



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

(21) **BR 102015012395-7 A2**

(22) **Data do Depósito:** 28/05/2015

(43) **Data da Publicação:** 29/05/2018



(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO SUPERHIDROFÓBICO ANTIRREFLETOR E PRODUTO ASSIM OBTIDO

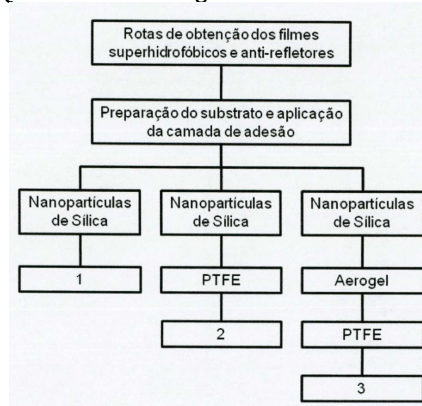
(51) Int. Cl.: C03C 17/42; C03C 17/30; B32B 17/06; C23C 14/12; C23C 14/24

(52) CPC: C03C 17/42, C03C 17/30, B32B 17/06, C23C 14/12, C23C 14/24

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) Inventor(es): FLÁVIO HOROWITZ; FABIANO SEVERO RODEMBUSCH; KELLY CRISTINE CAMARGO; ALEXANDRE FASSINI MICHELS; EDUARDO BUSTOS MASS

(57) Resumo: A presente invenção refere-se a um processo de obtenção de um revestimento superhidrofóbico e antirrefletor que compreende a etapa de deposição de nanopartículas via dipcoating ou via spin coating em um substrato transparente e ao produto que é obtido a partir do referido processo. Especificamente, o referido processo também compreende a etapa de deposição de filme polimérico via evaporação resistiva. A presente invenção situa-se nas áreas da Química e da Engenharia dos Materiais.



PROCESSO DE OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO SUPERHIDROFÓBICO
ANTIRREFLETOR E PRODUTO ASSIM OBTIDO

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se a um processo de obtenção de um revestimento superhidrofóbico e antirrefletor que compreende a etapa de deposição de nanopartículas via *dipcoating* ou via *spin coating* em um substrato transparente e ao produto que é obtido a partir do referido processo. Especificamente, o referido processo também compreende a etapa de deposição de filme polimérico via evaporação resistiva. A presente invenção situa-se nas áreas da Química e da Engenharia dos Materiais.

Fundamentos da Invenção

[002] As superfícies são objeto de estudo de uma expressiva parcela da comunidade científica devido ao grande interesse de diversos ramos da indústria. Neste sentido, as superfícies que aliam propriedades múltiplas como superhidrofobicidade e alta transmitância apresentam interesse particular no recobrimento de: janelas de aeronaves e automóveis, superfícies de difícil acesso em edificações como teto e janelas, células solares, lentes em óculos, máquinas fotográficas, sensores e dispositivos ópticos em geral. Por exemplo, em edificações, as propriedades superhidrofóbicas propiciam a autolimpeza destas superfícies com a simples ação da chuva ou com um fluxo d'água. Por outro lado, elas permitem maior passagem da luz, aumentando a eficiência destes componentes ou de dispositivos em geral.

[003] Modificações químicas podem melhorar a hidrofobicidade ao reduzir a energia de superfície e esta, quando combinada a um controle da rugosidade, pode produzir superfícies superhidrofóbicas. A superhidrofobicidade, no entanto, é atingida quando uma gota de água apresenta ângulo de contato maior que 150° , sendo considerada uma superhidrofobicidade dinâmica quando, além do alto valor do ângulo de contato, um pequeno ângulo de inclinação é necessário para fazer a gota deslocar sobre a superfície (baixa histerese angular). Isto se torna possível a partir de uma combinação de micro e nanoestruturas na superfície, ou seja, uma texturização em multiescalas

