 20°, após 1.000 ciclos de abrasão úmida quando medido de acordo com o método de teste de abrasão úmida descrito na seção experimental.

[098]Em outra execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo

com a revelação tem um ângulo de contato com a água estático menor que 40°, de preferência, menor que 35°, com mais preferência menor que 30°, após 5.000 ciclos de abrasão úmida quando medido de acordo com o método de teste de abrasão úmida descrito na seção experimental.

[099]Em outra execução preferencial, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação tem uma durabilidade mecânica de pelo menos 5 anos, de preferência, pelo menos 8 anos, com mais preferência pelo menos 10 anos, com ainda mais preferência pelo menos 12 anos, quando medida de acordo com o método de teste de durabilidade descrito na seção experimental.

[0100]Vantajosamente, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação pode ser dotada de quaisquer componentes ou elementos adicionais de conhecimento comum no estado da técnica de estruturas de revestimento ou revestimentos de sobrelaminado. Componentes exemplificadores incluem, mas não se limitam a camadas protetoras, forros, camadas de suporte, camadas de composição adesiva, camadas espelhadas (por exemplo, revestimento de vapor de alumínio), camadas prismáticas, camadas de microesferas de vidro e quaisquer combinações dos mesmos. Outros componentes adequados e maneiras adequadas para incorporar os mesmos serão facilmente identificados por versados na técnica de estruturas de revestimento. Será também evidente aos versados na técnica que a incorporação de componentes adicionais à estrutura de revestimento deverá ser de modo que as propriedades antiembaçamento do mesmo não sejam prejudicadas.

[0101]De preferência, a estrutura de revestimento de acordo com a revelação é transparente ou translúcida à luz visível. Essa execução específica pode encontrar uso específico quando a estrutura de revestimento precisa ser aplicada ou revestida como um revestimento sobrelaminado nos vários substratos. Alternativamente, a estrutura de revestimento não precisa ser transparente e pode ser completamente opaca.

[0102]Em alguns aspectos, as composições do revestimento de nanopartículas de sílica fornecem aprimoramento da limpabilidade e fornecem uma camada forte, resistente que protege o substrato e o artigo subjacente revestido contra danos como arranhões ou outros danos resultantes de abrasão e solventes. Por “limpabilidade” entende-se a capacidade de a composição de revestimento de nanopartículas de sílica de, quando curada, fornecer resistência a óleo e sujeira e ajudar a impedir que o substrato e o artigo revestido sejam pela exposição a contaminantes como óleos ou sujeira acidental. A composição de revestimento de nanopartículas de sílica também pode tornar mais fácil limpar qualquer camada protetora que esteja suja, portanto apenas uma etapa de enxágue simples com água é necessária para remover contaminantes. O fornecimento de limpabilidade aprimorada é particularmente vantajoso quando as composições de revestimento de nanopartículas de sílica descritas acima são usadas em combinação com artigos voltados para uso externo.

[0103]As composições de revestimento de nanopartículas de sílica são, de preferência, aplicadas como revestimento sobre o substrato com o uso de técnicas convencionais, como técnicas de barra, cilindro, cortina, rotogravura, aspensão ou de revestimento por imersão. Os métodos preferenciais incluem revestimento por cilindro e barra, ou revestimento com lâmina de ar para ajustar a espessura. De modo a assegurar o revestimento uniforme e umedecimento do filme, pode ser desejável oxidar a superfície do substrato antes do revestimento com o uso de métodos de descarga corona ou tratamento a chama.

[0104]Os revestimentos de nanopartículas de sílica da presente revelação são aplicados, de preferência, em espessuras médias uniformes que variam em menos cerca de 200 Å e, com mais preferência, em menos de 100 Å, de modo a evitar variações de cor de interferência visíveis no revestimento. A espessura média ideal do revestimento seco depende da composição de revestimento em particular,

mas em geral a espessura média do revestimento está entre 500 e 2500 Å, de preferência, 750 a 2.000 Å, e com mais preferência ainda 1.500 a 2.000 Å, conforme medido utilizando um elipsômetro como um Gaertner Scientific Corp modelo nº L115C. Deve ser observado, entretanto, que enquanto a espessura média do revestimento é, de preferência, uniforme, a espessura real do revestimento pode variar consideravelmente de um ponto específico no revestimento para outro.

[0105]Em um aspecto, os revestimentos de nanopartículas de sílica da presente revelação podem ser aplicados como revestimento sobre ambos os lados do substrato. De preferência, os revestimentos de nanopartículas de sílica da presente revelação são aplicados como revestimento sobre apenas um lado do substrato. O lado oposto do substrato pode ser não-revestido, ou revestido com qualquer camada de componente comumente conhecida pelos versados na técnica das estruturas de revestimento. De preferência, o lado oposto é revestido com uma camada adesiva, e opcionalmente dotado de uma camada adicional de forros.

[0106]Quando revestido, o artigo é tipicamente seco em temperaturas entre 20°C e 150°C, de preferência, entre 40°C e 120°C, com mais preferência, entre 60°C e 100°C, com ainda mais preferência entre 70°C e 90°C, em um forno de recirculação, em que um gás inerte pode ser circulado. A temperatura pode ser aumentada adicionalmente para acelerar o processo de secagem, mas deve-se somar cuidado para evitar danos ao substrato.

[0107]De acordo com a execução específica em que a composição de revestimento de iniciador é ainda compreendida entre o substrato e os revestimentos de nanopartículas de sílica, dois métodos alternativos de revestimento podem ser vantajosamente usados na presente invenção.

[0108]De acordo com um primeiro método preferencial de revestimento, o substrato é revestido com a solução de revestimento de iniciador e de preferência seco à temperatura ambiente durante cerca de 15 minutos. A composição de

revestimento de nanopartículas de sílica é então subsequentemente aplicada sobre a camada de iniciador seca, e a estrutura geral de revestimento é submetida a uma etapa de secagem em uma temperatura compreendida, de preferência, entre 70°C e 90°C, com mais preferência de cerca de 80°C, durante um período compreendido, de preferência, entre 1 e 10 minutos, em um forno de recirculação.

[0109]De acordo com um segundo método preferencial de revestimento, o substrato é revestido com a solução de revestimento de iniciador e submetido a uma etapa de secagem em uma temperatura compreendida, de preferência, entre 50°C e 80°C, com mais preferência de cerca de 60°C, durante um período compreendido, de preferência, entre 1 e 10 minutos. A composição de revestimento de nanopartículas de sílica é então subsequentemente aplicada em cima da camada de iniciador seca e a estrutura geral de revestimento é submetida novamente a uma etapa de secagem em uma temperatura compreendida, de preferência, entre 70°C e 90°C, com mais preferência, de cerca de 80°C, por cerca de 10 minutos. No contexto da presente revelação, este segundo método é usado com mais preferência.

