



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0721301-8 A2



(22) Data de Depósito: 28/12/2007
(43) Data da Publicação: 25/03/2014
(RPI 2255)

(51) Int.Cl.:
C23C 16/448
C23C 16/02
C23C 16/18
C23C 16/56
C23C 28/00

(54) Título: MÉTODO PARA CURA DE FILMES
CONTENDO ALCÓXIDO METÁLICO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 29/12/2006 US 60/882,625

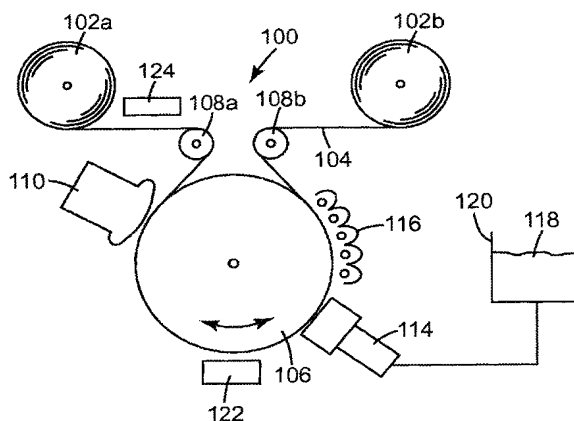
(73) Titular(es): 3M Innovative Properties Company.

(72) Inventor(es): Christopher S. Lyons, Judith M. Invie, Mark A. Strobel, Michael J. Ulsh

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel-Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2007089098 de
28/12/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/083310de
10/07/2008



“MÉTODO PARA CURA DE FILMES CONTENDO ALCÓXIDO METÁLICO”

Referência Remissiva a Pedidos de Depósito Correlatos

Este pedido reivindica a prioridade ao pedido provisório de número de série 60/882.625, depositado em 29 de dezembro de 2006.

5 Campo

Esta invenção refere-se a um método para produção de filmes finos inorgânicos ou híbridos inorgânicos/orgânicos.

Antecedentes

10 As camadas inorgânicas ou híbridas inorgânicas/orgânicas têm sido usadas em filmes finos para aplicações elétricas, de embalagem e decorativas. Essas camadas podem oferecer propriedades desejadas, como resistência mecânica, resistência térmica, resistência química, resistência à abrasão, barreira à umidade e barreira ao oxigênio, bem como funcionalidades de superfície que podem afetar umedecimento, adesão e deslizamento, entre outros.

15 Os filmes inorgânicos ou híbridos podem ser preparados por meio de vários métodos de produção. Esses métodos incluem técnicas de revestimento por líquido como revestimento por solução, revestimento por cilindro, revestimento por imersão, revestimento por aspersão e revestimento por rotação, bem como técnicas de revestimento a seco como deposição de vapores químicos (CVD, ou Chemical Vapor Deposition), deposição de vapores químicos intensificada por plasma (PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor
20 Deposition), bombardeamento iônico e processos a vácuo para evaporação térmica de materiais sólidos. Cada um desses métodos tem limitações.

As moléculas foram funcionalizadas com grupos funcionais alcóxi silano para possibilitar a ligação das moléculas às superfícies do substrato ou para promover a reticulação. Entretanto, a velocidade de reação da hidrólise e as reações de condensação
25 envolvendo alcóxi silanos são mais lentas que a velocidade de reação correspondente dos cloro silanos ou alcóxi titanatos. Em muitas aplicações, o material de alcóxi silano requer a aplicação calor, por exemplo em um forno, durante um período de tempo prolongado (frequentemente horas ou dias) para a obtenção de um alto grau de cura (ligação ou reticulação). Ácidos ou bases têm sido usados para catalisar essas reações, mas a
30 presença de um ácido ou base pode ser prejudicial aos outros componentes na construção.

Permanece uma necessidade por um método para a cura de filmes inorgânicos ou híbridos inorgânicos/orgânicos sobre substratos, que possa completar-se rapidamente com mínima ocorrência de danos ao substrato e ao revestimento.

Sumário da Invenção

35 A presente invenção apresenta, em um aspecto, um método para a formação de uma camada inorgânica ou híbrida orgânica/inorgânica sobre um substrato, sendo que o dito método compreende as etapas de aplicar um alcóxido metálico para formar uma camada

sobre o substrato, e expor a camada de alcóxido metálico ao calor de um queimador de combustão catalítica na presença de água, para curar a dita camada.

Em um segundo aspecto, a invenção apresenta um método para formação de uma camada híbrida orgânica/inorgânica sobre um substrato, sendo que o dito método compreende as etapas de aplicar uma mistura de um alcóxido metálico e um composto orgânico, para formar uma camada sobre o substrato, expor a camada de alcóxido metálico ao calor de um aquecedor de combustão catalítica na presença de água para curar a dita camada e, então, curar o composto orgânico.

Estes e outros aspectos da invenção ficarão evidentes a partir do desenho em anexo e deste relatório descritivo. Entretanto, sob nenhuma hipótese, os sumários acima deverão ser interpretados como limitações do assunto, pois tal assunto é definido única e exclusivamente nas reivindicações em anexo e nas alterações que porventura ocorram durante um eventual litígio.

Breve Descrição dos Desenhos

A FIGURA 1 é uma representação esquemática de um equipamento de rolo-a-rolo para a execução do método apresentado.

A FIGURA 2 é uma representação esquemática de um dispositivo para aplicação de revestimento estático de etapa e repetição em linha ou dotado de esteira transportadora, adequado ao uso no método apresentado.

Descrição detalhada

As palavras “um”, “uma”, “o” e “a” são usadas de maneira intercambiável com “pelo menos um” para significar um ou mais dos elementos sendo descritos. O uso de palavras de orientação, como “em cima”, “sobre”, “cobrindo”, “superior”, “subjacente” e similares para o posicionamento de vários elementos nos artigos revestidos apresentados refere-se à posição relativa de um elemento em relação a um substrato disposto horizontalmente e com a face voltada para cima. Não há intenção de que o substrato ou os artigos precisem ter qualquer orientação específica no espaço durante ou após a fabricação.

O termo “polímero” inclui homopolímeros e copolímeros, bem como homopolímeros ou copolímeros que possam ser formados em uma blenda miscível, por exemplo mediante coextrusão ou reação inclusive, por exemplo, transesterificação. O termo “copolímero” inclui copolímeros tanto aleatórios como de bloco.

