

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2006.12.19</b>	(73) Titular(es): <b>EVONIK DEGUSSA GMBH</b> <b>RELLINGHAUSER STRASSE 1- 11 45128 ESSEN</b> <b>DE</b>
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: <b>2008.06.25</b>	
(45) Data e BPI da concessão: <b>2011.11.30</b> <b>029/2012</b>	(72) Inventor(es): <b>FULVIO COSTA</b> IT <b>DANIELE FREGONESE</b> IT
	(74) Mandatário: <b>MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA</b> <b>RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA</b> PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO SOL-GEL PARA PRODUZIR PELÍCULAS PROTETORAS PARA SUBSTRATOS POLIMÉRICOS**

(57) Resumo:

PROCESSO SOL-GEL PARA PRODUZIR PELÍCULAS PROTETORAS PARA SUBSTRATOS POLIMÉRICOS, O PROCESSO REFERE-SE À REAÇÃO SOLGEL DE UM ALCÓXIDO DE METAL OU SEMIMETAL LEVADO A CABO EM CERTAS CONDIÇÕES. OS SÓIS OBTIDOS ERAM, SEM LIMITAÇÃO, REVESTIDOS POR CENTRIFUGAÇÃO OU IMERSÃO SOBRE OS SUBSTRATOS POLIMÉRICOS, DEPOIS TERMICAMENTE CURADOS NA FORMA DE REVESTIMENTO TRANSPARENTE RESISTENTE À ABRASÃO. TAL REVESTIMENTO TRANSMITE LUZ VISÍVEL, MAS ABSORVE COMPRIMENTOS DE ONDA DE LUZ ULTRAVIOLETA QUE CAUSA DEGRADAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO E A RESULTANTE PERDA DE ADERÊNCIA DO REVESTIMENTO PROTETOR DEPOIS DE EXPOSIÇÃO ÀS INTEMPÉRIES.

## RESUMO

### **"PROCESSO SOL-GEL PARA PRODUZIR PELÍCULAS PROTETORAS PARA SUBSTRATOS POLIMÉRICOS"**

Processo sol-gel para produzir películas protetoras para substratos poliméricos, o processo refere-se à reação sol-gel de um alcóxido de metal ou semimetal levado a cabo em certas condições. Os sóis obtidos eram, sem limitação, revestidos por centrifugação ou imersão sobre os substratos poliméricos, depois termicamente curados na forma de revestimento transparente resistente à abrasão. Tal revestimento transmite luz visível, mas absorve comprimentos de onda de luz ultravioleta que causa degradação da superfície do substrato e a resultante perda de aderência do revestimento protetor depois de exposição às intempéries.

### DESCRIÇÃO

#### **"PROCESSO SOL-GEL PARA PRODUZIR PELÍCULAS PROTETORAS PARA SUBSTRATOS POLIMÉRICOS"**

O objeto da invenção é um processo para a preparação de películas transparentes sobre substratos.

Os materiais plásticos, como o policarbonato (PC) e polimetilmetacrilato (PMMA), são hoje utilizados em muitas áreas de aplicação, tais como na indústria automobilística, construções, eletrónica, faróis e tetos solares, entre outros.

Um desenvolvimento adicional das suas possibilidades de entrar em novos mercados é dificultado pela falta de dureza superficial e resistência à abrasão.

Outras utilizações dos materiais poliméricos, tais como vitrificação, painéis decorativos para arquitetura e espelhos, também são limitadas por causa desta falta de resistência à abrasão. Neste sentido, muito trabalho foi dedicado ao desenvolvimento de revestimentos para resolver este problema, por exemplo, foi proposta a utilização de revestimentos resistentes a riscos, tais como soluções contendo sílica e composições de copolímero de ácido polisilícico fluorado. No entanto, esses materiais têm encontrado apenas uma utilização comercial limitada pelo facto de serem difíceis de aplicar, insatisfatórios no que diz respeito à resistência à humidade ou dispendiosos (Pat. US N° 3,986,997).