(*Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 470-474; A.F. Michels, *et al. Filmes Superhidrofóbicos*. Cap.5 in: Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia (ISBN 978-85-7025-477-1). vol. 1 POA: Ed. UFRGS 2008 pp. 67-78; 113). Ao mesmo tempo, as superfícies texturizadas são a chave para obtenção de filmes antirrefletores a partir de revestimentos não homogêneos, melhorando desta forma a transmitância óptica de substratos transparentes, como por exemplo, o vidro. Revestimentos não homogêneos são de grande interesse para a indústria, pois podem ser produzidos em larga escala, como revestimentos antirrefletores em uma ampla variedade de aplicações, com amplos ângulos de incidência. Além dos revestimentos não homogêneos, é também possível obter alta transmitância a partir de filmes interferométricos. No seu caso mais simples, um revestimento antirrefletor consiste numa camada de material transparente com espessura óptica igual a um quarto de onda, no comprimento de onda de destino, cujo índice de refração é a média geométrica do índice de refração do meio e do substrato (H.A. Macleod. *Thin-Film Optical Filters*. Macmillan Publishing Company. New York: 1986).

[004] Em diversos trabalhos na literatura, são relatados revestimentos hidrofóbicos ou superhidrofóbicos associados a materiais transparentes na região do visível (*Langmuir* 25 (2009) 6357-6362; *Chem. Mater.*, 17 (2005) 696-700; *Langmuir* 23 (2007) 7293-7298), onde, em geral, foram produzidos revestimentos com propriedades superhidrofóbicas e transparentes na região do visível. Para a região do infravermelho encontraram-se artigos que relacionam propriedades antirrefletoras com superhidrofobicidade em substratos de vidros obtidos a partir de técnicas de litografia (*Langmuir* 26 (2010) 9842-9847).

[005] O presente invento apresenta um processo de obtenção de filmes/superfícies com propriedades antirrefletoras e superhidrofóbicas sobre um substrato de vidro, a partir de uma combinação da topologia da superfície, revestimentos não homogêneos, e filmes interferométricos. As vantagens da presente invenção referem-se à obtenção simultânea das propriedades de autolimpeza e antirreflexão em substratos de vidro (à incidência normal e

oblíqua com luz polarizada) a partir de técnicas de baixo custo, tais como dip coating e processo sol-gel, o que torna mais viável e simples a aplicação desses revestimentos.

[006] A textura da superfície é produzida por grupos de nanopartículas de sílica em multiescala, funcionalizadas com dimetildiclorosilano. Para antirreflexão do vidro, foram testadas várias combinações de filmes, resultando em três rotas estudadas. A primeira rota refere-se a uma camada composta por nanopartículas de sílica, formando um revestimento não homogêneo com índice de refração gradual.

[007] A segunda rota é composta por duas camadas, sendo a primeira de nanopartículas de sílica e a segunda de politetrafluoretileno (PTFE), com índice de refração baixo (em torno de $n = 1.35$) (*Macromolecules* 24 (1991) 6660-6663), e aproximadamente um quarto de onda de espessura óptica foi depositado, consistindo num revestimento interferométrico. Além do PTFE atuar como filme interferométrico, este diminui o contraste entre o índice de refração das nanopartículas de sílica e do ar, melhorando a transmitância óptica do conjunto. O mesmo PTFE melhora a hidrofobicidade, devido à sua baixa energia livre de superfície.

[008] A terceira combinação consiste de três camadas, sendo elas compostas respectivamente por nanopartículas de sílica, um filme fino de aerogel (índice de refração da ordem de 1,22) (*Nature* 374 (1995) 431) e PTFE. O aerogel é aplicado na obtenção de superfícies antirrefletoras devido ao seu baixo valor de índice de refração. Logo, nessa rota utiliza-se a combinação dos revestimentos de índice gradual e interferométrico, compostos por nanopartículas de sílica e aerogel. O PTFE atua nessa rota apenas como um filme de espessura óptica suficientemente baixa para não interferir opticamente no conjunto e auxiliar na obtenção da superhidrofobicidade dinâmica da superfície. Em todas estas combinações poderá ser utilizada uma ou mais camadas adicionais para melhorar a adesão (camada de adesão) entre as camadas dos filmes obtidos. O revestimento, independente da combinação apresenta ainda uma camada de adesão entre o substrato transparente e as nanopartículas de sílica.

