



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

(21) **PI 0614106-4 A2**

(22) Data de Depósito: 21/07/2006
(43) Data da Publicação: 21/11/2012
(RPI 2185)



(51) *Int.Cl.:*
C03C 17/30
C03C 17/34
C09K 3/18
C09D 183/04

(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM REVESTIMENTO HIDROFÓBICO/OLEOFÓBICO SOBRE UM SUBSTRATO, REVESTIMENTO HIDROFÓBICO PARA SUBSTRATO DE VIDRO, CERÂMICA, VITROCERÂMICA, PRODUTO, E, APLICAÇÃO DE UM PRODUTO

(30) Prioridade Unionista: 26/07/2005 FR 0552309

(73) Titular(es): SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE

(72) Inventor(es): ANNE BEREND DROS, ARNAUD HUIGNARD, NATHALIE CODAZZI

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006050741 de 21/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/012779de 01/02/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM REVESTIMENTO HIDROFÓBICO/OLEOFÓBICO SOBRE UM SUBSTRATO, REVESTIMENTO HIDROFÓBICO PARA SUBSTRATO DE VIDRO, CERÂMICA, VITROCERÂMICA, PRODUTO, E, APLICAÇÃO DE UM PRODUTO. A invenção refere-se a um revestimento hidrofóbico para substrato de vidro, cerâmica, vitrocerâmica, caracterizado em que ele compreende duas camadas: uma camada de base diretamente aplicada sobre o referido substrato e compreendendo grupamentos Si-R3-Si, R3 sendo selecionado dentre o grupo consistindo de cadeias alquilas, lineares, ramificadas, ou aromáticas, preferivelmente lineares, em que o número de carbonos estabelecendo a ligação entre os dois átomos de silício é inferior a 6 e preferivelmente está compreendido entre 1 e 4, - uma camada de revestimento em ligação com a referida camada de base e compreendendo um alquilsilano com extremidade perfluorada hidrofóbica/oleofóbica. Ela refere-se igualmente a um processo de obtenção de um tal revestimento sobre um substrato como previamente descrito, assim com o próprio substrato, do tipo de viraça monolítica, laminada ou múltipla, munida sobre pelo menos uma parte de pelo menos uma de suas superfícies do referido revestimento.

“PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM REVESTIMENTO
HIDROFÓBICO/OLEOFÓBICO SOBRE UM SUBSTRATO,
REVESTIMENTO HIDROFÓBICO PARA SUBSTRATO DE VIDRO,
CERÂMICA, VITROCERÂMICA, PRODUTO, E, APLICAÇÃO DE UM
5 PRODUTO”

A presente invenção refere-se ao tratamento hidrofóbico/oleofóbico de um substrato, notadamente constituído por um material de vidro, uma cerâmica, vitrocerâmica, etc.

As vidraças de acordo com a invenção são, por exemplo,
10 vidraças de vidro. Elas são utilizáveis, particularmente, no domínio aeronáutico, ferroviário ou automotivo. Elas podem ser também usadas no domínio da construção ou no domínio de decoração de interiores como, por exemplo, painéis decorativos, para mobiliário, eletrodomésticos (portas de geladeiras, fornos, vitrines), etc.

15 Este tipo de tratamento visa, de modo bem conhecido, dar ao substrato o caráter de não molhabilidade, ainda chamado anti-chuva.

Por molhabilidade, designa-se a propriedade segundo a qual os líquidos polares ou não polares aderem sobre o substrato e formam uma película incômoda, assim como a tendência de um substrato de reter as
20 poeiras ou sujeiras de todas as naturezas, traços de dedos, insetos, etc.

A presença de água e/ou sujeiras é prejudicial particularmente para o substrato transparente do tipo de vidraças, notadamente usado no domínio de transporte.

A propriedade de não molhabilidade de um substrato, mais
25 comumente designada hidrofobia/oleofobia e tanto mais elevada que os ângulos de contato entre um líquido hidrofílico ou oleofílico e este substrato são elevados, por exemplo, de pelo menos 90° para a água. O líquido tem, então, tendência a escoar com facilidade, sob forma de gotas, sobre o substrato, por simples gravidade se o substrato for inclinado, ou sob o efeito

de forças aerodinâmicas no caso de um veículo em movimento. Os agentes conhecidos para conferir esta propriedade de hidrofobia/oleofobia são, por exemplo, alquilsilanos fluorados, como descritos nos pedidos de patentes EP 0492 417, EP 0 492 545 e EP 0 672 779. De acordo com estes documentos, esta camada pode ser obtida aplicando-se sobre a superfície de um substrato uma solução contendo organossilanos fluorados em um solvente orgânico não aquoso. Como solvente orgânico não aquoso, o documento EP 0 492 545 cita, particularmente, n-hexadecano, tolueno, xileno, etc. Estes solventes são particularmente apropriados para um clorossilano fluorado. É igualmente possível, de acordo com este documento, utilizar um álcool metílico ou etílico como solvente quando o silano fluorado é um alcoxissilano fluorado.

