

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

(21) **PI 1001468-3 A2**



* B R P I 1 0 0 1 4 6 8 A 2 *

(22) Data de Depósito: 14/05/2010
(43) Data da Publicação: 03/01/2012
(RPI 2139)

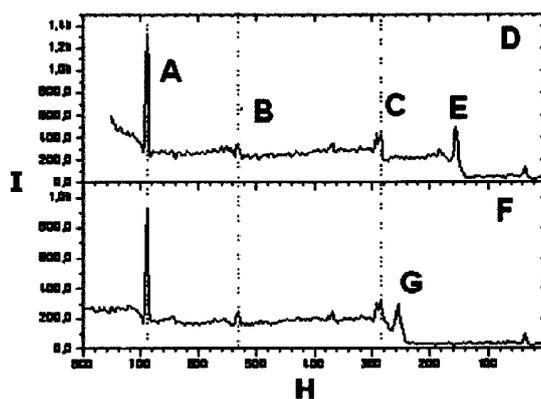
(51) *Int.Cl.:*
C23C 28/00
C23C 14/02
B05D 5/00
C09K 3/18

(54) **Título:** PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS E AUTO-LIMPANTES

(73) **Titular(es):** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) **Inventor(es):** Alexandre Fassini Michels, Daniel Eduardo Weibel, Flávio Horowitz, Maicon Zanchetta

(57) **Resumo:** PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS E AUTO-LIMPANTES A presente invenção se situa no campo da ciência química e de materiais. Particularmente, a presente invenção descreve um processo de modificação de superfícies, tornando-as superhidrofóbicas, e a superfície modificada obtida pelo mesmo. Esta modificação garante à superfície propriedades repelentes aos líquidos em geral, e particularmente auto-limpantes.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS E AUTO-LIMPANTES

5 Campo da Invenção

A presente invenção se situa no campo da ciência química e de materiais. Particularmente, a presente invenção descreve um processo de modificação de superfícies, tornando-as superhidrofóbicas, e a superfície modificada obtida pelo mesmo. Esta modificação garante à superfície propriedades repelentes aos líquidos em geral, e particularmente auto-limpantes.

Antecedentes da Invenção

As tecnologias geralmente utilizadas para conferir propriedades hidrofóbicas, superhidrofóbicas e anticorrosivas a diversos materiais utilizam-se basicamente de duas metodologias, a cromagem e o tratamento com compostos químicos.

No caso do conhecido processo de cromagem, amplamente utilizado no caso dos metais, o tratamento superficial é muito eficiente para inibir a corrosão de peças metálicas e tem sido utilizado por décadas. Hoje em dia, busca-se substituí-lo, devido à toxicidade e natureza cancerígena do Cr (VI) utilizado durante o processo. Surge, assim, uma série de compostos químicos, chamados “inibidores verdes” vistos como promissores substitutos do cromado. Dentre estes, encontram-se os silanos, compostos orgânicos e inorgânicos derivados do silício, que apresentam propriedades muito positivas.

A segunda metodologia de amplo uso para produzir superfícies com baixa energia livre em panelas, frigideiras e diversos utensílios da vida diária baseia-se em gerar uma camada externa fluorada que dá proteção ao material metálico. Uma fina camada de um ou vários compostos químicos ligados covalentemente ao metal dá aos materiais propriedades que impedem a adesão de uma ampla gama de compostos químicos com a superfície de uma

panela funcionalizada, por exemplo, inclusive a temperaturas suficientemente altas para cozinhar os alimentos. Nesses casos, a superfície do metal é funcionalizada com um material composto de multicamadas baseadas em um fluoropolímero. O mais comumente utilizado é o Politetrafluoretileno (PTFE).

