



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

(21) **PI 0713118-6 A2**

(22) Data de Depósito: 27/06/2007  
(43) Data da Publicação: 17/04/2012  
(RPI 2154)



(51) *Int.Cl.:*

B01J 20/18  
B01J 20/32  
B01J 20/28  
B01J 20/22  
B01D 53/02  
B01D 53/26  
B01D 53/28  
H01L 23/26  
C01B 39/00  
B01J 20/06  
C01B 39/14  
C01B 39/54

(54) **Título:** PENEIRA MOLECULAR REVESTIDA

(30) **Prioridade Unionista:** 27/06/2006 DE 10 2006 029 849.7

(73) **Titular(es):** Nanoscape Ag, Saes Getters S.P.A.

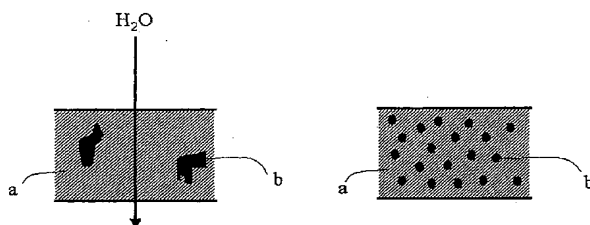
(72) **Inventor(es):** A. Kohl, Jürgen Sauer

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007005679 de 27/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/000457de 03/01/2008

(57) **Resumo:** PENEIRA MOLECULAR REVESTIDA. A presente invenção refere-se a uma peneira molecular hidrofobicamente revestida que compreende partículas tendo um tamanho de partícula de 1000 nm ou menos, a superfície das partículas sendo revestida com um silano da fórmula geral  $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ , e também a um método de produzir a mesma e a um método de usando a mesma. Além disso, a invenção refere-se ao uso da peneira molecular revestida e também às composições compreendendo a peneira molecular e ao uso na produção de aparelho como, por exemplo, dispositivos e componentes eletrônicos.



## Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PENEIRA MOLECULAR REVESTIDA**".

A presente invenção refere-se a uma peneira molecular revestida e a um método de preparar a mesma. Além disso, a invenção refere-se ao uso da peneira molecular revestida e às composições compreendendo a peneira molecular. A presente invenção ainda refere-se ao uso da peneira molecular e de composições compreendendo a peneira molecular na produção de aparelhos, por exemplo componentes e dispositivos eletrônicos, e também a aparelhos, por exemplo componentes e dispositivos eletrônicos, compreendendo a peneira molecular. A presente invenção refere-se especialmente a uma peneira molecular hidrofobicamente revestida e a um método de produzir a mesma. Além disso, a invenção refere-se ao uso da peneira molecular hidrofobicamente revestida e às composições compreendendo a peneira molecular hidrofobicamente revestida. A presente invenção ainda refere-se ao uso da peneira molecular hidrofobicamente revestida e de composições compreendendo a peneira molecular hidrofobicamente revestida na produção de aparelhos, por exemplo componentes e dispositivos eletrônicos, e também a aparelhos, por exemplo componentes e dispositivos eletrônicos, compreendendo a peneira molecular.

### 20 Antecedentes da Invenção

Componentes e dispositivos eletrônicos e elétricos modernos frequentemente compreendem materiais ou substâncias que são sensíveis a moléculas gasosas da atmosfera ambiente, por exemplo oxigênio ou vapor d'água, porque elas são atacadas como um resultado da ação daquelas moléculas e, por exemplo, podem ser destruídas como resultado de corrosão ou hidrólise. Um método comum de proteger tais materiais em componentes e dispositivos é provido por encapsulação em que os componentes ou dispositivos são hermeticamente selados do meio ambiente. Neste contexto, é também comum incorporar os assim chamados getter no interior dos componentes e dispositivos encapsulados que são capazes de aprisionar as moléculas de gás que, mesmo assim, penetram nos mesmos.

Materiais getter comuns são substâncias que estão aptas a ligar

pequenas moléculas, por exemplo moléculas de gás ou água, por meio de uma reação química ("absorção") ou para fisicamente absorvê-las ("adsorção"). Materiais getter no uso corrente são metais ou ligas metálicas ou peneiras moleculares. Tais materiais getter que são usados para proteger materiais ou componentes da influência danosa de umidade (água) ou gases, por exemplo oxigênio, são descritos, *inter alia*, em DE 3218625 A1, DE 3511323 A1 ou DE 3101128 A1.

Além de incorporar um material getter no interior de um componente ou dispositivo encapsulado é também possível incorporar materiais getter em materiais orgânicos que são usados para selar os materiais sensíveis dentro dos componentes ou dispositivos ou para selar os componentes ou dispositivos a si mesmos. Por exemplo, os materiais getter podem ser incorporados em polímeros orgânicos, adesivos ou composições de revestimento de superfície que são então usados para encapsular um componente ou dispositivo, para adesivamente ligar uma caixa ou para cobrir os mesmos com um revestimento. Uma composição adesiva tendo propriedades de barreira é descrita em DE 10344449 A1, e DE 19853971 A1 descreve polímeros híbridos de polissiloxano inorgânico/orgânico. Além disso, US 2004/0132893 A1 descreve uma pasta moldável compreendendo um zeólito, um ligador orgânico e um solvente, cuja pasta é usada na preparação de um getter. Patente US No. 5.401.536 descreve, para produzir um recinto selado isento de umidade de um aparelho eletrônico, um revestimento e um adesivo que consistem em um pó de aluminossilicato protonado e um polímero. Todas aquelas composições compreendem materiais getter que são incrustados mais ou menos grosseiramente, mas não homogeneamente dispersados, em uma matriz (pastas). Nenhuma daquelas composições permite a produção de camadas transparentes e também não podem ser usadas em um processo de impressão.

Nos anos recentes, uma tendência crescente de miniaturização de muitos dispositivos elétricos e eletrônicos tem sido observada. Esta miniaturização em progresso está originando muitos problemas, importantes com relação à proteção de materiais, componentes ou dispositivos sensíveis

contra umidade ou outras moléculas de gás danosas da atmosfera ambiente. Por um lado, as quantidades dos materiais sensíveis que precisam ser protegidos estão se tornando sempre menores de modo que mesmo um número relativamente pequeno de moléculas de gás é suficiente para danificá-los.

- 5 A proteção deve, portanto, ser tão boa que, na medida do possível, nem uma simples molécula de gás danosa alcance o material sensível. Por outro lado, o espaço que está disponível dentro de um componente ou dispositivo encapsulado está se tornando cada vez menor, de modo que um getter deveria, na medida do possível, estar em uma forma pequena para poder ser
- 10 usado em aparelhos de tais dimensões. Mesmo se um getter se destinar a ser incorporado em uma camada de vedação ou revestimento para vedar um componente ou dispositivo de tais dimensões, o getter deve estar em uma forma que seja tão pequena quanto possível, porque não apenas é espessura de uma camada protegendo uma porção ínfima do componente ou mate-
- 15 rial mas também são as dimensões em termos de área (largura e profundidade), limitando o tamanho de partícula possível de um material getter de modo que o uso de materiais getter comuns tendo um tamanho de partícula na região de alguns micrômetros pode ser desvantajoso ou improvável. Em particular no curso da miniaturização atualmente rapidamente em progresso
- 20 de componentes eletrônicos tais como, por exemplo, dispositivos MEMS, e as dimensões sempre menores de, por exemplo, dispositivos eletroóticos contendo os mesmos, o uso de materiais getter comuns é agora possível em apenas uma extensão limitada devido ao fato que eles estão presentes em partículas tendo um tamanho de geralmente alguns micrômetros.

- 25 Quando materiais compósitos compreendendo um polímero, uma composição de revestimento de superfície ou um adesivo e um material getter se destinam a ser usados para encapsular materiais, substâncias, componentes ou dispositivos sensíveis, um material getter pode proteger o material, componente ou dispositivo especialmente efetivamente se as partí-
- 30 culas individuais forem pequenas comparadas à espessura da camada consistindo no material compósito e se eles forem homogeneamente distribuídos. Se as partículas forem muito grandes comparadas à espessura da ca-

mada composta, passagens para gás ou água podem ser formadas em locais onde, devido à distribuição estatística das partículas de getter na camada, nenhuma partícula está presente, como mostrado na figura 1. Por outro lado, passagens para gás ou água podem também ser formadas em locais onde acúmulos ou aglomerados de partículas de getter ocorrem, como mostrado na figura 2. Por esta razão, um material getter deve ter boa dispersibilidade nos compostos orgânicos junto com o que está presente no material compósito. A dispersabilidade pobre em muitos compostos orgânicos que são comumente usados para fins de vedação, tais como, por exemplo, polímeros, adesivos, composições de revestimento de superfície ou similares é uma outra desvantagem de materiais getter comuns.

Por exemplo, materiais getter comuns tais como, por exemplo, zeólitos têm apenas dispersabilidade pobre em meios não polares como muitos polímeros, adesivos, composições de revestimento de superfície, solventes e similares são. Em geral, materiais oxídicos, que também incluem os zeólitos, são pobremente dispersáveis em solventes não polares mas em contraste têm boa dispersibilidade em água, ácidos aquosos e bases. A razão para este comportamento se baseia na química da superfície desta classe de materiais. A superfície externa de materiais oxídicos, que também incluem os zeólitos, geralmente termina em grupos OH [Nature and Estimation of Functional groups on Solid Surfaces, H.P. Boehm, H. Knözinger, Catalysis Science and Technology, Vol. 4, Springer Verlag, Heidelberg, 1983]. Quando um óxido é dispersado em água, uma diversidade de interações entre aqueles grupos OH e água surgem. Ligações em ponte de hidrogênio podem ser formadas, resultando em uma camada de água que adere ao óxido. A existência de tal camada de água aderente sobre o óxido pode resultar em ser possível obter o óxido na forma de uma suspensão aquosa estável, devido às partículas de óxido não poderem entrar em contato uma com a outra e portanto não poderem se aglomerar também. Dependendo do pH de uma solução, um zeólito pode perder ou ganhar prótons como um resultado de alguns dos grupos OH localizados na superfície perderem ou ganharem um próton. O grupo OH em questão está então presente como um gru-

po  $O^-$  centro ou um  $OH_2^+$ . Cargas adicionais nos óxidos resultam em outra estabilização de uma suspensão aquosa porque partículas que se aproximam umas das outras são submetidas a forças repulsivas e portanto não podem entrar em contato umas com as outras ou aglomerar ou formar agrupamentos.

No entanto, em um meio não polar, por exemplo em solventes orgânicos tais como, por exemplo, hexano, tolueno ou éter de petróleo, ou líquido, polímeros fundidos de polaridade baixa tais como, por exemplo, polietileno, as interações mencionadas entre a superfície de óxido e o solvente não podem surgir porque as moléculas de solvente não estão aptas a formar ligações em ponte de hidrogênio. Além disso, cargas não são estabilizadas pelas moléculas de polaridade baixa. Isso significa que a superfície de óxidos em solventes não polares é carregada somente na menor das extensões. Forças repulsivas entre as partículas de óxido não estão, portanto, presentes ou estão presentes em uma extensão muito pequena. Substâncias oxídicas em solventes não polares, portanto, formam aglomerados e agrupamentos, como mostrado na figura 3. Neste caso, uma reação de condensação dos grupos OH presentes na superfície frequentemente ocorre, de modo que crescimento irreversível das partículas uma na outra ocorre e portanto aglomerados grandes são formados. Estes aglomerados podem mais ser dispersados.

A fim de estar aptos a dispersar partículas oxídicas em solventes não polares, os grupos OH localizados na superfície do óxido em questão podem ser funcionalizados com grupos orgânicos que são tão similares quanto possível ao solvente em questão. Tais revestimentos de superfície são descritos, por exemplo, em DE 10319 937 A1.

A superfície das partículas de óxido pode ser assim revestida com grupos não polares ou ligados covalentemente. A formação de uma ligação covalente, quimicamente resistente é desejável devido a uma perda de grupos não polares poder resultar nas partículas tendo uma tendência de aglomeração aumentada. Preferência é dada para a formação de uma ligação covalente durável sobre ligações iônicas como são descritas, por exem-

plo, em "The surface modification of zeolite-4A by CTMAB and its properties", L. Guo, Y. Chen, J. Yang, Journal of Wuhan University of Technology, Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Materials Science Edition (1999), 14(4), 18-23, devido às ligações iônicas, que  
5 são baseadas na formação de pares de íons, podem ser prontamente rompidas por outros íons.

Não podem ocorrer reações de condensação entre os grupos orgânicos lentos para reagir na superfície de uma partícula revestida desta maneira. Interações entre partículas são, portanto, baseadas principalmente  
10 em forças de van der Waals. Isso significa que se duas partículas entram em contato uma com a outra, elas ficam incapazes de se aglomerar duravelmente e irreversivelmente. Tais óxidos funcionalizados apresentam boa dispersibilidade em solventes não polares.

Reagentes comuns para o fim de funcionalização são clorossilanos tais como, por exemplo, trimetilclorossilano (TMSCl) ou também dietildiclorossilano. Pós de zeólito modificados em superfície usando alquilhalossilanos são descritos, por exemplo, em EP 1 020 403 A1. Quando um óxido é reagido com um reagente de tal tipo, cloreto de hidrogênio é eliminado, e uma ligação covalente é formada entre o radical silano e a superfície do óxi-  
15 do, como mostrado na figura 4. No entanto, estes reagentes têm a desvantagem que o material getter pode ser atacado pelas moléculas de cloreto de hidrogênio corrosivas. Investigações pelos inventores da presente invenção mostraram que, em particular, alquilhalossilanos destroem a estrutura de partículas de zeólito; quanto menores as partículas, mais pronunciado é o  
20 efeito devido do aumento na área de superfície externa relativa daquelas partículas. Geralmente, partículas porosas sofrem especialmente desta destruição, provavelmente porque elas são atacadas pelos compostos de halogênio corrosivos não apenas do lado de fora, mas também, ao mesmo tempo, de dentro. Quando reagentes de halossilano são usados, é também des-  
25 vantajoso que, quando as partículas porosas estão sendo revestidas, os poros, canais internos e cavidades das partículas podem tornar-se revestidos e/ou bloqueados ou entupidos. Sistemas em que a superfície interna não é  
30

nem revestida nem bloqueada e assim retém seu caráter original, como mostrado na figura 5, são desejáveis.

Assim, os materiais getter oxídicos tais como, por exemplo, zeólitos, são também reagidos com alcoxissilanos a fim de silanizar a superfície externa, como descrito em "Surface organometallic chemistry on zeolites: a tool for modifying the sorption properties of zeolites" A. Choplin, Journal of Molecular Catalysis (1994), 86(1-3), 501-512. No entanto, zeólitos modificados desta maneira são descritos aqui apenas como um intermediário para outra modificação. Isso é possível especialmente porque zeólitos assim modificados têm propriedades de superfície similares a zeólitos não modificados, como são descritos a seguir. No processo, são usados, especialmente, agentes de copulação de silano que são capazes de reticular um com o outro em meios aquosos. Este efeito é utilizado, por exemplo no caso das partículas de zeólito revestidas com os agentes de copulação de silano aminopropiltrimetoxissilano ou glicidiloxipropiltrimetoxissilano, que são descritos em DE 100 56 362 A1, a fim de estabilizar uma suspensão coloidal aquosa de partículas de zeólito. Um processo para produção de zeólitos modificados em superfície de tal maneira e o uso dos mesmos em detergentes e agentes de limpeza são descritos em EP 0 088 158 A1. Estes zeólitos modificados em superfície são, de acordo com seu uso, partículas hidrofílicas que podem consequentemente ser dispersadas não homogeneamente em compostos orgânicos lipofílicos tais como, por exemplo, alcanos.

Zeólitos comuns geralmente têm um tamanho de partícula de alguns micrômetros (ver, por exemplo, a brochura de informação "Dessipaste®" da companhia Südchemie AG) e podem ser revestidos como descrito, por exemplo, em "Silylation of micro-, meso-, and non-porous oxides: a review"; N. Impens; P. Van der Voort; E. Vansant; Microporous and Mesoporous Materials (1999), 28(2), 217, ou em "Chemical modifications of oxide surfaces"; P. Cool; E. Vansant; Trends in physical Chemistry (1999), 7, 145-158. Aquelas fontes, entretanto, não descrevem propriedades de dispersão daquelas partículas de zeólito revestidas em polímeros ou, mais geralmente, em meios não polares. Uso de zeólitos revestidos como materiais getter em



camadas finas também não é descrito.

Uma outra desvantagem de usar materiais getter comuns em polímeros é a possibilidade do polímero ser tornado turvo por processos de dispersão causados por partículas de getter tendo um índice refrativo diferente deste do polímero e um tamanho médio muito acima do limite de dispersão Mie de cerca de 40 nm para luz visível. Se camadas transparentes se destinarem a serem produzidas, como são requeridas, por exemplo, para encapsular células solares ou OLEDs, tal turvação deve ser evitada, ou deve ser tão baixa quanto possível.

Uma outra desvantagem de getters comuns é que, devido ao seu tamanho, eles não são compatíveis com métodos comuns para a produção de componentes e dispositivos eletrônicos miniaturizados. Tal aparelho é atualmente geralmente impresso sobre superfícies apropriadas por máquina usando aparelho automático tais como, por exemplo, aparelho de impressão ou pulverização. Os bicos de impressão usados desta maneira têm um diâmetro interno na região de alguns micrômetros. Por esta razão, líquidos contendo getter que se destinam a serem processados não devem conter não apenas partículas tendo um tamanho maior do que o diâmetro interno do bico mas também não devem conter aglomerados de sólidos que poderiam bloquear o bico.

#### BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

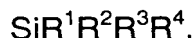
O problema da invenção descrita mais abaixo consiste em superar as desvantagens mencionadas de materiais comuns.

A invenção deve especialmente prover uma peneira molecular que é pequena o suficiente para ser usada em aparelho miniaturizado, enquanto deve também ser apropriada para dispersão homogênea em compostos orgânicos, especialmente compostos orgânicos não polares. A peneira molecular deve também ser apropriada para produzir camadas transparentes. Além disso, a peneira molecular deve ser apropriada para processamento em um método de impressão.

Após estudos intensivos, os inventores da presente invenção verificaram que o problema para a invenção é resolvido por uma peneira mo-

lecular, especialmente uma peneira molecular hidrofobicamente revestida, que compreende partículas tendo um tamanho de partícula de 1000 nm ou menos, sendo a superfície das partículas revestida com um silano da fórmula geral

5



pelo menos um dos radicais  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  ou  $\text{R}^4$  contendo um grupo hidrolisável, e os radicais restantes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$  sendo, independentemente um do outro, um radical alquila, alquenila, alquinila, heteroalquila, cicloalquila, heteroarila, alquilcicloalquila, hetero(alquilcicloalquila), heterocicloalquila, arila, arilalquila ou hetero(arilalquila).

10

#### DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

Figura 1 mostra, em forma diagramática, a estrutura de sistemas de duas camadas compreendendo (a) um polímero orgânico e (b) partículas de getter.

15

Figura 2 mostra, em forma diagramática, uma camada compreendendo a) polímero e b) partículas de getter que formam um grupo (c). A seta incluída no desenho marca a via mais rápida para a difusão de água aí.

Figura 3 mostra, em forma diagramática, o agrupamento de partículas oxídicas tendo grupos OH de superfície. a) denota o interior de uma partícula oxídica.

20

Figura 4 mostra, em forma diagramática, a hidrofobização de partículas oxídicas tendo grupos OH de superfície. a) denota o interior de uma partícula oxídica.

25

Figura 5 mostra, em forma diagramática, a hidrofobização de partículas oxídicas tendo uma estrutura de poro. a) denota o interior de uma partícula oxídica.

Figura 6 mostra, em forma diagramática, uma estrutura de múltiplas camadas que consiste em alternar camadas de barreira (a) e compósito polímero/peneira molecular (b).

30

Figura 7 mostra uma distribuição de tamanho típica para as partículas de zeólito LTA usadas nos Exemplos. A distribuição de massa é traçada em gráfico contra o diâmetro de partícula em nm.

Figura 8 mostra, em forma diagramática, a configuração para um teste de permeação de água, em que a) denota um papel impregnado com cloreto de cobalto azul anidro, b) denota uma camada de polímero e c) denota água.

5                    Figura 9 mostra fotografias que gravam os resultados de investigação da propriedade de barreira de um material compósito usando cloreto de cobalto (teste de permeação de água). Nas fotografias, cloreto de cobalto azul anidro aparece como um cinza-escuro, e cloreto de cobalto rosa aquoso aparece como um cinza-claro. A linha superior mostra uma amostra de com-  
10                    paração, e a linha inferior mostra uma amostra de acordo com a invenção, em cada caso no início do teste (3 minutos) e após 28 e 100 minutos.

Figura 10 mostra o resultado de investigação das propriedades de composições de revestimento de superfície compreendendo a peneira molecular de acordo com a invenção, por meio de um teste de espelho com  
15                    cálcio.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a uma peneira molecular hidrofobicamente revestida, que compreende partículas tendo um tamanho de partícula de 1000 nm ou menos, a superfície das partículas sendo revestida com um si-  
20                    lano da fórmula geral



pelo menos um dos radicais  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  ou  $\text{R}^4$  contendo um grupo hidrolisável, e os radicais restantes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$  sendo, independentemente um do outro, um radical alquila, alquenila, alquinila, heteroalquila, cicloalquila, hete-  
25                    roarila, alquilcicloalquila, hetero (alquilcicloalquila), heterocicloalquila, arila, arilalquila ou hetero(arilalquila).

Em uma modalidade preferida, pelo menos um dos radicais  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  ou  $\text{R}^4$  contém um grupo hidrolisável que é selecionado dentre um grupo alcóxi e um grupo cianeto.

30                    Neste contexto, a expressão "peneira molecular" significa especialmente um composto que está apto a ligar moléculas pequenas. A expressão " moléculas pequenas " neste contexto refere-se, por exemplo, a

moléculas a partir de dois a doze átomos, preferivelmente a partir de dois a seis átomos, e especialmente dois a três átomos. Estas moléculas podem sob condições normais estar na forma de um gás, que pode, por exemplo, ser encontrado na atmosfera ambiente. Exemplos preferidos de tais moléculas são gases contidos no ar tais como, por exemplo, oxigênio ( $O_2$ ) ou também água ( $H_2O$ ). A ligação das moléculas pela peneira molecular é geralmente reversível ou irreversível, e é preferivelmente reversível. As peneiras moleculares são preferivelmente compostos porosos que são capazes de ligar pequenas moléculas não apenas em sua superfície mas também no interior de seus poros. Exemplos preferidos de tais peneiras moleculares são, por exemplo, sólidos oxídicos clássicos ou materiais híbridos modernos.

Neste contexto, a expressão "sólido oxídico" significa, especialmente, um composto inorgânico que está presente na forma de um sólido cristalino, parcialmente cristalino ou não cristalino. Além de cátions de metal, incluindo cátions de um ou mais elementos dos grupos principais ou subgrupos do sistema periódico, um sólido oxídico de tal tipo inclui ânions compreendendo átomos de oxigênio. Exemplos preferidos de tais ânions, além do ânion óxido ( $O^{2-}$ ), o ânion hiperóxido ( $O_2^-$ ) e o ânion peróxido ( $O_2^{2-}$ ), são também ânions que são baseados em óxidos de elementos dos grupos principais e subgrupos tais como, por exemplo, ânion óxido de enxofre, ânions fosfato, ânions silicato, ânions borato, ânions aluminato, ânions tungstato e similares. Tais ânions podem estar presentes, por exemplo, na forma isolada ou estar condensados na forma de, por exemplo, cadeias, bandas, camadas, armações, gaiolas ou similares. Ânions condensados de tal tipo podem incluir óxidos de um ou mais elementos dos grupos principais e subgrupos, com isto sendo possível para uma pluralidade de elementos diferentes a serem incluídos em um ânion condensado.

A expressão "material híbrido" significa especialmente um composto contendo elementos que são convencionalmente alocados não apenas à química inorgânica mas também à química orgânica. Exemplos preferidos de materiais híbridos de tal tipo são, por exemplo, compostos organometálicos que incluem, além de átomos de metal, moléculas orgânicas ligadas aos

mesmos. Neste contexto, a ligação entre o átomo de metal e molécula orgânica pode ser iônica ou covalente. Os constituintes de tais compostos podem estar ligados juntos em duas ou três dimensões, por exemplo para formar cadeias, bandas, colunas, camadas, armações, gaiolas e similares. Dependendo da natureza de seus constituintes e sua ligação, tais compostos podem estar na forma de sólidos tendo propriedades rígidas ou flexíveis. Exemplos preferidos são compostos da classe de polímeros organometálicos ou aqueles da classe dos assim chamados compostos MOF (armação orgânica de metal). Exemplos preferidos de materiais híbridos de tal tipo são, por exemplo, compostos que incluem elementos de metal de transição tais como, por exemplo, cobre ou zinco e moléculas orgânicas tendo duas ou mais funções que são apropriadas para a formação de uma ligação com um átomo de metal, tais como, por exemplo, uma função ácido carboxílico, uma função amina, uma função tiol e similares, em uma cadeia orgânica ou em uma armação orgânica ou em um sistema de anel orgânico tais como, por exemplo, anel de piridina, piperidina, pirrol, indol ou pirazina ou similares. Exemplos preferidos são, por exemplo, compostos híbridos de zinco e ácidos  $\alpha,\omega$ -dicarboxílicos tendo uma cadeia principal de hidrocarboneto de cadeia longa (C6-C18), ou compostos de zinco e sistemas de anel contendo nitrogênio substituídos com funções ácido carboxílico. Tais compostos podem ser obtidos na forma de sólidos tridimensionais e estão aptos a ligar pequenas moléculas, tais como, por exemplo, MOF-5, descrito em H. Li *et al.*, Nature 402 (1999), 276.

A expressão "partículas" significa, especialmente, partículas individuais ou pequenas partes de peneira molecular que estão presentes preferivelmente na forma de partículas discretas. As partículas podem estar presentes na forma de um monocristal ou podem sozinhas compreender partículas menores aglomeradas, cristalinas ou não cristalinas que são conectadas de modo fixo umas nas outras. Por exemplo, as partículas individuais podem estar presentes na forma de um composto mosaico consistindo em monocristálitos menores. As partículas podem estar presentes em um formato redondo, por exemplo esférico, oval ou formato de um elipsóide ou simila-

res, ou em um formato angular, por exemplo no formato de cubos, paralelepípedos, flocos ou similares. Preferivelmente, as partículas são esféricas.

A expressão "tamanho de partícula" aqui significa o diâmetro máximo de uma partícula. A expressão é usada aqui tanto para o diâmetro máximo de uma partícula não revestida como para o diâmetro máximo de uma partícula revestida de silano, mas especialmente para o diâmetro máximo de uma partícula revestida. O tamanho de partícula de uma partícula é determinado, por exemplo, por métodos convencionais usando o princípio de dispersão de luz dinâmica. Para este fim, as partículas são colocadas em suspensão ou dispersadas em um solvente inerte apropriado e medidas usando um dispositivo de medição apropriado. O tamanho das partículas pode também ser determinado por medição usando imagens de SEM (microscópio eletrônico de varredura). As partículas individuais são preferivelmente esféricas. O tamanho de partícula das partículas é 1000 nm ou menos, preferivelmente 800 nm ou menos, mais preferivelmente 600 nm ou menos, ainda mais preferivelmente 400 nm ou menos, ainda mais preferivelmente 300 nm ou menos, ainda mais preferivelmente 200 nm ou menos, ainda mais preferivelmente 100 nm ou menos, ainda mais preferivelmente 40 nm ou menos, e especialmente 26,6 nm ou menos. O tamanho de partícula mínimo é 2 nm ou mais, preferivelmente 5 nm ou mais, mais preferivelmente 10 nm ou mais, e especialmente 15 nm ou mais.

A expressão "radical hidróxido" significa o grupo -OH.

A expressão "radical alquila" significa um grupo de hidrocarboneto saturado de cadeia linear ou ramificada, que tem especialmente de 1 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 1 a 12 átomos de carbono, mais preferivelmente de 1 a 8 e muito preferivelmente de 1 a 6 átomos de carbono, por exemplo um grupo metila, etila, propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, neopentila, sec-pentila, terc-pentila, n-hexila, 2,2-dimetilbutila ou n-octila. Mesmo maior preferência é dada a radical alquila sendo um grupo de hidrocarboneto ramificado tendo de 3 a 8 átomos de carbono, especialmente de 3 a 6 átomos de carbono, por exemplo um grupo isopropila, isobutila, sec-butila, terc-butila, isopentila, neopenti-

la, sec-pentila, terc-pentila ou 2,2-dimetilbutila. O uso de silanos tendo radicais alquila ramificados vantajosamente resulta na peneira molecular de acordo com a invenção tendo um grau elevado de hidrofobicidade. Isso é provavelmente causado por uma boa blindagem da superfície de peneira molecular hidrofílica de um solvente. Um radical alquila como entendido pela invenção é ligado ao átomo de silício central do silano por meio de uma ligação carbono-silício e não é hidrolisável.

As expressões "radical alquenila" e "radical alquinila" referem-se a, grupos de hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificada pelo menos parcialmente insaturados que têm especialmente de 2 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 2 a 12 átomos de carbono e muito preferivelmente de 2 a 6 átomos de carbono, por exemplo um grupo vinila ou etenila, alila, acetilenila, propargila, isoprenila ou hex-2-enila. Preferência é dada a grupos alquenila tendo uma ou duas (especialmente uma) ligação(s) dupla(s) e a grupos alquinila tendo uma ou duas (especialmente uma) ligação(s) tripla(s). Um radical alquenila ou alquinila como entendido pela invenção é ligado ao átomo de silício central do silano por meio de uma ligação carbono-silício e não é hidrolisável.

Além disso, as expressões "radical alquila", "radical alquenila" e "radical alquinila" referem-se a grupos que, por exemplo, um ou mais átomo(s) de hidrogênio foi/foram substituído(s) em cada caso por um átomo de halogênio (flúor, cloro, bromo ou iodo) ou por um ou mais, possivelmente diferentes, grupo(s) -COOH, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, =O, =S, =NH, por exemplo por grupo clorometila, bromometila, trifluorometila, 2-cloroetila, 2-bromoetila, 2,2,2-tricloroetila ou heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecila.

A expressão "radical heteroalquila" refere-se a um radical alquila, alquenila ou alquinila em que um ou mais (preferivelmente 1, 2 ou 3) átomo(s) de carbono foi (foram) substituído(s) por um átomo de oxigênio, nitrogênio, fósforo, boro, selênio, silício ou enxofre (preferivelmente oxigênio, enxofre ou nitrogênio). A expressão "heteroalquila" refere-se além disso a um grupo derivado de um ácido carboxílico, por exemplo acila, acilalquila, alcoxycarbonila, aciloxialquila, carboxialquilamida.

Exemplos preferidos de radicais heteroalquila são grupos das fórmulas  $R^a-O-Y^a-$ ,  $R^a-S-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-Y^a-$ ,  $R^a-CO-Y^a-$ ,  $R^a-O-CO-Y^a-$ ,  $R^a-CO-O-Y^a-$ ,  $R^a-CO-N(R^b)-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-CO-Y^a-$ ,  $R^a-O-CO-N(R^b)-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-CO-O-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-CO-N(R^c)-Y^a-$ ,  $R^a-O-CO-O-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-C$   
 5  $(=NR^d)-N(R^c)-Y^a-$ ,  $R^a-CS-Y^a-$ ,  $R^a-O-CS-Y^a-$ ,  $R^a-CS-O-Y^a-$ ,  $R^a-CS-N(R^b)-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-CS-Y^a-$ ,  $R^a-O-CS-N(R^b)-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-CS-O-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-CS-N$   
 $(R^c)-Y^a-$ ,  $R^a-O-CS-O-Y^a-$ ,  $R^a-S-CO-Y^a-$ ,  $R^a-CO-S-Y^a-$ ,  $R^a-S-CO-N(R^b)-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-CO-S-Y^a-$ ,  $R^a-S-CO-O-Y^a-$ ,  $R^a-O-CO-S-Y^a-$ ,  $R^a-S-CO-S-Y^a-$ ,  $R^a-S$   
 $-CS-Y^a-$ ,  $R^a-CS-S-Y^a-$ ,  $R^a-S-CS-N(R^b)-Y^a-$ ,  $R^a-N(R^b)-CS-S-Y^a-$ ,  $R^a-S-CS-O-$   
 10  $Y^a-$ ,  $R^a-O-CS-S-Y^a-$ , em que  $R^a$  é um átomo de hidrogênio, um grupo  $C_1-C_6$  alquila,  $C_2-C_6$ alquenila ou  $C_2-C_6$ alquinila;  $R^b$  é um átomo de hidrogênio, um grupo  $C_1-C_6$ alquila,  $C_2-C_6$ alquenila ou  $C_2-C_6$ alquinila;  $R^c$  é um átomo de hidrogênio, um grupo  $C_1-C_6$ alquila,  $C_2-C_6$ alquenila ou  $C_2-C_6$ alquinila;  $R^d$  é um átomo de hidrogênio, um grupo  $C_1-C_6$ alquila,  $C_2-C_6$ alquenila ou  $C_2-C_6$ alquinila e  $Y^a$  é uma ligação direta, um grupo  $C_1-C_6$ alquileno,  $C_2-C_6$ alquenileno ou  $C_2-C_6$ alquinileno, em que cada grupo heteroalquila contém pelo menos um átomo de carbono e um ou mais átomos de hidrogênio, independentemente um do outro, pode em cada caso ter sido substituído por um átomo de flúor, cloro, iodo ou bromo. Se a ligação  $Y^a$  ocorrer entre o átomo de silício e um  
 20 heteroátomo tais como, por exemplo, nitrogênio, oxigênio ou enxofre, esta ligação pode geralmente ser hidrolisada. Exemplos preferidos de radicais heteroalquila hidrolisáveis são, por exemplo, grupos alcóxi, por exemplo metóxi, trifluorometóxi, etóxi, n-propilóxi, isopropilóxi e terc-butóxi. Outros exemplos preferidos de um grupo heteroalquila hidrolisável incluem um grupo  
 25 nitrila ou grupo cianeto. Um radical heteroalquila que é ligado ao átomo de silício central do silano por um ligação carbono-silício geralmente não é hidrolisável. Exemplos específicos de radicais heteroalquila não hidrolisáveis são metoximetila, etoximetila, metoxietila, metilaminometila, etilaminometila e diisopropilaminoetila.