[0110]De acordo com mais um outro aspecto da presente revelação, é fornecido um artigo revestido que compreende sobre ele um suporte e uma estrutura de revestimento, em que a estrutura de revestimento é conforme descrito acima. Suportes adequados para uso na presente invenção serão facilmente identificados por versados na técnica de estruturas de revestimento. Suportes exemplificadores para uso no artigo revestido da presente revelação compreendem um material selecionado do grupo consistindo em materiais poliméricos como, por exemplo, filmes poliméricos e materiais laminares, vidro, cerâmica, material composto orgânico e inorgânico, metal e quaisquer combinações dos mesmos. Suportes adequados para uso na presente invenção podem compreender um material idêntico ou diferente do usado para formar o substrato para uso no método da presente

revelação conforme descrito acima. A estrutura de revestimento é, de preferência, aplicada como revestimento sobre o suporte com o uso de técnicas convencionais conhecidas pelos versados na técnica.

[0111]Em alguns aspectos, os artigos revestidos da revelação compreendem um suporte que pode ser virtualmente de qualquer construção, tendo um formato plano, curvo ou complexo e tendo formado sobre ele uma rede contínua de nanopartículas de sílica aglomeradas. Quando a estrutura de revestimento é aplicada a suportes transparentes para alcançar um aumento da transmissividade da luz, o artigo revestido exhibe, de preferência, um aumento médio total na transmissividade da luz incidente normal de pelo menos dois por cento e até dez por cento ou mais, dependendo do suporte revestido, em relação a uma faixa de comprimentos de onda estendendo-se pelo menos entre 400 a 700 nm. Um aumento da transmissividade pode também ser visto em comprimentos de onda na porção ultravioleta e/ou infravermelha do espectro. As composições de revestimento preferenciais aplicadas a pelo menos um lado de um substrato transmissivo à luz aumenta a porcentagem de transmissão do substrato em pelo menos 5 por cento, e de preferência, 10 por cento, quando medido a 550 nm.

[0112]De preferência, o suporte para uso na presente invenção é não transparente, e com mais preferência completamente opaco. Em um aspecto muito preferencial, o suporte compreende um material retrorreflexivo. Qualquer material retrorreflexivo comumente conhecido pode ser usado na presente invenção. O material retrorreflexivo adequado para uso na presente invenção pode ser facilmente identificado por versados na técnica. Materiais retrorreflexivos exemplificadores incluem, mas não se limitam a, filmes (co)poliméricos retrorreflexivos vendidos sob o nome comercial de laminação DIAMOND GRADE (disponível junto à 3M Company, St. Paul, MN, EUA).

[0113]De acordo com um aspecto, o artigo revestido correspondente é, de

preferência, selecionado do grupo que consiste em placas de trânsito, sinalização retrorreflexiva e gráfica, painéis informativos e de publicidade, placas de licença para veículos automotores, marcadores de pavimento, refletores e sistemas lineares de delineamento (LDS), painéis luminosos de publicidade, plataformas ou suportes de tela portando informações visuais, vitrais arquitetônicos, quadros decorativos de vidro, janelas e para-brisas de veículos motorizados, óculos de proteção e quaisquer combinações dos mesmos. Com mais preferência, o artigo revestido é, de preferência, selecionado do grupo que consiste em placas de trânsito, sinalização retrorreflexiva e gráfica e marcadores de pavimento.

[0114]As estruturas de revestimento de nanopartículas de sílica conforme descritas acima fornecem excelente capacidade de retardamento de formação de orvalho quando aplicadas a vários suportes, em particular a substratos que compreendem um material selecionado do grupo consistindo em materiais poliméricos como, por exemplo, filmes poliméricos e materiais laminares, vidro, cerâmica, material composto orgânico e inorgânico, metal e quaisquer combinações dos mesmos.

[0115]Surpreendentemente, foi descoberto que as camadas de revestimento de nanopartículas de sílica e as estruturas de revestimento, conforme descrito acima, fornecem excelente capacidade de retardamento de formação de orvalho quando aplicadas à superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, ao mesmo tempo em que mantém alto grau de retrorrefletividade do suporte retrorreflexivo, em particular, quando o artigo é usado em aplicações/ambientes externos.

[0116]Tipicamente, as camadas de revestimento de nanopartículas de sílica e as estruturas de revestimento conforme descritas acima, quando aplicadas à superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, são capazes de manter alto grau de retrorrefletividade tanto sob condições “secas” (isto é, durante o

dia) como “úmidas” (isto é, durante a noite, quando ocorre predominantemente a formação de orvalho).

[0117]Em outro aspecto, a presente revelação se refere ao uso de um revestimento de nanopartículas de sílica ou uma estrutura de revestimento conforme descrito acima para retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo (e voltado para uso externo), em que o substrato compreende, de preferência, um material polimérico orgânico. Com mais preferência, o substrato para uso na presente invenção compreende um material polimérico orgânico selecionado do grupo consistindo em poli(met)acrilatos, poliuretanos, poliésteres, policarbonatos, poliolefinas e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. Em um aspecto mais preferencial deste uso de acordo com a revelação, o substrato compreende poli(met)acrilatos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos. Com mais preferência, o substrato compreende polimetacrilato de metila, com mais preferência ainda o polimetacrilato de metila modificado por impacto. De acordo com um aspecto ainda mais preferencial deste uso de acordo com a revelação, o substrato consiste essencialmente em polimetacrilato de metila.

[0118]O Item 1 é um método para o retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, o método compreendendo as etapas de:

a)fornecer um substrato;

b)colocar pelo menos parte da superfície do substrato em contato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

I.uma dispersão aquosa de uma mistura de nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula de 40 nanômetros ou menos e nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula maior que 40 nanômetros, em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5 e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

c) secar a composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento de nanopartículas de sílica no substrato e formando assim uma estrutura de revestimento; e

d) aplicar a estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do suporte retrorreflexivo.

[0119]O Item 2 é um método para retardamento de formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, o método compreendendo as etapas de:

a)fornecer um substrato;

b)colocar pelo menos parte da superfície do substrato em contato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

I.uma dispersão aquosa de uma mistura de nanopartículas de sílica aciculares e nanopartículas de sílica esféricas, em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5 e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

c) secar a composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento de nanopartículas de sílica no substrato e formando assim uma estrutura de revestimento; e

d) aplicar a estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do suporte retrorreflexivo.

[0120]O Item 3 é um método para retardamento de formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, o método compreendendo as etapas de:

a)fornecer um substrato;

b)colocar pelo menos parte da superfície do substrato em contato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

i. uma dispersão aquosa de partículas de núcleo-casca, em que cada partícula de núcleo-casca compreende um núcleo de polímero circundado por uma casca consistindo essencialmente em nanopartículas de sílica, de preferência, nanopartículas de sílica não porosas, dispostas no núcleo de polímero, em que a dispersão aquosa tem um pH menor que 5, e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

c) secar a composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento de nanopartículas de sílica no dito substrato e formando assim uma estrutura de revestimento; e

d) aplicar a estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do suporte retrorreflexivo.

[0121] O item 4 é o método de acordo com o item 3, em que as nanopartículas de sílica (não porosas) têm um diâmetro médio de partícula de 60 nanômetros ou menos.