Além disso, esses estudos referiam-se a películas transparentes na região UV, mais em particular, em comprimento de onda superior próximo a 287 nm que provoca uma rutura nas ligações carbonato acompanhada por libertação de monóxido de carbono e dióxido de carbono e despolimerização do substrato. A radiação ultravioleta proveniente do sol pode atingir a superfície de um substrato revestido com uma camada transparente à radiação ultravioleta e fazer com que se degrade. Como resultado, o revestimento protetor perde aderência e começa a descamar à medida que o artigo é submetido às intempéries.

Outra abordagem é a proposta pela Ward Brown da Rohm and Haas Corp. Patente US 2003/0134949, que descreve a utilização de alcoxisilano auto-oxidável. Estes alcoxisilanos aumentam a resistência às intempéries de objetos de plástico e, ainda assim não proporcionam estabilidade suficiente contra a radiação.

Uma composição de revestimento transparente e resistente à abrasão é descrita na Patente US 4,500,669, a qual é feita de uma dispersão coloidal de metais, ligas, sais e óxidos, mas não fornece solução para os danos causados pela radiação UV.

Muito poucos autores tentaram combinar técnicas Sol-gel e estabilidade UV a fim de obter sistemas de revestimento que são ao mesmo tempo resistentes à abrasão e proporcionaram estabilidade UV.

Além disso, é claro que seria uma combinação perfeita ter um revestimento vítreo que combina as excelentes propriedades do vidro, tais como a condutividade elétrica

e a estabilidade térmica (por exemplo, policarbonato  $T_g = 145$  °C.) com alguma proteção UV.

O objeto da invenção é um processo para fabricar um revestimento vítreo hidrofóbico sobre substratos de plástico tais como policarbonato, polimetilmetacrilatos e poliolefinas entre outros.

A tecnologia utilizada é a técnica de sol-gel já descrita em nossa patente anterior WO 2004/007384.

As técnicas sol-gel para o fabrico de revestimentos consiste em fazer uma suspensão em meio alcoólico, misturando o componente à temperatura ambiente, deixar a suspensão gelificar sob condições controladas e, finalmente, há a etapa de secagem, que poderia ser considerado como uma etapa de cura.

Na realidade este é um procedimento muito genérico, pois cada tipo de revestimento requer um processo de preparação específico, isto é, composição da suspensão, a aplicação da suspensão sobre o substrato (técnicas de revestimento por imersão, pulverização ou centrifugação) condições de gelificação (T) e o processo de secagem, evaporação do solvente, T de cura, taxa de secagem.

A literatura descreve a utilização de revestimentos à base de técnicas sol-gel para vários suportes, mas a industrialização de tais métodos tem sido sempre vista como problemática por causa da alta temperatura necessária para a cura, veja por exemplo as patentes 6,017,389, 6,130,152 e a patente italiana NO98 A00004.

O objeto da invenção é um método para o fabrico de revestimentos hidrofóbicos à base de sol-gel com resistência à abrasão e propriedades de estabilidade UV que requer condições brandas para o fabrico e a aplicação sobre o substrato.

O objeto da invenção é um processo para a preparação de películas transparentes hidrofóbicas sobre substratos que compreende as seguintes etapas:

- preparação de uma solução num solvente de um ou mais alcóxidos que corresponde à fórmula:



em que Me é silício; n é a valência de Me;

X é R1 ou OR1, com R1 igual ou diferente de R,

m é zero ou um número inteiro igual ou inferior a 3;

R e R1 são radicais de hidrocarbonetos com um número de átomos de carbono igual ou inferior a 12;

- hidrólise da solução obtida na presença de um catalisador;
- adição de um agente hidrofóbico;
- adição opcional de um composto com propriedades absorventes de ultravioleta;
- adição opcional de um agente hidrofóbico;
- adição eventual opcional de um agente anti-estático e agente de redução de refletância;
- adição opcional de um composto com propriedades fotocatalíticas;
- adição opcional de um polímero como agente espessante;
- adição opcional de um composto com propriedades antibacterianas;

- deposição do sol sobre o substrato de interesse;
- secagem final e cura do revestimento.