30 A expressão "radical cicloalquila" refere-se a um grupo cíclico saturado ou parcialmente saturado (por exemplo cicloalquenila) que tem um ou mais anéis (preferivelmente 1, 2 ou 3) formando uma estrutura contendo



especialmente de 3 a 14 átomos de carbono, preferivelmente de 3 a 10 (especialmente 3, 4, 5, 6 ou 7) átomos de carbono. A expressão "cicloalquila" refere-se ademais aos grupos em que um ou mais átomos de hidrogênio, independentemente um do outro, foi/foram substituídos em cada caso por um átomo de flúor, cloro, bromo ou iodo ou por um dos grupos -COOH, -OH, =O, -SH, =S, -HN<sub>2</sub>, =NH ou -NO<sub>2</sub>, por exemplo cetonas cíclicas não hidrolisáveis tais como, por exemplo, ciclohexanona, 2-ciclohexenona ou ciclopentanona. Um radical cicloalquila de acordo com a invenção pode ser ligado ao átomo de silício central do silano por meio de um grupo substituído, por exemplo -OH ou -SH. Tal radical cicloalquila é geralmente hidrolisável. Preferivelmente, um radical cicloalquila de acordo com a invenção é ligado ao átomo de silício central do silano por uma ligação carbono-silício e não é hidrolisável. Exemplos preferidos de grupos cicloalquila não hidrolisáveis são o grupo ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, espiro[4,5]decanila, norbornila, ciclohexila, ciclopentenila, ciclohexadienila, decalinila, cubanila, biciclo[4.3.0]nonila, tetralina, ciclopentilciclohexila, fluorociclohexila, ciclohex-2-enila ou adamantila.

A. expressão "radical heterocicloalquila" refere-se a um grupo cicloalquila como definido a seguir, em que um ou mais (preferivelmente 1, 2 ou 3) átomo(s) de carbono de anel foi/foram substituídos por um átomo de oxigênio, nitrogênio, silício, selênio, fósforo ou enxofre (preferivelmente oxigênio, enxofre ou nitrogênio). Um grupo heterocicloalquila preferivelmente tem 1 ou 2 anéis tendo de 3 a 10 (especialmente 3, 4, 5, 6 ou 7) átomos de anel. A expressão "radical heterocicloalquila" refere-se ademais aos grupos em que um ou mais átomos de hidrogênio, independentemente um do outro, foi/foram substituídos em cada caso por um átomo de flúor, cloro, bromo ou iodo ou por um dos grupos -COOH, -OH, =O, -SH, =S, -NH<sub>2</sub>, =NH ou -NO<sub>2</sub>. Se há uma ligação direta entre o átomo de silício do silano e um heteroátomo, por exemplo oxigênio, nitrogênio ou enxofre, do radical heterocicloalquila, esta ligação e, como um resultado, o radical completo, pode geralmente ser hidrolisada. Preferivelmente, um radical heterocicloalquila de acordo com a invenção é ligado ao átomo de silício central do silano por uma ligação

carbono-silício e não é hidrolisável. Exemplos de um radical heterocicloalquila hidrolisável são, por exemplo, 1-piperazinila, N-pirrolidinila ou N-piperidila, enquanto, por exemplo, 2-pirrolidinila ou 3-piperidila são exemplos de um radical heterocicloalquila não hidrolisável.

5                   A expressão "radical alquilcicloalquila" refere-se a grupos que contêm tanto grupos cicloalquila como também alquila, alquenila ou alquinila de acordo com as definições acima, por exemplo grupo alquilcicloalquila, alquilcicloalquenila, alquenilcicloalquila e alquinilcicloalquila. Um grupo alquilcicloalquila preferivelmente contém um grupo cicloalquila compreendendo  
10 um ou dois anéis tendo de 3 a 10 (especialmente 3, 4, 5, 6 ou 7) átomos de carbono de anel e um ou dois grupos alquila, alquenila ou alquinila tendo 1 ou de 2 a 6 átomos de carbono.

                  A expressão "radical hetero(alquilcicloalquila) " refere-se a grupos alquilcicloalquila, como definido a seguir, em que um ou mais (preferi-  
15 velmente 1, 2 ou 3) átomo(s) de carbono de anel e ou átomo(s) de carbono foi/foram substituídos por um átomo de oxigênio, nitrogênio, silício, selênio, fósforo ou enxofre (preferivelmente oxigênio, enxofre ou nitrogênio). Um grupo hetero(alquilcicloalquila) preferivelmente tem 1 ou 2 anel(s) tendo de 3 a 10 (especialmente 3, 4, 5, 6 ou 7) átomos de anel e um ou dois grupo(s) al-  
20 quila, alquenila, alquinila ou heteroalquila tendo 1 ou de 2 a 6 átomo(s) de carbono. Se há uma ligação direta entre o átomo de silício do silano e um heteroátomo, por exemplo oxigênio, nitrogênio ou enxofre, do radical hetero(alquilcicloalquila), esta ligação, e portanto o radical completo, pode geralmente ser hidrolisada. Preferivelmente, um radical arila de acordo com a in-  
25 venção é ligado ao átomo de silício central do silano por uma ligação carbono-silício e não é hidrolisável. Exemplos preferidos de grupos e radicais não hidrolisáveis são alquilheterocicloalquila, alquilheterocicloalquenila, alqueni-  
laheterocicloalquila, alquinilheterocicloalquila, hetero(alquilcicloalquila), heteroalquilheterocicloalquila e heteroalquilheterocicloalquenila, os grupos cícli-  
30 cos sendo saturados, mono-insaturados, di-insaturados ou tri-insaturados.

                  A expressão "radical arila" refere-se a um grupo aromático que tem um ou mais anel(s) tendo especialmente de 6 a 14 átomos de carbono

de anel, preferivelmente de 6 a 10 (especialmente 6) átomos de carbono de anel. A expressão "radical arila" (ou "Ar") refere-se ademais aos grupos em que um ou mais átomo(s) de hidrogênio, independentemente um do outro, foi/foram substituídos em cada caso por um átomo de flúor, cloro, bromo ou iodo ou por um dos grupos -COOH, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> ou -NO<sub>2</sub>. Se há uma ligação direta entre o átomo de silício do silano e um heteroátomo, por exemplo oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de um radical arila correspondentemente substituído, esta ligação, e portanto o radical completo, pode geralmente ser hidrolisada. Exemplos de radicais arila hidrolisáveis são um radical fenóxi ou anilino. Preferivelmente, um radical arila de acordo com a invenção é ligado ao átomo de silício central do silano por uma ligação carbono-silício e não é hidrolisável. Exemplos preferidos de grupos e radicais não hidrolisáveis são um radical fenila, benzila, naftila, bifenila, 2-fluorofenila, anilinila, 3-nitrofenila, 4-hidroxifenila ou pentafluorofenila. Radicais fenila são especialmente preferidos. O uso de silanos tendo radicais arila tais como, por exemplo, o radical fenila, vantajosamente resulta na peneira molecular de acordo com a invenção tendo um grau elevado de hidrofobicidade. Isso é provavelmente causado por boa blindagem da superfície de peneira molecular hidrofílica de um solvente.

A expressão "radical heteroarila" refere-se a um grupo aromático contendo um ou mais anel(s) tendo especialmente de 5 a 14 átomos de anel, preferivelmente de 5 a 10 (especialmente 5 ou 6) átomos de anel, e um ou mais(preferivelmente 1, 2, 3 ou 4) oxigênio, nitrogênio, fósforo ou enxofre átomos de anel (preferivelmente oxigênio, enxofre ou nitrogênio). A expressão "radical heteroarila" além disso refere-se a grupos em que um ou mais átomo(s) de hidrogênio, independentemente um do outro, foi/foram substituídos em cada caso por um átomo de flúor, cloro, bromo ou iodo ou por um dos grupos -COOH, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> ou -NO<sub>2</sub>. Se há uma ligação direta entre o átomo de silício do silano e um heteroátomo, por exemplo oxigênio, nitrogênio ou enxofre, do radical heteroarila, esta ligação, e portanto o radical completo, pode geralmente ser hidrolisada. Exemplos de um radical heterocicloalquila hidrolisável são, por exemplo, 1-piridila ou N-pirrolila, enquanto,

por exemplo, 2-piridila ou 2-pirrolila são exemplos de um radical heterocicloalquila não hidrolisável.

A expressão " radical arilalquila" refere-se a grupos que contêm tanto grupos arila como também alquila, alquenila, alquinila e/ou cicloalquila de acordo com as definições acima, por exemplo grupos arilalquila, alquilarila, arilalquenila, arilalquinila, arilcicloalquila, arilcicloalquenila, alquilarilcicloalquila e alquilarilcicloalquenila. Exemplos específicos de arilalquilas são tolueno, xileno, mesitileno, estireno, cloreto de benzila, o-fluorotolueno, 1H-indeno, tetralina, dihidronaftaleno, indanona, fenilciclopentila, cumeno, ciclohexilfenila, fluoreno e indano. Preferivelmente, um grupo arilalquila contém um ou dois anel(s) aromático tendo de 6 a 10 átomos de carbono de anel e um ou dois grupos alquila, alquenila e/ou alquinila tendo 1 ou de 2 a 6 átomo(s) de carbono e/ou um grupo cicloalquila tendo 5 ou 6 átomos de carbono de anel.

A expressão "radical hetero(arilalquila)" refere-se a um grupo arilalquila como definido a seguir em que um ou mais (preferivelmente 1, 2, 3 ou 4) átomo(s) de carbono de anel e ou átomo(s) de carbono foi/foram substituídos por um átomo de oxigênio, nitrogênio, silício, selênio, fósforo, boro ou enxofre (preferivelmente oxigênio, enxofre ou nitrogênio), isto é, digamos, grupos que contêm tanto grupos arila ou heteroarila como também alquila, alquenila, alquinila e/ou heteroalquila e/ou cicloalquila e/ou heterocicloalquila de acordo com as definições acima. Preferivelmente, um grupo hetero (arilalquila) contém um ou dois anel(s) aromático tendo 5 ou de 6 a 10 átomos de carbono de anel e um ou dois grupo(s) alquila, alquenila e/ou alquinila tendo 1 ou de 2 a 6 átomo(s) de carbono e/ou um grupo cicloalquila tendo 5 ou 6 átomos de carbono de anel, em que 1, 2, 3 ou 4 daqueles átomos de carbono foi/foram substituídos por átomos de oxigênio, enxofre ou nitrogênio. Exemplos preferidos são grupos arilheteroalquila, arilheterocicloalquila, arilheterocicloalquenila, arilalquilheterocicloalquila, arilalquenilheterocicloalquila, arilalquinilheterocicloalquila, arilalquilheterocicloalquenila, heteroarilalquila, heteroarilalquenila, heteroarilalquinila, heteroarilheteroalquila, heteroarilcicloalquila, heteroarilcicloalquenila, heteroarilheterocicloalquila, heteroarilheterocicloalquenila, heteroarilalquilcicloalquila, heteroarilalquilheterocicloalquenila, he-

teroarilheteroalquilcicloalquila, heteroarilheteroalquilcicloalquenila e heteroarilheteroalquilheterocicloalquila, grupos cíclicos sendo saturados ou mono-insaturados, di-insaturados ou tri-insaturados. Se há uma ligação direta entre o átomo de silício do silano e um heteroátomo, por exemplo oxigênio, nitro-  
 5 gênio ou enxofre, do radical hetero(arilalquila), esta ligação pode geralmente ser hidrolisada. Se o radical hetero(arilalquila) for ligado ao átomo de silício central do silano por uma ligação carbono-silício, o radical hetero(arilalquila) geralmente não é hidrolisável.

As expressões "cicloalquila", "heterocicloalquila", "alquilcicloalquila",  
 10 hetero(alquilcicloalquila)", "arila", "heteroarila", "arilalquila" e "hetero(arilalquila)" também referem-se a grupos em que um ou mais átomo(s) de hidrogênio, independentemente um do outro, foi/foram substituídos por flúor, cloro, bromo ou iodos ou grupos OH, =O, SH, =S, NH<sub>2</sub>, =NH ou NO<sub>2</sub>. As expressões referem-se além disso a grupos que são substituídos por grupos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquila,  
 15 C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>alquenila, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>alquinila, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>heteroalquila, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>cicloalquila, C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>heterocicloalquila, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>arila, C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>heteroarila, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>arilalquila ou C<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>hetero(arilalquila) não substituídos.

Preferivelmente, em cada um dos radicais acima mencionados, todos os átomos de hidrogênio podem ser substituídos por átomos de halo-  
 20 gênio, especialmente por átomos de flúor. Especialmente quando a peneira molecular de acordo com a invenção é usada em uma fase líquida, por exemplo dispersada em um composto orgânico líquido, o uso de silanos tendo radicais perfluorados pode ser vantajoso. Por exemplo quando uma disper-  
 são da peneira molecular de acordo com a invenção em um composto orgâ-  
 25 nico líquido é usada em conjunto com maquinário, por exemplo para o fim de sua aplicação por pulverização usando um aparelho de pulverização ou com o fim de impressão usando um aparelho de impressão ou similares, as inte-  
 rações entre as partículas da peneira molecular revestidas com um silano tendo radicais perfluorados e as superfícies do aparelho em questão, por  
 30 exemplo as superfícies internas de vasos de armazenamento, dutos ou tubos de borracha, bicos ou similares, são vantajosamente minimizadas.

Silanos especialmente preferidos são acetoxissilanos, acetilsila-

nos, acriloxissilanos, adamantilsilanos, alilsilanos, alquilsilanos, aliloxissilanos, alquenilsilanos, alcoxissilanos, alquinilsilanos, aminossilanos, azidossulfonilsilanos, benzoiloxissilanos, benzilsilanos, bromoalquilsilanos, bromoalquenilsilanos, bromovinilsilanos, alcovicarbonilsilanos, cloroalquilsilanos, cloroalquenilsilanos, clorovinilsilanos, cicloalquilsilanos, cicloalquenilsilanos, difenilsilanos, ditolilsilanos, epoxissilanos, silanos fluorados, por exemplo alquilalcoxissilanos fluorados, por exemplo (3-heptafluoroisopropóxi)propil-trietoxissilanos,  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , ou alquilsilanos fluorados, por exemplo (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrodecil)trietoxissilanos, metacriloxissilanos, naftilsilanos, pentafluorofenilsilanos, fenilsilanos, propargilsilanos, propargiloxissilanos, cianetos de silila, fosfatos de silila ou vinil silanos.

Todos estes compostos de silano podem conter um ou mais centros quirais. A presente invenção consequentemente compreende todos os enantiômeros puros e também todos os diastereômeros puros, e também misturas dos mesmos em qualquer relação de mistura. Além disso, a presente invenção também inclui todos os cis/trans isômeros dos compostos, e também misturas dos mesmos. Além disso, a presente invenção inclui todas as formas tautoméricas.

A expressão "grupo hidrolisável" aqui define especialmente um grupo que é eliminado na reação com água, quando então a parte terminal do grupo (isto é, digamos, a parte que é remota do átomo de silício central) é separada da molécula residual compreendendo o átomo de silício central e se forma sobre a molécula residual compreendendo o átomo de silício central uma função de hidróxido, isto é, digamos, o grupo  $-\text{OH}$ . Em outras palavras, um grupo hidrolisável como entendido pela invenção é preferivelmente um grupo de saída potencial que é eliminado, ou liberado, por exemplo na reação com água. Os grupos hidrolisáveis de tal tipo são também eliminados por outras moléculas - diferentes de água - que têm funções hidróxi terminais (isto é, digamos, o grupo  $-\text{OH}$ ), por exemplo por álcoois, ácidos protônicos, por exemplo ácidos carboxílicos, ácidos oxigênio enxofre ou ácidos oxigênio fósforo, ou também por grupos hidróxi livres na superfície de sólidos oxidicos. Exemplos preferidos de tais grupos hidrolisáveis são radicais ( $\text{R}^1$ ,

$R^2$ ,  $R^3$  ou  $R^4$ ) tais como grupos éster contendo um ácido carboxílico ou sulfônico e um álcool etc..

Preferivelmente, o grupo hidrolisável compreende o radical completo, isto é, digamos, um do grupos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  ou  $R^4$ , de modo que sob condições de hidrólise, o radical completo ( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  ou  $R^4$ ) é separado da molécula residual compreendendo o átomo de silício central, e um grupo Si-OH é formado. Exemplos preferidos de grupos hidrolisáveis de tal tipo, que no contexto da invenção são também referidos como radicais hidrolisáveis, são por exemplo um radical heteroalquila tais como um radical alcóxi ligado por meio do átomo de oxigênio, tendo a fórmula geral -OR, um radical heterocicloalquila tais como um radical piperidina, um radical heteroarila tais como um radical piridila ou pirrol, um radical amina tais como -NH<sub>2</sub> ou NMe<sub>2</sub>, um radical cianeto ou fosfato etc.. Preferência especial é dada a um radical alcóxi ligado por meio do átomo de oxigênio, por exemplo um radical metóxi, etóxi, n-propanóxi, isopropanóxi, n-butanóxi, isobutanóxi, sec-butanóxi, terc-butanóxi ou hexanóxi, ou um radical fenilóxi ou um grupo cianeto.

A reação de hidrólise preferivelmente é uma reação que prossegue espontaneamente na presença de água sob condições normais mas também inclui reações que prosseguem sob condições de, por exemplo, temperatura elevada ou na presença de um catalisador. Exemplos preferidos de reações de hidrólise catalisadas de tal tipo são reações que prosseguem na presença de um eletrófilo, por exemplo reações catalisadas por ácido (protônicas), ou as que prosseguem na presença de um nucleófilo, por exemplo reações catalisadas por base.

No tratamento de uma partícula de peneira molecular com um silano contendo pelo menos um grupo hidrolisável, o grupo hidrolisável pode reagir diretamente com um grupo funcional na superfície da partícula. No processo, preferência é dada ao grupo hidrolisável sendo eliminado como um grupo de saída e uma ligação sendo formada entre a superfície da partícula e o silano com seus radicais restantes. Tal partícula é, como entendido pela invenção, referida como uma partícula cuja superfície é revestida com um silano. A peneira molecular de acordo com a invenção é hidrofobicamen-

te revestida com um silano definido a seguir.