O termo “polímero reticulado” refere-se a um polímero em que as cadeias de polímero são unidas umas às outras por ligações químicas covalentes, geralmente via moléculas ou grupos de reticulação, para formar um polímero de rede. Um polímero reticulado é geralmente caracterizado por sua insolubilidade, mas pode ser dilatável na presença de um solvente adequado.

O termo “cura” refere-se a um processo que causa uma alteração química, por

exemplo, uma reação com água, para solidificar uma camada de filme ou aumentar sua viscosidade.

O termo “metal” inclui um metal puro ou uma liga metálica.

O termo “opticamente transparente” refere-se a um artigo laminado em que não há distorção, opacidade ou falhas visivelmente perceptíveis, conforme detectadas a olho nu a uma distância de cerca de 1 metro, de preferência cerca de 0,5 metro.

O termo “espessura óptica”, quando usado em relação a uma camada, refere-se a à espessura física da camada multiplicada por seu índice de refração em plano. Em alguns designs ópticos, uma espessura óptica preferencial é de cerca de 1/4 do comprimento de onda do centro da banda de ondas desejada para a luz transmitida ou refletida.

Podem ser usados vários substratos. Em uma modalidade, os substratos são transmissores de luz e podem ter uma transmissão de luz visível de pelo menos cerca de 70% a 550 nm. Exemplos de substratos são materiais plásticos flexíveis incluindo termoplásticos, como poliésteres (por exemplo, poli(tereftalato de etileno) (PET) ou poli(naftalato de etileno), poliacrilatos (por exemplo, poli(metacrilato de metila)), policarbonatos, polipropilenos, polietilenos de alta ou baixa densidade, polissulfonas, poli(éter sulfonas), poliuretanos, poliamidas, poli(vinil butiral), poli(cloreto de vinila), fluoropolímeros (por exemplo, poli(difluoreto de vinilideno) e politetrafluoroetileno), poli(sulfeto de etileno) e materiais termofixos como epóxis, derivados de celulose, poliimida, poli(imida benzoxazol) e polibenzoxazol. O substrato pode, também, ser um filme óptico multicamada (“MOF”, ou multilayer optical film), como aqueles descritos na publicação de pedido de patente US nº 2004/0032658 A1.

Em uma modalidade, os filmes apresentados podem ser preparados sobre um substrato incluindo PET. O substrato pode ter uma variedade de espessuras, por exemplo, de cerca de 0,01 a cerca de 1 mm. O substrato pode, no entanto, ser consideravelmente mais espesso, por exemplo quando se desejar um artigo auto-suportado. Esses artigos podem, também, convenientemente ser produzidos por laminação ou, de outro modo, pela união de um filme apresentado, produzido com o uso de um substrato flexível, a um suporte suplementar mais espesso, inflexível ou menos flexível.

Os alcóxidos metálicos adequados para formação de uma camada sobre um substrato são compostos que, após a deposição, podem ser curados por meio de reação com água, para formar uma camada que tem um ou mais propriedades desejáveis. Os exemplos de compostos de alcóxido metálico podem ter a fórmula geral $R^1_xM-(OR^2)_{y-x}$, em que cada R^1 é, independentemente, C_1 - C_{20} alquila, $(C_3$ - $C_8)$ cicloalquila, $(C_2$ - $C_7)$ heterociclo, $(C_2$ - $C_7)$ heterociclo(C_1 - C_8)alquilen-, $(C_6$ - $C_{10})$ arila, $(C_6$ - $C_{10})$ arila(C_1 - C_8)alquilen-, $(C_5$ - $C_9)$ heteroarila, ou $(C_5$ - $C_9)$ heteroarila(C_1 - C_8)alquilen-, e cada R^2 é, independentemente, $(C_1$ - $C_6)$ alquila ou $(C_2$ - $C_6)$ alquênica, opcionalmente substituída com $(C_1$ - $C_4)$ alquila, hidroxila ou oxo, ou dois grupos OR^2 podem formar um anel juntamente com o átomo ao qual estão ligados.

Os grupos R^1 podem ser opcionalmente substituídos com um ou mais grupos substituintes, sendo que cada um dos substituintes é, independentemente, oxo, halo, $-OR^a$, $-SR^a$, ciano, nitro, trifluorometila, trifluorometóxi, (C_3-C_8) cicloalquila, (C_2-C_7) heterociclo ou (C_2-C_7) heterociclo (C_1-C_8) alquilenos, (C_6-C_{10}) arila, (C_6-C_{10}) arila (C_1-C_8) alquilenos, (C_5-C_9) heteroarila, (C_5-C_9) heteroarila (C_1-C_8) alquilenos, $-CO_2R^a$, $R^aC(=O)O-$, $R^aC(=O)-$, $-OCO_2R^a$, $R^bR^cNC(=O)O-$, $R^aOC(=O)N(R^b)-$, R^bR^cN- , $R^bR^cNC(=O)-$, $R^aC(=O)N(R^b)-$, $R^bR^cNC(=O)N(R^b)-$, $R^bR^cNC(=S)N(R^b)-$, $-OPO_3R^a$, $R^aOC(=S)-$, $R^aC(=S)-$, $-SSR^a$, $R^aS(=O)-$, $-NNR^b$, $-OPO_2R^a$, ou dois grupos R^1 podem formar um anel juntamente com o átomo ao qual estão ligados. Cada R^a , R^b e R^c é, independentemente, hidrogênio, (C_1-C_8) alquila ou (C_1-C_8) alquila substituída, sendo que os substituintes incluem 1, 2 ou 3 (C_1-C_8) alcóxi, (C_3-C_8) cicloalquila, (C_1-C_8) alquiltio, amino, arila ou aril (C_1-C_8) alquilenos, ou R^b e R^c podem formar um anel juntamente com o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados. Exemplos de anéis incluem pirrolidino, piperidino, morfolino ou tiomorfolino. Exemplos de grupos halo incluem fluoro, cloro ou bromo. Além disso, os grupos R^1 podem, também, incluir grupos oligoméricos ou poliméricos contendo flúor ou silicone, como um grupo polidimetil siloxil, ou um grupo fluorado. Cada grupo alquila R^1 e R^2 pode, independentemente, ser uma cadeia linear ou ramificada. M representa um metal, x é 0, 1, 2, 3, 4 ou 5, e y é o número de valência do metal, por exemplo, y pode ser 3 para o alumínio, 4 para o titânio e o zircônio, e pode variar dependendo do estado de oxidação do metal, desde que $y - x \geq 1$, por exemplo, é preciso que haja pelo menos um grupo alcóxi ligado ao átomo de metal. R^2 é geralmente um grupo alquila (C_1-C_8) pequeno. Os grupos grandes podem retardar a reação de cura. Exemplos de grupos R^2 incluem C_1 , C_2 (inclusive $-CH_2CH_3$ e $-C(=O)CH_3$), C_3 , e grupos alquila C_4).