Especificamente na condição do vidro como substrato, utiliza-se uma camada de adesão produzida a partir de uma solução aniônica e outra solução catiônica.

[009] Considerando documentos em bancos de patentes acerca deste tema, se encontram inúmeras descrições de filmes antirrefletores e sua produção ou de filmes que apresentam superhidrofobicidade, bem como também o seu processo de produção, como a seguir citados:

[010] O documento BR PI 0616652-0 refere-se a um processo de produção de célula/módulo solar com revestimento anti-reflexivo de sílica porosa. Entretanto, o referido documento difere da presente invenção, dentre outras razões técnicas, pelo fato de apresentar a produção de um revestimento que é, ao mesmo tempo, superhidrofóbico e antirrefletor, e que apresenta boa transmitância óptica na região do visível e alta transmitância na região do infravermelho, sendo dessa forma um revestimento transparente, antirrefletor e autolimpante.

[011] O documento BR PI0614552-3 refere-se a substratos transparentes revestidos antirrefletores (AR) e processos de obtenção dos mesmos em que o revestimento AR inclui um polímero fluorado. Entretanto, o referido documento difere da presente invenção, dentre outras razões técnicas, pelo fato de apresentar a produção de um revestimento que é, ao mesmo tempo, superhidrofóbico e antirrefletor, e que apresenta boa transmitância óptica na região do visível e alta transmitância na região do infravermelho, sendo dessa forma um revestimento transparente, antirrefletor e autolimpante.

[012] O documento BR PI0608457-5 refere-se a um substrato que é tratado de modo a melhorar as características antirrefletoras (AR) de um artigo revestido resultante. Entretanto, o referido documento difere da presente invenção, dentre outras razões técnicas, pelo fato de apresentar a produção de um revestimento que é, ao mesmo tempo, superhidrofóbico e antirrefletor, e que apresenta boa transmitância óptica na região do visível e alta transmitância na região do infravermelho, sendo dessa forma um revestimento transparente, antirrefletor e autolimpante.

[013] O documento US 2012058330 descreve um artigo revestido que inclui um substrato e um revestimento super-hidrofóbico sobre o substrato. Entretanto, o referido documento difere da presente invenção, dentre outras razões técnicas, pelo fato de apresentar a produção de um revestimento que é, ao mesmo tempo, superhidrofóbico e antirrefletor, e que apresenta boa transmitância óptica na região do visível e alta transmitância na região do infravermelho, sendo dessa forma um revestimento transparente, antirrefletor e autolimpante.

[014] O documento US 2012041221 descreve um revestimento fibrilar nanotexturizado que é depositado sobre um substrato por meio de contato do substrato com uma mistura reacional compreendendo um reagente que é hidrolisável para a obtenção de um produto via reação cruzada. Entretanto, o referido documento difere da presente invenção, dentre outras razões técnicas, pelo fato de apresentar a produção de um revestimento que é, ao mesmo tempo, superhidrofóbico e antirrefletor, e que apresenta boa transmitância óptica na região do visível e alta transmitância na região do infravermelho, sendo dessa forma um revestimento transparente, antirrefletor e autolimpante.

[015] O documento WO 2012003004 descreve revestimentos super-hidrofóbicos e anti-gelo compostos de resina, partículas aglomeradas, solvente, e/ou um agente tensoativo. Entretanto, o referido documento difere da presente invenção, dentre outras razões técnicas, pelo fato de apresentar a produção de um revestimento que é, ao mesmo tempo, superhidrofóbico e antirrefletor, e que apresenta boa transmitância óptica na região do visível e alta transmitância na região do infravermelho, sendo dessa forma um revestimento transparente, antirrefletor e autolimpante.