Especialmente, durante a reação de revestimento que resulta na peneira molecular hidrofobicamente revestida de acordo com a invenção, pelo menos um grupo hidrolisável do silano é substituído por um grupo funcional na superfície da partícula de peneira molecular, como um resultado de que o silano, contendo os radicais restantes, é ligado à superfície da partícula de peneira molecular. Por exemplo, o silano pode reagir com um sólido oxídico como partícula de peneira molecular de modo que pelo menos um grupo hidrolisável condensa com um grupo hidróxido na superfície do sólido inorgânico, liberando o grupo hidrolisável, como um resultado do que o radical silano, tendo os radicais restantes, é ligado à partícula de peneira molecular por meio de uma ligação oxigênio-silício. Preferivelmente, todos os grupos hidrolisáveis do silano irão reagir com grupos funcionais da partícula de peneira molecular e formar ligações correspondentes com a partícula de peneira molecular. Por exemplo, um silano tendo dois grupos hidrolisáveis pode reagir com um sólido oxídico como partícula de peneira molecular de modo que os dois grupos hidrolisáveis condensam com dois grupos hidróxido na superfície do sólido inorgânico, liberando os grupos hidrolisáveis, como um resultado do que o radical silano, tendo os radicais restantes, é ligado à partícula de peneira molecular por meio de duas ligações oxigênio-silício. Neste caso, os dois grupos hidróxido na superfície do sólido inorgânico são preferivelmente dois grupos hidróxido vizinhos na superfície do sólido inorgânico. Em uma maneira correspondente, um silano tendo três grupos hidrolisáveis pode reagir com um sólido oxídico como partícula de peneira molecular de modo que os três grupos hidrolisáveis condensam com três grupos hidróxido na superfície do sólido inorgânico, liberando os três grupos hidrolisáveis, como um resultado de que o radical silano, tendo o radical restante, é ligado à partícula de peneira molecular por meio de três ligações oxigênio-silício. Neste caso, os três grupos hidróxido na superfície do sólido inorgânico são preferivelmente três grupos hidróxido vizinhos na superfície do sólido inorgânico. Preferivelmente, uma peneira molecular hidrofobicamente revestida de acordo com a invenção, a qual é obtida por tratamento



de uma partícula de peneira molecular com um silano definido a seguir ou é revestida com um silano definido a seguir, não contém quaisquer grupos hidrolisáveis restantes. Como entendido pela invenção, uma peneira molecular hidrofobicamente revestida que foi revestida por tratamento com um silano

5 definido a seguir é também referida como uma peneira molecular que é revestida com um silano. Uma peneira molecular hidrofobicamente revestida de acordo com a invenção, que é revestida com um silano definido a seguir, é especialmente uma peneira molecular que é obtível por tratamento de uma partícula de peneira molecular com um silano.

10 Preferivelmente, o silano não contém um radical contendo um grupo funcional que reage com o grupo hidrolisável sob condições normais ou sob as condições que são usadas para revestimento das partículas. Tal composto é desvantajoso para a presente invenção porque, por exemplo, iria reagir consigo mesmo (por exemplo polimerizar) sob as condições mencio-

15 nadas, e, portanto, já não estaria disponível para revestir a superfície das partículas, ou reagir para formar um material polimérico tendo partículas ligadas que, portanto, já não estariam na forma de partículas discretas.

Quando, na presente invenção, uma distinção é feita entre radicais  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  ou  $R^4$  contendo um grupo hidrolisável e radicais restantes  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  e  $R^4$  que são, independentemente um do outro, um radical alquila, alquenila, alquinila, heteroalquila, cicloalquila, heteroarila, alquilcicloalquila, hetero(alquilcicloalquila), heterocicloalquila, arila, arilalquila ou hetero(arilalquila), a intenção é, assim, estipular que os radicais restantes não contemham um grupo hidrolisável. Em outras palavras, de acordo com a invenção

25 pelo menos um dos radicais  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  ou  $R^4$  do silano contém um grupo hidrolisável e os radicais restantes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  são, independentemente um do outro, radical alquila não hidrolisável, alquenila não hidrolisável, uma alquinila não hidrolisável, uma heteroalquila não hidrolisável, uma cicloalquila não hidrolisável, uma heteroarila não hidrolisável, uma alquilcicloalquila não hidrolisável, uma hetero(alquilcicloalquila) não hidrolisável, uma heterocicloalquila não hidrolisável, uma arila não hidrolisável, uma arilalquila não

30 hidrolisável ou uma hetero(arilalquila), cada de acordo com a definição dada

a seguir.

De acordo com a invenção, pelo menos um dos radicais  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  ou  $R^4$  do silano contém um grupo hidrolisável. Preferivelmente, pelo menos um dos radicais  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  ou  $R^4$  do silano contém um grupo hidrolisável  
 5 selecionado dentre um grupo alcóxi e um grupo cianeto. Preferivelmente, um, ou dois, ou três dos radicais do silano contém um grupo hidrolisável e, especialmente, um ou três dos radicais do silano contém um grupo hidrolisável.

Em uma modalidade preferida da invenção, preferivelmente cada um dos radicais hidrolisáveis do silano é, independentemente dos outros,  
 10 um radical alcóxi hidrolisável, e os radicais restantes são selecionados, independentemente um do outro, de radicais alquila não hidrolisáveis, radicais alquenila, radicais alquila, radicais cicloalquila, radicais alquicicloalquila, radicais arila e radicais arilalquila, mais preferivelmente de radicais alquila, radicais cicloalquila e radicais arila, e especialmente de radicais alquila ramifi-  
 15 cados. Preferência especial é dada aos radicais alquila sendo radicais alquila ramificados tendo de três a oito átomos de carbono.

Preferivelmente, o silano contém um, ou dois, ou três radical(s) alcóxi hidrolisável, os radicais restantes sendo radicais alquila. Estes silanos  
 20 têm a vantagem que, em hidrólise, eles liberam os respectivos alcanóis, que podem ser selecionados de acordo com sua toxicidade. Além disso, é vantajoso que os álcoois se comportem de modo inerte para a peneira molecular sob as condições especificadas, isto é, digamos, não reajam com a mesma, ou não possam ser assim sorvidos. Exemplos preferidos de tais silanos são,  
 25 por exemplo, isobutiltrietoxissilano, diisobutildietoxissilano, triisobutilettoxissilano, isobutiltrimetoxissilano, diisobutildimetoxissilano, triisobutilmetoxissilano, isobutildimetilmetoxissilano, isobutildietilmetoxissilano, isopropiltriethoxissilano, diisopropildietoxissilano, triisopropilettoxissilano, isopropiltrimetoxissilano, diisopropildimetoxissilano ou triisopropilmetoxissilano.

30 Preferência especial é dada ao silano contendo um radical alquila e três radicais alcóxi hidrolisáveis. Exemplos preferidos de tal silano são, por exemplo, isobutiltrietoxissilano, isobutiltrimetoxissilano, isopropiltriethoxissilano,

silano ou isopropiltrimetoxissilano.

Preferência especial é do mesmo modo dada ao silano contendo três radicais alquila e um radical alcóxi hidrolisável. Exemplos preferidos de tal silano são, por exemplo, isobutildimetilmetoxissilano ou isobutildietilmeto-

5 xissilano.

A superfície das partículas é revestida com o silano, uma região de superfície da partícula sendo revestida com um átomo de silício incluindo seu radical restante, isto é, digamos, não hidrolisado. Especialmente, a superfície das partículas é hidrofobicamente revestida com o silano. No processo, uma região de superfície da partícula pode também ser revestida com uma pluralidade de átomos de silício; conseqüentemente, a superfície da partícula pode ser revestida, por exemplo, com dois, três, quatro ou cinco átomos de silício por região de superfície, em cujo caso os átomos de silício podem ser organizados, por exemplo, no topo um do outro em uma plurali-

10 dade de camadas ou desviados um do outro. Preferivelmente, o revestimento é uma monocamada, isto é, digamos, cada região de superfície é revestida apenas com exatamente um átomo de silício incluindo seus radicais restantes, isto é, digamos, não hidrolisados.

15

Grupos OH estão presentes na superfície externa de materiais oxídicos tais como, por exemplo, zeólitos. A fim de estar aptos a dispersar partículas oxídicas de tal tipo, por exemplo em solventes não polares, os grupos OH localizados na superfície do óxido em questão são, de acordo com a invenção, revestidos ou funcionalizados com um silano tendo grupos orgânicos restantes, em cujo caso os grupos orgânicos restantes são tão

20 similares quanto possível ao solvente em questão. A superfície das partículas de óxido podem conseqüentemente ser revestidas com grupos não polares ou ligados covalentemente. A formação de uma ligação covalente quimicamente resistente é vantajosa porque perda dos grupos não polares pode resultar nas partículas tendo uma tendência de aglomeração aumentada.

25

30 Não é possível que reações de condensação ocorram entre os grupos orgânicos lentos para reagir na superfície de uma partícula hidrofobicamente revestida de acordo com a invenção. Interações entre partículas são assim

baseadas principalmente nas forças de van der Waals, o que significa que se duas partículas entram em contato com uma outra elas não podem aglomerar-se de modo durável e irreversível. Óxidos hidrofobicamente revestidos ou funcionalizados de acordo com a invenção têm uma boa dispersibilidade em solventes não polares.

Quando um óxido é reagido com um silano definido de acordo com a invenção, pelo menos um grupo hidrolisável é eliminado e se forma, por exemplo, uma ligação covalente entre o radical silano e a superfície do óxido. Quando, por exemplo, o silano contém pelo menos um radical alcóxi hidrolisável, na reação com óxido, libera-se, por hidrólise, apenas o álcool ou álcool de alquila correspondente, que pode ser selecionado, por exemplo, de acordo com sua toxicidade. Um radical alcóxi como grupo hidrolisável ou grupo de saída é vantajoso também porque álcoois geralmente comportam-se de modo inerte para a peneira molecular sob as condições estipuladas, isto é, digamos, não reagem com a mesma ou não podem ser assim sorvidos.

A peneira molecular de acordo com a invenção é distinguida por seu tamanho pequeno na região de nano-escala. Este tamanho pequeno permite que ela seja usada em dispositivos de dimensões correspondentemente pequenas. Por exemplo, a peneira molecular de acordo com a invenção pode ser usada vantajosamente em aparelhos em que apenas cavidades ou espaços tendo dimensões de não muito mais que um micrômetro estão disponíveis.

Além disso, a superfície da peneira molecular de acordo com a invenção é revestida com um silano, sendo possível para os radicais não hidrolisáveis do silano serem assim selecionados de modo que eles conferem uma propriedade desejada à superfície da partícula. Especialmente, a superfície da peneira molecular de acordo com a invenção é hidrofobicamente revestida com um silano, sendo possível para os radicais não hidrolisáveis do silano serem assim selecionados em que eles conferem a propriedade hidrofóbica desejada à superfície da partícula. O versado na técnica entenderá que radicais do silano precisam ser selecionados a fim de obter uma

propriedade desejada para a superfície. Consequentemente, por exemplo, uma propriedade de superfície lipofílica ou hidrofóbica pode ser obtida por silanos tendo radicais alcanos não hidrolisáveis, sendo possível para o grau da propriedade lipofílica ou hidrofóbica da superfície ser modificado para um

5 fim particular por seleção do número e aspectos dos radicais alcanos individuais, por exemplo o comprimento de cadeia ou o grau de ramificação. Uma peneira molecular de tal tipo pode ser vantajosamente dispersada em compostos orgânicos à base de alcano, por exemplo em solventes, por exemplo hexano ou octano, ou em polímeros, por exemplo polietileno ou polipropile-

10 no, sem a formação de agrupamentos sendo observada no material. Em uma maneira correspondente, silanos tendo outros radicais não hidrolisáveis podem ser usados a fim de obter uma propriedade de superfície que torna possível a dispersão em outros compostos orgânicos ou materiais. Por exemplo, radicais não hidrolisáveis tendo grupos aromáticos podem ser usa-

15 dos a fim de tornar possível a dispersão em compostos aromáticos (por exemplo solventes aromáticos, por exemplo benzeno, tolueno, xileno, piridina, naftaleno ou similares) ou em compostos tendo grupos aromáticos (por exemplo polímeros tendo grupos aromáticos, por exemplo poliestireno ou similares), ou em compostos tendo propriedades análogas a grupos aromáti-

20 cos (por exemplo, compostos de carbono, por exemplo grafite, fulerenos, nanotubos de carbono ou similares). Além disso, por exemplo, por meio de um silano tendo um radical não hidrolisável contendo um grupo vinila, pode ser obtida uma superfície que é apropriada para reticular com monômeros contendo vinila. Uma peneira molecular de tal tipo pode ser quimicamente

25 ligada em um material de polivinila. Geralmente, por meio de seleção apropriada dos radicais de silano não hidrolisáveis, a propriedade de superfície da peneira molecular de acordo com a invenção pode ser ajustada de acordo com o uso pretendido. Especialmente, por meio de seleção apropriada dos radicais de silano não hidrolisáveis, a propriedade hidrofóbica de super-

30 fície da peneira molecular de acordo com a invenção pode ser ajustada de acordo com o uso pretendido.

Os termos "hidrofobicamente revestida", "hidrofobizada" e "hidro-

fobização" no contexto da presente invenção referem-se a tratamento de superfície de partículas de peneiras moleculares que conferem à superfície produzida uma propriedade hidrofóbica ou lipofílica que tem o efeito de que a partícula de peneira molecular não pode ser colocada em suspensão ou  
5 dispersada em água mas pode ser prontamente colocada em suspensão ou dispersada em solventes não polares tendo uma constante dielétrica de menos que 22, preferivelmente menos que 10 e especialmente menos que 3. Consequentemente, a peneira molecular hidrofobicamente revestida é especialmente uma peneira molecular que pode ser colocada em suspensão ou  
10 dispersada em solventes não polares, especialmente solventes orgânicos não polares, que têm uma constante dielétrica de menos que 3. Exemplos de solventes orgânicos não polares de tal tipo são, por exemplo, hidrocarbonetos saturados ou alcanos, por exemplo pentano, hexano ou octano, ou hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo benzeno.

15 A fim de evitar revestimento e/ou bloqueio ou entupimento dos poros, canais internos e cavidades das partículas pelo silano usadas no revestimento de partículas porosas, os radicais do silano podem ser assim selecionados de modo que as moléculas de silano não possam penetrar nas cavidades e canais das partículas. Consequentemente, um revestimento de  
20 apenas a superfície externa pode ser obtido. A superfície interna, de outra forma, permanece aberta, isto é, digamos, não é nem revestida nem bloqueada, e assim retém seu caráter original. Consequentemente, por exemplo, uma peneira molecular pode ser obtida que é excelentemente dispersível em substâncias não polares mas que retém a capacidade de adsorver substâncias polares tais como água. Um outra possibilidade para evitar os poros,  
25 canais internos e cavidades das partículas de serem revestidas e/ou bloqueadas ou entupidas pelo silano usado no revestimento de partículas porosas, é para de modo reversível bloquear ou reduzir o tamanho dos poros das partículas antes do revestimento com o silano, por exemplo por carga com íons grandes, por exemplo íons cézio ou íons tetraalquilamônio.  
30

Consequentemente, por exemplo, quando não é possível usar um silano tendo um diâmetro de molécula maior que as aberturas de entrada

de um zeólito, a abertura de entrada do zeólito pode ser reversivelmente reduzida em tamanho. No processo, o diâmetro de poro a ser estabelecido é vantajosamente assim selecionado de modo que as moléculas do silano já não podem passar dentro dos poros. Após revestimento, o diâmetro de poro maior pode ser restabelecido. Tal ajuste reversível do diâmetro de poros é efetuado preferivelmente por meio de troca iônica usando íons de tamanho apropriado. Consequentemente, sabe-se, por exemplo, que zeólito LTA carregado com sódio tem um diâmetro de poro cinético de 4 Å (400 pm). Quando carregado com potássio, de outra forma, tem um diâmetro de poro de apenas 3 Å (300 pm). Esta troca iônica pode ser realizada de modo reversível.

O método de troca iônica também pode ser usado a fim de equiparar o índice refrativo do zeólito ao do composto orgânico, por exemplo o do polímero. Isso é desejável quando o tamanho de partícula do zeólito introduzido em um polímero é muito grande - no caso de uma grande diferença nos índices refrativos - para assegurar transparência ótica. O processo de modificar a estrutura de armação de um zeólito pode também ser usado para equiparar o índice refrativo do zeólito para o do composto orgânico que deve ser dispersado. Isso é especialmente vantajoso quando o tamanho de partícula do zeólito introduzido em um composto orgânico é muito grande - no caso de uma grande diferença nos índices refrativos - para assegurar transparência ótica. Detalhes de modificar a estrutura de armação são descritos, por exemplo, em JP 86-120459. A possibilidade para modificar o índice refrativo por troca iônica é descrito, por exemplo, em "Optical properties of natural and cation-exchanged heulandite group zeolites", J. Palmer, M. Gunter; American Mineralogist (2000), 85(1), 225.

O tamanho pequeno da peneira molecular de acordo com a invenção junto com seu revestimento adaptado para as circunstâncias particulares vantajosamente permite seu uso em camadas especialmente finas. Além disso, a peneira molecular pode também ser vantajosamente dispersada em um material orgânico, por exemplo um polímero, um adesivo ou uma composição de revestimento de superfície, e a composição obtida desta ma-

neira pode então ser usada em camadas finas. Consequentemente, usando a peneira molecular de acordo com a invenção, camadas tendo espessuras de menos que 5  $\mu\text{m}$  podem ser obtidas, o que é vantajoso em particular em componentes e dispositivos eletrônicos miniaturizados. Em um modo especialmente vantajoso, podem ser produzidas camadas de um material compósito compreendendo a peneira molecular de acordo com a invenção, dispersada em um composto orgânico, por exemplo um polímero, adesivo ou composição de revestimento de superfície, tendo um espessura de camada de menos que 5  $\mu\text{m}$ , preferivelmente 2  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente 1  $\mu\text{m}$  e especialmente 0,6  $\mu\text{m}$ .