A solução obtida por hidrólise de uma solução num solvente inorgânico de um ou mais alcóxidos que respondem à fórmula (I) pode ser uma solução coloidal estável.

O alcóxido pode ser selecionado entre tetrametilortossilano, tetraetilortossilano, tetraetoxiortossilicato, tetrapropilortossilicatos, tetrabutylortossilicato, etiltriétoxisilano, metiltrimetoxissilano, metiltriétoxisilano ou uma mistura dos mesmos.

A solução do alcóxido em que o solvente orgânico pode ser escolhido entre acetona, tetra-hidrofurano, dioxano e etanol. A concentração da solução pode ser numa percentagem de 10 e 55 em peso.

O composto com a propriedade de absorção de radiação ultravioleta pode ser selecionado do grupo de benzotriazóis, s-triazinas, oxanilidas, salicilatos, hidroxibenzofenonas, benzoatos e  $\alpha$ -cianoacrilatos e moléculas inorgânicas do grupo  $TiO_2$  e  $ZnO$ . Pode ser numa percentagem de 0,7 e 8 em peso.

O composto com o agente hidrofóbico pode ser um tetrafluorooctiltriétoxisilano. Pode ser numa percentagem de 0,1 e 6 em peso.

O composto com propriedades antiestáticas e propriedades de redução de refletância pode ser selecionado do grupo de óxido de estanho, óxido de índio, óxido de estanho e

antimônio e óxido de titânio. Pode ser numa percentagem entre 0,1 e 5 em peso.

O polímero com propriedades de espessamento pode ser selecionado do grupo de poliestireno, álcool polivinílico, acetato de polivinilo, polietilenoglicol com peso molecular entre 300 e 12000. A percentagem pode ser entre 0,5% a 10%, mais preferencialmente entre 2 e 5% em peso.

O composto com propriedades fotocatalíticas pode ser selecionado do grupo de dióxido de titânio, óxido de zinco. Pode ser numa percentagem entre 0,5% e 7% em peso.

O composto com propriedades antibacterianas pode ser AgO. Pode ser numa percentagem entre 0,05 e 5 em peso.

A solução de alcóxido ou mistura no solvente pode ser entre 20% e 60% em peso.

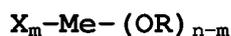
A hidrólise do alcóxido pode ser realizada através da adição de uma quantidade controlada de água.

A proporção molar  $H_2O/Me$  pode ser entre 0,3 e 6, de preferência entre 1,5 e 3.

O catalisador pode ser um ácido selecionado entre ácido mineral e ácidos orgânicos com  $K_a$  entre 0,1 e 3.

A temperatura de secagem pode ser entre 60 e 200 °C.

O processo diz respeito à preparação de um sol em solução de um ou mais alcóxidos que tem a fórmula:



em que Me é silício, n é a valência de Me;

X é R<sub>1</sub> ou OR<sub>1</sub>, em que R<sub>1</sub> é igual ou diferente de R, e m é um número inteiro igual a zero ou um número inteiro igual ou inferior a 3,

R e R<sub>1</sub> são unidades de hidrocarbonetos com comprimento de cadeia de átomo de carbono até 12.

De acordo com a invenção, verificou-se que o alcóxido é miscível em solvente, como tetra-hidrofurano, acetona e etanol.

De acordo com a invenção, um agente hidrofóbico e aditivo funcional são utilizados para modificar quimicamente as superfícies. Agentes hidrofóbicos convencionalmente utilizados na técnica podem ser agentes à base de silício, incluindo siloxano, silano ou silício; agentes hidrofóbicos à base de F, tais como fluorossilanos, fluoroalquilsilanos (FAS), politetrafluoroetileno, fluoreto de polivinilo, politrifluoroetileno, ou compostos funcionais fluoroalquilo; o agente hidrofóbico preferido é Dynasil F8261 fornecido pela Degussa AG, Alemanha.