[016] Dessa forma, nenhum dos documentos acima citados ora apresentam substratos ou revestimentos superhidrofóbicos ou antirrefletores. A presente invenção descreve o processo de produção de um revestimento superhidrofóbico e antirrefletor, onde estas propriedades são obtidas simultaneamente num mesmo substrato que apresenta boa transmitância óptica na região do visível e alta transmitância na região do infravermelho,

sendo dessa forma um revestimento transparente, antirrefletor e autolimpante, características não atingidas nas patentes citadas. Portanto, não foi encontrado nenhum documento antecipando e/ou sugerindo as particularidades da presente invenção.

Sumário da Invenção

[017] Dessa forma, a presente invenção soluciona o problema indicado no estado da técnica por um processo de obtenção de revestimento superhidrofóbico antirrefletor conforme se revela no presente pedido de patente, bem como o produto que é obtido a partir do referido processo. O revestimento superhidrofóbico antirrefletor que se revela no presente pedido de patente possui diversas vantagens, tais como boa transmitância óptica na região do visível e alta transmitância na região do infravermelho, sendo dessa forma um revestimento transparente, antirrefletor e autolimpante.

[018] É um dos objetos da presente invenção um processo de obtenção de revestimento superhidrofóbico antirrefletor que compreende a etapa de deposição de nanopartículas via *dipcoating* ou via *spin coating* em um substrato transparente.

[019] É outro objeto da presente invenção o produto obtido pelo processo conforme revelado pela presente invenção.

Descrição das Figuras

[020] A Figura 1 mostra um esquema das metodologias de preparação dos revestimentos antirreflexo e superhidrofóbicos.

[021] A Figura 2 mostra um esquema de deposição dos filmes nas Metodologias 2 e 3, sendo:

- a) Filme de PTFE; nanopartículas de sílica; e substrato
- b) Filme de PTFE; aerogel de sílica; nanopartículas de sílica; e substrato.

[022] A Figura 3 mostra a deposição de filme via *dipcoating*, nas fases:

- a) imersão do substrato na solução;
- b) retirada do substrato com velocidade controlada;
- c) formação do filme devido à evaporação do solvente.

[023] A Figura 4 mostra um esquema representativo de uma câmara de evaporação resistiva, PVD, composta por:

- a) controlador de temperatura;
- b) substrato no qual o filme fino é depositado;
- c) mostra a posição relativa da amostra depositada sobre a fonte resistiva;
- d) entrada de ar, que é utilizada para ventilar a câmara;
- e) tubo da bomba de vácuo.

[024] A Figura 5 mostra o substrato de vidro recoberto, por dip-coating, com nanopartículas de sílica superhidrofóbicas, os valores encontrados para a superhidrofobicidade estática são em torno de 161° e para a histerese angular de 11° .

[025] A Figura 6 mostra o substrato de vidro recoberto, por dip-coating, com nanopartículas de sílica superhidrofóbicas, e recoberto com uma camada fina de PTFE, via PVD, os valores encontrados para a superhidrofobicidade estática são em torno de 167° e para a histerese angular de 2° .

[026] A Figura 7 representa as curvas de transmitância em incidência normal para a metodologia 1, Nps de sílica (linha pontilhada) e metodologia 2, Nps de sílica + PTFE (linha tracejada) na região do visível. O substrato de vidro também é apresentado (linha contínua).

[027] A Figura 8 apresenta as curvas de transmitância com polarização P a um ângulo de incidência de 20° para a metodologia 1 (linha pontilhada) e metodologia 2 (linha tracejada) na região do visível. O substrato de vidro também é apresentado (linha contínua).

[028] A Figura 9 apresenta as curvas de transmitância com polarização S a um ângulo de incidência de 20° para a metodologia 1 (linha pontilhada) e metodologia 2 (linha tracejada), na região do visível. O substrato de vidro também é apresentado (linha contínua).

[029] A Figura 10 apresenta as curvas de transmitância em incidência normal para a metodologia 1 (linha pontilhada), e metodologia 2, (linha tracejada), na região do infravermelho. As nanopartículas de sílica apresentam boa

transmitância na região do infravermelho, no entanto quanto recobertas com o filme de PTFE essa transmitância é melhorada. O substrato de vidro também é apresentado (linha contínua).