[0122] O item 5 é o método de acordo com qualquer um dos itens precedentes, em que o artigo é concebido para uso externo.

[0123] O item 6 é o método de acordo com qualquer um dos itens precedentes, em que o substrato compreende um material selecionado do grupo consistindo em materiais poliméricos (como filmes poliméricos e materiais laminares), vidro, cerâmica, material composto orgânico e inorgânico, metal e quaisquer misturas ou combinações dos mesmos.

[0124] O item 7 é o método de acordo com o item 6, em que o substrato compreende um material polimérico orgânico, de preferência selecionado do grupo que consiste em poli(met)acrilatos, poliuretanos, poliésteres, policarbonatos, poliolefinas e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[0125] O item 8 é o método de acordo com o item 7, em que o substrato compreende polimetacrilato de metila, de preferência, polimetacrilato de metila

modificado por impacto.

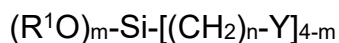
[0126]O item 9 é o método de acordo com o item 8, em que o substrato consiste essencialmente em polimetacrilato de metila.

[0127]O item 10 é o método de acordo com qualquer um dos itens anteriores, em que o substrato compreende um material que é transparente ou translúcido à luz visível.

[0128]O item 11 é o método de acordo com qualquer um dos itens anteriores, compreendendo ainda a etapa de aplicar uma composição de revestimento de iniciador à superfície do substrato antes da etapa de colocar a superfície do substrato em contato com a composição de revestimento de nanopartículas de sílica.

[0129]O item 12 é o método de acordo com o item 11, em que a composição de revestimento de iniciador compreende um silano organofuncional.

[0130]O item 13 é o método de acordo com o item 12, em que o silano organofuncional tem a seguinte fórmula química:



em que:

R¹ é uma alquila, compreendendo, de preferência, de 1 a 6, com mais preferência de 1 a 4 átomos de carbono, com ainda mais preferência R¹ é selecionado independentemente do grupo que consiste em metila, etila, propila, butila e acetila, com mais preferência ainda do grupo que consiste em metila e etila;

m = 1 a 3, de preferência m = 2 ou 3;

n = 0 a 12, de preferência n = 0 a 3, com mais preferência n = 2 ou 3;

Y é um grupo funcional selecionado, de preferência, do grupo que consiste em alcóxi, epoxiciclo-hexila, glicidila, glicidiloxi, halogênio, (met)acrilolil, (met)acrilolilóxi, -NH-CH₂-CH₂-NR²R³, -NR²R³ (com R² e R³ sendo selecionado independentemente do grupo que consiste em H, alquila, fenila, benzila, ciclopentila

e ciclo-hexila).

[0131]O item 14 é o método, de acordo com o item 12 ou 13, em que o silano organofuncional é selecionado do grupo que consiste em epóxi silanos, amino silanos, (met)acrilóxi silanos, alcóxi silanos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[0132]O item 15 é o método de acordo com qualquer um dos itens 12 a 14, em que o silano organofuncional é selecionado do grupo que consiste em 2-(3,4-epoxiciclo-hexil)etiltrimetoxi-silano; (3-glicidoxipropil) trimetóxi silano; 3-aminopropil trimetóxi silano; 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxi silano; tetraetóxi silano; 3-(acriloilóxi) propil trimetóxi silano; 3-(metacriloilóxi) propil trimetóxi silano; e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[0133]O item 16 é o método de acordo com qualquer um dos itens 12 a 15, em que a composição de revestimento de iniciador compreende uma mistura de 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltrimetoxi silano, 3-aminopropiltrimetoxi silano e tetraetóxi silano, ou alternativamente uma mistura de (3-glicidoxipropil) trimetóxi silano, 3-aminopropiltrimetoxi silano e tetraetóxi silano, ou alternativamente uma mistura de 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltriétoxi silano, 3-aminopropiltriétoxi silano e tetraetóxi silano, ou alternativamente uma mistura de (3-glicidoxipropil) triétoxi silano, 3-aminopropiltriétoxi silano e tetraetóxi silano.

[0134]O item 17 é o método de acordo com qualquer um dos itens 12 a 16, em que a composição de revestimento de iniciador é isenta de partículas de sílica, em particular livre de nanopartículas de sílica, mais especificamente livre de nanopartículas de sílica acidificadas.

[0135]O item 18 é o método de acordo com qualquer um dos itens precedentes, em que as nanopartículas de sílica não têm superfície modificada ou superfície funcionalizada.

[0136]O item 19 é uma estrutura de revestimento compreendendo um

substrato e um revestimento de nanopartículas de sílica sobre ele, em que o revestimento de nanopartículas de sílica pode ser obtido pelo método de acordo com qualquer um dos itens 1 a 4, e em que o substrato compreende um material selecionado do grupo consistindo em poli(met)acrilatos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[0137]O item 20 é a estrutura de revestimento de acordo com o item 19, em que o substrato compreende polimetacrilato de metila, de preferência, polimetacrilato de metila modificado por impacto.

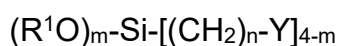
[0138]O item 21 é a estrutura de revestimento de acordo com o item 20, em que o substrato consiste essencialmente em polimetacrilato de metila.

[0139]O item 22 é a estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 19 a 21, em que o substrato compreende um material que é transparente ou translúcido à luz visível.

[0140]O item 23 é a estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 19 a 22, que compreende ainda uma composição de revestimento de iniciador entre o substrato e o revestimento de nanopartículas de sílica.

[0141]O item 24 é a estrutura de revestimento de acordo com o item 23, em que a composição de revestimento de iniciador compreende um silano organofuncional.

[0142]O item 25 é a estrutura de revestimento do item 24, em que o silano organofuncional tem a seguinte fórmula química:



onde:

R¹ é uma alquila, compreendendo, de preferência, de 1 a 6, com mais preferência de 1 a 4 átomos de carbono, com ainda mais preferência R¹ é selecionado independentemente do grupo que consiste em metila, etila, propila, butila e acetila, com mais preferência ainda do grupo que consiste em metila e etila;

m = 1 a 3, de preferência m = 2 ou 3;

n = 0 a 12, de preferência n = 0 a 3, com mais preferência n = 2 ou 3;

Y é um grupo funcional, de preferência, selecionado do grupo que consiste em alcóxi, epoxiciclo-hexila, glicidila, glicidiloxi, halogênio, (met)acrilóil, (met)acrilóilóxi, $-NH-CH_2-CH_2-NR^2R^3$, $-NR^2R^3$ (com R^2 e R^3 sendo selecionado independentemente do grupo que consiste em H, alquila, fenila, benzila, ciclopentila e ciclo-hexila).