Exemplos de metais incluem alumínio, antimônio, arsênico, bário, bismuto, boro, cério, gadolínio, gálio, germânio, háfnio, índio, ferro, lantânio, lítio, magnésio, molibdênio, neodímio, fósforo, silício, sódio, estrôncio, tântalo, tálio, estanho, titânio, tungstênio, vanádio, ítrio, zinco e zircônio, ou uma mistura dos mesmos.

Vários alcóxidos metálicos, como titanatos e zirconatos orgânicos, estão disponíveis junto à DuPont Co. sob a marca registrada Tyzor™. Alguns exemplos não-limitadores de alcóxidos metálicos específicos incluem tetra(metóxi) titanato, tetra(etóxi) titanato, tetra(isopropóxi) titanato, tetra(n-propóxi)titanato, tetra(butóxi) titanato, 2-etil hexilóxi titanato, octileno glicol titanato, polí(n-butóxi) titanato, titanato de trietanolamina, zirconato de n-butila, zirconato de n-propila, acetil acetato de titânio, éster acetoacético de titanato de etila, titanato de isoestearoila, lactato de titânio, lactato de zircônio, glicolato de zircônio, metil triacetóxi silano, silanos fluorados (como os silanos de poliéter fluorados apresentados na patente US nº 6.991.826), tetra(n-propóxi) zirconato e misturas dos mesmos. Exemplos adicionais incluem formas pré-polimerizadas vaporizáveis dos alcóxidos metálicos acima,

inclusive dímeros, trímeros e oligômeros mais longos, inclusive polidimetóxi siloxano e titanato de polibutila. Os alcóxidos metálicos adicionais incluem átomos de metal funcionalizados com metóxi, etóxi, n-propóxi, butóxi, acetóxi e isopropóxi, bem como formas pré-polimerizadas daqueles alcóxidos metálicos, inclusive tetra(etóxi) titanato, tetra(n-propóxi) titanato, 5 tetra(isopropóxi) titanato, metil triacetóxi silano, silanos fluorados, polidimetóxi silano, e tetra(n-propóxi) zirconato. Os alcóxidos metálicos específicos incluem trimetóxi funcionalizado e trimetóxi silanos funcionalizados. As misturas de alcóxido podem ser selecionadas para oferecer uma propriedade previamente selecionada, por exemplo, índice de refração ou dureza predeterminada, para a camada inorgânica ou híbrida orgânica/inorgânica.

10 Os alcóxidos metálicos podem ser aplicados a um substrato com o uso de uma variedade de métodos conhecidos na técnica, inclusive revestimento por solução, revestimento de extrusão, revestimento por cilindro (por exemplo, revestimento por cilindro de gravura) ou revestimento por aspersão (por exemplo, revestimento por aspersão eletrostática) e evaporação seguida de deposição de vapor. Métodos de evaporação exemplares incluem, por exemplo, 15 evaporação flash, com o uso de técnicas como aquelas apresentadas nas patentes US nº 4.954.371 e 6.045.864, sublimação e similares. O alcóxido pode ser condensado sobre o substrato a uma temperatura abaixo do ponto de condensação do fluxo de vapor.

A camada de alcóxido condensado é curada mediante o aquecimento da camada com o uso de um queimador de combustão catalítica, e colocando-se a camada em contato 20 com água. O aquecedor de combustão catalítica pode fornecer vapor d'água. Um exemplo de fonte de calor por combustão catalítica é um queimador infravermelho ("IR") produzido pela Flynn Burner Corporation de New Rochelle, New York, EUA.

Os produtos de uma reação de combustão catalítica incluem calor e vapor d'água, o que pode ser útil para a cura de filmes/camadas de alcóxido metálico, podendo oferecer reações 25 de hidrólise rápidas. Os processos de combustão catalítica podem ser usados para cura térmica de materiais sem causar danos ao revestimento por aquecimento excessivo ou por exposição a espécies oxidantes ativas, como radicais H ou OH. Os queimadores catalíticos proporcionam alto fluxo de calor, o que permite a cura rápida de materiais de alcóxido metálico, como trialcóxi alquil silanos funcionalizados, sem causar uma reação no grupo alquila funcionalizado ligado ao 30 silano. A ausência de radicais livres da fase gasosa na combustão catalítica pode oferecer uma vantagem para a preservação das propriedades funcionais dos revestimentos curados.

Em outra modalidade, um alcóxido metálico e um composto orgânico podem ser aplicados a um substrato para formar uma camada mista. A camada mista pode ser aplicada a 35 um substrato com o uso de uma variedade de métodos conhecidos na técnica, inclusive revestimento por solução, revestimento de extrusão, revestimento por cilindro (camada mista por exemplo, revestimento por cilindro de gravura) ou revestimento por aspersão (por exemplo, revestimento por aspersão eletrostática) e evaporação seguida de deposição de

vapor. A camada mista é curada mediante o aquecimento da mesma com o uso de um queimador de combustão catalítica, e colocando-se a camada em contato com água. A cura pode envolver a reação do alcóxido com água durante o aquecimento, para solidificar a camada de filme ou para aumentar sua viscosidade, juntamente com a polimerização do composto orgânico, para formar uma camada de filme intermisturada. A cura pode, também, incluir a reação conjunta dos componentes da camada (alcóxido e composto orgânico), com ou sem água, para formar um copolímero organo-metálico. Os filmes híbridos assim preparados podem resultar em uma camada ou superfície que tem propriedades benéficas, como índice de refração para afetar a transmissão óptica, o reflexo ou a absorção, propriedades de proteção de superfícies (dureza ou lubrificação), energia de superfície alta ou baixa para afetar a umectabilidade ou as interações com outros materiais, baixa adesividade (liberação) ou alta adesibilidade a materiais de contato, condutividade ou resistividade elétrica, antissujamento e facilidade de limpeza, e funcionalização de superfície.