[030] A Figura 11 apresenta as curvas de transmitância com polarização P a um ângulo de incidência de 20° para a metodologia 1 (linha pontilhada) e metodologia 2 (linha tracejada), na região do infravermelho. O substrato de vidro também é apresentado (linha contínua).

[031] A Figura 12 apresenta as curvas de transmitância com polarização S a um ângulo de incidência de 20° para a metodologia 1 (linha pontilhada) e metodologia 2 (linha tracejada), na região do infravermelho. O substrato de vidro também é apresentado (linha contínua).

[032] A Figura 13 mostra o substrato de vidro recoberto via dipcoating, com nanopartículas de sílica superhidrofóbicas, recoberto por um filme fino de aerogel de sílica via dipcoating, e por uma camada fina de PTFE, via PVD. O valor encontrado para o ângulo de contato foi de 155° , o que caracterizou o filme resultante em uma superfície superhidrofóbica.

[033] A Figura 14 mostra o recobrimento referente à metodologia 3, composto pelas nanopartículas de sílica, aerogel de sílica e PTFE. O mesmo apresenta a propriedade de autolimpeza.

[034] A Figura 15 apresenta as curvas de transmitância em incidência normal dos filmes da metodologia 3 para a região do visível para substrato de vidro (linha contínua), filmes contendo aerogel (linha pontilhada), filmes contendo NPs de sílica + aerogel (linha tracejada) e filmes contendo NPs de sílica + aerogel + PTFE (linha pontilhada e tracejada).

[035] A Figura 16 apresenta as curvas de transmitância com polarização P, a um ângulo de incidência de 20° para a metodologia 3, na região do visível para substrato de vidro (linha contínua), filmes contendo aerogel (linha pontilhada), filmes contendo NPs de sílica + aerogel (linha tracejada) e filmes contendo NPs de sílica + aerogel + PTFE (linha pontilhada e tracejada).

[036] A Figura 17 apresenta as curvas de transmitância com polarização S a um ângulo de incidência de 20° para a metodologia 3, na região do visível para

substrato de vidro (linha contínua), filmes contendo aerogel (linha pontilhada), filmes contendo NPs de sílica + aerogel (linha tracejada) e filmes contendo NPs de sílica + aerogel + PTFE (linha pontilhada e tracejada).

[037] A Figura 18 apresenta as curvas de transmitância em incidência normal para a metodologia 3, na região do infravermelho para substrato de vidro (linha contínua), filmes contendo aerogel (linha pontilhada), filmes contendo NPs de sílica + aerogel (linha tracejada) e filmes contendo NPs de sílica + aerogel + PTFE (linha pontilhada e tracejada).

[038] A Figura 19 apresenta as curvas de transmitância com polarização P a um ângulo de incidência de 20° para a metodologia 3, na região do infravermelho para substrato de vidro (linha contínua), filmes contendo aerogel (linha pontilhada), filmes contendo NPs de sílica + aerogel (linha tracejada) e filmes contendo NPs de sílica + aerogel + PTFE (linha pontilhada e tracejada).

[039] A Figura 20 apresenta as curvas de transmitância com polarização S a um ângulo de incidência de 20° para a metodologia 3, na região do infravermelho para substrato de vidro (linha contínua), filmes contendo aerogel (linha pontilhada), filmes contendo NPs de sílica + aerogel (linha tracejada) e filmes contendo NPs de sílica + aerogel + PTFE (linha pontilhada e tracejada).

Descrição Detalhada da Invenção

[040] É um dos objetos da presente invenção um processo de obtenção de revestimento superhidrofóbico antirrefletor que compreende a etapa de deposição de nanopartículas via *dipcoating* ou via *spin coating* em um substrato transparente.

[041] Em uma concretização, o processo compreende adicionalmente a etapa de deposição de filme polimérico via evaporação resistiva.