Uma outra vantagem é que a peneira molecular de acordo com a invenção é também apropriada para dispersão em um composto orgânico líquido de modo que o composto orgânico contendo a peneira molecular pode ser processado usando um bico de impressão comum, por exemplo um bico de impressão de jato. Consequentemente, materiais compósitos compreendendo a peneira molecular e um composto orgânico podem, usando métodos de impressão comuns, ser impressos em um material, por exemplo um material sensível que é disposto em um aparelho, por exemplo uma pastilha tipo *wafer* de um componente ou dispositivo eletrônico. Em contraste a peneiras moleculares comuns, a peneira molecular da presente invenção tem a vantagem de que não apenas contém quaisquer partículas que, devido a seu tamanho, são capazes de bloquear o bico mas também não formam quaisquer aglomerados nas camadas orgânicas, que podem, por sua vez, bloquear o bico.

Além disso, investigação das propriedades da peneira molecular da invenção mostrou que a peneira molecular da presente invenção, comparada a materiais getter comuns, torna possível uma proteção especialmente boa de materiais sensíveis mesmo quando ela é introduzida em camadas relativamente finas de compostos orgânicos.

Preferivelmente, as partículas compreendem partículas inorgânicas. Partículas inorgânicas como entendido pela invenção são sólidos inorgânicos, preferivelmente sólidos oxídicos inorgânicos, a expressão "sólido



oxídico" significando especialmente um composto inorgânico que está presente na forma de um sólido cristalino, parcialmente cristalino ou não cristalino. Em adição a cátions de metal, compreendendo cátions de um ou mais elementos dos grupos principais ou subgrupos do sistema periódico, um sólido oxídico de tal tipo inclui ânions compreendendo átomos de oxigênio. Exemplos preferidos de tais ânions, além do ânion óxido ( $O^{2-}$ ), o ânion hiperóxido ( $O_2^-$ ) e o ânion peróxido ( $O_2^{2-}$ ), são também ânions que são baseados em óxidos de elementos dos grupos principais e subgrupos, por exemplo ânion óxido de enxofre, ânions fosfato, ânions silicato, ânions borato, ânion aluminato, ânions tungstato e similares. Tais ânions podem estar presentes, por exemplo, em forma isolada ou ser condensados na forma de, por exemplo, cadeias, bandas, camadas, armações, gaiolas ou similares. Ânions condensados de tal tipo podem incluir óxidos de um ou mais elementos dos grupos principais e subgrupos, com isto sendo possível para uma pluralidade de elementos diferentes a serem incluídos em um ânion condensado.

Grupos OH estão frequentemente presentes na superfície externa de materiais oxídicos de tal tipo. Quando um material de óxido de tal tipo é dispersado em água, uma diversidade de interações entre os grupos OH e água ocorre. Consequentemente, um material de óxido de tal tipo pode, dependendo do pH da solução aquosa, ganhar ou perder prótons por meio dos grupos OH localizados na superfície. Além disso, ligações em ponte de hidrogênio podem ser formadas, resultando em uma camada d'água que adere ao material de óxido. A existência de tal camada d'água aderente ao óxido pode resultar em ser possível obter o material de óxido na forma de uma suspensão aquosa estável, porque as partículas individuais do material de óxido não podem entrar em contato uma com a outra e, portanto, também não podem aglomerar-se tampouco. Portanto, as partículas de materiais oxídicos inorgânicos de tal tipo são preferivelmente desidratadas, por exemplo por aquecimento sob vácuo ou por secagem por congelamento, quando sendo usadas para a peneira molecular da presente invenção.

Preferência especial é dada às partículas sendo partículas inorgânicas que são seleccionadas dentre as partículas que incluem aluminofos-

fatos porosos, silicoaluminofosfatos porosos ou zeólitos. Exemplos preferidos de tais aluminofosfatos são, por exemplo A1PO-5, A1PO-8 ou A1PO-18. Exemplos preferidos de tais silicoaluminofosfatos são, por exemplo, SAPO-5, SAPO-16 ou SAPO-17. Exemplos preferidos de tais zeólitos são zeólitos naturais e sintéticos, por exemplo os zeólitos gismondina naturais e zeólito Na-P1 (estrutura GIS), e ou os zeólitos de tipo ABW, BEA ou FAU, ou os zeólitos sintéticos: zeólito LTA (Linde Tipo A), zeólito F, zeólito LTL, P1, P2 e P3. Preferência especial é dada ao uso, como partículas, de zeólitos de poro pequeno tendo diâmetro de poros de menos que 5 Å (500 pm), por exemplo gismondina, zeólito F ou zeólito LTA.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, as partículas são selecionados dentre gismondina, zeólito LTA, zeólito LTF e zeólito P1, P2 ou P3, e o silano contém um radical alquila e três radicais alcóxi hidrolisáveis. Neste caso, preferência especial é dada a partículas de zeólito LTA que são revestidas com isobutiltrietoxissilano, com isopropiltrietoxissilano ou com feniltrimetoxissilano, e a partículas de zeólito LTF que são revestidas com isobutiltrietoxissilano, com isopropiltrietoxissilano ou com feniltrimetoxissilano.

As modalidades preferidas constituem exemplos preferidos da peneira molecular de acordo com a invenção, mas o versado na técnica entenderá que a peneira molecular da presente invenção não é limitada a estas modalidades.

De acordo com a invenção, a peneira molecular é usada como um material getter. Consequentemente, a peneira molecular de acordo com a invenção pode, em virtude de seu tamanho, ser prontamente usada como material "getter" em aparelho miniaturizado, por exemplo em componentes e dispositivos eletrônicos. Especialmente, a peneira molecular de acordo com a invenção pode ser vantajosamente usada em cavidades em que, pelo menos em uma dimensão, elas têm uma medida máxima de menos que 1 µm, especialmente menos que 500 nm.

Além disso, a presente invenção refere-se a uma composição compreendendo a peneira molecular de acordo com a invenção e um com-

posto orgânico. A expressão "composto orgânico" significa aqui um composto orgânico comum tais como, por exemplo, um solvente orgânico, um sólido orgânico, um líquido orgânico ou um polímero orgânico. Neste contexto, sólidos orgânicos e/ou polímeros orgânicos podem estar presentes em qualquer forma desejada ou podem ser feitos de tal forma. Por exemplo, polímeros orgânicos na forma de grânulos, fios, placas, filmes ou similares, tendo qualquer diâmetro desejado ou espessura, podem ser usados.

Além disso, a expressão "composto orgânico" também inclui uma composição (material compósito) que compreende um ou mais compostos orgânicos, sendo também possível incluir, opcionalmente, componentes não-orgânicos, por exemplo cargas inorgânicas, colorantes, condutores ou similares. Vantajosamente, a peneira molecular da presente invenção pode ser assim revestida, em que as propriedades da superfície das partículas são alinhadas com as do composto orgânico, de modo que a peneira molecular é dispersada no composto orgânico. O versado na técnica saberá qual revestimento é apropriado para qual composto orgânico, como descrito a seguir.

Preferivelmente, o composto orgânico contido na composição compreende um composto polimérico. A expressão "composto polimérico" inclui todos os polímeros comuns tais como, por exemplo, homopolímeros, polímeros sin- e iso-tácticos e heteropolímeros, polímeros estatísticos e polímeros de bloco e copolímeros de bloco. O composto polimérico inclui tanto polímeros de forma de cadeia como também polímeros bi- ou tridimensionalmente reticulados. Estes polímeros podem ser termoplásticos, elásticos, termofixados ou similares. A expressão "composto polimérico" também inclui compostos monoméricos e/ou compostos oligoméricos que podem opcionalmente ser ainda polimerizados. O composto polimérico pode estar presente como composto puro, por exemplo em forma sólida, ou na forma de uma solução ou dispersão. Preferivelmente, um composto polimérico está presente em forma sólida, por exemplo na forma de grânulos, fios, placas, filmes ou similares, tendo qualquer diâmetro ou espessura desejados.

Preferivelmente, o composto polimérico é um composto termoplástico. Neste contexto, "termoplástico" significa que sob a influência de

calor o composto amolece ou liquefaz de modo reversível (isto é, digamos, sem o composto sendo destruído) de modo que, sob a influência de calor, o composto pode ser processado, por exemplo conformado ou moldado, ou misturado com outros componentes. Exemplos preferidos de polímeros termoplásticos são poliolefinas, por exemplo polietileno (PE, HDPE ou LDPE) ou polipropileno (PP), polioxiolefinas, por exemplo polioximetileno (POM) ou polioxietileno, polimetilmetacrilato (PMMA), copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), ou similares. Sob a influência de calor, a peneira molecular de acordo com a invenção pode ser vantajosamente incorporada - mesmo subsequentemente - em um composto termoplástico, de modo que a dispersão homogênea é formada sem o composto polimérico ser destruído.

Preferência especial é dada ao composto polimérico tendo uma baixa permeabilidade a água, isto é, digamos, uma permeabilidade em água de menos que  $0,9 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}$  em um gradiente a partir de 0% a 90% de umidade atmosférica relativa a  $25^\circ\text{C}$  (em que  $d = \text{dia}$ ), preferivelmente menor do que  $0,63 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ , e especialmente menor do que  $0,1 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}$  (medido em uma camada fina de  $100 \mu\text{m}$ ). Exemplos preferidos de compostos poliméricos de tal tipo são, por exemplo, poliolefinas, por exemplo polietileno (PE) - tanto polietileno de densidade elevada (HDPE) como polietileno de densidade baixa (LDPE) - ou polipropileno (PP) ou similares. Tal composição compreendendo a peneira molecular da invenção e um composto polimérico tendo baixa permeabilidade a água exibe as propriedades desejadas de modo especialmente vantajoso.

Preferivelmente, o composto orgânico é uma composição de revestimento de superfície, preferivelmente uma composição de revestimento de superfície anidra e especialmente uma composição de revestimento de superfície que tem baixa permeabilidade a água, isto é, digamos, uma permeabilidade em água de menos que  $2 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}$  em um gradiente a partir de 0% a 90% de umidade atmosférica relativa (em que  $d = \text{dia}$ ), preferivelmente menor do que  $1 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ . Preferência especial é dada à composição de revestimento de superfície sendo a composição de revestimento de superfície que pode ser endurecida por luz UV. Exemplos preferidos de tais

composições de revestimento de superfície são, por exemplo, a composição de revestimento de superfície EPO-TEC OG 142-17, obténível de Polytec PT GmbH, 76337 Waldbronn, Alemanha, ou a composição de revestimento de superfície UV-Coating Poliled Barriersyst. #401, obténível de Eques C.V.,  
5 5340 AE Oss, Holanda, ou a composição de revestimento de superfície Loc-tite 3301 Medical Grade, obténível de Henkel Loctite Deutschland GmbH, 81925 Munich, Alemanha.

Preferivelmente, o tamanho das partículas é assim selecionado de modo que elas possam ser homogeneamente distribuídas no composto orgânico. A fim de obter uma distribuição homogênea das partículas no  
10 composto em questão é importante não apenas que as partículas individuais sejam pequenas comparadas à espessura de uma camada a ser formada mas também que elas sejam capazes de ser homogeneamente dispersadas. Para este fim, a peneira molecular de acordo com a invenção é vantajosa-  
15 mente apropriada.

De acordo com a invenção, uma composição compreendendo a peneira molecular da invenção e um composto orgânico é usada na produção ou vedação de um aparelho.

Preferivelmente, o aparelho é uma embalagem. Consequentemente, uma composição compreendendo a peneira molecular da invenção e um composto orgânico é usada, de acordo com a invenção, para produzir ou vedar uma embalagem para produtos sensíveis que contêm compostos ou composições que são atacados ou destruídos por moléculas pequenas, por exemplo aparelhos tais como componentes ou dispositivos elétricos ou ele-  
20 trônicos, ou alimentos ou medicamentos. Em uma modalidade preferida, tais embalagens são produzidas diretamente a partir de uma composição compreendendo a peneira molecular da invenção e um composto orgânico. Por exemplo, embalagens, por exemplo embalagens de filmes selados (bolsas, sachês e similares) ou embalagens plásticas, por exemplo embalagens  
25 transparentes para alimentos ou medicamentos, que compreendem uma  
30 parte superior e uma parte inferior que se ajusta uma no topo da outra, podem ser produzidas diretamente a partir de um polímero compreendendo a

peneira molecular da invenção. Em outra modalidade preferida, embalagens de outros materiais, por exemplo papel, papelão, um material plástico ou polímero, metal ou similares são selados ao serem revestidos com um filme de polímero ou filme de composição de revestimento de superfície compreendendo a peneira molecular da invenção. Neste contexto, o revestimento pode ser aplicado tanto no lado externo da embalagem como também no lado interno da embalagem, e preferivelmente o revestimento é aplicado tanto do lado externo da embalagem como também no lado interno da embalagem. Preferivelmente, tal revestimento, especialmente o lado externo, é transparente de modo que é possível ler informação, por exemplo impressa sobre a embalagem de papelão, através da camada de revestimento compreendendo a peneira molecular. Em outra modalidade preferida, recipientes de embalagem de outro material, por exemplo um material plástico, um metal ou similares, são selados com um filme, uma tampa ou similares feitos a partir de um polímero compreendendo a peneira molecular da invenção a fim de produzir uma embalagem completa. Alternativamente, tal composição compreendendo a peneira molecular da invenção e um composto orgânico também pode ser introduzida no espaço interior de uma embalagem feita de outro material, por exemplo dentro do interior de uma tampa vedando uma embalagem tubular, por exemplo a embalagem tubular de um medicamento.

Preferência é da mesma forma dada ao aparelho sendo um componente ou dispositivo elétrico ou eletrônico. Exemplos preferidos de um componente ou dispositivo elétrico ou eletrônico são um sistema microeletromecânico (MEMS), por exemplo um sensor de aceleração, por exemplo para um *air-bag*, um sistema microeletroótico (MEOMS), uma pastilha DMD, um sistema em pastilha (SoC), células solares ou similares. Um aparelho preferido é uma célula solar, especialmente uma célula solar de camada fina, um kit diagnóstico, lentes oftálmicas fotocromáticas orgânicas, um "*flip-chip*" ou um OLED (dispositivo emissor de luz orgânico), especialmente uma célula solar orgânica, uma célula solar CIS e um OLED. Preferivelmente, tal dispositivo é vedado ao ser encapsulado em um caixa hermeticamente fechada que é, por sua vez, selada, adesivamente ligada, revestida ou simila-

res usando a composição compreendendo a peneira molecular da invenção e um composto orgânico. Preferência especial é dada à caixa também sendo feita a partir da composição.

Alternativamente, uma superfície a ser protegida é diretamente  
5 revestida com uma composição compreendendo a peneira molecular da invenção e um composto orgânico. Neste contexto, uma "superfície a ser protegida" significa a superfície de um aparelho feito a partir de um material que é atacado por moléculas pequenas. A composição pode ser aplicada à superfície por qualquer método comum, por exemplo vertendo, imergindo, pulverizando, revestindo na superfície, aplicação de rolo, pincel ou similares.  
10 Dependendo da natureza da composição, a aplicação também pode compreender outras etapas, por exemplo, no caso de aplicação de uma composição solúvel: dissolução em um solvente apropriado antes da aplicação e remoção do solvente - por exemplo por evaporação - após aplicação; no caso  
15 de aplicação de uma composição compreendendo um polímero termoplástico: aquecimento antes da aplicação e resfriamento após a aplicação; no caso de aplicação de uma composição compreendendo monômeros e oligômeros polimerizáveis: iniciando uma reação de polimerização após aplicação, por exemplo por irradiação de UV ou aquecimento, opcionalmente  
20 seguido por remoção de um solvente opcional; ou similares. Opcionalmente, uma etapa de limpeza da superfície a ser protegida pode ser incluída antes da aplicação da composição.

Preferência especial é dada a uma composição que compreende a peneira molecular da invenção e um composto orgânico sendo impresso,  
25 por meio de um bico de impressão, na superfície a ser protegida. Neste contexto, qualquer bico de impressão comum ou método de impressão pode ser usado que são apropriados para a aplicação de camadas por impressão. Por exemplo, a composição pode ser impressa usando um aparelho de impressão de jato comum como é usado na fabricação de *wafers* para circuitos elétricos e/ou eletrônicos e de aparelhos à base de tais *wafers*. Tais bicos de  
30 impressão frequentemente têm um diâmetro de bico na região de alguns micrômetros. A composição, que compreende a peneira molecular da pre-

sente invenção tendo partículas tendo um tamanho de partícula de 1000 nm ou menos, pode passar através deste bico de impressão sem o bico ficar bloqueado por partículas ou aglomerados. Isso permite à composição ser aplicada com vantagem em uma operação automatizada, por exemplo por um robô, o que não é possível usando uma composição compreendendo um material getter comum.

Em uma outra aplicação preferida, uma composição compreendendo a peneira molecular da invenção e um composto orgânico é usada na produção de membranas.

A invenção refere-se também a um aparelho que compreende a peneira molecular de acordo com a invenção ou uma composição compreendendo a peneira molecular da invenção e um composto orgânico. A expressão "aparelho" aqui tem o significado estipulado a seguir. Em tal aparelho, os efeitos vantajosos da presente invenção são especialmente alcançados.