Os agentes hidrofóbicos/oleofóbicos correntes são, particularmente, alquilsilanos cujo grupo alquila comporta, pelo menos, uma extremidade perfluorada, isto é, constituindo em um grupamento $F_3C-[CF_2]_n-$, em que n é um número inteiro positivo ou nulo. Para estes, o pedido de patente EP 0 719 743 indica carbonetos perfluorados como solventes apropriados.

Um dos problemas se colocando com maior acuidade no domínio da invenção é, a princípio, o da abrasão do revestimento hidrofóbico/oleofóbico. Esta abrasão se produz mais ou menos durante as operações de limpeza do substrato, periodicamente indispensáveis particularmente para restaurar uma visão satisfatória através do substrato transparente. Procura-se, assim, constantemente, diminuir a eliminação progressiva dos revestimentos hidrofóbicos/oleofóbicos dos tipos acima mencionados, que se produz notadamente sob a ação de limpa-vidros no caso de um pára-brisa automotivo. Por outro lado, tal eliminação pode também resultar de uma degradação por uma radiação ultra-violeta.

É igualmente conhecido do pedido EP 0 492 545 A2 acima mencionado aumentar a adesão do revestimento hidrofóbico/oleofóbico

submetendo-se o substrato a um tratamento de base antes de aplicar o revestimento. Este tratamento consiste em formar uma fina camada intermediária a partir de agentes ditos de base ou primários, que são compostos de silício tendo, pelo menos, duas funções hidrolisáveis. Como bem conhecido, uma das duas funções hidrolisáveis permite a ligação química ao substrato por um átomo de oxigênio ligado ao átomo de silício; a segunda função hidrolisável permitindo a fixação do agente hidrofóbico/oleofóbico. São mencionados no pedido EP 0 492 545 A2, como agentes de base, os compostos SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , e $\text{Cl}-(\text{SiCl}_3\text{O})_n\text{SiCl}_3$, n sendo um inteiro compreendido entre 1 e 4.

A patente EP 944 687 descreve mais particularmente revestimentos anti-chuva elaborados por via líquida e comportando uma sub-camada ou camada de base à base de sílica sol-gel obtida a partir de um precursor de tipo $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ou SiCl_4 , e uma camada funcional à base de perfluoroalquilsilano.

A fim de melhorar ainda as propriedades de resistência mecânica do revestimento hidrofóbico, a patente EP 1 102 825 descreve uma composição para um revestimento hidrofóbico/oleofóbico integrando em uma mesma camada tanto um alquilsilano fluorado como um bis-silano.

No entanto, se tais sub-camadas permitem obter desempenhos em conformidade com a grande maioria das especificações de UV e resistência mecânicas atuais, como por exemplo as impostas pelos projetistas de automóveis, notadamente à abrasão, elas não apresentam em geral uma inércia química suficiente permitindo, às mesmas, satisfazer aos critérios de resistência à corrosão salina.

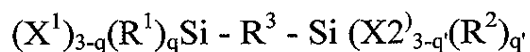
Particularmente, os testes realizados pela requerente demonstraram que na maior parte dos casos, tais revestimentos preenchiam facilmente o conjunto de encargos impostos por esta questão pelos projetistas de automóveis e medidos, por exemplo, pelo teste de resistência à névoa

salina neutra (Brouillard Salin Neutre- BSN) de acordo com a norma NF ISO 9227. Assim, os revestimentos descritos nos pedidos EP 944 687 e EP 1 102 825, cujos desempenhos de resistência aos UV e resistência mecânica demonstraram ser satisfatórios, apresentando desempenhos insuficientes à corrosão salina, como medido pelo teste BSN. Esta insuficiência poderia limitar seu desenvolvimento, particularmente no mercado asiático onde as normais são as mais severas neste domínio.