Em seguida a hidrólise é iniciada pela adição de solução aquosa de um ácido. A reação de hidrólise é exotérmica e por este motivo a temperatura sobe alguns graus, o aumento é muito dependente do tamanho do lote e das condições de hidrólise. À medida que a temperatura máxima é atingida o filtro UV orgânico é adicionado ao lote, com agitação.

Assim que a solução tiver sido preparada a mesma é aplicada a um substrato, por exemplo, pelo método de revestimento por imersão ou pelo método de centrifugação.

Ao contrário do processo descrito na patente US 6,017,389 já citada, a solução obtida não é refluída por 1,5 horas, mas apenas agitada por alguns minutos, além disso, a proporção molar TEOS:Etanol é sempre superior a 1,2 ao passo que na de citada patente é inferior. Na mesma patente é reivindicado que a camada porosa de sílica é obtida em processo de duas etapas que diz respeito a dois solventes diferentes. O processo que os autores estão aqui a relatar também é diferente do que foi relatado na patente US 3986997 (exemplo 6) na qual é descrito um processo multi-etapas para a fabricação do sol utilizando uma proporção molar TEOS/Etanol superior a 1, ao passo que os autores sugerem utilizar mais etanol do que TEOS.

O referido filtro UV, poderia ser qualquer um de hidrobzenofenona, hidroxibenzotriazol ou derivados de hidroxilfenil-triazina EP 0 818 450.

Em seguida há a etapa de gelificação que é catalisada por ácido orgânico ou inorgânico.

A deposição do sol sobre o substrato, que pode ser feita logo após a hidrólise ou um pouco mais tarde, pouco antes da gelificação ocorrer.

O substrato pode ser qualquer polímero conhecido.

Numa forma preferida da invenção o substrato pode ser selecionado do grupo de policarbonato,

polimetilmetacrilato, poliestireno, polietileno, polipropileno, policloreto de vinilo, ftalato de polietileno, ABS, CR39 ou nylon.

O substrato preferido pode ser policarbonato (PC), poliestireno ou polimetilmetacrilato (PMMA).

A etapa final é a cura ou secagem do sol já sobre a superfície do substrato. É importante que a temperatura de cura seja superior a 70 °C, preferencialmente 80 a 120 °C. A cura pode ser realizada num forno onde ar é soprado a uma alta eficiência ou sob lâmpadas IV ou por qualquer método industrial utilizado para cura de revestimentos poliméricos, em que a temperatura deve ser adaptada ao substrato, isto é, para PMMA é melhor ter 80 °C ao passo que para PC é melhor ter 110 °C.

A formulação é, em termos genéricos, fixada pela altura da camada a ser obtida. Para PC a espessura é de 800 nanómetros ao passo que para PMMA é de 500 nanómetros.

## **Exemplos**

### **Exemplo 1**

Um balão redondo de 1 L contendo uma barra de agitação magnética é carregado com 261,8 g de etanol e 197,28 g de tetraetoxisilano fornecido pela Degussa AG sob o nome comercial Dynasil (TEOS).

À temperatura ambiente e sob agitação constante e forte são então adicionados muito lentamente 39,72 g de HCl 1 M. O aumento da temperatura devido à reação de hidrólise é de 20 °C.

A solução assim obtida é então aplicada por revestimento por imersão (velocidade de imersão 0,39 cm/s) em placa de policarbonato retangular (comprimento de 10 cm, largura de 15 cm, 0,3 cm de espessura). A placa é então seca por 12 horas a 120 °C num forno. A placa assim obtida foi submetida a ensaios de caracterização:

	Dureza de acordo com o método ASTM	Transmitância a 300 nm (%)	Teste de aderência à grelha	Rugosidade de superfície RA (nm)
Policarbonato não tratado	F	71	NA	25,7
Policarbonato com revestimento	F	72	Reprovado	23,0

A estabilidade química para acetato de butilo, acetona e tetra-hidrofurano da placa de policarbonato revestida é inalterada em comparação com o policarbonato não revestido.