5 Para conseguir o resultado que é possível ver nesses produtos comerciais, o composto final é aplicado em três etapas: uma primeira (primer) que maximiza a adesão e resistência mecânica, minimizando simultaneamente a porosidade; uma camada intermediária que deve maximizar tanto a adesão entre as camadas inferior e superior, como manter elasticidade e capacidade de
10 recuperação mecânica; e finalmente a camada superior deve ter propriedades antiaderentes e simultaneamente estar ligada à camada intermediária. Comercialmente, esses tipos de recobrimentos de multicamadas estão compostos por uma mistura (blend) de PTFE, um copolímero fluorado propileno-etileno ou uma resina perfluoro alcóxida. Em alguns casos,
15 adicionam-se partículas inorgânicas que conferem resistência mecânica ao filme.

Têm-se assim, diferentes técnicas atuais para modificar a superfície de um material e conferir propriedades hidrofóbicas. Essas metodologias de modificações superficiais geralmente utilizam materiais que podem produzir
20 subprodutos de alta toxicidade e/ou utilizam processos seqüenciais de funcionalização de maior complexidade utilizando formulações químicas muito específicas e conhecidas somente por poucas empresas químicas.

A busca na literatura patentária apontou alguns documentos relevantes que serão descritos a seguir.

25 O documento WO 2005/021843 descreve um processo de produção de composições superhidrofóbicas para superfícies compreendendo mistura de copolímeros com compostos de hidrocarbonetos/fluorados/siloxanos, aplicação da composição por eletrospray e aquecimento para reticulação do polímero, formando a camada superhidrofóbica. A presente invenção difere deste
30 documento pelo fato de não compreender aplicação da composição por eletrospray, mas, sim um processo de modificação de superfícies

compreendendo etapas de polimento, ataque químico e deposição física a vácuo.

O documento WO 2008/066828 descreve um processo de formação de camada superhidrofóbica utilizando uma técnica de deposição com fluido supercrítico. A presente invenção difere deste documento pelo fato de não compreender uma técnica de deposição com fluido supercrítico, mas, sim uma técnica de funcionalização química da superfície e deposição física a vácuo.

O documento US 2007/0141306 descreve um processo de produção de revestimentos superhidrofóbicos compreendendo a aplicação de um material hidrofóbico contendo fluorados e micro partículas esféricas de resinas acrílicas e metal acrílicas, metais, cerâmicas, polietileno, polipropileno, poliestireno e combinações destes. A presente invenção difere deste documento pelo fato de modificar a superfície com silanos e compostos fluorados, e não com micro partículas esféricas de resinas acrílicas e metal acrílicas, metais, cerâmicas, polietileno, polipropileno, poliestireno.

O documento US 3,931,428 descreve um processo de revestimento de superfícies compreendendo o revestimento de um substrato com partículas hidrofóbicas de dióxido de silício coloidal, os quais são fixados através de aglutinante químico com propriedades hidrofóbicas. A presente invenção difere deste documento pelo motivo de não utilizar partículas hidrofóbicas de dióxido de silício coloidal, mas, sim um processo de revestimento de superfícies compreendendo etapas de polimento, ataque químico e deposição física a vácuo, etapas estas não citadas no referido documento.

Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

Em um primeiro aspecto, a presente invenção descreve processo de modificação de superfícies, tornando-as superhidrofóbicas, sendo assim útil em

diversas aplicações cotidianas, uma vez que essa característica de superhidrofobicidade confere propriedades auto-limpantes.

É, portanto, objeto da presente invenção um processo de preparação de superfícies superhidrofóbicas compreendendo as etapas de:

- 5 a) opcionalmente preparar o substrato;
 b) aumentar a rugosidade da superfície do material;
 c) funcionalizar a superfície de b) com silanos; e
 d) enxertar compostos fluorados à superfície de c).

10 Em uma realização preferencial, a superfície que receberá o tratamento superhidrofóbico pode ser, sem limitações, metálica, semicondutora, polimérica, cerâmica, de filme fino ou biomaterial.

 Em um segundo aspecto, a presente invenção proporciona uma superfície modificada pelo processo acima, onde essa modificação a torna superhidrofóbica, com propriedades auto-limpantes.

15 Em um terceiro aspecto, a presente invenção proporciona uma ligação covalente entre a superfície original e a camada superficial final obtida pelo processo acima descrito; dando estabilidade permanente ao material tratado.