Os compostos orgânicos podem ser vaporizados com o uso de quaisquer métodos, como aqueles descritos acima para a vaporização do alcóxido metálico. O alcóxido e o composto orgânico podem ser evaporados juntos para formar um vapor misto, ou podem ser evaporados separadamente e misturados na fase de vapor. O alcóxido e o composto orgânico podem ser condensados sobre o substrato a uma temperatura abaixo do ponto de condensação do fluxo de vapor.

Exemplos de compostos orgânicos incluem ésteres, compostos de vinila, alcoóis, ácidos carboxílicos, anidridos de ácidos, haletos de acila, tióis, aminas e misturas dos mesmos. Alguns exemplos não-limitadores de ésteres incluem (met)acrilatos, que podem ser usados por si sós ou em combinação com outros (met)acrilatos multifuncionais ou monofuncionais. Exemplos de acrilatos incluem diacrilato de hexanodiol, acrilato de etóxi etila, acrilato de fenóxi etila, (mono)acrilato de cianoetila, acrilato de isobornila, acrilato de octadecila, acrilato de isodecila, acrilato de laurila, acrilato de beta-carbóxi etila, acrilato de tetraidrofurfurila, acrilato de dinitrilo, acrilato de pentafluorofenila, acrilato de nitrofenila, acrilato de 2-fenóxi etila, acrilato de 2,2,2-trifluorometila, diacrilato de dietileno glicol, diacrilato de trietileno glicol, diacrilato de tripropileno glicol, diacrilato de tetraetileno glicol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de neopentil glicol propoxilado, diacrilato de polietileno glicol, diacrilato de tetraetileno glicol, epóxi diacrilato de bisfenol A, triacrilato de trimetilol propano, triacrilato de trimetilol propano etoxilado, triacrilato de trimetilol propano propilado, tris(2-hidróxi etil)-isocianurato triacrilato, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, acrilato de feniltioetila, acrilato de naftilóxi etila, diacrilato cíclico Ebecryl 130 (disponível junto à Cytec Industries Inc. de New Jersey, EUA), acrilato de epóxi CN120E50 (disponível junto à Sartomer Corporation), os metacrilatos correspondentes dos acrilatos listados acima, e misturas dos mesmos. Exemplos de compostos de vinila incluem éteres

vinílicos, estireno, vinil naftileno e acrilonitrila. Exemplos de alcoóis incluem hexano diol, naftaleno diol, 2-hidróxi acetofenona, 2-hidróxi-2-metil-1-fenil-1-propanona e metacrilato de hidróxi etila. Exemplos de compostos de vinila incluem éteres vinílicos, estireno, vinil naftileno e acrilonitrila. Exemplos de ácidos carboxílicos incluem ácido ftálico, ácido tereftálico e ácido (met)acrílico. Exemplos de anidridos de ácidos incluem anidrido ftálico e anidrido glutárico. Exemplos de haletos de acila incluem dicloreto de hexanodiol e dicloreto de succinila. Exemplos de tióis incluem etileno glicol-bistioglicolato e acrilato de feniltioetila. Exemplos de aminas incluem etilenodiamina e hexano 1,6-diamina.

As camadas de metal podem ser produzidas a partir de uma variedade de materiais. Exemplos de metais incluem prata, ouro, cobre, níquel, titânio, alumínio, cromo, platina, paládio, háfnio, índio, ferro, lantânio, magnésio, molibdênio, neodímio, silício, germânio, estrôncio, tântalo, estanho, titânio, tungstênio, vanádio, ítrio, zinco ou zircônio elementares, bem como ligas dos mesmos. Em uma modalidade, a prata pode ser aplicada como revestimento sobre uma camada de alcóxido curado. Quando são usadas duas ou mais camadas de metal, cada camada de metal pode ser igual a, ou diferente de, outra camada, e não precisa ter a mesma espessura. Em uma modalidade, as uma ou mais camadas de metal são suficientemente espessas de modo a serem contínuas, e suficientemente delgadas de modo a garantir que as camadas de metal e os artigos empregando essas camadas tenham um grau de transmissão de luz visível desejado. Por exemplo, a espessura física (em oposição à espessura óptica) das uma ou mais camadas de metal transmissoras de luz visível pode ser de cerca de 5 a cerca de 20 nm, de cerca de 7 a cerca de 15 nm, ou de cerca de 10 nm a cerca de 12 nm. A faixa de espessura dependerá, também, da escolha de metal. As uma ou mais camadas de metal podem ser formadas mediante a deposição sobre o substrato acima mencionado ou sobre a camada inorgânica ou híbrida, com o uso de técnicas empregadas na técnica de metalização, como bombardeamento iônico (por exemplo, bombardeamento iônico por magnetron giratório ou plano), evaporação (por exemplo, evaporação resistiva ou por feixe de elétrons), deposição de vapores químicos (CVD), CVD metalorgânico (MOCVD), CVD (PECVD) intensificada, assistida ou ativada por plasma, bombardeamento iônico, folheamento e similares.

As camadas poliméricas podem ser formadas a partir de uma variedade de materiais orgânicos. A camada polimérica pode ser reticulada localmente, depois de aplicada. Em uma modalidade, a camada polimérica pode ser formada por evaporação flash, deposição de vapor e polimerização de um monômero com o uso, por exemplo, de calor, plasma, radiação UV ou um feixe de elétrons. Exemplos de monômeros para uso nesse tipo de método incluem monômeros de (met)acrilato volatilizáveis. Em uma modalidade específica, são usados monômeros de acrilato volatilizáveis. Os (met)acrilatos adequados têm um peso molecular que é suficientemente baixo para permitir a evaporação

flash e suficientemente alto para permitir a condensação sobre o substrato. Caso se deseje, a camada polimérica adicional pode, também, ser aplicada mediante o uso de métodos convencionais, como deposição por plasma, revestimento por solução, revestimento de extrusão, revestimento por cilindro (por exemplo revestimento por cilindro de gravura),
5 revestimento por rotação ou revestimento por aspersão (por exemplo revestimento por aspersão eletrostática) e, se desejado, reticulação ou polimerização, por exemplo, conforme descrito acima. A composição química e a espessura desejadas para a camada adicional dependerá, em parte, da natureza do substrato e do propósito desejado para o artigo. A eficiência de revestimento pode ser aprimorada mediante o resfriamento do substrato.