A dureza é medida de acordo com o método ASTM D336, utilizando uma série de lápis com durezas diferentes de 8B (o mais macio) até 8H (o mais duro).

A aderência do revestimento foi avaliada pelo teste de aderência de grelha com base em JIS K5400. Uma secção de grelha de cem foi cortada na superfície revestida. Fita adesiva foi aplicada à grelha e depois abruptamente removida (vertical à superfície). "Aprovado" significa que nenhum dano foi observado, ao contrário, "Reprovado" significa pelo menos uma secção danificada.

A rugosidade superficial é determinada por perfilómetro Taylor Mod. 222.

A estabilidade química do material revestido de policarbonato revestido é verificada por meio de imersão da placa em solvente puro e verificação visualmente se o solvente mudou a estética da superfície. Solventes testados: acetona, acetato de butilo, e tetra-hidrofurano.

O policarbonato não revestido não é estável nestes solventes.

### **Exemplo 2**

Um balão redondo de 1 L contendo uma barra de agitação magnética é carregado com 254,17 g de etanol e 191,53 g de tetraetoxisilano fornecido pela Degussa AG sob o nome comercial Dynasil (TEOS).

À temperatura ambiente e sob agitação constante são então adicionados muito lentamente 39,72 g de HCl 1 M. O aumento da temperatura devido à reação de hidrólise é de 20 °C. Quando a temperatura alcançou o máximo, foram adicionados à solução 14,56 g de Tinuvil 1130 ácido Bis(- $\beta$ -[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-terbutilfenil]-propiónico-polietilenoglicol)300-éster fornecido pela Ciba.

A mistura assim obtida é então aplicada por revestimento por imersão (velocidade de imersão 0,39 cm/s) sobre placa de policarbonato retangular (comprimento de 10 cm, 15 cm de largura, 0,3 cm de espessura). A placa é então seca por 12 horas a 120 °C num forno. A placa assim obtida foi submetida a ensaios de caracterização:

	Dureza de acordo com o método ASTM	Transmitância a 300 nm (%)	Teste de aderência à grelha	Rugosidade de superfície RA (nm)
Policarbonato não tratado	F	71	NA	25,7
Policarbonato com revestimento	3H	9	Aprovado	12,6

A estabilidade química para acetato de butilo, acetona e tetra-hidrofurano da placa de policarbonato revestida é melhorada quando comparada com a placa de policarbonato sem revestimento. O policarbonato revestido sob inspeção visual não mudou a aparência da superfície.

### **Exemplo 3**

Um balão redondo de 1 L contendo uma barra de agitação magnética é carregado com 261,09 g de etanol, 176,79 g de tetraetoxissilano fornecido pela Degussa AG sob o nome comercial Dynasil (TEOS) e 11,34 g de trietoxifenilsilano fornecido pela Degussa AG, Alemanha sob o nome comercial Dynasil 9265.

À temperatura ambiente e sob agitação constante são então adicionados muito lentamente 40,78 g de HCl 1 M. O aumento da temperatura devido à reação de hidrólise é de 20 °C.

A mistura assim obtida é então aplicada por revestimento por imersão (velocidade de imersão 0,39 cm/s) sobre placa de policarbonato retangular (comprimento de 10 cm, 15 cm de largura, 0,3 cm de espessura). A placa é então seca por 12 horas a 120 °C num forno. A placa assim obtida foi submetida a ensaios de caracterização:

	Dureza de acordo com o método ASTM	Transmitância a 300 nm (%)	Teste de aderência à grelha	Rugosidade de superfície RA (nm)
Policarbonato não tratado	F	71	NA	25,7
Policarbonato com revestimento	H	70	Aprovado	18,0

A estabilidade química para acetato de butilo, acetona e tetra-hidrofurano da placa de policarbonato revestido é inalterada quando comparada com a placa de policarbonato sem revestimento.