 É, adicionalmente, objeto da presente invenção uma superfície modificada onde:

- 20 a) seu ângulo de contato é maior de 150° ; e
 b) sua histerese angular menor que 5° .

 Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para possibilitar sua reprodução na descrição
25 a seguir.

Breve Descrição das Figuras

 A figura 1 mostra o perfil de rugosidade de uma placa de alumínio após ataque corrosivo químico com ácido clorídrico 2 mol L^{-1} durante 4 horas.

30 A figura 2 mostra espectro de XPS obtido de uma superfície funcionalizada com trimetoxi-propil-silano (TMPSi) e PTFE mostrando a

presença de Flúor na superfície do material, onde (A) é F 1s; (B) é O 1s; (C) é C 1s; (D) é $E_e = 800$ eV; (E) é F KLL; (F) é $E_e = 900$ eV; (G) é FKLL; (H) energia de ligação (eV) e (I). contagem.

A figura 3 mostra espectro XPS de alta resolução ilustrando a alta
5 composição de flúor nas últimas camadas do material funcionalizado com
TMPSi e PTFE, onde (A) é F 1s, (B) é $E_e = 900$ eV, (C) é C 1s, (D) é C-F, (E) é
C-C e (F) é $E_e = 380$ eV.

Descrição Detalhada da Invenção

10 Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma
das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar o escopo
da mesma.

Superfície

A superfície a ser modificada pelo processo da presente invenção pode
15 ser qualquer superfície comumente conhecida e utilizada. Preferencialmente
foram utilizadas placas de alumínio, mas exemplos não limitantes de
superfícies adequadas incluem metais, semicondutores, polímeros, cerâmica,
vidros e biomateriais.

Processo de Preparação de Superfícies

20 O processo de modificação de superfícies da presente invenção
compreende as etapas de:

- a) opcionalmente preparar o substrato;
- b) aumentar a rugosidade da superfície do material;
- c) funcionalizar a superfície de b) com silanos; e
- 25 d) enxertar compostos fluorados à superfície de c).

Preparação do Substrato

Opcionalmente, a superfície a ser modificada passa por um processo de
preparação, que compreende limpar e polir a superfície a ser utilizada. Em uma
realização preferencial, utiliza-se o polimento mecânico. Em outra realização
30 preferencial, utiliza-se o polimento eletrolítico.

Aumento da Rugosidade

A etapa de aumento da rugosidade da presente invenção compreende colocar a superfície em contato com soluções ácidas ou básicas concentradas para a criação de rugosidade na superfície. O substrato deverá ser mantido em contato com os meios concentrados citados preferencialmente por até 8 horas, mais preferencialmente 4 horas, e sob agitação permanente.

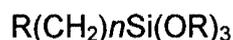
Os meios mais relevantes a utilizar são ácido clorídrico e hidróxido de sódio, mas outros meios de similar poder oxidante podem também ser usados em faixas de concentrações preferencialmente entre 1 mol.L⁻¹ até 6 mol.L⁻¹. Os tempos de ataque químico podem variar dependendo da concentração entre preferencialmente 1 e 8 h. Nesse sentido foram encontradas melhores condições nos tratamentos com ácidos que com bases. As condições ótimas encontradas para HCl com agitação permanente foram: 2 mol.L⁻¹ e 2 horas.

Em uma realização preferencial, as placas de alumínio foram colocadas em ácido clorídrico 2 mol.L⁻¹ durante 2 horas sob agitação permanente. A Figura 1 mostra um perfil de rugosidade desejado para a superfície após o tratamento químico adequado conforme descrito acima.

Funcionalização com Silanos

A etapa de funcionalização da presente invenção compreende submergir a superfície, agora rugosa, em uma solução, preferencialmente diluída, de qualquer composto silano, seguida de cura para acelerar as reações de condensação.

Preferencialmente, qualquer composto contendo a fórmula geral:



onde R = grupo funcional orgânico; e OR = grupo alcooxi hidrolisável como metoxi (OCH₃), etoxi (OC₂H₅), etc; e *n* é um número igual ou maior que 1, pode ser utilizado na presente invenção.