10 Os filmes preparados mediante o uso do método apresentado têm uma variedade de usos, inclusive o preparo de superfícies para testes analíticos e diagnósticos, acoplamento, ou a promoção da ligação de moléculas ou revestimentos ao substrato, superfícies de baixa adesividade (liberação), lubrificação, superfícies não-umedecíveis, barreira de permeabilidade para embalagens, fabricação de revestimentos antirreflexivos, divisores de feixe, filtros de
15 borda, filtros de subtração, filtros de passagem de banda, cavidades ajustadas Fabry-Perot, fabricação de camadas dielétricas, preparo das camadas de barreira de permeabilidade, e outros projetos de revestimento óptico. Camadas adicionais podem ser aplicadas à camada híbrida orgânica/inorgânica, para a obtenção de propriedades antirreflexivas ou para preparar uma pilha reflexiva com propriedades de iridescência.

20 Os filmes da invenção com propriedades de iridescência podem ser usados em dispositivos de segurança para várias aplicações, como imagem à prova de adulteração em documentos de valor (por exemplo, dinheiro, cartões de crédito, certificados de ações, etc.), carteiras de motorista, documentos governamentais, passaportes, crachás de identificação, passes para eventos, cartões de afinidade, formatos para identificação de produtos e
25 promoções de publicidade para verificação ou autenticidade, por exemplo, cartuchos de fitas, cartas para jogos, recipientes para bebidas, imagens de acentuação de marcas que podem apresentar uma imagem flutuante ou rebaixada, ou uma imagem flutuante e rebaixada da marca, imagens para apresentação de informações em aplicações gráficas, como quiosques, sinalizações para uso noturno e mostradores para painéis automotivos,
30 bem como otimizações inovadoras através do uso de imagens compostas sobre produtos, como cartões de visita, etiquetas, artes, sapatos e produtos engarrafados.

A lisura e a continuidade do filme, bem como a adesão ao substrato das camadas subsequentemente aplicadas, podem de preferência ser intensificadas mediante o pré-tratamento adequado do substrato, ou a aplicação de uma camada de base ou semente,
35 antes da formação da camada inorgânica ou híbrida. É particularmente desejável a modificação da superfície para criar grupos funcionais hidroxila ou amina. Os métodos para modificação de superfície são conhecidos na técnica. Em uma modalidade, um regime de

pré-tratamento envolve pré-tratamento do substrato por descarga elétrica na presença de uma atmosfera reativa ou não-reativa (por exemplo plasma, descarga incandescente, descarga corona, descarga de barreira dielétrica ou descarga de pressão atmosférica), pré-tratamento químico ou pré-tratamento por chama. Esses pré-tratamentos podem ajudar a garantir que a superfície do substrato seja receptiva às camadas subsequentemente aplicadas. O pré-tratamento por plasma é particularmente preferencial. Um outro regime de pré-tratamento preferencial envolve o revestimento do substrato com uma camada de revestimento de base inorgânica ou orgânica, opcionalmente seguido de pré-tratamento adicional com o uso de plasma ou um dos outros pré-tratamentos acima descritos. As camadas de revestimento de base orgânicas e, especialmente, as camadas de revestimento de base à base de polímeros de acrilato reticulados são especialmente preferenciais. Com a máxima preferência, a camada de revestimento de base é formada por evaporação flash e deposição de vapor de um monômero reticulável por radiação (é formado por exemplo um monômero de acrilato), seguido de reticulação *in situ* (com o uso de, por exemplo, um aparelho de feixe de elétrons, uma fonte de luz UV, um aparelho de descarga elétrica ou outro dispositivo adequado), conforme descrito nas patentes US nº 4.696.719, 4.722.515, 4.842.893, 4.954.371, 5.018.048, 5.032.461, 5.097.800, 5.125.138, 5.440.446, 5.547.908, 6.045.864, 6.231.939 e 6.214.422, no pedido publicado PCT nº WO 00/26973, em "A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs" de D. G. Shaw e M. G. Langlois, 6th International Vacuum Coating Conference (1992), em "A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update" de D. G. Shaw e M. G. Langlois, Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993), em "Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film" de D. G. Shaw e M. G. Langlois, Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994), em "Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates" de D. G. Shaw, M. Roehrig, M. G. Langlois e C. Sheehan, RadTech (1996), em "Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application" de J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado e E. Greenwell, Thin Solid Films 270, 43 a 48 (1995), e em "Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers" de J.D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell e P. M. Martin, Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996). Caso se deseje, o revestimento de base pode, também, ser aplicado mediante o uso de métodos convencionais de revestimento, como revestimento por cilindro (por exemplo, revestimento por cilindro de gravura) ou revestimento por aspersão (por exemplo, revestimento por aspersão eletrostática), e então reticulado mediante o uso de, por exemplo, calor, radiação UV ou um feixe de elétrons. A composição química e a espessura desejadas para a camada de revestimento de base dependerá, em parte, da natureza do

substrato. Por exemplo, para um substrato em PET, a camada de revestimento de base é, de preferência, formada a partir de um monômero de acrilato e pode, por exemplo, ter uma espessura desde somente alguns nm até cerca de 2 micrômetros.

Os filmes podem ser submetidos a pós-tratamentos como tratamento por calor, por UV ou UV a vácuo (VUV), ou ainda tratamento por plasma. O tratamento por calor pode ser conduzido mediante a passagem do filme através de um forno, ou mediante aquecimento direto do filme no aparelho de revestimento, por exemplo, com o uso de aquecedores infravermelhos ou por aquecimento direto em um tambor. O tratamento por calor pode, por exemplo, ser realizado a temperaturas de cerca de 30°C a cerca de 175°C, de cerca de 35°C a cerca de 150°C, ou de cerca de 40°C a cerca de 70°C.