#### **Exemplo 4**

Um balão redondo de 1 L contendo uma barra de agitação magnética é carregado com 253,48 g de etanol, 181,34 g de tetraetoxisilano fornecido pela Degussa AG sob o nome comercial Dynasil (TEOS) e 11,01 g de trietoxifenilsilano fornecido pela Degussa AG, Alemanha sob o nome comercial Dynasil 9265.

À temperatura ambiente e sob agitação constante são então adicionados muito lentamente 39,59 g de HCl 1 M. O aumento da temperatura devido à reação de hidrólise é de 20 °C. Quando a temperatura alcançou o máximo, foram adicionados à solução 14,56 g de Tinuvil 1130 ácido Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-terbutilfenil]-propiónico-polietilenoglicol)300-éster fornecido pela Ciba.

A mistura assim obtida é então aplicada por revestimento por imersão (velocidade de imersão 0,39 cm/s) sobre placa de policarbonato retangular (comprimento de 10 cm, 15 cm de largura, 0,3 cm de espessura). A placa é então seca por

12 horas a 120 °C num forno. A placa assim obtida foi submetida a ensaios de caracterização:

	Dureza de acordo com o método ASTM	Transmitância a 300 nm (%)	Teste de aderência à grelha	Rugosidade de superfície RA (nm)
Policarbonato não tratado	F	71	NA	25,7
Policarbonato com revestimento	4H	8	Aprovado	9,6

A estabilidade química para acetato de butilo, acetona e tetra-hidrofurano da placa de policarbonato revestido é melhorada quando comparada com a placa de policarbonato sem revestimento. O policarbonato revestido sob inspeção visual não mudou a aparência da superfície.

### **Exemplo 5**

Um balão redondo de 1 L contendo uma barra de agitação magnética é carregado com 253,48 g de etanol, 181,34 g de tetraetoxisilano fornecido pela Degussa AG sob o nome comercial Dynasil A (TEOS) e 11,01 g de trietoxifenilsilano fornecido pela Degussa AG, Alemanha, sob o nome comercial Dynasil 9265.

À temperatura ambiente e sob agitação constante são então adicionados muito lentamente 39,59 g de HCl 1 M. O aumento da temperatura devido à reação de hidrólise é de 20 °C. Quando a temperatura alcançou o máximo, foram adicionados à solução 14,56 g de Tinuvil 1130 ácido Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-terbutilfenil]-propiónico-polietilenoglicol)300-éster fornecido pela Ciba.

A mistura assim obtida é então aplicada por revestimento por imersão (velocidade de imersão 0,39 cm/s) sobre placa de policarbonato retangular (comprimento de 10 cm, 15 cm de largura, 0,3 cm de espessura). A placa é então seca por 12 horas a 120 °C num forno. A placa assim obtida foi submetida a ensaios de caracterização:

	Dureza de acordo com o método ASTM	Transmitância a 300 nm (%)	Teste de aderência à grelha	Rugosidade de superfície RA (nm)
Policarbonato não tratado	F	21	NA	17,5
Policarbonato com revestimento	4H	3	Aprovado	12

A estabilidade química para diclorometano da placa de PMMA revestida é melhorada quando comparada com a placa de PMMA não revestida. A placa de polimetilmetacrilato revestido sob inspeção visual não mudou a aparência da superfície.

### **Exemplo 6**

Um balão redondo de 1 L contendo uma barra de agitação magnética é carregado com 250,98 g de etanol, 181,34 g de tetraetoxisilano fornecido pela Degussa AG sob o nome comercial Dynasil A (TEOS), 11,01 g de trietoxifenilsilano fornecido pela Degussa AG Alemanha, sob o nome comercial Dynasil 9265 e 2,5 g de Dynasil F8261 (tetrafluorocetiltriétoxissilano) fornecido pela Degussa AG.

À temperatura ambiente e sob agitação constante são então adicionados muito lentamente 39,59 g de HCl 1 M. O aumento da temperatura devido à reação de hidrólise é de 20 °C. Quando a temperatura alcançou o máximo, foram adicionados à solução 14,56 g de Tinuvil 1130 ácido Bis(-β-[3-(2-H-

benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-terbutilfenil]-propiónico-poli(etilenoglicol)300-éster fornecido pela Ciba.