Exemplos de silanos adequados, preferenciais, para serem utilizados na presente invenção incluem, sem limitações, trimetoxi-propil-silano, trietoxi-propil-silano, viniltrimetoxi-silano, aminopropil-trimetoxi-silano, metacrilóxi-propil-trimetóxi-silano, trimetil(2-propiniloxi)silano (TMPSi), outros e/ou suas misturas.

As soluções de silanos podem ser preparadas com diferentes concentrações x/y/z (V/V/V), onde preferencialmente:

x: silano (1-7)

y: álcool (1-7)

5 z: água (98-90)

Específicos experimentos foram realizados com o trimetoxi-propil-silano, por exemplo, no intuito de achar uma ótima concentração para funcionalizar as superfícies metálicas. Essa concentração estava compreendida entre 2,7/2,7/97 e 7,0/7,0/90. Os tratamentos com silanos podem ser aplicados a
10 diversos metais e óxidos sem problemas (alumínio, TiO₂, cobre, aço inoxidável, etc.)

Em uma realização preferencial, as placas de alumínio foram submersas em uma solução diluída de trimetoxi-propil-silano para o tratamento, preferencialmente, seguido de cura em um forno em atmosfera de ar a 1 atm
15 para aumentar a velocidade das reações de condensação.

Enxerto de Compostos Fluorados

A última etapa do processo da presente invenção compreende o enxerto ou deposição de compostos fluorados na superfície silanizada através da
20 utilização de quaisquer métodos conhecidos do estado da técnica.

Exemplos de compostos fluorados adequados para serem utilizados na presente invenção incluem, sem limitações PTFE, perfluor tetracosane e em geral qualquer composto perfluorado contendo a formula $n\text{-CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$.

Em uma realização preferencial, utilizou-se a deposição física a vácuo (PVD) do composto politetrafluoretileno sobre as placas de alumínio,
25 compreendendo um composto perfluorado, particulado ou em tiras que é colocado como alvo ou sobre um cadinho de Molibdênio, Tântalo, Tugstênio ou cerâmico num sistema de deposição a vácuo com uma pressão residual de 3×10^{-5} Torr ou menor.

30

Superfície Superhidrofóbica

A superfície modificada da presente invenção apresenta características superhidrofóbicas, conferindo assim propriedades auto-limpantes à mesma. A superfície modificada pode ser definida como uma superfície onde:

- a) seu ângulo de contato está entre 180° ; e 150°
- b) sua histerese angular entre 0° e 5° .

Superhidrofobicidade Estática

A superhidrofobicidade estática da presente invenção compreende a capacidade da superfície repelir líquidos em geral. Em uma realização preferencial, obteve-se uma superhidrofobicidade estática com um ângulo de contato médio de $(164 \pm 5)^\circ$

Superhidrofobicidade Dinâmica

A superhidrofobicidade dinâmica da presente invenção compreende a capacidade auto-limpante da superfície. Em uma realização preferencial, observou-se uma baixa histerese angular proporcionando a condição de rolamento da gota num ângulo de inclinação do substrato inferior a $2-3^\circ$. A baixa histerese da superfície obtida pode ser explicada pela presença de uma alta concentração de flúor, a qual atingiu o valor de concentração de 29%. Esse valor é próximo ao valor teórico do PTFE comercial (33.33%).

Exemplo 1. Realização Preferencial

O exemplo que é descrito a seguir é somente ilustrativo do processo utilizado e o invento não está limitado, por motivo algum, a esse tipo de exemplo. Ao contrário, o processo pode ser aplicado a uma grande diversidade de materiais: metálicos, semicondutores, poliméricos, cerâmicos, filmes finos, biomateriais, etc.

Neste exemplo, superfícies de placas de alumínio foram modificadas pelo tratamento previamente descrito obtendo um resultado final de superhidrofobicidade (ângulo de contato $> 150^\circ$) e baixa histerese angular permitindo que as gotas de água rolassem e propiciassem a auto-limpeza da

superfície. São apresentados, a seguir, os resultados experimentais que mostram a evolução das distintas etapas do tratamento.