[042] Em uma concretização, o processo compreende adicionalmente a etapa de deposição de camada de aerogel, camada esta que está entre as nanopartículas e o filme polimérico.

[043] Em uma concretização, o processo compreende adicionalmente a etapa prévia de aplicação de pelo menos uma camada obtida a partir da combinação da solução aniônica e da solução catiônica.

[044] Em uma concretização, o substrato transparente é vidro com índice de refração entre 1,3 e 1,9.

[045] Em uma concretização, as nanopartículas serem nanopartículas de sílica.

[046] Em uma concretização, o filme polimérico é um filme do polímero politetrafluoroetileno.

[047] Em uma concretização, a solução em solvente orgânico destas partículas em uma concentração que pode variar de 0.05% a 50% em massa.

[048] Em uma concretização, a deposição de partículas *via dipcoating* é feita por *dip coating* a velocidades de 0,1 mm/s a 100 mm/s ou *spin coating* na faixa de velocidades de 2 rpm a 2000 rpm.

[049] Em uma concretização, o filme obtido após o depósito das partículas no substrato são secos por 2 a 48h entre 0° C - 50° C.

[050] Em uma concretização, a etapa de adesão da camada em substrato vítreo (substrato transparente) compreendendo imersão em 10-50% de ácido nítrico durante 2-8 horas, seguido de água deionizada para enxaguar e seca a temperatura ambiente. Posterior imersão em solução de água deionizada: peróxido de hidrogênio 30% (70:30) por 45-60 minutos a 20° C – 70° C e posterior adição de 5 mL a 10 mL de NH₄OH para cada 100 ml de H₂O. Após esfriamento, as lâminas de vidro são lavadas com água deionizada e secas em metanol.

[051] Em uma concretização, a camada de politetrafluoroetileno (PTFE), obtida via PVD (*Physical Vapor Deposition*) por evaporação resistiva com espessuras de 30 nm – 150 nm na região do visível e de 30 nm – 250 nm para a região do infravermelho.

[052] Em uma concretização, a taxa de deposição dos filmes de PTFE depositados via PVD é de 5 nm/min a 10 nm/min a uma temperatura de 20° C a 40° C e pressão de 10⁻⁴ Torr. a 10⁻⁶ Torr.

[053] Em uma concretização, a camada de aerogel é preparada a partir de uma solução contendo um ou mais precursores do tipo TEOS e/ou TMOS, solvente alcoólico e água em condições ácidas, em temperatura entre 10-80° C

sob agitação mecânica ou magnética por 10-180 min, de acordo com as razões molares: $(0.1-10)/(0.1-10)/(0.1-10)/(10^{-5}-10^{-1})$ para precursor/álcool/H₂O/ácido.

[054] Em uma concretização, a solução contendo um ou mais precursores do tipo TEOS e/ou TMOS é tratada com uma solução básica em solvente alcoólico a uma temperatura entre 10° C – 80° C, resultando em uma razão molar: $(0.1-10)/(1-100)/(0.1-10)/(10^{-5}-10^{-1})/(10^{-5}-10^{-1})$ para, respectivamente, precursor/álcool/H₂O/ácido/base. A solução resultante é levada à estufa a 10° C – 110° C por 2 horas a 48 horas.

[055] Em uma concretização, a solução contendo um ou mais precursores do tipo TEOS e/ou TMOS e tratada com solução básica conforme indicado no parágrafo acima é lavada em solvente alcoólico e orgânico apolar e depois derivatizado com um clorosilano em solução de solvente apolar a uma razão molar de metil:Si equivalente a $(0.1-10)(0.1-10)$. O gel derivatizado é diluído em solvente apolar e sonicado por um período de 2 minutos a 120 minutos para posterior deposição no substrato via técnica de *dip coating* ou *spin coating*.

[056] Em uma concretização, a solução aniônica é uma solução de um polímero carregado negativamente (polímero aniônico) ou de materiais híbridos carregados negativamente, de massa molar 1000 g/mol a 5×10^6 g/mol, em solvente aquoso, orgânico ou líquido iônico, numa concentração de 10^{-7} M a 2 M.