[0143]O item 26 é a estrutura de revestimento, de acordo com o item 24 ou 25, em que o silano organofuncional é selecionado do grupo que consiste em epóxi silanos, amino silanos (met)acrilóxi silanos, alcóxi silanos e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[0144]O item 27 é a estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 24 a 26, em que o silano organofuncional é selecionado do grupo que consiste em 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltrimetoxi silano; (3-glicidoxipropil) trimetóxi silano; 3-aminopropil trimetóxi silano; 3-(2-aminoetilamino) propiltrimetoxi silano; tetraetóxi silano; 3-(acrilóilóxi) propil trimetóxi silano; 3-(metacrilóilóxi) propil trimetóxi silano; e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[0145]O item 28 é a estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 24 a 27, em que a composição de revestimento de iniciador compreende uma mistura de 2-(3,4-epoxiciclo-hexila) etiltrimetoxi silano, 3-aminopropiltrimetoxi silano e tetraetóxi silano, ou alternativamente uma mistura de (3-glicidoxipropil) trimetóxi silano, 3-aminopropiltrimetoxi silano e tetraetóxi silano, ou alternativamente uma mistura de 2-(3,4-epoxiciclo-hexil) etiltriétoxi silano, 3-aminopropiltriétoxi silano e tetraetóxi silano, ou alternativamente uma mistura de (3-glicidoxipropil) triétoxi silano, 3-aminopropiltriétoxi silano e tetraetóxi silano.

[0146]O item 29 é a estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 24 a 28, em que a composição de revestimento de iniciador é isenta de

partículas de sílica, em particular livre de nanopartículas de sílica, mais especificamente livre de nanopartículas de sílica acidificadas.

[0147]O item 30 é a estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 24 a 29, em que as nanopartículas de sílica não têm superfície modificada ou funcionalizada.

[0148]O item 31 é a estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 24 a 30, que tem um ângulo de contato com a água estático menor que 50°, de preferência, menor que 30°, com mais preferência menor que 20°, com mais preferência ainda menor que 10°, com máxima preferência menor que 5°, quando medido de acordo com o método de medição do ângulo de contato com a água estático descrito na seção experimental.

[0149]O item 32 é a estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 24 a 31, que tem um ângulo de contato com a água estático menor que 50°, de preferência, menor que 30°, com mais preferência menor que 20°, com mais preferência ainda menor que 10°, após 500 ciclos de abrasão seca quando medido de acordo com o método de teste de abrasão seca descrito na seção experimental.

[0150]O item 33 é a estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 24 a 32, que tem um ângulo de contato com a água estático menor que 50°, de preferência, menor que 30°, com mais preferência, menor que 20°, com mais preferência ainda menor que 10°, após 500 ciclos de abrasão úmida quando medido de acordo com o método de teste de abrasão úmida descrito na seção experimental.

[0151]O item 34 é um artigo revestido que compreende um suporte e uma estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 24 a 33 sobre ele.

[0152]O item 35 é o artigo revestido do item 34, em que o suporte compreende um material retrorreflexivo.

[0153]O item 36 é um artigo revestido de acordo com o item 34 ou 35, que é selecionado do grupo que consiste em placas de trânsito, sinalização retrorrefletiva e

gráfica, painéis informativos e de publicidade, placas de licença para veículos automotores, marcadores de pavimento, refletores e sistemas lineares de delineamento (LDS), painéis luminosos de publicidade, plataformas ou suportes de tela portando informações visuais, e quaisquer combinações dos mesmos; com mais preferência, o artigo é selecionado do grupo que consiste em placas de trânsito, sinalização retrorreflexiva e gráfica e marcadores de pavimento.

[0154]O item 37 é o uso de um revestimento de nanopartículas de sílica que pode ser obtido pelo método de acordo com qualquer um dos itens 1 a 4 ou uma estrutura de revestimento de acordo com qualquer um dos itens 19 a 33, para retardamento da formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo.

[0155]O item 38 é o uso de acordo com o item 37, em que o substrato compreende, de preferência, um material polimérico orgânico, com mais preferência, selecionado do grupo que consiste em poli(met)acrilatos, poliuretanos, poliésteres, policarbonatos, poliolefinas e quaisquer combinações ou misturas dos mesmos.

[0156]O item 39 é o uso de acordo com o item 38, em que o substrato compreende polimetacrilato de metila, de preferência, polimetacrilato de metila modificado por impacto. Com mais preferência, o substrato consiste essencialmente em polimetacrilato de metila.

[0157]A presente revelação será explicada em mais detalhes com os seguintes exemplos não limitadores. Salvo indicação em contrário, porcentagens são porcentagens em peso com respeito à massa das composições totais e totalizam em cada caso 100 por cento em peso.

Exemplos

Métodos de teste:

Medição do ângulo de contato com a água estático [W.C.A.]

[0158]As medições do ângulo de contato com a água estático são feitas com

o uso de água deionizada, obtidas junto à Millipore Corporation. O analisador de ângulo de contato usado é um analisador de ângulo de contato de vídeo “VCA Optima” (disponível junto à AST Products Inc.). Os ângulos de contato estáticos são medidos em uma gota séssil (1 µl), 30 segundos após a deposição. Os valores relatados são a média de pelo menos 4 medições separadas.

Teste de abrasão seca

[0159] Testes de abrasão seca são realizados em um Abrasivador Reciprocante (Modelo 5900, disponível junto à TABER INDUSTRIES). Abrasões secas são testadas empregando-se uma força de 14 N e uma velocidade de 35 ciclos/minuto (1380 g peso). O pano usado no teste é 13,5 Crockmeter (quadrados de Crockmeter, 100% de algodão).

Teste de abrasão úmida

[0160] Testes de abrasão úmida são realizados em um Abrasivador Reciprocante (Modelo 5900, disponível junto à TABER INDUSTRIES). Abrasões úmidas são testadas empregando-se uma força de 14 N e uma velocidade de 35 ciclos/minuto (1.380 g de peso). A abrasão úmida é feita empregando-se água desionizada. O pano usado no teste é 13,5 Crockmeter (quadrados de Crockmeter, 100% de algodão).

Teste de durabilidade

[0161] Testes de durabilidade são feitos de acordo com o teste de desgaste artificial por agentes atmosféricos descrito em EN ISO 4892-2. As amostras testadas deverão ser tais que atendam às exigências de desempenho descritas em EN 12899-1:2008-2, após um teste com duração de 2.000 horas.

Substratos:

PMMA-1: filme de polimetacrilato de metila 3M Scotchlite Diamond Grade DG34095 (disponível junto à 3M).

PMMA-2: filme de polimetacrilato de metila de 76 µm de espessura

produzido a partir de resina Plaskolite CA923 UVA2 (disponível junto à Plaskolite).

PMMA-3: filme de polimetacrilato de metila 50 µm de espessura produzido a partir de resina Plaskolite CA945 UVA10 (disponível junto à Plaskolite).

Filme de policarbonato (PC): disponível sob o nome comercial LEXAN 8010 (disponível junto à GE Advanced Materials).

Filme de politereftalato de etileno (PET): MELINEX 618 (disponível junto à E.I. du Pont de Nemours).

PET iniciado com PVDC: Filme de politereftalato de etileno iniciado com dicloreto de polivinilideno.