Preferivelmente, o aparelho de acordo com a invenção compreende mais do que uma camada de um material compósito compreendendo a peneira molecular de acordo com a invenção e um composto orgânico, por exemplo um polímero, um adesivo, a composição de revestimento de superfície ou similares, especialmente duas camadas, três camadas ou quatro camadas. Preferivelmente, as camadas são aplicadas no topo uma da outra sucessivamente. Em uma modalidade alternativa, as camadas são aplicadas alternadas com outras camadas de material. Preferivelmente, aquelas outras camadas de material consistem em materiais sensíveis, de modo que um material sensível é laminado entre duas camadas do material compósito de acordo com a invenção. Alternativamente, outros materiais também podem ser usados que, por exemplo, cumprem uma outra função do aparelho, por exemplo uma função de controle, uma função óptica ou uma função de resfriamento/aquecimento, ou têm uma outra função protetora, por exemplo contrarradiação eletromagnética, por exemplo luz, luz UV ou similares, ou podem formar uma barreira de difusão. Consequentemente, sequências laminadas podem ser produzidas que consistem de uma pluralidade de cama-



das e que, em dependência das camadas ou sequências de camadas em questão, podem resultar em uma multiplicidade de possíveis aplicações. Um exemplo de uma estrutura de múltiplas camadas é mostrado na figura 6.

A presente invenção ainda refere-se a um método de produzir  
 5 uma peneira molecular de acordo com a invenção, em que as partículas tendo um tamanho de partícula de 1000 nm ou menos são levadas a reagir com pelo menos um silano da fórmula geral



em que pelo menos um dos radicais  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  ou  $\text{R}^4$  contém um grupo hidrolisável e em que os radicais restantes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$  são, independentemente um do outro, um radical alquila, alquenila, alquinila, heteroalquila, cicloalquila, heteroarila, alquilcicloalquila, hetero(alquilcicloalquila), heterocicloalquila, arila, arilalquila ou hetero(arilalquila).  
 10

Neste contexto, todas as expressões são usadas como definido  
 15 a seguir.

De acordo com a invenção, partículas são levadas a reagir com pelo menos um silano. Preferivelmente, um, dois, três ou mais silanos que são diferentes um do outro podem ser usados na reação. Preferência é dada a partículas sendo levadas a reagir com um silano.

Em uma modalidade preferida do método de produção da invenção, pelo menos um dos radicais  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  ou  $\text{R}^4$  do silano usado contém um grupo hidrolisável que é selecionado dentre um grupo alcóxi e um grupo cianeto.  
 20

As partículas usadas, tendo um tamanho de partícula de 1000 nm ou menos, podem ser produzidas por métodos conhecidos. Por exemplo, as partículas de zeólito tendo um tamanho de partícula de menos do que 1000 nm podem ser produzidas de acordo com o método descrito no pedido de patente WO 02/40403 A1.  
 25

De acordo com a invenção, as partículas são levadas a reagir com a silano, com todas as condições de reação sendo incluídas. Por exemplo, os dois reagentes podem reagir um com o outro espontaneamente quando eles são levados ao contato um com o outro. Neste caso, o método  
 30

pode ser realizado sob condições de diluição apropriadas ou com resfriamento. No entanto, dependendo da lentidão dos reagentes para reagirem um com o outro, pode ser também necessário introduzir energia, por exemplo na forma de radiação eletromagnética, por exemplo calor, luz visível ou luz UV, ou usar um catalisador apropriado. O versado na técnica pode, usando seu conhecimento da técnica, selecionar as medidas apropriadas em cada caso particular.

Preferivelmente, os reagentes são levados a reagir em um solvente apropriado. Solvente apropriado é qualquer solvente que é inerte com relação às partículas e o silano. Preferência é dada aos solventes orgânicos apróticos, por exemplo hidrocarbonetos saturados tais como alcanos, por exemplo hexano, heptano, octano ou similares, hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo benzeno, tolueno, xileno ou similares, hidrocarbonetos halogenados, por exemplo tetracloreto de carbono, diclorometano, hexafluoroetano, hexafluorobenzeno ou similares, dimetil sulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) ou similares.

Preferivelmente, os reagentes são levadas a reagir um com o outro em um solvente com aquecimento, em cujo caso preferência especial é dada a ebulição sob refluxo. Preferivelmente, a reação é realizada sob um gás protetor inerte apropriado, por exemplo argônio ou nitrogênio.

Preferivelmente, na produção da peneira molecular da invenção, as partículas são primeiro secadas antes de sua superfície ser revestida com o silano. Partículas secadas são especialmente vantajosamente apropriadas para produzir a peneira molecular de acordo com a invenção porque moléculas indesejáveis, por exemplo moléculas d'água, que podem, por exemplo, retardar a reação com o silano, tornam a reação não-uniforme ou por outro lado a impedem, são removidas da superfície. Consequentemente, a peneira molecular não contendo quaisquer aglomerados pode vantajosamente ser obtida. Igualmente, desta maneira moléculas indesejáveis podem ser removidas dos poros das partículas. Opcionalmente, uma etapa de limpeza pode ser realizada antes da etapa de secagem, em que as partículas são, por exemplo, lavadas usando um sistema apropriado a fim de livrar a superfície

e/ou os poros de carga indesejada com moléculas ou íons. Especialmente, íons presentes nas partículas podem também ser trocados por meio de reações de troca iônica a fim de modificar as propriedades das partículas, por exemplo o tamanho de poro, em linha com o propósito particular.

5                    Preferência especial é dada a secar as partículas por um método que é selecionado dentre aquecimento em um vácuo e secagem por congelamento. Para aquecer, as partículas são aquecidas preferivelmente por pelo menos 12 horas, preferivelmente pelo menos 24 horas e especialmente pelo menos 48 horas em um forno elétrico sob um vácuo de 1,0 Pa ( $10^{-2}$  mbar) a  
10                    uma temperatura de pelo menos 150°C, e especialmente pelo menos 180°C, a fim de remover moléculas indesejáveis da superfície. Em um método preferido, as partículas são secadas por aquecimento antes de revestimento com o silano. Em um método preferido, as partículas são secadas por aquecimento após revestimento com o silano. Consequentemente, as partículas  
15                    podem vantajosamente ser evitadas de formar aglomerados. Em um método especialmente preferido, as partículas são secadas por aquecimento tanto antes como também após o revestimento com o silano.

                    Preferivelmente, as partículas são, em uma primeira etapa, secadas por congelamento. Para o fim de secagem por congelamento, as partículas são, por exemplo por pelo menos 12 horas, preferivelmente pelo menos 24 horas, e especialmente pelo menos 48 horas, em um aparelho apropriado sob vácuo 1,0 Pa ( $10^{-2}$  mbar) a uma temperatura de não mais que 25°C, preferivelmente não mais que 20°C, a fim de remover as moléculas indesejáveis da superfície. Consequentemente, é vantajosamente possível  
20                    para as partículas não formarem quaisquer aglomerados. Secagem por congelamento é especialmente vantajosa quando a peneira molecular é produzida em suspensão aquosa. Esta suspensão pode ser congelada e secada por secagem por congelamento a fim de vantajosamente evitar que as partículas formem aglomerados. Em um método especialmente preferido, as partículas são primeiro secadas por secagem por congelamento, então secadas por aquecimento em um vácuo e depois de tudo revestidas com o silano.  
25                    Opcionalmente, as partículas podem ser secadas por aquecimento em um  
30

vácuo após revestimento. Consequentemente é vantajosamente possível evitar que as partículas formem aglomerados.

Em uma alternativa, método especialmente preferido, as partículas são primeiro secadas por secagem por congelamento, então revestidas com o silano e, após revestimento, secadas por aquecimento em um vácuo. Especialmente quando um zeólito é usado como peneira molecular, é quase crucial que o zeólito seja secado por secagem por congelamento antes de revestimento e por aquecimento em um vácuo após revestimento. Verificou-se que, por meio deste método especialmente preferido, é possível evitar afetar as propriedades do produto.

Em um método preferido de produzir as partículas de acordo com a invenção, para revestimento com o silano, as partículas são, em uma primeira etapa, colocadas em suspensão em um solvente apropriado e, na etapa seguinte, o silano é adicionado a esta suspensão. Solventes apropriados são qualquer um que seja inerte com relação às partículas e o silano. Preferência é dada a solventes orgânicos apróticos, por exemplo hidrocarbonetos saturados tais como alcanos, por exemplo hexano, heptano, octano ou similares, hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo benzeno, tolueno, xileno ou similares, hidrocarbonetos halogenados, por exemplo tetracloreto de carbono, diclorometano, hexafluoroetano, hexafluorobenzeno ou similares, dimetil sulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF) ou similares. Preferivelmente o silano é adicionado em porções, por exemplo por adição em gotas, opcionalmente em mistura com solvente. Preferivelmente, a reação é efetuada sob um gás inerte, por exemplo argônio ou nitrogênio.

Em um método alternativo de produzir as partículas de acordo com a invenção, para revestimento com o silano, o silano é, em uma primeira etapa, misturado com um solvente apropriado e, na etapa seguinte, as partículas são adicionadas. Um solvente apropriado é como definido a seguir. Preferivelmente, as partículas são adicionadas em porções, opcionalmente em mistura com solvente. Preferivelmente, a reação é efetuada sob um gás inerte, por exemplo argônio ou nitrogênio.

## Exemplos

### Medição de tamanhos de partícula

As distribuições de tamanho da partícula de peneiras moleculares foram determinadas por meio de medições de dispersão de luz dinâmica . Para este fim, em cada caso cerca de 2 ml de uma dispersão contendo as partículas a serem examinadas em um solvente apropriado ou em uma composição foram medidos usando um Dimensionador de Partículas ALV-NIBS, obtível da empresa ALV-GmbH Langen. A distribuição de tamanho típica é mostrada na figura 7.

Salvo indicado em contrário, para todos os exemplos descritos a seguir, foi usado zeólito LTA tendo um tamanho de partícula de cerca de 300 nm (vide figura 7), que foi produzido de acordo com o método descrito em pedido de patente WO 02/40403 A1.

### Exemplo 1 - Revestimento da peneira molecular

#### a) Revestimento de zeólito LTA com isobutiltriethoxissilano:

100 ml de uma suspensão aquosa a 20 % de zeólito LTA tendo um tamanho de partícula de 300 nm foram secados por congelamento. Uma taxa de congelamento elevada foi assegurada durante congelamento. O pó, tendo sido desidratado em um vácuo excelente 1,0 Pa ( $10^{-2}$  mbar) a uma temperatura de 150°C, foi introduzido em uma mistura de 100 ml de tolueno secado e 10 ml de isobutiltriethoxissilano com agitação e fervido sob refluxo por uma hora. Após resfriar a mistura, o produto foi filtrado. Um pó branco, marcadamente hidrofóbico, foi obtido, que era muito prontamente dispersível em alcanos, por exemplo pentano, hexano, heptano, álcoois, por exemplo etanol, isopropanol, e éter dietílico. Em contraste, o zeólito hidrofobizado não é mais dispersível em água.

#### b) Revestimento de zeólito LTA com feniltrimethoxissilano:

O procedimento foi como no Exemplo 1a) exceto que feniltrimethoxissilano foi usado em vez de isobutiltriethoxissilano. Um pó branco, marcadamente hidrofóbico, foi obtido, sendo muito prontamente dispersível em o-xileno, p-xileno, tolueno e benzeno, mas não em água.

c) Revestimento de zeólito F com isobutiltrietoxissilano:

O procedimento foi como no Exemplo 1a) exceto que, em vez de 100 ml de suspensão aquosa de 20% de zeólito LTA, 100 ml de uma suspensão aquosa de 20% de zeólito F tendo um tamanho de partícula médio de 400 nm foram usados. Um pó branco, marcadamente hidrofóbico foi obtido, sendo muito prontamente dispersível em alcanos, por exemplo pentano, hexano, heptano, álcoois, por exemplo etanol, isopropanol, e éter dietílico. Em contraste, o zeólito hidrofobizado não é mais dispersível em água.

Exemplo de Comparação 1

Como um exemplo de comparação, um zeólito LTA tendo um tamanho de partícula de cerca de 5 $\mu$ m (determinação por DLS) foi secado e hidrofobizado de acordo com o método descrito em Exemplo 1.

Exemplo 2 - Teste de capacidade de absorção de água

10 g do zeólito desidratado e hidrofobizado de Exemplo 1a) são introduzidos em 90 g de polietileno (p.f.:cerca de 125°C) em uma extrusora. A absorção de água pelo polímero composto obtido é confirmada por meio do aumento do peso em armazenamento em ar ambiente. Consequentemente, em uma semana, a umidade atmosférica relativa de cerca de 40 % e a temperatura de cerca de 20°C, um aumento no peso de 1,3 g é confirmado.

Exemplo 3 - Preparação de material compósito

2 g do material de zeólito revestido de acordo com Exemplo 1a) são agitados em 8 g de um adesivo à base de N,N-dimetilacrilamida com endurecimento por UV ("Loctite 3301", obtível de Henkel Loctide Deutschland GmbH). A suspensão resultante é colocada em um banho de ultrassons por cinco minutos. O adesivo composto pode ser tratado usando luz UV e usado para cobertura sobre substâncias sensíveis à umidade.

Exemplo 4 - Propriedade de barreira de material compósito

A fim de testar a habilidade de proteger as substâncias sensíveis à umidade (propriedade de barreira), a estrutura de teste mostrada na figura 8 foi usada. Na ausência de umidade, pedaços de papel tendo um tamanho/diâmetro de 15 mm e impregnados em cada caso com 5 mg de cloreto

de cobalto azul anidro, como substância indicadora, são cada colocados em uma placa de vidro tendo uma área de 20 cm<sup>2</sup>. Então a composição adesiva produzida no Exemplo 3 é despejada sobre uma das placas de vidro de modo que uma margem adicional de 8 mm em volta do pedaço de papel impregnado com a substância indicadora na placa de vidro é revestida pela  
5 composição adesiva e a composição adesiva é tratada usando luz UV. De maneira similar, mas usando uma composição adesiva pura ("Loctite 3301", obtível de Henkel Loctide Deutschland GmbH), uma amostra de comparação é produzida. Ambas as amostras são revestidas com água e as mudan-  
10 ças são observadas visualmente. Fotografias do curso do teste são mostradas na figura 9. Penetração da camada de composição de revestimento de superfície por água é mostrada por uma mudança na cor do cloreto de cobalto indicador de azul (cinza escuro na figura 9) para rosa (cinza claro na figura 9). Como pode ser claramente visto da figura 9, penetração por água  
15 já é observada no caso da amostra de comparação após 28 minutos, e após 100 minutos quase o indicador inteiro é rosa (cinza claro na figura 9), isto é, digamos, entrou em contato com água. Por outro lado, a amostra de acordo com a presente invenção não mostra nenhuma mudança de qualquer tipo durante este período de teste, isto é, digamos, o indicador permanece azul  
20 (cinza escuro na figura 9). Este teste mostra que a absorção de umidade pelo indicador de água (cloreto de cobalto) é marcadamente retardada pela composição adesiva de acordo com Exemplo 3 da presente invenção em comparação com adesivo não tratado.

#### Exemplo 5

25 1 g de zeólito LTL tendo um tamanho de partícula de, em média, 150 nm, é agitado com 50 ml de solução de CsCl concentrada por uma hora a temperatura ambiente, filtrado, lavado, dispersado novamente em água e secado por congelamento. Após secagem em temperatura ambiente em um vácuo excelente, o zeólito é fervido por uma hora sob refluxo com 50 ml de  
30 tolueno e 5 ml de isobutildietiletoxissilano. Após resfriamento, ele é filtrado e lavado com acetona.

O material assim produzido é introduzido em 10 g de polietileno

(p.f.: cerca de 125°C) com uma extrusora miniatura a uma temperatura de 120. As propriedades ópticas do material compósito não podem ser diferenciadas a olho nu daquelas do polietileno usado.

Exemplo 6 - Teste de espelho de cálcio em composições de revestimento de superfície

Para testar as propriedades de composições de revestimento de superfície por um teste de espelho de cálcio, as seguintes amostras e amostras de comparações foram preparadas:

Amostra A) Composição de revestimento de superfície pura (polímero dissolvido em tolueno); preparada dissolvendo 20 g de grânulos TOPAS 8007 (obteníveis da companhia Ticona, de Kelsterbach) em 100 g de tolueno seco.

Amostra B) Composição de revestimento de superfície como na Amostra A), com adição de 10 % em peso de zeólito LTA tendo um tamanho de partícula de 300 nm.

Amostra C) Composição de revestimento de superfície como na Amostra B), mas com adição de 10 % em peso de zeólito LTA revestido tendo um tamanho de partícula de 300 nm de acordo com Exemplo 1a).

Amostra D) Composição de revestimento de superfície como na Amostra B), mas com adição de 10 % em peso de zeólito LTA revestido tendo um tamanho de partícula de 5 µm.

Cálcio foi depositado a vapor em um método à vácuo sobre quatro lâminas de vidro. Após deposição a vapor, as lâminas foram cada revestidas com uma das composições de revestimento de superfície de Amostras A) a D) em um método de imersão na ausência de umidade, a taxa de extração sendo uma constante de 2 cm/s. As lâminas revestidas com as composições de revestimento de superfície de Amostras A) a D) foram secadas por dois dias a temperatura ambiente em uma atmosfera inerte (argônio, 99,999%).