A mistura assim obtida é então aplicada por revestimento por imersão (velocidade de imersão 0,39 cm/s) sobre placa de policarbonato retangular (comprimento de 10 cm, 15 cm de largura, 0,3 cm de espessura). A placa é então seca por 12 horas a 120 °C num forno. A placa assim obtida foi submetida a ensaios de caracterização:

	Dureza de acordo com o método ASTM	Transmitância a 300 nm (%)	Teste de aderência à grelha	Rugosidade de superfície RA (nm)
Policarbonato não tratado	F	71	NA	25,7
Policarbonato com revestimento	2H	11	Aprovado	6,1

A estabilidade química para acetato de butilo, acetona e tetra-hidrofurano da placa de percarbonato revestida é melhorada quando comparada com a placa de percarbonato sem revestimento. O policarbonato revestido sob inspeção visual não mudou a aparência da superfície.

### **Exemplo 7**

Um balão redondo de 1 L contendo uma barra de agitação magnética é carregado com 250,98 g de etanol, 181,34 g de tetraetoxisilano fornecido pela Degussa AG sob o nome comercial Dynasil A (TEOS), 11,01 g de trietoxifenilsilano fornecido pela Degussa AG, Alemanha, sob o nome comercial Dynasil 9265 e 2,5 g de óxido de estanho (ITO).

À temperatura ambiente e sob agitação constante são então adicionados muito lentamente 39,59 g de HCl 1 M. O aumento

da temperatura devido à reação de hidrólise é de 20 °C. Quando a temperatura alcançou o máximo, foram adicionados à solução 14,56 g de Tinuvil 1130 ácido Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-terbutilfenil]-propiónico-poli(etilenoglicol)300-éster fornecido pela Ciba.

A mistura assim obtida é então aplicada por revestimento por imersão (velocidade de imersão 0,39 cm/s) sobre placa de policarbonato retangular (comprimento de 10 cm, 15 cm de largura, 0,3 cm de espessura). A placa é então seca por 12 horas a 120 °C num forno. A placa assim obtida foi submetida a ensaios de caracterização:

	Dureza de acordo com o método ASTM	Transmitância a 300 nm (%)	Teste de aderência à grelha	Rugosidade de superfície RA (nm)
Policarbonato não tratado	F	71	NA	25,7
Policarbonato com revestimento	H	11	Aprovado	21

O revestimento obtido tem um aspeto poroso e é caracterizado por propriedades antirreflexo tais como refletância mínima medida na gama de 450-750 nm.

### **Exemplo 8**

Um balão redondo de 1 L contendo uma barra de agitação magnética é carregado com 254,17 g de etanol e 191,53 g de tetraetoxisilano fornecido pela Degussa AG sob o nome comercial Dynasil (TEOS).

À temperatura ambiente e sob agitação constante são então adicionados muito lentamente 39,72 g de HCl 1 M. O aumento da temperatura devido à reação de hidrólise é de 20 °C.

Quando a temperatura alcançou o máximo, foram adicionados à solução 14,56 g de Tinuvil 1130 ácido Bis(-β-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-terbutilfenil]-propiónico-poli(etilenoglicol)300-éster fornecido pela Ciba com uma solução feita de 14 g de THF, mais 14 g de poliestireno.

A mistura assim obtida é então aplicada por revestimento por imersão (velocidade de imersão 0,39 cm/s) sobre placa de policarbonato retangular (comprimento de 10 cm, 15 cm de largura, 0,3 cm de espessura). A placa é então seca por 12 horas a 120 °C num forno. A placa assim obtida foi submetida a ensaios de caracterização:

	Dureza de acordo com o método ASTM	Transmitância a 300 nm (%)	Teste de aderência à grelha	Rugosidade de superfície RA (nm)
Policarbonato não tratado	F	71	NA	25,7
Policarbonato com revestimento	H	9	Aprovado	11

A espessura do revestimento é de 3 micrómetros ao passo que a mesma formulação sem polímero tem uma espessura de 0,8 mícron (ver exemplo 3).