A figura 1 mostra a primeira etapa do tratamento do substrato de alumínio. O tratamento consiste na geração de rugosidade via ataque corrosivo químico à superfície com ácido clorídrico 2 mol.L^{-1} durante 4 horas. A rugosidade resultante foi investigada via perfilometria e constitui uma condição indispensável para a superfície atingir condições superhidrofóbicas.

O substrato de alumínio, nas condições mostradas na Fig. 1, apresenta comportamento hidrofílico devido à alta energia livre na superfície. Com o objetivo de aumentar a hidrofobicidade e diminuir sua energia livre da superfície, efetuou-se o tratamento com TMPSi, explicado na seção correspondente. Este tratamento propiciou um aumento do ângulo de contacto para $151 \pm 2^\circ$.

Apesar da superfície da placa de alumínio apresentar propriedades superhidrofóbicas, a histerese angular da superfície continuava elevada e não apresentava características auto-limpantes que são muito importantes em inúmeras aplicações na indústria. Por isso, o tratamento seguiu com a etapa de fluoração da superfície via PVD. Após a fluoração, obteve-se um ângulo de contato médio de 164° .

Além de se ter alcançado a superhidrofobicidade no sentido estático, também se alcançou a característica de superhidrofobicidade no sentido dinâmico, observando-se uma baixíssima histerese angular que foi avaliada de forma qualitativa, observando-se que para um ângulo de inclinação do substrato superior a $2-3^\circ$ a gota deslocava facilmente pela superfície.

A baixa histerese da superfície obtida está associada à presença de uma alta concentração de flúor na camada mais externa do material. Evidências da presença de ligações C-F podem ser observadas nas figuras 2 e 3 utilizando uma técnica altamente sensível à concentração das espécies químicas presentes nas superfícies de qualquer material. Os espectros de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) foram obtidos, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, para duas energias de excitação a fim de

confirmar que os sinais indicados na Fig. 2, como E e G, correspondem ao elétron Auger do átomo de Flúor (KLL) e o sinal A ao elétron 1s também do átomo de Flúor. As concentrações calculadas a partir do espectro da Fig. 2 são as seguintes:

5 F 1s: 29 %, O 1s: 5 %, C 1s: 66 %

Finalmente, a figura 3 mostra a evidência do Flúor em espectros de XPS de alta resolução. Especificamente na parte inferior da Fig. 5, pode ser vista a alta contribuição da ligação C-F dentro do pico correspondente ao C 1 s, confirmando a presença do flúor nas últimas camadas que promove nos
10 materiais modificados pela metodologia, apresentada na presente invenção, propriedades superhidrofóbicas e auto-limpantes.

Em conclusão, a partir de uma combinação de metodologias inéditas e simples, obteve-se superfícies superhidrofóbicas, tanto no sentido estático (ângulo de contato superior a 150 °), quanto no sentido dinâmico (histerese
15 angular inferior a 5 °). A estratégia consistiu simplesmente na deposição de um filme de PTFE, através da técnica de PVD, sobre substratos texturizados e funcionalizados com TMPSi.

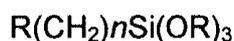
Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras
20 variantes, abrangidas no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS E AUTO-LIMPANTES

- 5 1. Processo de preparação de superfícies superhidrofóbicas, **caracterizado por** compreender as etapas de:
- a) preparação do substrato;
 - b) aumentar a rugosidade da superfície do material;
 - c) funcionalizar a superfície de b) com silanos; e
 - 10 d) enxertar compostos fluorados à superfície de c).
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** substrato utilizado ser um material metálico, ou semicondutor, ou polimérico, ou cerâmico, ou filme fino, ou biomaterial.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** preparação do substrato ser feita pelo método do polimento mecânico e/ou eletroquímico.
- 15 4. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** etapa de aumento da rugosidade compreender o contato do substrato com meios ácidos ou básicos concentrados.
- 20 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pela** etapa de aumento da rugosidade compreender o contato do substrato com ácido clorídrico diluído.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo** ácido clorídrico estar na concentração de 2mol.L^{-1} .
- 25 7. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** etapa de aumento da rugosidade poder ocorrer por até 8 horas sob agitação permanente.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pela** etapa de aumento da rugosidade ocorrer por até 4 horas sob agitação permanente.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** etapa de funcionalização com silanos compreender a submersão do substrato em solução diluída de um composto silano de fórmula geral:



5 onde R é um grupo funcional orgânico; OR é um grupo alcooxi hidrolisável; e n é um número igual ou maior que 1.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pela** etapa de funcionalização com silanos compreender a submersão do substrato em solução diluída de trimetoxi-propil-silano, trietoxi-propil-silano,
10 viniltrimetoxi-silano, aminopropil-trimetoxi-silano, metacrilóxi-propil-trimetóxi-silano, trimetil(2-propiniloxi)silano (TMPSi), outros e/ou suas misturas.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** etapa de funcionalização compreender a cura do substrato em forno após a
15 submersão.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado pela** cura do substrato em forno ocorrer sob pressão atmosférica e/ou sob atmosfera controlada.

13. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pela** etapa de enxerto de compostos fluorados, utilizar quaisquer métodos conhecidos
20 do estado da técnica.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado pela** etapa de enxerto de compostos fluorados utilizar métodos de deposição à vácuo de composto politetrafluoretileno ou outro de material hidrofóbico sobre um
25 substrato.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado pela** etapa de enxerto utilizar a deposição física a vácuo.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado pela** etapa de enxerto depositar o composto politetrafluoretileno ou outro material
30 hidrofóbico que permita ligação covalente com o silano.

17. Superfície superhidrofóbica, **caracterizada por** ser produzida pelo processo das reivindicações de 1 a 16.
18. Superfície de acordo com a reivindicação 17, **caracterizada por** compreender superhidrofobicidade estática com um ângulo de contato médio maior que 150°; e superhidrofobicidade dinâmica compreendendo a capacidade auto-limpante da superfície.
19. Superfície de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo ângulo mínimo de inclinação do substrato que proporciona rolagem das gotas de líquido ser menor que 5°.
20. Superfície de acordo com a reivindicação 19, **caracterizada por** compreender alta concentração de flúor em cerca de 29%.
21. Superfície de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pela ligação entre o composto hidrofóbico e o silano ser covalente.