A presente invenção tem, assim, por objeto principal revestimento resistentes não somente à abrasão e aos raios UV, mas apresentando, por outro lado, uma grande inércia química, isto é, permitindo aos mesmos tipicamente atender aos conjuntos de encargos impostos atualmente pela indústria automotiva, tanto em termos de resistência à abrasão como aos UV e à corrosão salina. Os revestimentos de acordo com a invenção apresentam, por outro lado, desempenhos sensivelmente iguais aos dos revestimentos conhecidos até agora no que se refere às outras especificações necessárias às suas diferentes utilizações, como por exemplo o comportamento mecânico, a resistência à água, etc.

Para tanto, de acordo com um primeiro aspecto, a invenção tem por objeto um processo de obtenção de um revestimento hidrofóbico/oleofóbico sobre um substrato, preferivelmente constituído por um material de vidro, uma cerâmica, ou uma vitrocerâmica, o referido processo sendo caracterizado em que compreende:

a) uma primeira etapa consistindo em aplicar, sobre o referido substrato, uma primeira camada de base obtida a partir de um agente de base de fórmula:



em que

- Si é o silício;
- R^3 representa uma cadeia carbonada linear, ramificada ou

aromática, preferivelmente linear, em que o número de carbonos estabelecendo a ligação entre os dois átomos de silício é inferior a 6 e preferivelmente está compreendido entre 1 e 4;

-R¹ e R² representam, cada um, um grupo alquila ou um átomo de hidrogênio,

- X¹ e X² são grupamentos hidrolisáveis idênticos ou diferentes,

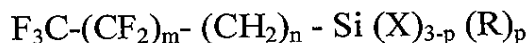
- q e q' são iguais a 0 ou 1 e preferivelmente são nulos e

b) uma segunda etapa de depósito sobre a referida primeira camada de um revestimento hidrofóbico compreendendo pelo menos um alquilsilano fluorado.

Pelo número de carbonos estabelecendo a ligação entre os dois átomos de silício, entende-se, no sentido da presente descrição, o menor número de átomos de carbono permitindo a junção linear entre os dois átomos de silício e não o número total de átomos de carbono colocados entre os dois silícios. Esta definição é notadamente pertinente quando um grupamento ramificado ou com ciclo aromático está presente entre os mesmos. A título de exemplo, este número de carbonos é igual a 8 no bis-sililetilbenzeno descrito no exemplo 8.

Geralmente, X¹ e X² são grupamentos alcóxi, preferivelmente metóxi ou etóxi, ou grupamentos halogenetos.

A etapa de depósito do revestimento hidrofóbico é por exemplo realizada a partir de uma solução obtida a partir de um perfluoroalquilsilano do tipo representado pela fórmula geral:



em que

- m = 0 a 15, preferivelmente 5 a 9,

- n = 1 a 5, preferivelmente n = 2

- p = 0, 1 ou 2, preferivelmente 0 ou 1, de modo mais preferido

0;

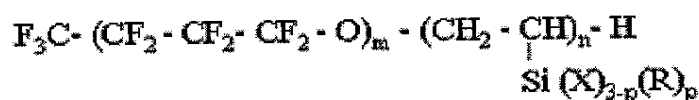
- R é um grupo alquila ou um átomo de hidrogênio, e
- X é um grupamento hidrolisável como um grupamento halogeneto ou um grupamento alcóxi.

5

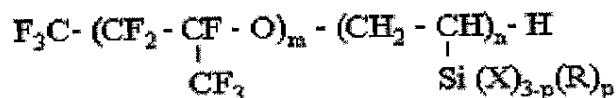
De acordo com um modo alternativo, a etapa de depósito do revestimento hidrofóbico é realizada a partir de uma solução obtida a partir de um perfluoroalquilsilano do tipo perfluoropoliétersilano, por exemplo, como descrito na patente EP 844 265 ou ainda no pedido de patente US 2004/0247886 ou a patente US 6 649 272 B2.

10

Preferivelmente, o referido perfluoropoliétersilano é do tipo representa pela fórmula geral:



ou pela fórmula geral



em que

- m = 2 a 30

15

- n = 1 a 3, preferivelmente n = 1

- p = 0, 1 ou 2, preferivelmente 0 ou 1, de modo muito preferido 0;

- R é um grupo alquila ou um átomo de hidrogênio; e

- X é um grupamento hidrolisável como um grupamento

20

halogeneto ou um grupamento alcóxi.