Um exemplo de um aparelho 100 que pode ser convenientemente usado para executar o método apresentado é mostrado na FIGURA 1. Os carretéis motorizados 102a e 102b movem o substrato 104 para a frente e para trás através do aparelho 100. O tambor giratório com temperatura controlada 106 e as roldanas 108a e 108b transportam o substrato 104 para além da fonte de descarga elétrica 110, e do evaporador 114. O alcóxido líquido 118 é fornecido ao evaporador 114 a partir de um reservatório 120. Opcionalmente, o líquido 118 pode ser descarregado para dentro do evaporador através de um atomizador (não mostrado). Opcionalmente, os fluxos de gás (por exemplo nitrogênio, argônio ou hélio) podem ser introduzidos no atomizador ou no evaporador (não mostrado na FIGURA 1). O aquecedor catalítico 122 pode ser usado para fornecer calor e vapor d'água. A água pode, também, ser fornecida através da tubulação de gás na fonte de descarga elétrica 110, ou pelas condições ambientes após a camada de alcóxido se haver condensado. A lâmpada de infravermelho 124 pode ser usada para aquecer o substrato antes ou depois da aplicação de uma ou mais camadas. Camadas sucessivas podem ser aplicadas ao substrato 104, mediante o uso de múltiplas passagens (em qualquer direção) através do aparelho 100. Um monômero líquido opcional pode ser aplicado através do evaporador 114 ou de um evaporador separado (não mostrado) alimentado a partir de um reservatório 120 ou de um reservatório separado (não mostrado). Lâmpadas UV 116 podem ser usadas para produzir uma camada de polímero reticulado a partir do monômero. O aparelho 100 pode estar encerrado em uma câmara adequada (não mostrada na FIGURA 1) abastecida com uma atmosfera inerte adequada, de modo a evitar que oxigênio, poeira e outros contaminantes atmosféricos interfiram com as várias etapas de pré-tratamento, revestimento com alcóxido e reticulação.

Outro exemplo de um aparelho 200 que pode ser convenientemente usado para executar o método apresentado é mostrado na FIGURA 2. O alcóxido líquido no pistão de seringa 201 é misturado com nitrogênio proveniente do aquecedor 202 no atomizador 203, o qual atomiza o alcóxido. As gotículas resultantes podem ser transportadas ao vaporizador 204, no qual são vaporizadas. O vapor passa através do difusor 205 e se condensa sobre o substrato

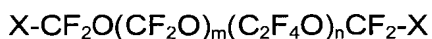
206. O substrato 206 com alcóxido condensado é tratado localmente ou removido e exposto ao calor de uma fonte de combustão catalítica na presença de água, para curar o alcóxido em uma etapa subsequente. O aparelho 200 pode ser usado para aplicar o monômero líquido opcional através do pistão da seringa 201 ou de um pistão de seringa separado (não mostrado). O monômero condensado sobre o substrato 206 é reticulado em uma etapa subsequente.

A adição de uma camada de cobertura que absorve UV pode, também, ser desejável para proteger quaisquer camadas internas do artigo que possam ser instáveis quando expostas à radiação UV. Outras camadas ou revestimentos funcionais que podem ser adicionados ao filme inorgânico ou híbrido incluem uma ou mais camadas opcionais para tornar o artigo mais rígido. A camada mais superior do artigo é, opcionalmente, uma camada protetora adequada. Caso se deseje, a camada protetora pode ser aplicada com o uso de métodos convencionais de revestimento, como revestimento por cilindro (por exemplo revestimento por cilindro de gravura) ou revestimento por aspersão (por exemplo, revestimento por aspersão eletrostática) sendo, então reticulada com o uso de, por exemplo, radiação UV. A camada protetora pode, também, ser formada por evaporação flash, deposição de vapor e reticulação de um monômero conforme descrito acima. Os monômeros de (met)acrilato volatilizáveis são adequados ao uso nesse tipo de camada protetora. Em uma modalidade específica, são usados monômeros de acrilato volatilizáveis.

A invenção é adicionalmente ilustrada nos exemplos apresentados a seguir, nos quais todas as partes, porcentagens e razões são expressas em peso, exceto onde indicado em contrário.

Exemplo 1. Revestimento de poliéter fluorado

Uma placa de policarbonato com 30,5 x 22,9 cm (12 x 9 polegadas) e 0,95 cm (0,375 polegada) de espessura foi revestida com um oligômero de poliéter fluorado funcionalizado com grupos funcionais trimetóxi silano em cada extremidade, e com a fórmula geral:



em que $X=CONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, m é de cerca de 10, n é de cerca de 10, e com uma média de peso molecular de cerca de 2.000. O oligômero de poliéter com trialcóxi silano fluorado foi atomizado e evaporado com o uso de métodos como aqueles descritos na patente US nº 6.045.864 e na FIGURA 2. A vazão de líquidos para dentro do atomizador era de 0,075 ml/min. O fluxo de nitrogênio quente para dentro do atomizador era de 44 lpm a uma temperatura de 186°C. A temperatura da zona do evaporador era de 162°C. O substrato foi exposto ao fluxo de vapor saindo do difusor durante 5 segundos, para formar um revestimento muito fino de líquido condensado sobre a placa de policarbonato.

O revestimento por líquido do poliéter fluorado depositado sobre o policarbonato foi curado mediante a exposição ao fluxo de vapor d'água em temperatura elevada, proveniente

de um queimador catalítico produzido pela Flynn Burner Corporation de New Rochelle, New York, EUA. O vão entre a face do queimador catalítico e o substrato revestido era de cerca de 5,1 cm. O queimador catalítico de 30,5 x 10,2 cm (12 x 4 polegadas) (Flynn Burner Corp.) foi alimentado por uma mistura combustível consistindo em 10,9 kL/h (385 pés³/h) de ar seco e filtrado sem poeira, e 1,1 kL/h (40 pés³/h) de gás natural, o qual produziu uma energia de chama de 40.000 BTU/h-in. A razão de equivalência da chama era de 1,00. O líquido não-curado foi exposto aos produtos de combustão quentes do queimador catalítico durante < 2 segundos. Após a cura, o revestimento exibiu propriedades hidrofóbicas e mostrou-se repelente a tintas à base de solvente.

10 Exemplo comparativo 1 Revestimento de poliéter fluorado

Um revestimento similar preparado a partir do oligômero de poliéter com trialcóxi silano fluorado é preparado com o uso do procedimento do Exemplo 1. O revestimento é curado em um forno de convecção a ar, a uma temperatura de 130 a 140°C durante 5 a 60 minutos para completar a cura. A espectrometria de massa de tempo de voo do íon secundário (TOFSIMS) indica que uma exposição de 1 segundo aos produtos gasosos de um queimador catalítico cura o revestimento tão completamente quanto seria tipicamente visto com uma cura em forno durante 1 hora, a 130°C.