Materiais usados:

Abreviação	Composição	Disponibilidade
ACROPTMOS	3-(acrilóilóxi)propil trimetoxissilano	Alfa Aesar
APT MOS	3-aminopropil trimetoxissilano	Alfa Aesar
ECHETMOS	2-(3,4-epoxiciclo-hexil)etiltrimetoxi silano	Gelest Inc.
GPTMOS	(3-glicidoxipropil) trimetóxi silano (97%)	Alfa Aesar
TEOS	Tetraetoxissilano $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Aldrich
A-174	3-(metacrilóilóxi) propil trimetóxi silano	Alfa Aesar
AA	Ácido Acrílico	Aldrich
AMA	Ácido metacrílico	Aldrich
SR350	Trimetacrilato de trimetilol propano	Sartomer
EGDMA	Dimetacrilato de etilenoglicol	Aldrich
CN965	Oligômero de diacrilato de uretano à base de poliéster alifático	Sartomer
CN9009	Oligômero de acrilato de uretano alifático	Sartomer
A-612	NEOCRYL A-612, 30% em peso de resina acrílica em água	DSM
R-966	NEOREZ R-966, 33% em peso de dispersão	RESINAS DSM

	de poliuretano em água	NEO
KB-1	2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona	POLYSCIENCE INC.

Nanopartículas de sílica

NALCO 8699 (2 a 4 nm, 15,1% em peso em água), disponível junto à NALCO.

NALCO 1115 (4 nm, estabilizado por sódio, 10% em peso em água), disponível junto à NALCO.

NALCO 2329 (75 nm, 40,5% em peso em água), disponível junto à NALCO.

SI-5540 (120 nm, 38% em peso em água), disponível junto à SILCO.

SNOWTEX-UP: dispersão aquosa de partículas de sílica alongadas; 9 a 15 nm/40 a 100 nm; 21,2% em peso em água, disponível junto à NISSAN.

LEVASIL 500/15 (6 nm partículas, 15% em peso em água), disponível junto à AKZO NOBEL.

Preparação das amostras:

A) Composições de revestimento de nanopartículas de sílica:

SIL-1 : NALCO 8699/SI-5540 (70/30)

[0162] 23,18 g de NALCO 8699 são diluídos com 56,82 g de água destilada. Em um béquer separado 3,97 g SI-5540 são diluídos com 16,03 g de água destilada. Ambas as dispersões são, então, misturadas e acidificadas com ácido nítrico até o pH 2. A mistura tem um teor total de sólidos de 5% em peso. A dispersão resultante é agitada por 10 minutos à temperatura ambiente antes do revestimento.

SIL-2 : SNOWTEX-UP/NALCO 1115 (70/30)

[0163] 7,07 g de dispersão SNOWTEX-UP são diluídos com 12,93 g de água destilada. A esta dispersão, 75 g de NALCO 1115 diluído (35 g NALCO 1115 + 45 g água destilada) são lentamente adicionados e a dispersão é acidificada com ácido nítrico até pH 2. A dispersão resultante é agitada por 10 minutos à temperatura

ambiente antes do revestimento.

SIL-3: Núcleo-casca NALCO 1115/A-612 (90/10)

[0164]45 g de NALCO 1115 (10% em peso) são diluídos com 35 g de água destilada. 1,67 g A-612 são diluídos com 18,33 g água destilada e por gotejamento adicionado à dispersão de sílica. A dispersão é então acidificada com ácido nítrico a um pH de 2. A dispersão resultante é agitada por 10 minutos à temperatura ambiente antes do revestimento.

SIL-4: Núcleo-casca SNOWTEX-UP/A-612/NALCO 1115 (7/3/90)

[0165]16,5 g de dispersão SNOWTEX-UP (21,2% em peso) são diluídos com 63,5 g de água destilada. Em um béquer separado, 5 g de A-612 (30% em peso) são diluídos com 15 g de água destilada. Ambas as soluções são, então, misturadas e acidificadas com ácido nítrico até o pH 2. A solução tem um teor total de sólidos de 5% em peso. 10 g da solução obtida dessa forma são diluídos com 45 g de água destilada. A essa mistura, 45 g de NALCO 1115 acidificado (10% em peso, pH 2) são adicionados. A dispersão resultante é agitada por 10 minutos à temperatura ambiente antes do revestimento.

SIL-5 : Núcleo-casca NALCO 1115/A-612/SNOWTEX-UP (63/7/90)

[0166]A 7 g SIL-3, é adicionada em gotas uma dispersão de 0,71 g de Snowtex-UP (21,2% em peso) em 2,29 g de água destilada, acidificada com ácido nítrico até pH 2. A dispersão resultante é agitada por 10 minutos à temperatura ambiente antes do revestimento.

SIL-6: Núcleo-casca NALCO 1115/R-966 (90/10)

[0167]45 g de NALCO 1115 (10% em peso) são diluídos com 35 g de água destilada. 1,67 g de R-966 (33% em peso) é diluído com 18,33 g de água destilada e adicionado em gotas à dispersão de sílica. A dispersão é então acidificada com ácido nítrico a um pH de 2. A dispersão resultante é agitada por 10 minutos à temperatura ambiente antes do revestimento.

SIL-7: Núcleo-casca NALCO 1115/R-966/NALCO 2329 (63/7/30)

[0168]45 g de NALCO 1115 (10% em peso) são diluídos com 35 g de água destilada. 1,67 g de R-966 (33% em peso) é adicionado em gotas e a solução é acidificado com ácido nítrico até um pH de 2.

[0169]35 g da dispersão obtida dessa forma são misturados com uma dispersão NALCO 2329 diluída e acidificada (1,85 g + 13,15 g de água destilada). A dispersão resultante é agitada por 10 minutos à temperatura ambiente antes do revestimento.

SIL-8: Núcleo-casca NALCO 1115/R-966/SNOWTEX-UP (63/7/30)

[0170]A 7 g de SIL-6 é adicionada em gotas uma dispersão de 0,71 g Snowtex-UP (21,2% em peso) em 2,29 g de água destilada, acidificada com ácido nítrico a pH 2. A dispersão resultante é agitada por 10 minutos à temperatura ambiente antes do revestimento.

B) Composições de iniciador:

Composições de iniciador termicamente ativadas

[0171]Composições de iniciador termicamente ativadas são preparadas pela diluição do iniciador com etanol a um teor sólido, como dado nos exemplos. Composições de iniciador que compreendem uma mistura de componentes são preparadas pela mistura de ingredientes, como dado nos exemplos em etanol. As composições de iniciador são misturadas à temperatura ambiente durante 60 minutos, antes do revestimento.