Com base nos resultados obtidos pode-se inferir que o solvente da formulação de revestimento básico, TEOS e o ácido podem ser fortemente melhorados, no que diz respeito ao desempenho, por meio da adição seja do filtro UV seja de etoxisilano modificado.

Sem desejar estar ligado a qualquer teoria acredita-se que ambos os componentes funcionam como plastificantes o que torna o revestimento vítreo menos frágil.

No exemplo 6 foi também listado o Dynasil F8261 como agente para um melhor efeito hidrofóbico.

Estes revestimentos são úteis numa variedade de substratos. Foram aqui listados apenas PC e PMMA mas na realidade o processo é também adequado, sem limitar o âmbito desta invenção, para polietileno, polipropileno, cloreto de polivinilo, éter-ftalato de polietileno, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), carbonato de alildiglicol (CR39) e nylon.

Lisboa, 3 de Fevereiro de 2012

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de películas transparentes hidrofóbicas sobre substratos com as seguintes etapas:
- preparação de uma solução num solvente de um ou mais alcóxidos que corresponde à fórmula:



em que Me é silício; n é a valência de Me;

X é R1 ou OR1, com R1 igual ou diferente de R,

m é zero ou um número inteiro igual ou inferior a 3;

R e R1 são radicais de hidrocarbonetos com um número de átomos de carbono igual ou inferior a 12;

- hidrólise da solução obtida na presença de um catalisador;
- adição de um agente hidrofóbico;
- adição opcional de um composto com propriedades absorventes de ultravioleta;
- adição opcional de um agente hidrofóbico;
- adição eventual opcional de um agente anti-estático e agente de redução de refletância;
- adição opcional de um composto com propriedades fotocatalíticas;
- adição opcional de um polímero como agente espessante;
- adição opcional de um composto com propriedades antibacterianas;
- deposição do sol sobre o substrato de interesse;
- secagem final e cura do revestimento.

2. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que o agente hidrofóbico é tetrafluorocetiltriétoxi-silano.
3. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que o alcóxido é selecionado entre tetrametilortosilano, tetraetilortosilano, tetraetoxiortosilicato, tetrapropilortosilicatos, tetrabutylortosilicato, etiltriétoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriétoxisilano ou uma mistura dos mesmos.
4. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que a solução de solvente orgânico do alcóxido é selecionado de acetona, tetra-hidrofurano, dioxano e etanol.
5. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que o composto com propriedade de absorção de radiação ultravioleta é selecionado de benzotriazóis, s-triazinas, oxanilidas, salicilatos, hidroxibenzofenonas, benzoatos e  $\alpha$ -cianoacrilatos e moléculas inorgânicas do grupo  $TiO_2$  e  $ZnO$ .
6. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que o composto com propriedades antiestáticas e redutoras de refletância é selecionado do grupo de óxido de estanho, óxido de índio, óxido de estanho e antimónio e óxido de titânio.
7. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero com

propriedades espessantes é selecionado do grupo de poliestireno, álcool polivinílico, acetato de polivinilo, polietilenoglicol com peso molecular entre 300 e 12000.

8. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que o composto com propriedades fotocatalíticas é selecionado do grupo de dióxido de titânio, óxido de zinco.
9. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que o composto com propriedades antibacterianas é AgO.
10. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que a solução de alcóxido ou mistura no solvente é entre 20% e 60% em peso.
11. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que a hidrólise do alcóxido é realizada por meio da adição de uma quantidade controlada de água.
12. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 12, em que a proporção molar  $H_2O/Me$  é entre 0,3 e 6.
13. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador é um ácido selecionado de ácido mineral e ácidos orgânicos com  $K_a$  entre 0,1 e 3.

14. Processo para a preparação de películas transparentes de acordo com a reivindicação 1, em que a temperatura de secagem é entre 60 e 200 °C.

Lisboa, 3 de Fevereiro de 2012