15 Exemplo 2. Revestimento de poliéter fluorado

Os revestimentos do oligômero de poliéter com trialcóxi silano fluorado curado mediante a exposição aos produtos de um aquecedor de combustão catalítica foram, também, preparados sobre placas de silício com 7,6 cm (3 polegadas) de diâmetro, sobre placas de vidro, sobre substratos de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) e sobre substratos de poli(tereftalato de etileno) biaxialmente orientado. O aquecedor catalítico forneceu um alto grau de cura, e a repelência a líquidos foi observada nos materiais curados.

25 Exemplo 3: Revestimento de poliéter fluorado

Uma placa de policarbonato com 30,5 cm x 22,9 cm ((12 polegadas x 9 polegadas) foi revestida com o oligômero de trialcóxi silano poliéter fluorado, mediante o uso do procedimento do Exemplo 1, com as seguintes alterações: o difusor foi substituído por uma matriz de revestimento por fenda com 25,4 cm (10 polegadas) de largura, a vazão do monômero líquido era de 0,10 ml/min, o fluxo de nitrogênio para o atomizador era de 50 lpm a 300°C, a temperatura da zona de evaporação era de 300°C, e o substrato foi movido para além da fenda da matriz de revestimento a 2,54 cm/segundo (1 polegada/segundo). O revestimento por líquido foi curado mediante a exposição a um fluxo quente de vapor d'água proveniente de uma fonte de combustão catalítica. O queimador catalítico de 30,5 x 10,2 cm (12 x 4 polegadas) (Flynn Burner Corp.) foi alimentado por uma mistura combustível consistindo em 10,9 kL/h (385 pés³/h) de ar seco e filtrado sem poeira, e 1,1 kL/h (40 pés³/h) de gás natural, o qual forneceu uma energia de chama de 40.000 BTU/h-in. A razão de

equivalência da chama era de 1,00. O vão entre o queimador catalítico e o substrato revestido era de cerca de 5,1 cm (2 polegadas). O tempo de exposição foi menor que 2 segundos. Após a cura, o revestimento era repelente a tintas à base de solvente.

5 Foram discutidas modalidades ilustrativas desta descrição, e foi feita referência a possíveis variações dentro do escopo desta descrição. Estas e outras variações e modificações na descrição ficarão evidentes aos versados na técnica, sem se afastar do escopo da descrição, e deve-se compreender que esta descrição e as reivindicações mostradas abaixo não se limitam às modalidades ilustrativas aqui apresentadas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para formação de uma camada inorgânica ou híbrida orgânica/inorgânica sobre um substrato, o dito método sendo **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender as etapas de:

5 aplicar uma camada de alcóxido metálico a um substrato e expor a mesma ao calor proveniente de um queimador de combustão catalítica, na presença de água, para curar a dita camada.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aquecedor de combustão catalítica fornece água.

10 3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a aplicação da camada de alcóxido compreende condensar um alcóxido metálico vaporizado para formar uma camada sobre o substrato.

15 4. Método, de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o alcóxido metálico compreende um alcóxido de alumínio, antimônio, arsênico, bário, bismuto, boro, cério, gadolínio, gálio, germânio, háfnio, índio, ferro, lantânio, lítio, magnésio, molibdênio, neodímio, fósforo, silício, sódio, estrôncio, tântalo, tálio, estanho, titânio, tungstênio, vanádio, ítrio, zinco e zircônio, ou uma mistura dos mesmos.

20 5. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o alcóxido metálico compreende um alcóxido de titânio, zircônio, silício, alumínio, tântalo, bário, estanho, índio, zinco, gálio, bismuto, magnésio, estrôncio, boro, cério, háfnio, neodímio, lantânio, tungstênio ou uma mistura dos mesmos.

25 6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o alcóxido metálico compreende tetra(etóxi) titanato, tetra(isopropóxi) titanato, tetra(n-propóxi) titanato, polidimetóxi siloxano, metil triacetóxi silano, tetra(n-propil) zirconato, tetra(n-butóxi) zirconato ou uma mistura dos mesmos.

7. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o alcóxido metálico compreende um trialcóxi silano.

30 8. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o alcóxido metálico compreende uma mistura de pelo menos dois alcóxidos, sendo que as proporções dos alcóxidos são selecionadas de modo a se obter um índice de refração predeterminado para a camada inorgânica ou híbrida orgânica/inorgânica.

35 9. Método, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o alcóxido metálico compreende uma mistura de pelo menos dois alcóxidos, sendo que as proporções dos alcóxidos são selecionadas de modo a se obter uma dureza predeterminada para a camada inorgânica ou híbrida orgânica/inorgânica.

10. Método, de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender o aquecimento da camada durante cerca de

0,1 segundo a cerca de 10 segundos.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CHARACTERIZADO** pelo fato de compreender o aquecimento da camada durante cerca de 0,3 segundo a cerca de 5 segundos.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CHARACTERIZADO** pelo fato de
5 compreender o aquecimento da camada durante cerca de 0,5 segundo a cerca de 2 segundos.

13. Método, de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 12, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o substrato é um polímero, metal, vidro, cerâmica, compósito, papel ou madeira.

14. Método, de acordo com a reivindicação 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que
10 o substrato é um polímero.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o polímero é um poliéster.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o poliéster é poli(tereftalato de etileno).

17. Método para formação de uma camada híbrida orgânica/inorgânica sobre um substrato, o dito método sendo **CHARACTERIZADO** pelo fato de compreender as etapas de:

aplicar um alcóxido metálico e um composto orgânico para formar uma camada sobre um substrato; e

expor a camada ao calor de um aquecedor de combustão catalítica na presença de
20 água, para curar a dita camada.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a aplicação da camada de alcóxido e composto orgânico compreende condensar uma mistura de um alcóxido metálico vaporizado e um composto orgânico vaporizado, para formar uma camada sobre o substrato.

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o alcóxido vaporizado e o composto orgânico vaporizado são vaporizados separadamente e, então, misturados na fase de vapor antes da condensação sobre o substrato.