Composições de iniciador fotoquimicamente ativadas

[0172]Várias composições de iniciador fotoquimicamente ativadas conforme dado na Tabela 1 abaixo são preparadas em 10% sólidos, de acordo com o procedimento dado para o iniciador fotoquimicamente ativado UVPR-3 ([ACROPTMOS / SR350 (90/10)] / TEOS : 95 / 5):

UVPR-3 é preparado misturando-se os seguintes ingredientes:

A174 (3-(metacrilóilóxi)propil trimetóxi silano): 136,8 g

Metanol (MeOH) : 1440 g

SR350 (trimetacrilato de trimetilopropano): 15,2 g

TEOS (Tetraetoxissilano): 8 g

5 gotas de HCl 0,1 N

144 g MeOH + 16 g KB-1 (2,2-dimetóxi-2-fenilacetofenona)

Tabela 1: Composições de iniciador fotoquimicamente ativadas

Iniciador	Ingredientes	Razão (% em peso)
UVPR-1	A174 / SR350	90/10
UVPR-2	ACROPTMOS / SR350	90/10
UVPR-3	[ACROPTMOS / SR350 (90/10)] / TEOS	95/5
UVPR-4	[ACROPTMOS / SR350 (90/10)] / TEOS / AA	94/5/1
UVPR-5	[ACROPTMOS / SR350 (90/10)] / TEOS / MAA	94/5/1
UVPR-6	[ACROPTMOS / EGDMA (90/10)] / TEOS	95/5
UVPR-7	[ACROPTMOS / SR350 (90/10)] / TEOS	90/10
UVPR-8	[A174 / CN9009 (10/90)] / SR350	99/1
UVPR-9	[A174 / CN965 (10/90)] / SR350	99/1

Método de revestimento:

[0173]Antes do revestimento, os substratos são limpos com isopropanol. As composições são revestidas nos substratos com o uso de um dispositivo de aplicação de revestimento Mayer bar (disponível comercialmente junto à R D SPECIALTIES Inc, Webster, EUA), ajustadas a uma espessura de 6.

1.Revestimento de nanopartículas de sílica

[0174]Em uma modalidade, a composição de revestimento de nanopartículas de sílica é aplicada como revestimento diretamente sobre o substrato à temperatura ambiente. O substrato revestido é submetido a secagem em um forno

a 80°C durante 10 minutos.

2. Revestimento de iniciador e revestimento de nanopartículas de sílica

[0175]Em uma modalidade alternativa, o substrato é primeiramente revestido com uma composição de base termicamente ou fotoquimicamente ativada. Em uma segunda etapa, a composição de revestimento de nanopartículas de sílica é aplicada sobre o revestimento de iniciador seco/curado.

2.1. Iniciador termicamente ativado e revestimento de nanopartículas de sílica

[0176]A composição de iniciador termicamente ativada é aplicada como revestimento sobre o substrato (dispositivo de aplicação de revestimento Mayer Bar 6). O substrato é aquecido em um forno a 80°C durante 10 minutos. Após o substrato ser resfriado até a temperatura ambiente, a composição de nanopartículas de sílica é aplicada como revestimento sobre o revestimento de iniciador seco/curado (Mayer Bar 6). O substrato revestido é aquecido em um forno a 80°C durante 10 minutos.

2.2. Iniciador fotoquimicamente ativado e revestimento de nanopartículas de sílica

[0177]A composição de iniciador fotoquimicamente ativada é aplicada como revestimento sobre o substrato (Mayer Bar 6) e então seca em um forno a 80°C por 1 minuto (a fim de remover qualquer solvente). O revestimento é então colocado sobre uma esteira transportadora acoplada a um dispositivo de cura por luz ultravioleta ("UV"). A cura por UV é feita sob nitrogênio com o uso de uma lâmpada Fusion 500 watts H ou D a 0,218 m/s. (Lâmpada UV disponível junto à Fusion UV systems, Inc. Gaithersburg, Maryland (EUA)).

[0178]Após a cura por UV, o substrato iniciado é revestido com a composição de revestimento de nanopartículas de sílica (Mayer Bar 6) e seco em um forno a 80°C durante 10 minutos.

Exemplos:Exemplos 1 a 10, exemplo comparativo C-1 e exemplos de referência Ref-1 e Ref-2

[0179] Nos exemplos 1 a 10, os substratos de PMMA são revestidos com composições de nanopartículas de sílica, conforme dado na Tabela 2. No exemplo comparativo C-1, PMMA-2 é revestido com uma dispersão aquosa acidificada a 5% em peso de nanopartículas de sílica LEVASIL 500/15. Todas as dispersões são revestidas e secas de acordo com o procedimento geral descrito. Os ângulos de contato com a água estáticos são medidos após os substratos secos serem resfriado até a temperatura ambiente. Os resultados são mencionados na Tabela 2. Os valores registrados para Ref-1 e Ref-2 são obtidos respectivamente nos substratos não revestidos PMMA-1 e PMMA-2. Alguns dos substratos revestidos de PMMA são submetidos a abrasão sob condições úmidas e secas. Os resultados dos ângulos de contato com a água estáticos após abrasão são dados na Tabela 3.

Tabela 2:

Exemplo	Composição de nanopartículas de sílica	Substrato de PMMA	WCA [°] PMMA
1	SIL-1	PMMA-1	8,7 ± 1,9
2	SIL-1	PMMA-2	<5
3	SIL-2	PMMA-2	6,1 ± 1,8
4	SIL-3	PMMA-1	11,6 ± 1,8
5	SIL-4	PMMA-1	9,5 ± 1,3
6	SIL-4	PMMA-2	9,4 ± 1,3
7	SIL-5	PMMA-1	8,9 ± 1,8
8	SIL-6	PMMA-1	13,3 ± 2,9
9	SIL-7	PMMA-2	12,7 ± 0,9
10	SIL-8	PMMA-1	16,1 ± 4,8

C-1	Levasil 500/15	PMMA-2	49,2 ± 2,3
Ref-1	/	PMMA-1	70,2 ± 1,0
Ref-2	/	PMMA-2	76,9 ± 1,7

Tabela 3:

Exemplo	WCA [°] inicial	Ciclos de abrasão	WCA [°] Abrasão úmida	WCA [°] Abrasão seca
EX 2	<5	500x	16,8 ± 2,4	6,7 ± 2,8
		1.000x	12,2 ± 1,7	10,2 ± 2,0
Ex 3	6,1 ± 1,8	500x	13,8 ± 3,3	22,0 ± 12,2
		1.000x	19,2 ± 2,2	59,1 ± 12,2
Ex 6	9,4 ± 1,3	100x	19,2 ± 1,6	27,6 ± 2,1
		500x	17,0 ± 1,4	26,1 ± 7,6
EX 9	12,7 ± 0,9	500x	23,0 ± 2,3	14,5 ± 7,0
		1.000x	27,8 ± 2,7	13,2 ± 1,9

Exemplos 11 a 13 e exemplo de referência Ref-1

[0180] Nos exemplos 11 a 13, os substratos PMMA-1 são primeiramente revestidos com uma composição de base de GPTMOS em etanol, em uma concentração conforme dado na Tabela 4. O iniciador é revestido e seco de acordo com o procedimento geral conforme dado acima. Após o substrato ser resfriado até a temperatura ambiente, a composição de nanopartículas de sílica SIL-4 é revestida na parte de cima do revestimento de iniciador seco (Mayer Bar 6). O substrato revestido é aquecido em um forno a 80°C durante 10 minutos. Os ângulos de contato com a água estáticos são medidos antes (“WCA [°] inicial”) e após abrasão seca (“WCA [°] abrasão seca”). Os resultados são apresentados na Tabela 4. Os valores registrados para Ref-1 são obtidos no substrato PMMA-1 não revestido.