De acordo com um segundo aspecto, a presente invenção refere-se ao revestimento hidrofóbico susceptível de ser obtido pela realização do processo como previamente descrito.

25

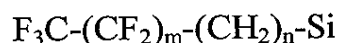
A invenção refere-se mais particularmente a um revestimento hidrofóbico para substrato de vidro, cerâmica, vitrocerâmica e

compreendendo:

- uma camada de base diretamente aplicada sobre o referido substrato e compreendendo grupamentos $\text{Si-R}^3\text{-Si}$, R^3 sendo selecionado dentre o grupo consistindo de cadeias alquilas lineares, ramificadas ou aromáticas, preferivelmente lineares, em que o número de carbonos estabelecendo a ligação entre os dois átomos de silício é inferior a 6 e preferivelmente está compreendido entre 1 e 4,

- uma camada de revestimento em ligação com a referida camada de base e compreendendo um alquilsilano com extremidade perfluorada hidrofóbica/oleofóbica.

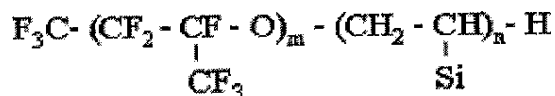
De acordo com um primeiro modo, o referido alquilsilano é do tipo representado pela fórmula geral:



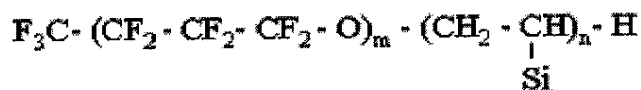
com

- $m = 0$ a 15, preferivelmente 5 a 9,
- $n = 1$ a 5, preferivelmente $n = 2$.

De acordo com um segundo modo, o referido alquilsilano compreende um grupamento de tipo perfluoropoliéter. Preferivelmente, o referido alquilsilano é do tipo representado pela fórmula geral



ou pela fórmula geral



em que

- $m = 2$ a 30
- $n = 1$ a 3, preferivelmente $n = 1$.

A camada hidrofóbica pode igualmente compreender ou ser constituída por uma mistura de um alquilsilano com extremidade perfluorada de acordo com o primeiro modo e um alquilsilano compreendendo um

grupamento perfluoropoliéter de acordo com o segundo modo, como descrito, por exemplo, no pedido EP 1 229 085.

Por exemplo, a espessura da camada de base está compreendida entre 1 e 20 nm, preferivelmente entre 2 e 5 nm.

5 A espessura da camada de revestimento pode estar compreendido entre 1 e 10 nm, preferivelmente entre 1 e 5 nm.

Um outro objeto da invenção consiste em um produto cuja superfície exterior, mais freqüentemente constituída por um material de vidro, cerâmico, vitrocerâmico ou um material mineral natural, é munido pelo
10 menos em parte de um revestimento hidrofóbico/hidrofóbico, como previamente descrito ou obtido a partir de um processo como antes descrito.

O produto da invenção é por exemplo uma vidraça monolítica, laminada ou múltipla.

É precisado que se entende:

15 Por "vidraça monolítica", uma vidraça constituída de uma única folha de vidro,

Por "vidraça laminada" um empilhamento de várias folhas solidárias umas das outras, por exemplo folhas de vidro ou de material plástico fixadas umas nas outras por meio de camadas adesivas de
20 polivinilbutiral, poliuretano, etc...

Por "vidraça múltipla", um conjunto de folhas disjuntas, isto é, notadamente separadas umas das outras por camadas de ar.

O interesse do revestimento hidrofóbico/oleofóbico da invenção para este tipo de produtos é duplo. A princípio, ele permite o
25 escoamento de gotas de água ou outro líquido sobre as superfícies verticais ou inclinadas, eventualmente sob o efeito de forças aerodinâmicas por exemplo no caso de um veículo em movimento. Além disso, estas gotas que escoam englobam as sujeiras e as arrastam. A visibilidade através da vidraça é melhorado a um grau tal que se possa dispensar, em alguns casos, dispositivos

de limpeza (lava-vidro, seca-vidros).

Por fim, a invenção tem igualmente por objeto aplicações do produto descrito previamente:

- como vidraça para veículo de transporte (vidros laterais automotivos, pára-brisa aviação ou automóvel) ou para a construção civil,
- como placa de cozimento vitrocerâmica, porta de forno;
- como elemento de mobiliário urbano, notadamente como elemento de abrigo de ônibus, e
- como elemento de mobiliário, notadamente como espelho, prateleiras de estantes, prateleiras para aparelhos eletrodomésticos como refrigerador, elemento de cabine de chuveiro, divisórias;
- como uma tela, notadamente tela de televisão, tela tátil, tela de plasma.