20. Método, de acordo com a reivindicação 18, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o alcóxido e o composto orgânico são vaporizados juntos.

21. Método, de acordo com qualquer das reivindicações de 17 a 20, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o alcóxido e o composto orgânico são vaporizados mediante o uso de evaporação flash.

22. Método, de acordo com qualquer das reivindicações de 17 a 21, **CHARACTERIZADO** pelo fato de compreender o aquecimento da camada durante cerca de
35 0,1 segundo a cerca de 10 segundos.

23. Método, de acordo com a reivindicação 22, **CHARACTERIZADO** pelo fato de compreender o aquecimento da camada durante cerca de 0,3 segundo a cerca de 5 segundos.

24. Método, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender o aquecimento da camada durante cerca de 0,5 segundo a cerca de 2 segundos.

25. Método, de acordo com qualquer das reivindicações de 17 a 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o composto orgânico compreende um álcool, ácido carboxílico, éster, anidrido ácido, acetil halogênio, tiol ou amina.

26. Método, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o éster compreende um acrilato.

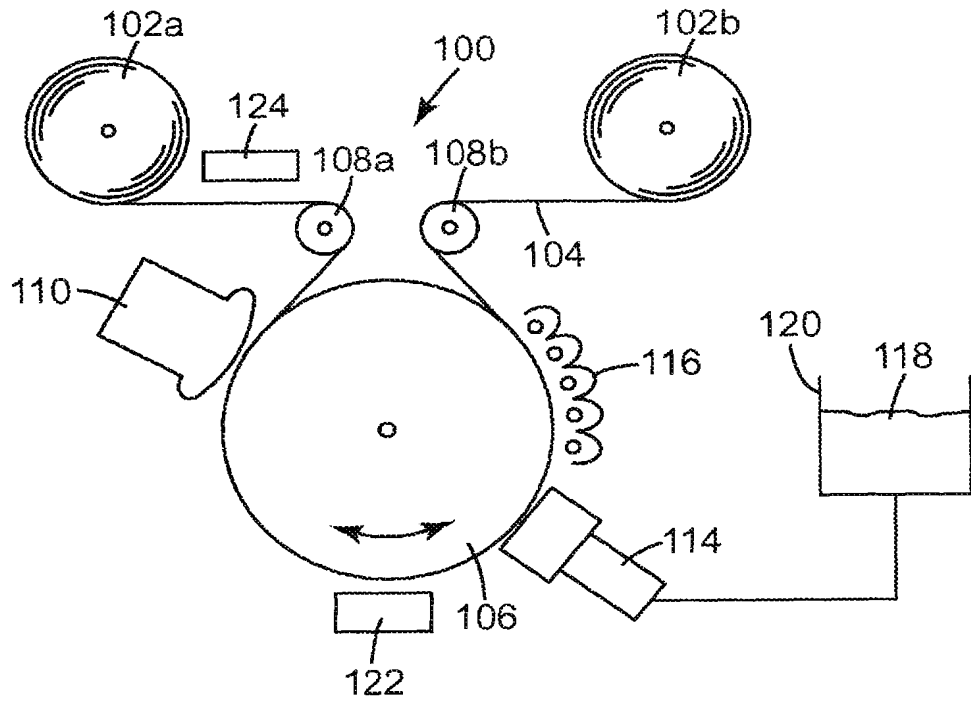


Fig. 1

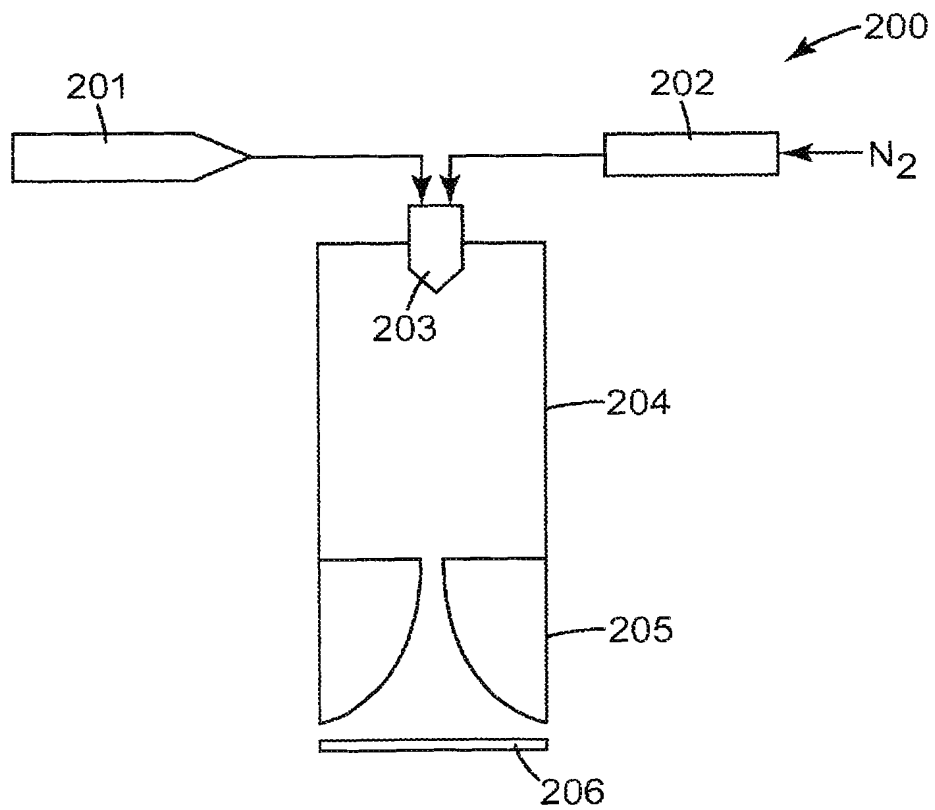


Fig. 2

RESUMO

“MÉTODO PARA CURA DE FILMES CONTENDO ALCÓXIDO METÁLICO”

5 É apresentado um método para a formação de uma camada inorgânica ou híbrida orgânica/inorgânica sobre um substrato, sendo que o dito método compreende as etapas de aplicar um alcóxido metálico para formar uma camada sobre o substrato, e expor a camada de alcóxido metálico ao calor proveniente de um aquecedor de combustão catalítica, na presença de água, para curar a dita camada.