A composição de revestimento de superfície em um lado de cada uma das lâminas revestidas e secadas foi então raspada usando uma faca. Os lados inversos das lâminas, cada uma em tempo 0, mostraram uma superfície de espelho completa, foram armazenadas por vários dias na at-



atmosfera ambiente (ar) e examinadas e comparadas. No caso de lâminas B) e D), uma turvação à feição de pontos do espelho foi rapidamente observada, enquanto que, no caso de lâmina A), um número grande de pequenas áreas turvas foi observado após algum tempo. Lâmina C) foi a que demorou mais a não exibir prejuízo do espelho. Figura 10 mostra os dados obtidos.

A fim de compensar a variação do grau de umidade da atmosfera, os dados foram traçados em gráfico contra um eixo de tempo relativo. Os resultados são compilados na Tabela 1, a vida do espelho de cálcio sendo dada como o tempo para que não ocorra nenhuma turvação visível. O experimento mostra que a adição de zeólito revestido de acordo com a invenção resulta em uma longa vida para o espelho de cálcio (Amostra C). A adição de zeólito não-revestido do mesmo tamanho (Amostra B) e também o uso de zeólito revestido tendo um maior tamanho de partícula de cerca de 5 micrômetros (Amostra D) resulta em uma vida reduzida. É impressionante notar que a adição de partículas de zeólito não-revestidas tendo um tamanho de partícula de 300 nm (Amostra B) e a adição de partículas de zeólito revestidas maiores (Amostra D) resultam, ambas, em prejuízo da propriedade de barreira da composição de revestimento de superfície usada. A melhoria significativa da propriedade de barreira pelo zeólito de acordo com a invenção é portanto tanto mais surpreendente.

Tabela 1

Amostra	Zeólito	Revestimento	Tamanho de partícula de Zeólito [µm]	Vida relativa
A	-	-	-	3
B	LTA	Não	300	1
C	LTA	Sim	300	>5
D	LTA	Sim	5000	1

Exemplo 7 - Filmes transparentes

Para testar as propriedades de filmes, as seguintes amostras e amostras de comparação foram preparadas:

Amostra E) 1000 g de grânulos de polietileno (p.f.: cerca de 116°C) tendo um tamanho de partícula de cerca de 400 µm foram processa-

dos, usando uma extrusora de parafuso duplo tendo uma matriz de ranhura, para formar uma banda cerca de 30 mm de largura e 1 mm de espessura. A partir do material extrudado, foram produzidos, em uma prensa quente a 200°C, filmes tendo um espessura de 100 µm.

- 5 Amostra F) 100 g de zeólito LTA tendo um tamanho de partícula médio de 300 nm foram adicionados a 900 g de grânulos de polietileno tendo um tamanho de partícula de cerca de 400 µm. A mistura resultante foi processada 200°C, usando uma extrusora de parafuso duplo tendo uma matriz redonda, em um cordão de polímero tendo um diâmetro de cerca de 2 mm.
- 10 Após resfriar, o cordão de polímero foi encurtado para produzir grânulos. Os grânulos resultantes foram processados da mesma maneira como descrito na Amostra A) para formar filmes.

- Amostra G) Filmes foram produzidos da mesma maneira como descrito no caso de Amostra F) exceto que, em vez de 100 g de zeólito LTA,
- 15 foram usados 100 g de zeólito revestido LTA tendo um tamanho de partícula de 300 nm, que foi produzido no Exemplo 1a).

- Amostra H) Filmes foram produzidos da mesma maneira como descrito n caso de Amostra F) exceto que, em vez de 100 g de zeólito LTA, foram usados 100 g de zeólito revestido LTA tendo um tamanho de partícula
- 20 de cerca de 5000 nm (cerca de 5 µm), que foi produzido da mesma forma como Exemplo 1).

As amostras de filme E) - H) produzidas desta maneira foram submetidas tanto a teste visual como também tátil. Os resultados são compilados na Tabela 2.

25 Tabela 2

Amos- tra	Tamanho de partícula de Zeólito [µm]	Revesti- mento	Transparência de filme	Rugosidade de filme
E	-	-	Transparente	liso
F	300	Não	turva	rugoso
G	300	Sim	Quase transparente	liso
H	5000	Sim	turva	liso

Amostra E), que não contém nenhum zeólito, serve como com-

paração para as propriedades de um filme convencional, por exemplo transparência e rugosidade. Filme E) é completamente transparente quando olhado através e ele tem um tato liso. Amostra F) do Exemplo de Comparação compreende nanozeólito LTA tendo um tamanho de partícula de 300 nm. No  
5 entanto, o zeólito não é revestido e conseqüentemente tem apenas uma dispersibilidade pobre em um polímero não-polar. Formação de aglomerados ocorre. Os aglomerados resultam em um filme notavelmente rugoso. Em algumas áreas os aglomerados são visíveis a olho nu. Filme G) compreende zeólito LTA tendo um tamanho de partícula de 300 nm revestido com radi-  
10 cais isobutila de acordo com a invenção. O filme é muito similar ao filme de comparação E). Ele é tão liso e sua transparência dificilmente pode ser diferenciada do último. Filme H) compreende zeólito revestido LTA, mas com um tamanho de partícula de cerca de 5 micrômetros. Embora filme H) tenha um tato liso, ele é substancialmente mais turvo do que o filme E) e o filme G).

## REIVINDICAÇÕES

1. Peneira molecular hidrofobicamente revestida compreendendo partículas de um tamanho de partícula de 1000 nm ou menos, a superfície das partículas sendo revestida com um silano da fórmula geral



pelo menos um dos radicais  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  ou  $\text{R}^4$  contendo um grupo hidrolisável, e os radicais restantes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$  sendo, independentemente um do outro, um radical alquila, alquenila, alquinila, heteroalquila, cicloalquila, heteroarila, alquilcicloalquila, hetero(alquilcicloalquila), heterocicloalquila, arila, arilalquila ou hetero(arilalquila).

2. Peneira molecular de acordo com a reivindicação 1, em que o silano contém um, ou dois, ou três grupo(s) hidrolisável(eis).

3. Peneira molecular de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, em que cada um dos radicais hidrolisáveis do silano é, independentemente dos outros, um radical alcóxi hidrolisável, e os radicais restantes são selecionados dentre radicais alquila não-hidrolisáveis, radicais alquilenila, radicais alquila, radicais cicloalquila, radicais alquilcicloalquila, radicais arila e radicais arilalquila.

4. Peneira molecular de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que cada um dos radicais hidrolisáveis do silano é, independentemente dos outros, um radical alcóxi hidrolisável, e os radicais restantes são radicais alquila não hidrolisáveis.

5. Peneira molecular de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que os radicais alquila são radicais alquila ramificados tendo de três a oito átomos de carbono.

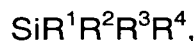
6. Peneira molecular de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que as partículas compreendem partículas inorgânicas.

7. Peneira molecular de acordo com a reivindicação 6, em que as partículas inorgânicas são selecionadas dentre partículas que compreendem aluminofosfatos porosos, silicoaluminofosfatos porosos ou zeólitos.

8. Peneira molecular de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, em que as partículas são selecionadas dentre zeólito Na-P1 (estrutura GIS), zeólito F e zeólito LTA, e o silano contém um radical alquila e três radicais alcóxi hidrolisáveis.

- 5 9. Método de produzir uma peneira molecular como definido em uma das reivindicações 1 a 8, em que partículas tendo um tamanho de partícula de 1000 nm ou menos são levadas a reagir com pelo menos um silano da fórmula geral



- 10 pelo menos um dos radicais  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  ou  $\text{R}^4$  contendo um grupo hidrolisável, e os radicais restantes  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  e  $\text{R}^4$  sendo, independentemente um do outro, um radical alquila, alquenila, alquinila, heteroalquila, cicloalquila, heteroarila, alquilcicloalquila, hetero(alquilcicloalquila), heterocicloalquila, arila, arilalquila ou hetero(arilalquila).

- 15 10. Método de acordo com a reivindicação 9, em que as partículas são secadas antes da reação com o silano.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, em que as partículas são secadas por meio de um método selecionado dentre aquecimento em um vácuo e secagem por congelamento.

- 20 12. Método de acordo com a reivindicação 9 ou 10, em que as partículas são primeiro secadas por secagem por congelamento, são então secadas por aquecimento em um vácuo e são depois de tudo revestidas com o silano.

- 25 13. Método de acordo com uma das reivindicações 9 a 12, em que as partículas são secadas por aquecimento em um vácuo após revestimento com o silano.

14. Método de acordo com uma das reivindicações 9 a 13, em que as partículas são primeiro secadas por secagem por congelamento, são então revestidas com o silano e são depois de tudo secadas por aquecimento em um vácuo.

- 30 15. Método de acordo com uma das reivindicações 9 a 14, em que para revestimento com o silano as partículas são, em uma primeira etapa, colocadas em suspensão em um solvente apropriado e, em uma etapa

seguinte, o silano é adicionado a esta suspensão.

16. Método de acordo com uma das reivindicações 9 a 14, em que para revestimento com o silano o silano é, em uma primeira etapa, misturado com um solvente apropriado e, em uma etapa seguinte, as partículas  
5 são adicionadas.

17. Peneira molecular obtenível por um método como definido em uma das reivindicações 9 a 16.

18. Composição compreendendo a peneira molecular como definido em uma das reivindicações 1 a 8 ou 17 e um composto orgânico.

10 19. Composição de acordo com a reivindicação 18, em que o composto orgânico compreende um composto polimérico.

20. Composição de acordo com a reivindicação 19, em que o composto polimérico é termoplástico.

15 21. Composição de acordo com uma das reivindicações 18 a 20, em que o composto polimérico tem uma permeabilidade em água de menos do que  $0,9 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$  em um gradiente de 0% a 90% de umidade atmosférica relativa.

22. Composição de acordo com uma das reivindicações 18 a 21, caracterizado de que é transparente.

20 23. Aparelho compreendendo a peneira molecular ou uma composição como definido em uma das reivindicações 1 a 8 ou 17 a 22.

24. Aparelho de acordo com a reivindicação 23, caracterizado em que ele foi produzido ou selado usando uma composição como definido em uma das reivindicações 18 a 22.

25 25. Aparelho de acordo com a reivindicação 23 ou 24, caracterizado em que ele é um acondicionamento.

26. Aparelho de acordo com a reivindicação 23 ou 24, caracterizado em que ele é um componente eletrônico.

30 27. Aparelho de acordo com a reivindicação 26, em que o componente eletrônico é selecionado de um MEMS e um OLED.

28. Aparelho de acordo com uma das reivindicações 23 a 27, em que uma superfície a ser protegida é revestida diretamente com a composi-

ção.

29. Aparelho de acordo com a reivindicação 28, em que a composição é impressa através de um bico de impressão sobre a superfície a ser revestida.

5                    30. Aparelho de acordo com uma das reivindicações 23, 24, 25, 28 ou 29, caracterizado em que ele é uma membrana.