Figuras

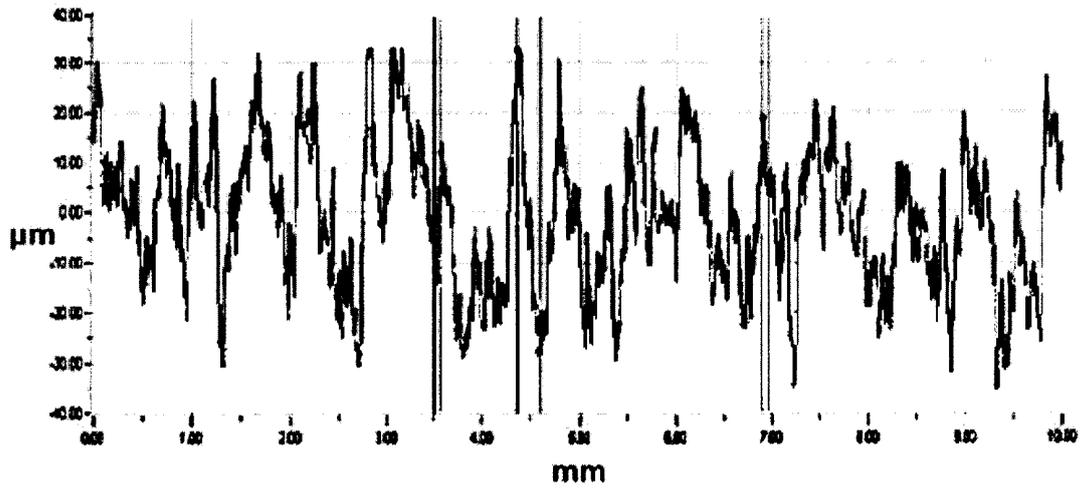


Figura 1

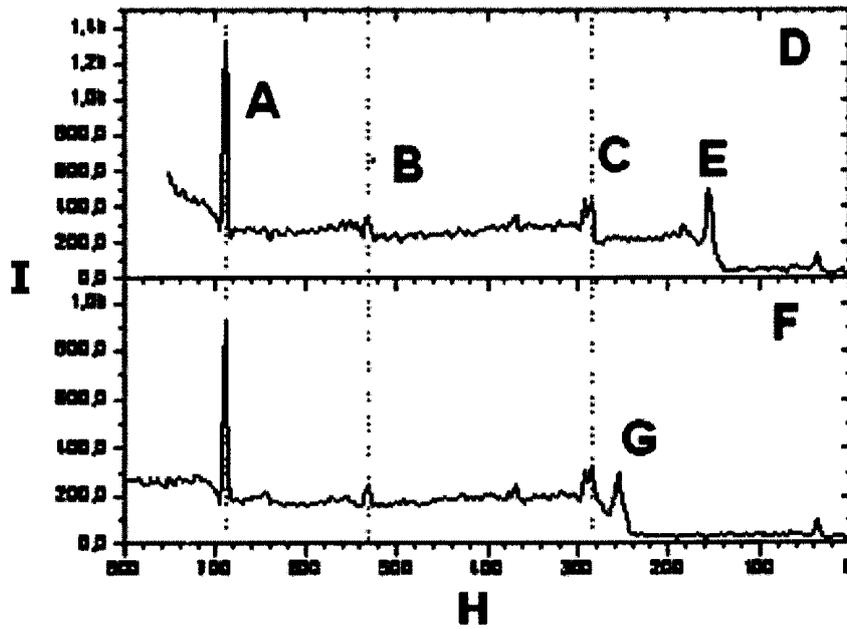


Figura 2

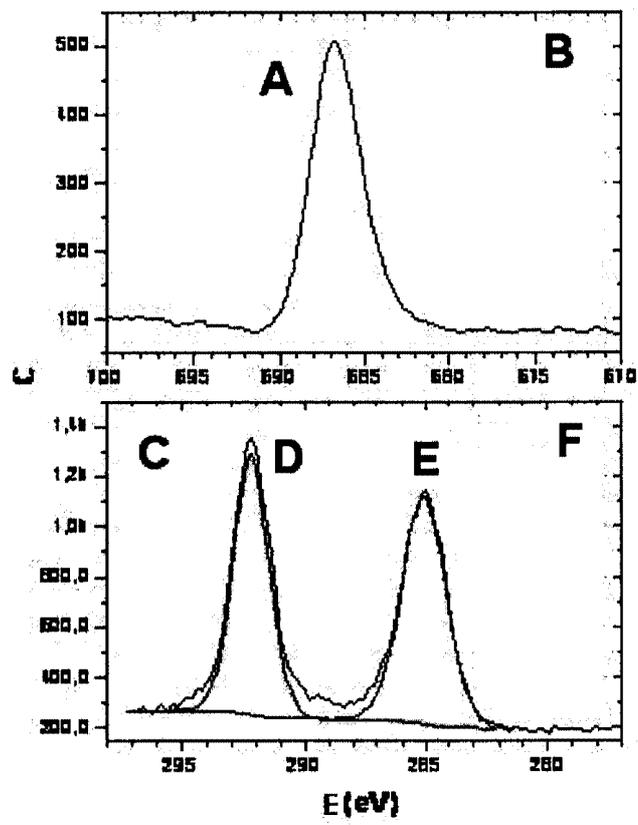


Figura 3

Resumo

PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS E AUTO-LIMPANTES

5 A presente invenção se situa no campo da ciência química e de
materiais. Particularmente, a presente invenção descreve um processo de
modificação de superfícies, tornando-as superhidrofóbicas, e a superfície
modificada obtida pelo mesmo. Esta modificação garante à superfície
propriedades repelentes aos líquidos em geral, e particularmente auto-
10 limpantes.