Os exemplos seguintes servem para ilustrar a invenção sem, todavia, limitar seu escopo, sob nenhum dos aspectos descritos.

EXEMPLO 1

De acordo com este exemplo, uma primeira amostra E1 de acordo com a invenção é preparada.

0,3% de bis[trietóxisilil] etano $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ é adicionada a uma solução compreendendo 90% de isopropanol e 10% de ácido clorídrico 0,3 N.

Em paralelo, uma solução a 3% de perfluorodeciltrietóxi silano $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ na mistura isopropanol (90%)/ácido clorídrico a 0,3 N (10%) é preparada. As duas soluções são mantidas sob agitação durante 15 min.

De acordo com uma primeira etapa de depósito, a solução à base de bis[trietoxisili] etano é em seguida depositada por passagem de pano (4 passes cruzados) sobre a face ar de um substrato de vidro previamente polido com a ajuda de uma solução de óxido de cério, depois abundantemente

enxaguado com água desmineralizada. A espessura da camada de base assim obtida é de cerca de 4 nm.

Quando o depósito da sub-camada é obtido, a solução de perfluorodeciltrietóxisilano é, por sua vez, depositada pela mesma técnica de
5 passagem de pano. Neste exemplo e nos seguintes, o depósito de diferentes camadas é efetuado pela técnica bem conhecida de passagem de pano, na qual o material ou seu precursor é depositado por intermédio de um pano embebido. Como evidente, não se sai, põem do quadro da invenção se o depósito é realizado por qualquer outra técnica conhecida para este fim no
10 domínio, em particular por pulverização, permitindo, aliás, um melhor controle da espessura das camadas, por centrifugação, conforme os processos conhecidos na técnica sob o termo em inglês de "spin-coating", por imersão (processos às vezes chamados de "dip-coating") ou ainda por aspersão (processos às vezes chamados "flow-coating"). Após 15 min de espera em
15 temperatura ambiente, o excedente de fluorossilano é eliminado por limpeza com isopropanol. A espessura da camada obtida é de cerca de 4 nm.

Em variante, uma outra amostra E2 foi preparada a partir dos mesmos reativos e técnicas com por diferença que os depósitos sucessivos foram efetuados esta vez sobre a face de estanho do substrato de vidro.

20 EXEMPLO 2

As mesmas etapas que previamente são reproduzidas para a preparação de uma segunda amostra E3, mas o substrato de vidro é, desta vez, tratado sobre a face ar por uma solução de base de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ a 0,4 % em peso na solução de 90 % em peso de etanol e 10 % em peso de água, durante
25 a primeira etapa de depósito.

O substrato assim revestido da sub-camada é então colocado em contato em temperatura ambiente com uma solução a 3 % de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ em uma mistura de 90% de etanol e 10% de água, acidificada por HCl a 0,3 N.

EXZEMPLO 3

Uma terceira amostras E4 é preparada de acordo com um modo idêntico aos precedentes e de acordo com os ensinamentos da patente EP 1 102 825.

5 O substrato de vidro, idêntico ao usado nos exemplos precedentes e tendo sofrido a mesma preparação sobre sua face ar, é tratado por uma solução de base de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ a 0,4 % em peso, em uma solução de 90 % em peso de etanol e 10 % em peso de água.

10 O substrato e sua base são então colocados em contato em temperatura ambiente com uma solução de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ e $[\text{CH}_3\text{O}]_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ em proporções respectivas de 3 e 1 % em peso em uma mistura de 90 % em peso de etanol e 10 % em peso de água, acidulado por HCl a 0,3 N.

EXEMPLO 4

15 Avalia-se as quatro amostras E1, E2, E3 e E4 preparadas de acordo com os exemplos 1 a 3, de acordo com os critérios seguintes:

1o.) a medida do ângulo de contato da água inicial, que fornece uma indicação de referência do caráter hidrofóbico do substrato enxertado.