31. Uso da peneira molecular ou composição como definido em uma das reivindicações 1 a 8 ou 17 a 22 um material getter.

FIG. 1

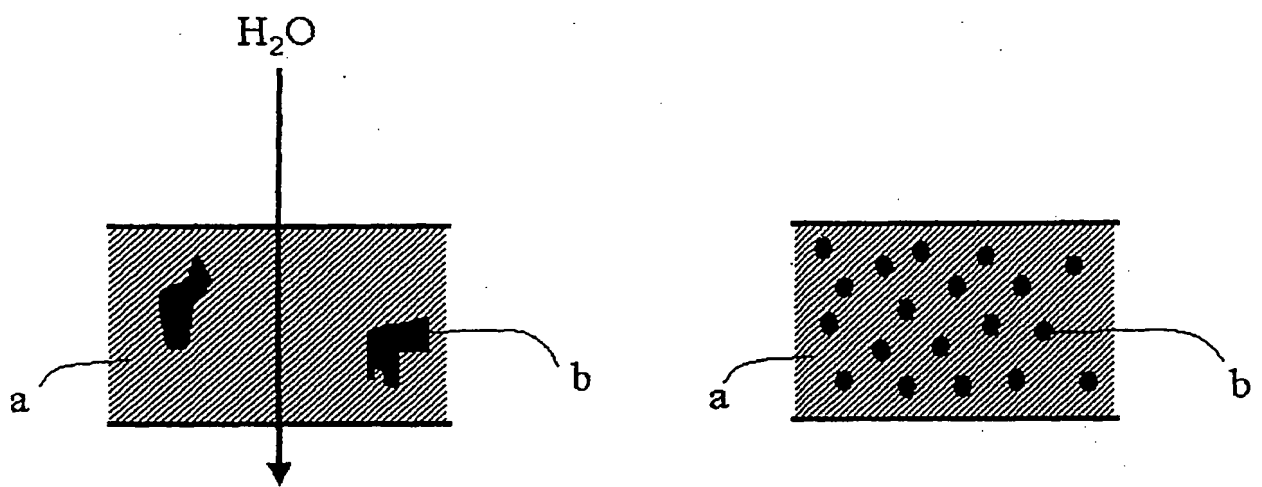




FIG. 2

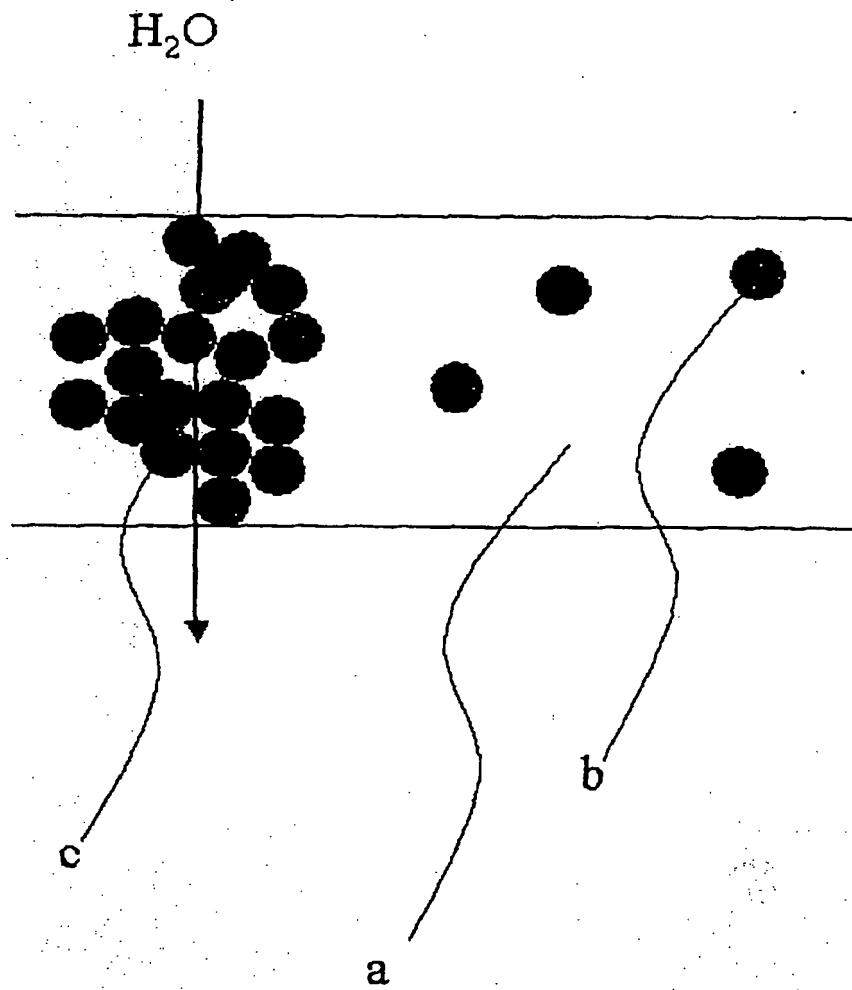


FIG. 3

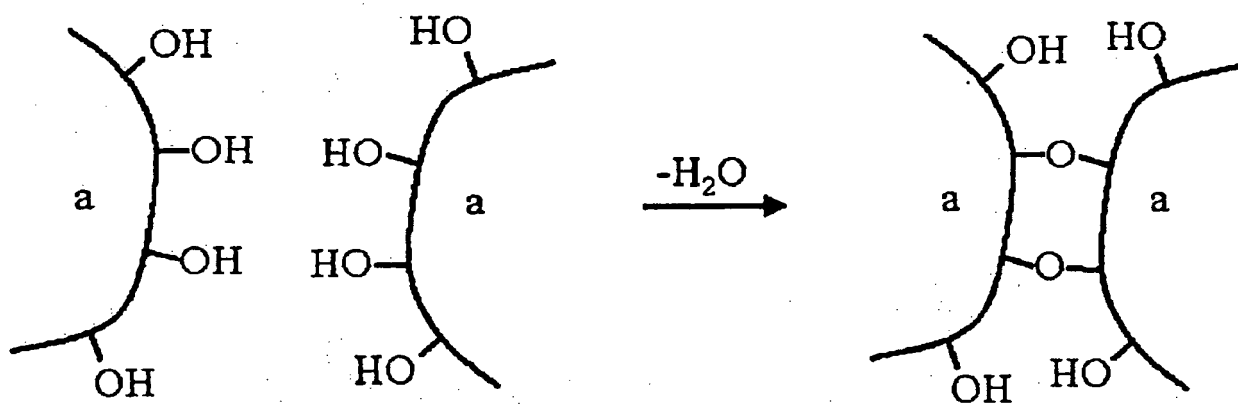


FIG. 4

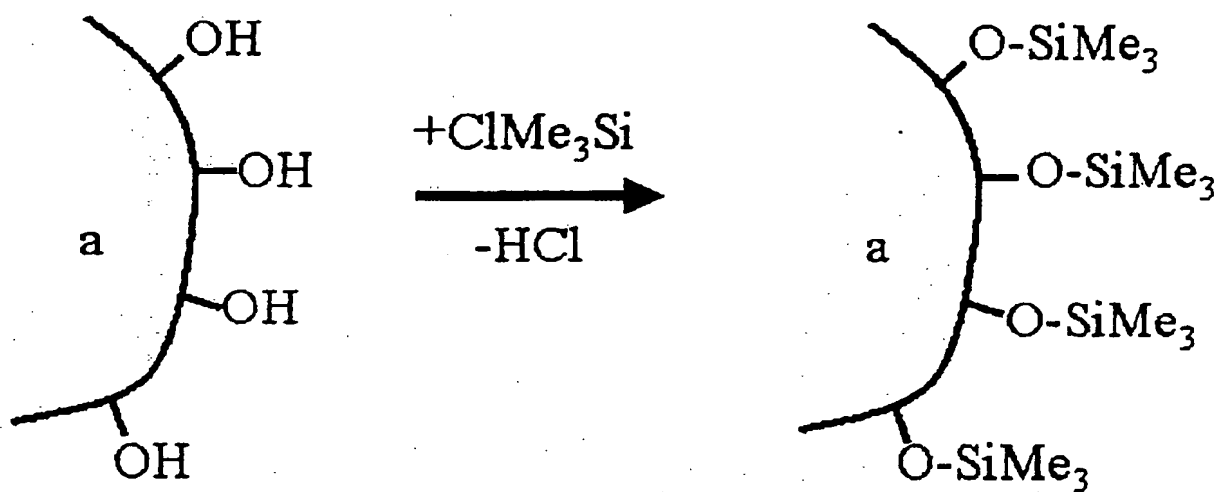


FIG. 5

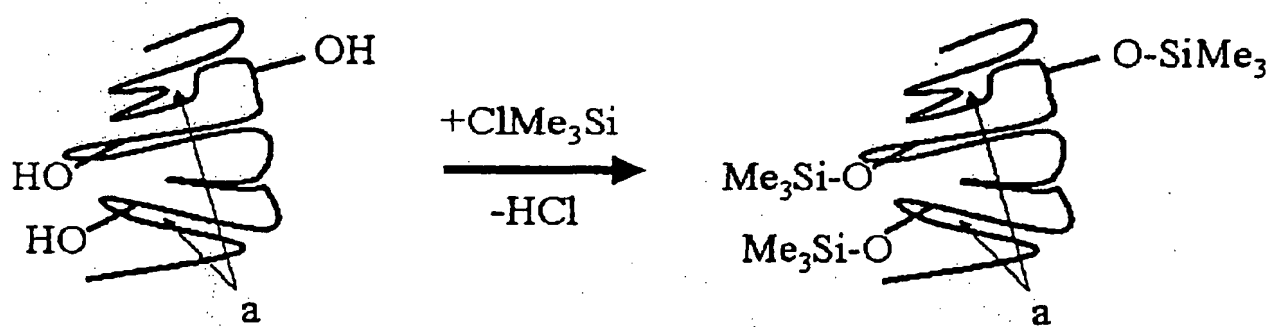


FIG. 6

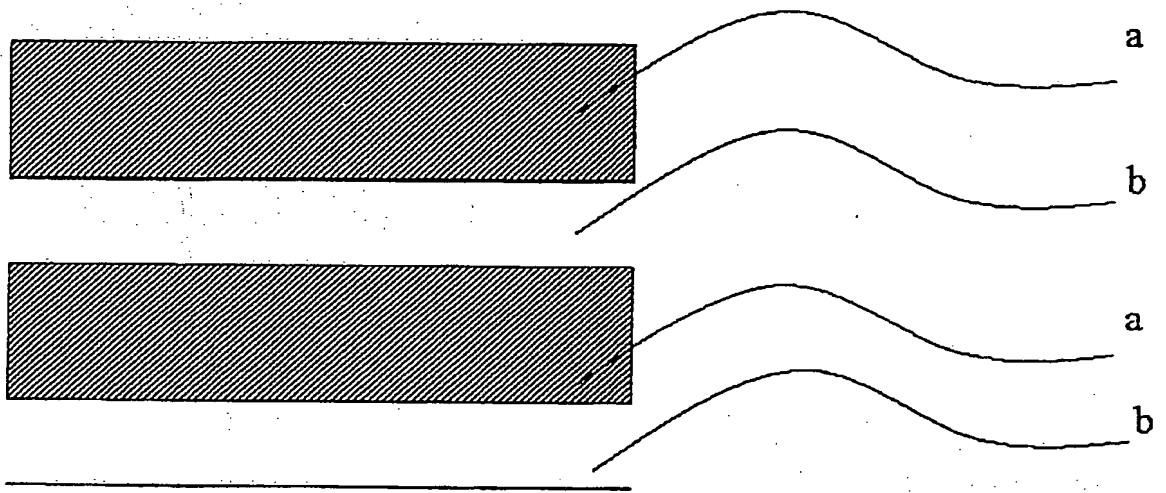


FIG. 7

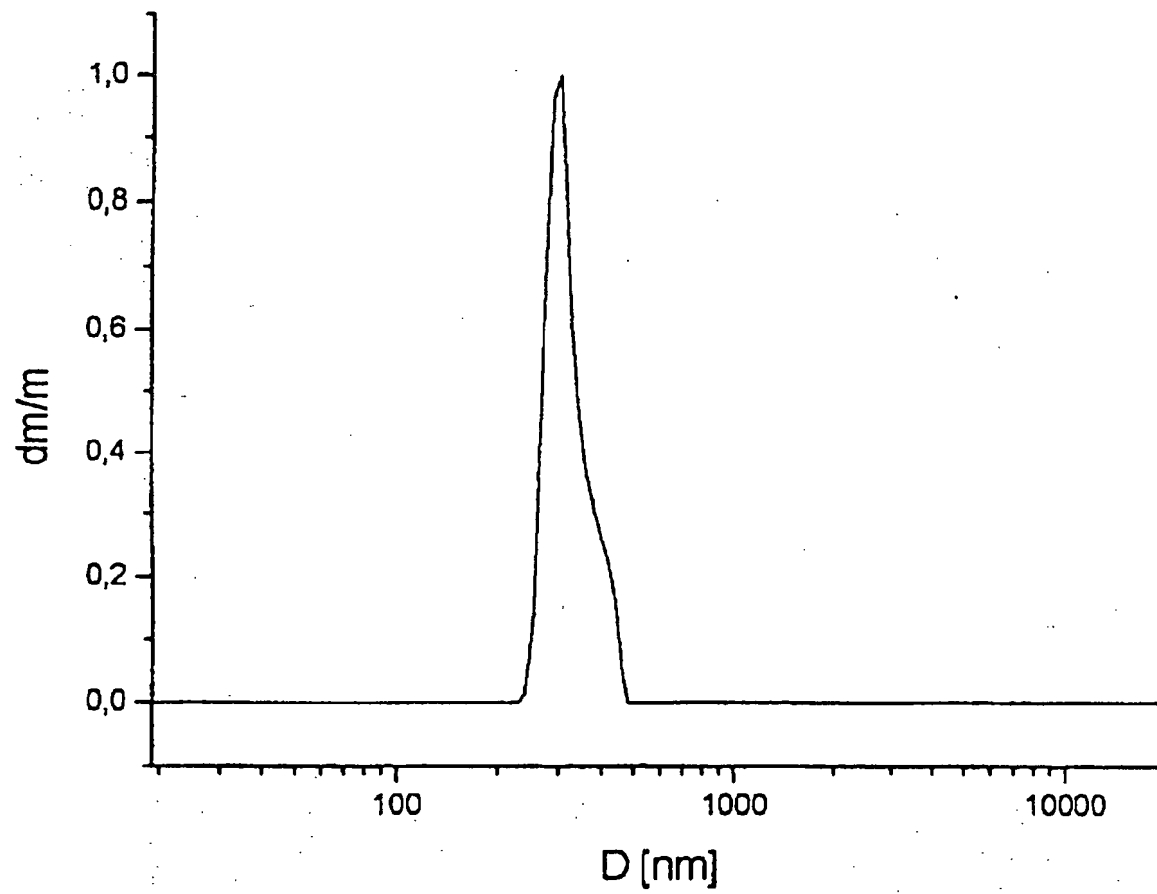


FIG. 8

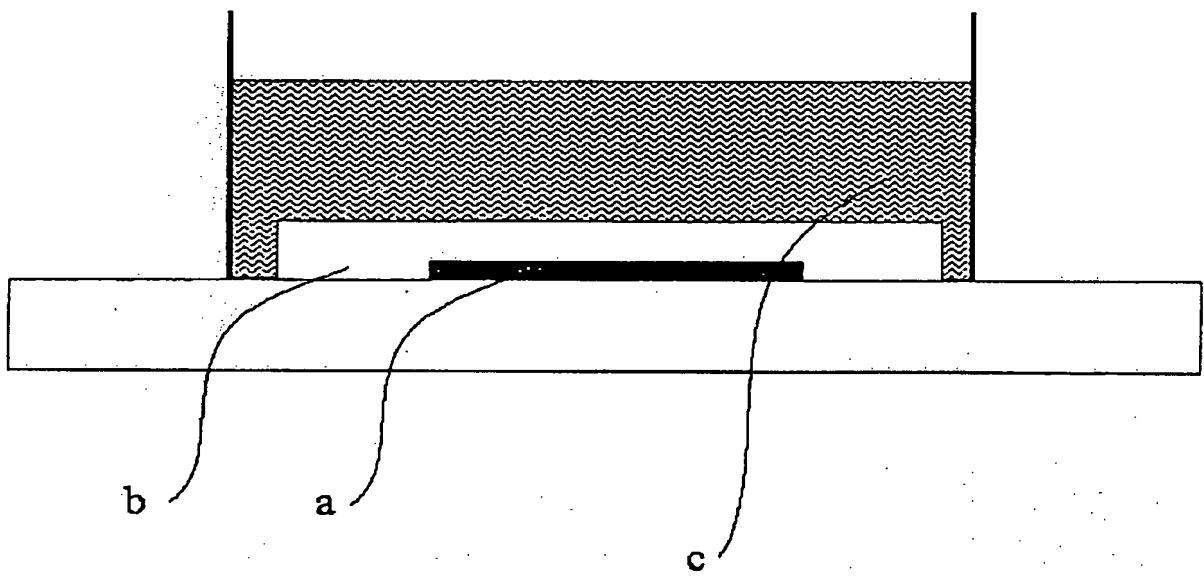


FIG. 9

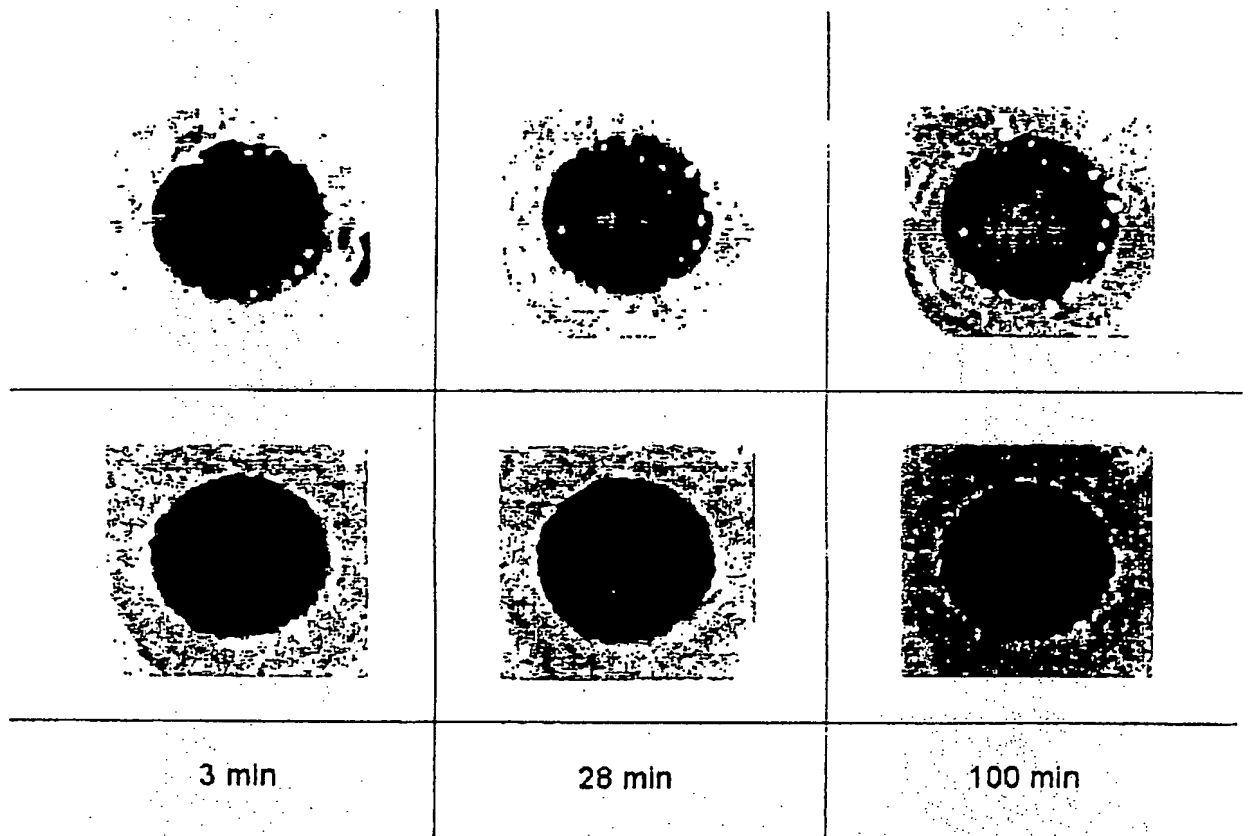
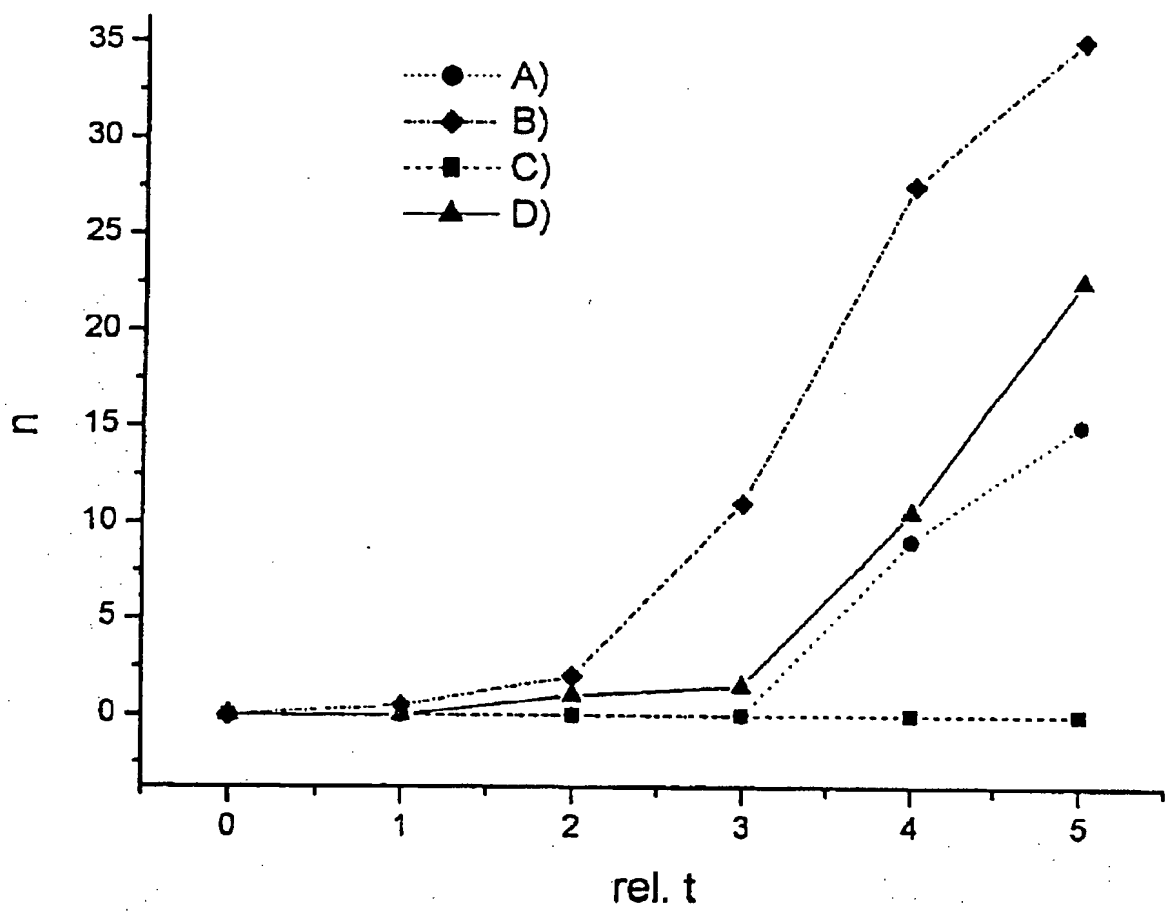




FIG. 10



**RESUMO**

Patente de Invenção: **"PENEIRA MOLECULAR REVESTIDA"**.

A presente invenção refere-se a uma peneira molecular hidrofobicamente revestida que compreende partículas tendo um tamanho de partícula de 1000 nm ou menos, a superfície das partículas sendo revestida com um silano da fórmula geral  $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ , e também a um método de produzir a mesma e a um método de usando a mesma. Além disso, a invenção refere-se ao uso da peneira molecular revestida e também às composições compreendendo a peneira molecular e ao uso na produção de aparelho como, por exemplo, dispositivos e componentes eletrônicos.