Tabela 4:

Exemplo	Camada de iniciador	WCA [°]	Ciclos de	WCA [°]
---------	---------------------	---------	-----------	---------

	GPTMOS	inicial	abrasão seca	Abrasão seca
11	1% em EtOH	6,5 ± 1,2	500x	16,6 ± 3,1
			1.000x	27,6 ± 2,5
12	3% em EtOH	6,3 ± 1,0	500x	21,0 ± 0,9
			1.000x	14,7 ± 5,7
13	5% em EtOH	10,7 ± 1,0	500x	13,1 ± 1,4
			1.000x	14,0 ± 3,4
Ref-1	/	70,2 ± 1,0	500x	63,2 ± 4,7
			1.000x	61,2 ± 3,1

Exemplos 14 a 22

[0181] Nos exemplos 14 a 22, os substratos PMMA-2 são primeiramente revestidos com uma composição de base fotoquimicamente ativada (10% em peso em metanol) conforme dado na Tabela 5. As composições iniciadoras são revestidas, secas e curadas por UV de acordo com o procedimento geral conforme dado acima. Após os substratos serem resfriados até a temperatura ambiente, as composições de nanopartículas de sílica conforme dadas na Tabela 5 são revestidas na camada primer seca (Mayer Bar 6). Os substratos revestidos são aquecidos em um forno a 80°C durante 10 minutos. Os ângulos de contato com a água estáticos são medidos antes (“WCA [°] inicial”) e após a abrasão úmida e seca (“WCA [°] abrasão úmida” e “WCA [°] abrasão seca” respectivamente). Os resultados estão mencionados na tabela 5 abaixo.

Tabela 5:

Exemplo	Iniciador fotoquimicamente ativado	Composição de nanopartículas de sílica	WCA [°] inicial	Ciclos de abrasão	WCA [°] abrasão úmida	WCA [°] abrasão seca
14	UVPR-1	SIL-4	8,5 ± 0,7	500x	22,1 ± 2,0	10,9 ± 2,3

15	UVPR-2	SIL-4	8,3 ± 1,0	500x	15,8 ± 1,5	9,5 ± 1,7
16	UVPR-3	SIL-4	8,3 ± 0,7	500x 1.000x	11,4 ± 1,8 13,4 ± 1,6	12,4 ± 1,3 14,7 ± 2,3
17	UVPR-4	SIL-4	6,1 ± 1,4	1.000x	19,9 ± 2,5	32,1 ± 9,1
18	UVPR-5	SIL-4	8,7 ± 1,6	1.000x	22,0 ± 1,3	11,4 ± 3,8
19	UVPR-6	SIL-4	<5	1.000x	20,9 ± 1,9	18,9 ± 2,3
20	UVPR-7	SIL-4	7,9 ± 1,2	500x 1.000x	20,0 ± 2,4 16,2 ± 2,6	23,2 ± 4,4 ND (*)
21	UVPR-1	SIL-7	6,1 ± 1,7	500x	23,5 ± 4,6	10,3 ± 1,1
22	UVPR-2	SIL-7	11,7 ± 2,6	500x	22,8 ± 3,9	11,9 ± 2,6

(*): não determinado.

Exemplos 23 a 28

[0182] Nos exemplos 23 a 28, vários substratos indicados na Tabela 6 são revestidos com uma composição de nanopartículas de sílica, sozinhas ou em combinação com um revestimento de iniciador termicamente ou fotoquimicamente ativado conforme dado na Tabela 6. Os substratos revestidos são raspados em condições secas. Os ângulos de contato com a água estáticos são medidos antes

("WCA [°] inicial") e após abrasão seca ("WCA [°] abrasão seca"). Os resultados são mencionados na Tabela 6. Os valores registrados para Ref-3 a Ref-6 são os valores iniciais de WCA dos substratos não-revestidos correspondentes.

Tabela 6:

Exemplo	Composição de base	Composição de nanopartículas de sílica	WCA [°] inicial	Ciclos de abrasão	WCA [°] abrasão seca
Substrato: PMMA-3					
23	/	SIL-4	<5	500x	36,4 ± 2,3
Ref-3	/	/	72,4 ± 3,1	/	ND (*)
Substrato: PET					
24	/	SIL-4	<5	100x	64,9 ± 0,8
Ref-4	/	/	72,1	/	ND (*)
Substrato: Policarbonato;					
25	/	CSPA-2	<5	100x	42,3 ± 9,4
26	UVPR-3	CSPA-2	<5	100x	28,6 ± 5,6
Ref-5	/	/	86,2	/	ND (*)
Substrato: PET iniciado com PVDC					
27	/	SIL-4	20,9 ± 3,2	100x	10,0 ± 3,8
28	UVPR-3	SIL-4	<5	100x	9,7 ± 2,0
Ref-6	/	/	24,1	/	ND (*)

(*): não determinado.

Exemplo 29

[0183]No exemplo 29, um experimento de retardamento externo de orvalho de um dia para o outro é realizado em painéis de alumínio de 60 cm x 60 cm nos quais há uma laminação reflexiva convencional laminada para placas de trânsito, formando assim os suportes de teste. Uma estrutura de revestimento

exemplificadora de acordo com a presente revelação é então laminada em um dos suportes de teste (painel (A)), enquanto o painel (B) representa um suporte de teste não revestido. A estrutura de revestimento exemplificadora utiliza um revestimento de nanopartículas de sílica obtida de uma dispersão aquosa que compreende uma mistura de nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula menor que 40 nanômetros e nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula maior que 40 nanômetros, em uma razão em peso de 70/30, a dispersão aquosa tendo um pH menor que 5.

[0184]Os painéis (A) e (B) são então colocados em um local de teste externo (3M, Hilden, Alemanha) de um dia para o outro. Uma câmera digital é usada para avaliar qualitativamente de um dia para o outro as alterações em termos de retroreflexão dos vários painéis mediante exposição à luz (com lâmpadas de iluminação convencionais para carros) em vários momentos. A câmera digital e as lâmpadas de iluminação estão localizadas em cerca de 50 metros de distância dos painéis. Os resultados são mostrados na Figura 1.