20 2o.) a resistência à abrasão, obtida pela medida do ângulo de contato residual de água sobre a amostra após que o revestimento hidrofóbico/oleofóbico enxertado tenha sofrido uma abrasão de acordo com dois testes diferentes:

25 a) o teste de atrito Opel ® feito sobre as amostras com um feltro de dureza H1, uma carga de $0,4 \text{ kg/cm}^2$ sobre uma superfície de $1,5 \text{ cm}^2$, com uma velocidade de translação de 50 ciclos/minuto e uma velocidade de rotação de 6 rpm. Uma amostra é julgada satisfatória ao teste se o ângulo de contato permanecer superior a 80° com 5000 ciclos;

b) o teste de atrito Toyota ® praticado de acordo com a norma

TSR7503G, uma carga de $0,3 \text{ kg/cm}^2$ sobre uma superfície de 4 cm^2 com uma velocidade de translação de 40 ciclos/minuto e usando um dispositivo fabricado pela empresa Daiei Kagaku Seiki. Uma amostra é julgada satisfatória ao teste se o ângulo de contato permanecer superior a 80° , após 1500 ciclos.

3o.) a resistência aos raios UV-A, medida pelos testes de iluminação em contínuo das amostras por uma lâmpada de xenônio emitindo uma radiação UV cujo iluminação integrada entre 300 e 400 nm é de 60 W/m^2 . Uma amostra é julgada satisfatória no teste se o ângulo de contato permanecer superior a 80° após 2.000 horas de exposição.

4o.) A resistência à corrosão salina, medida pelo teste de névoa salina neutra (BSN) como descrito de acordo com a norma NF ISO 9227. O teste consiste em uma pulverização de finas gotículas de água salina (solução NaCl a 50 g/l de pH = 7), a uma temperatura de 35°C . As amostras são inclinadas a 20° em relação à vertical. A norma a mais severa em vigor atualmente para uma aplicação sobre os vidros laterais automotivos exige um ângulo de contato da água superior a 70° após 300 horas de teste.

Os resultados obtidos para as amostras preparadas de acordo com os exemplos 1 a 3 são dados na tabela 1:

Amostra	Ângulo de contato inicial	Ângulo após teste Opel (5000 ciclos)	Ângulo após teste Toyota (1500 ciclos)	Ângulo após teste UV-A (2000 horas)	Ângulo após teste BSN	
					300 h	600h
E1	105°	$>95^\circ$	$>90^\circ$	$>85^\circ$	$>85^\circ$	$>80^\circ$
E2	105°	$>95^\circ$	$>90^\circ$	$>85^\circ$	$>95^\circ$	$>85^\circ$
E3	105°	$>95^\circ$	$<80^\circ$	$>85^\circ$	$<60^\circ$	$<50^\circ$
E4	105°	$>95^\circ$	$<80^\circ$	$>85^\circ$	$<60^\circ$	$<50^\circ$

Tabela 1

A comparação dos dados apresentados na tabela 1 mostra que a presença de uma sub-camada de base de acordo com a invenção conduz a propriedades anti-chuva iniciais da superfície tratada idênticas às obtidas com a base da arte anterior.

Do mesmo modo as propriedades de resistência à abrasão e

aos UV são sensivelmente idênticas como mostram os resultados obtidos para os testes Opel ®, Toyota ® e UV em diferentes amostras.

As amostras E1 e E2 compreendendo o revestimento hidrofóbico/oleofóbico de acordo com a invenção mostram uma resistência à corrosão salina, medida pelo teste BSN, bem melhor que a dos revestimentos conhecidos até agora.

EXEMPLOS 5 A 8

Nestes exemplos, mostra-se a influência da natureza da cadeia alquila R³ presente entre os dois átomos de silício no bis-silano usado para a camada de base sobre as propriedades de revestimento hidrofóbico finalmente obtido. O protocolo experimental é o mesmo que o descrito no exemplo 1, mas o precursor usado para a obtenção da camada de base é substituído do modo seguinte:

Exemplo 5 - Preparação de uma amostra E5 a partir de bis (trietoxi silil) metano $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Exemplo 6 - Preparação de uma amostra E6 a partir de bis(trietoxisilil) hexeno $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Exemplo 7 - Preparação de uma amostra E7 a partir de bis (trietóxisilil) octano $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Exemplo 8 - Preparação de uma amostra E8 a partir de bis (trietóxisilietil) benzeno $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2-\phi-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, em que ϕ é um ciclo benzeno.

Os resultados obtidos pelos diferentes testes são dados na tabela 2.

Amostra	Angulo contato inicial	Ângulo apos teste Opel (5000 ciclos)	Ângulo apos teste Toyota (1500 ciclos)	Ângulo após teste UV-A (2000 horas)	Ângulo após teste BSN	
					300 h	600h
E5	105°	>95°	>90°	>85°	>90°	>80°
E6	105°	<70°	-	>85°	>95°	>85°
E7	105°	<70°	-	>85°	>95°	>85°
E8	105°	<80°	<60°	>85°	>85°	>75°

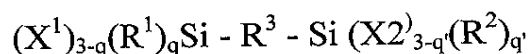
Tabela 2

Nota-se que o aumento do comprimento da cadeia alquila R^3 não influencia as qualidades de resistência à corrosão salina. Por outro lado, os testes de resistência à abrasão são menos favoráveis quando a cadeia carboneto linear compreende 6 átomos de carbono ou mais.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de um revestimento hidrofóbico/oleofóbico sobre um substrato, preferivelmente constituído por um material de vidro, uma cerâmica, ou uma vitrocerâmica, o referido
5 processo sendo caracterizado em que compreende:

a) uma primeira etapa consistindo em aplicar, sobre o referido substrato, uma primeira camada de base obtida a partir de um agente de base de fórmula:



em que

10 - Si é o silício;
- R^3 representa uma cadeia carbonada linear, ramificada ou aromática, preferivelmente linear, em que o número de carbonos estabelecendo a ligação entre os dois átomos de silício é inferior a 6 e preferivelmente está compreendido entre 1 e 4;

15 - R^1 e R^2 representam, cada um, um grupo alquila ou um átomo de hidrogênio,

- X^1 e X^2 são grupamentos hidrolisáveis idênticos ou diferentes,

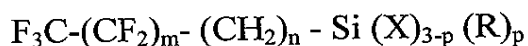
- q e q' são iguais a 0 ou 1 e preferivelmente são nulos e

20 b) uma segunda etapa de depósito sobre a referida primeira camada de um revestimento hidrofóbico compreendendo pelo menos um alquilsilano fluorado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que X^1 e X^2 são grupamentos alcóxi, preferivelmente metóxi ou
25 etóxi, ou grupamentos halogenetos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a etapa de depósito do revestimento hidrofóbico é realizada a partir de uma solução obtida a partir de um

perfluoroalquilsilano de fórmula:



em que

- m = 0 a 15, preferivelmente 5 a 9,
- n = 1 a 5, preferivelmente n = 2
- p = 0, 1 ou 2, preferivelmente 0 ou 1, de modo mais preferido

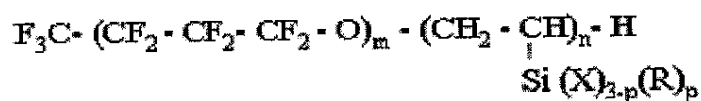
0;

- R é um grupo alquila ou um átomo de hidrogênio, e
- X é um grupamento hidrolisável como um grupamento

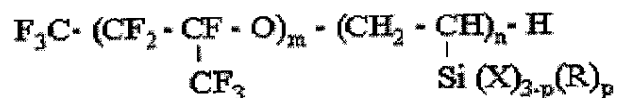
halogeneto ou um grupamento alcóxi.

10 4. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a etapa de depósito do revestimento hidrofóbico é realizada a partir de uma solução obtida a partir de um perfluoroalquilsilano de tipo perfluoropoliétersilano.

15 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o referido perfluoropoliétersilano é de fórmula:



ou de fórmula



em que:

- m = 2 a 30
- n = 1 a 3, preferivelmente n = 1
- p = 0, 1 ou 2, preferivelmente 0 ou 1, de modo muito

preferido 0;

- R é um grupo alquila ou um átomo de hidrogênio; e
- X é um grupamento hidrolisável como um grupamento

halogeneto ou um grupamento alcóxi.

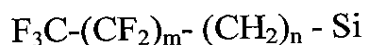
6. Revestimento hidrofóbico caracterizado pelo fato de ser suscetível de ser obtido pela realização de um processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5.

7. Revestimento hidrofóbico para substrato de vidro, cerâmica, vitrocerâmica, caracterizado pelo fato de que ele compreende:

- uma camada de base diretamente aplicada sobre o referido substrato e compreendendo grupamentos $\text{Si-R}^3\text{-Si}$, R^3 sendo selecionado dentre o grupo consistindo de cadeias alquílias lineares, ramificadas ou aromáticas, preferivelmente lineares, em que o número de carbonos estabelecendo a ligação entre os dois átomos de silício é inferior a 6 e preferivelmente está compreendido entre 1 e 4,

- uma camada de revestimento em ligação com a referida camada de base e compreendendo um alquilsilano com extremidade perfluorada hidrofóbica/oleofóbica.