[0185]A Figura 1 mostra claramente que o painel (A), que utiliza uma estrutura de revestimento de acordo com a presente revelação, fornece e mantém excelente retroreflexão de um dia para o outro mediante exposição à luz sob ocorrência de orvalho. Em contraste, o painel (B) tende a se tornar cada vez mais escuro de um dia para o outro sob ocorrência de orvalho, o que por fim resulta na redução dramática da retroreflexão.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para retardar formação de orvalho sobre a superfície de um artigo que compreende um suporte retrorreflexivo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método compreende as etapas de:

a) fornecer um substrato;

b) aplicar uma composição de revestimento de iniciador à superfície do substrato, em que a composição de revestimento de iniciador compreende um silano organofuncional;

c) colocar em contato pelo menos parte da superfície do dito substrato com uma composição de revestimento de nanopartículas de sílica que compreende:

i. uma dispersão aquosa tendo um pH menor que 5, e

ii. um ácido tendo um pKa menor que 5;

d) secar a dita composição de revestimento de modo a fornecer um revestimento de nanopartículas de sílica sobre o dito substrato e formar assim uma estrutura de revestimento; e

e) aplicar a dita estrutura de revestimento sobre pelo menos parte do dito suporte retrorreflexivo;

em que a dispersão aquosa é selecionada dentre

I. uma dispersão aquosa de uma mistura de nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula de 40 nanômetros ou menos e nanopartículas de sílica tendo um diâmetro médio de partícula maior que 40 nanômetros, em que o diâmetro médio de partícula das nanopartículas de sílica é determinado utilizando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo;

II. uma dispersão aquosa de uma mistura de nanopartículas aciculares de sílica e nanopartículas esféricas de sílica, e

III. uma dispersão aquosa de partículas núcleo-casca, cada partícula de núcleo-casca compreendendo um núcleo de polímero cercado por uma casca

consistindo essencialmente em nanopartículas de sílica dispostas sobre o dito núcleo de polímero.

2. Estrutura de revestimento **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um substrato e um revestimento de nanopartículas de sílica sobre ele, em que o dito revestimento de nanopartículas de sílica é obténível pelo método, como definido na reivindicação 1, e em que o dito substrato compreende um material selecionado dentre o grupo consistindo em poli(met)acrilatos e quaisquer combinações ou misturas destes.

3. Estrutura de revestimento, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o substrato compreende polimetacrilato de metila.

4. Estrutura de revestimento, de acordo com a reivindicação 2 ou 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende ainda uma composição de revestimento de iniciador entre o substrato e o revestimento de nanopartículas de sílica.

5. Estrutura de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição de revestimento de iniciador compreende um silano organofuncional selecionado, de preferência, dentre o grupo consistindo em epóxi silanos, amino silanos, (met)acrilóilóxi silanos, alcóxi silanos e quaisquer combinações ou misturas destes.

6. Estrutura de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que tem um ângulo de contato estático com a água menor que 50°, de preferência menor que 30°, com mais preferência menor que 20°, com mais preferência ainda menor que 10°, com a máxima preferência menor que 5°, quando medido de acordo com o método de medição do ângulo de contato estático com a água descrito na seção experimental.

7. Estrutura de revestimento, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 2 a 6, **CARACTERIZADA** pelo fato de que tem um ângulo de contato estático com a água menor que 50°, de preferência menor que 30°, com mais preferência menor que 20°, com mais preferência ainda menor que 10°, após 500 ciclos de abrasão seca, quando medido de acordo com o método de teste de abrasão seca descrito na seção experimental.

8. Estrutura de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que tem um ângulo de contato estático com a água menor que 50°, de preferência menor que 30°, com mais preferência menor que 20°, com mais preferência ainda menor que 10°, após 500 ciclos de abrasão úmida, quando medido de acordo com o método de teste de abrasão úmida descrito na seção experimental.

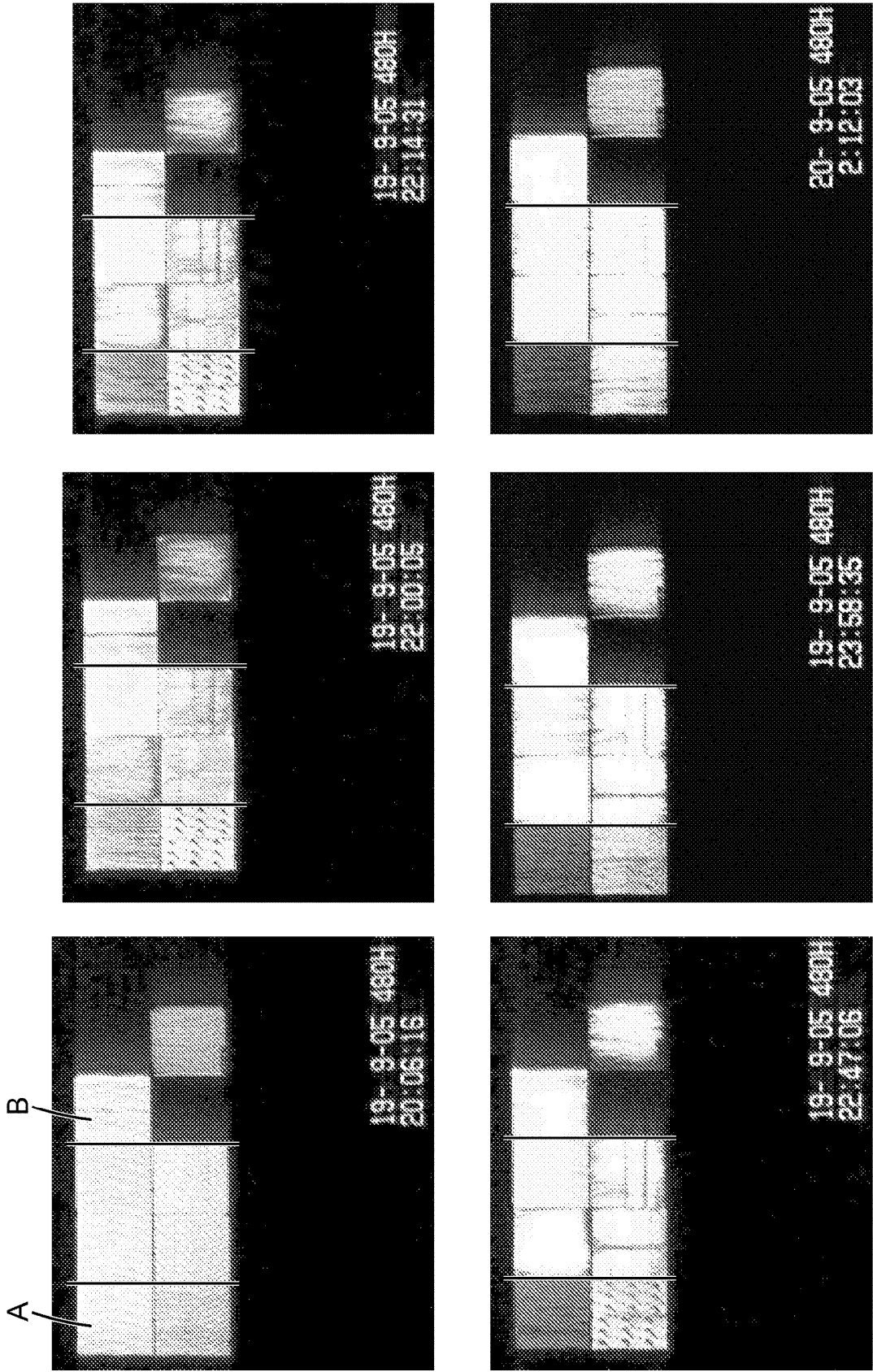


Fig. 1