8. Revestimento hidrofóbico de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o referido alquilsilano com extremidade perfluorada é do tipo representado pela fórmula geral:



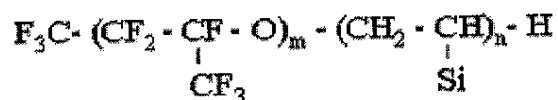
com

- $m = 0$ a 15, preferivelmente 5 a 9,

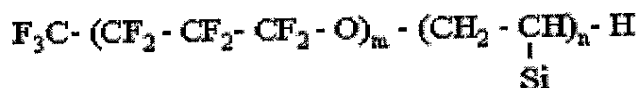
- $n = 1$ a 5, preferivelmente $n = 2$.

9. Revestimento hidrofóbico de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o referido alquilsilano com extremidade perfluorada compreende um grupamento de tipo perfluoropoliéter.

10. Revestimento hidrofóbico de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o referido alquilsilano é do tipo representado pela fórmula geral



ou pela fórmula geral



em que

- m = 2 a 30

- n = 1 a 3, preferivelmente n = 1.

5 11. Revestimento hidrofóbico de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a camada de revestimento hidrofóbico compreende ou é constituída pela mistura de um alquilsilano de acordo com a reivindicação 8 e de um alquilsilano de acordo com a 9 ou 10.

10 12. Revestimento hidrofóbico de acordo com uma das reivindicações 6 a 11, caracterizado pelo fato de que a espessura da camada de revestimento está compreendida entre 1 e 10 nm, preferivelmente entre 1 e 5 nm.

15 13. Produto caracterizado pelo fato de que a superfície exterior, por exemplo constituída por um material de vidro, cerâmica ou vitrocerâmica, é munida, pelo menos em parte, de um revestimento hidrofóbico/oleofóbico de acordo com uma das reivindicações 7 a 12, ou obtido a partir de um processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5.

14. Produto de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de consistir de uma vidraça monolítica, laminada, ou múltipla.

20 15. Aplicação de um produto de acordo com uma das reivindicações 13 ou 14, caracterizada pelo fato de ser como uma vidraça para veículo de transporte ou para a construção civil.

25 16. Aplicação de um produto de acordo com a reivindicação 13 ou 14, caracterizado pelo fato de ser como uma placa de cozimento vitrocerâmica ou porta de forno.

17. Aplicação de um produto de acordo com uma das reivindicações 13 ou 14, caracterizada pelo fato de ser como um elemento de

mobiliário urbano, notadamente como elemento de abrigo de ônibus, como elemento mobiliário, notadamente como espelho, prateleira de estante, prateleira para aparelho eletrodoméstico, como refrigerador, elemento de cabine de chuveiro, divisória ou como uma tela, notadamente tela de televisão, tela tátil, tela de plasma.

RESUMO

“PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM REVESTIMENTO
HIDROFÓBICO/OLEOFÓBICO SOBRE UM SUBSTRATO,
REVESTIMENTO HIDROFÓBICO PARA SUBSTRATO DE VIDRO,
5 CERÂMICA, VITROCERÂMICA, PRODUTO, E, APLICAÇÃO DE UM
PRODUTO”

A invenção refere-se a um revestimento hidrofóbico para substrato de vidro, cerâmica, vitrocerâmica, caracterizado em que ele compreende duas camadas: uma camada de base diretamente aplicada sobre o referido substrato e compreendendo grupamentos $\text{Si-R}^3\text{-Si}$, R^3 sendo selecionado dentre o grupo consistindo de cadeias alquilas, lineares, ramificadas, ou aromáticas, preferivelmente lineares, em que o número de carbonos estabelecendo a ligação entre os dois átomos de silício é inferior a 6 e preferivelmente está compreendido entre 1 e 4, - uma camada de revestimento em ligação com a referida camada de base e compreendendo um alquilsilano com extremidade perfluorada hidrofóbica/oleofóbica. Ela refere-se igualmente a um processo de obtenção de um tal revestimento sobre um substrato como previamente descrito, assim com o próprio substrato, do tipo de vidraça monolítica, laminada ou múltipla, munida sobre pelo menos uma
15
20 parte de pelo menos uma de suas superfícies do referido revestimento.