[057] Em uma concretização, a solução catiônica é uma solução de um polímero carregado positivamente (polímero catiônico) ou de materiais híbridos carregados positivamente, de massa molar 1000 g/mol a 5×10^6 g/mol, em solvente aquoso, orgânico ou líquido iônico, numa concentração de 10^{-7} M a 2 M.

[058] Em uma concretização, os valores de ângulo de contato são de 150 a 180° e de histerese angular são de 1-15°.

[059] É outro objeto da presente invenção o produto obtido pelo processo conforme revelado pela presente invenção.

Definição de alguns termos empregados no presente pedido de patente

Solução catiônica

[060] Solução catiônica é uma solução de um polímero ou mistura de polímeros ou de materiais híbridos carregados positivamente em solvente aquoso, orgânico ou líquido iônico, numa concentração de 10^{-7} M a 2 M.

Solução aniônica

[061] Solução aniônica é uma solução de um polímero ou mistura de polímeros ou de materiais híbridos carregados negativamente em solvente aquoso, orgânico ou líquido iônico, numa concentração de 10^{-7} M a 2 M.

[062] Nesta etapa serão descritos os detalhes experimentais para a produção dos revestimentos antirreflexo e superhidrofóbicos. Os mesmos podem ser obtidos a partir de três metodologias diferentes (Figura 1).

Exemplos de concretização da presente invenção

[063] Especificamente para os substratos de vidro aplicou-se uma camada de adesão produzida a partir de uma solução polimérica aniônica e outra solução catiônica que precedeu a aplicação das metodologias descritas na Figura 1.

[064] A metodologia 1 (metodologia 1, no presente pedido de patente, é entendido como o processo de obtenção da revestimento hidrofóbico e antirrefletor) consiste na deposição de nanopartículas de sílica (ou outros óxidos nanoparticulados ou microparticulados), via *dipcoating* (ou via *spin coating*) em um substrato de vidro (ou outros substratos transparentes) de forma a utilizar os agregados formados pelas nanopartículas como uma espécie de deposição com índice gradual e melhorar a transmitância óptica.

[065] A metodologia 2 (metodologia 2, no presente pedido de patente, é entendido como uma variante do processo de obtenção de revestimento hidrofóbico e antirrefletor) é um incremento da primeira metodologia (metodologia 1) pela deposição de um filme preferencialmente de PTFE (Politetrafluoretileno) ou outro polímero com propriedades similares (Figura 2a), via PVD (*Physical Vapor Deposition*) por evaporação resistiva, onde o objetivo é melhorar a superhidrofobicidade da amostra e utilizar a camada de PTFE como um revestimento interferométrico de modo a melhorar a transmitância óptica do conjunto.

[066] A metodologia 3 (metodologia 3, no presente pedido de patente, é entendido como uma variante do processo de obtenção de revestimento hidrofóbico e antirrefletor) tem por objetivo melhorar a transmitância óptica dos filmes. Dessa forma, colocou-se uma camada de aerogel entre as nanopartículas de sílica e o filme fino de PTFE (Figura 2b). Desta forma como aerogel possui um baixo índice de refração ele privilegia a produção de um filme interferométrico com alta transmitância óptica.

[067] A camada de adesão que precede a aplicação das três metodologias conforme descritas acima consiste na aplicação de uma ou mais camadas produzidas a partir de duas soluções:

A) Solução aniônica: solução de um polímero carregado negativamente (polímero aniônico) ou de materiais híbridos carregados negativamente, de massa molar 1000 g/mol a 5×10^6 g/mol, em solvente aquoso, orgânico ou líquido iônico, numa concentração de 10^{-7} M a 2M, mais precisamente de poli(4-estireno sulfonato de sódio) de massa molar 70.000 g/mol e concentração de 10^{-2} M (calculado com base no monômero) em solução aquosa, pH 4,0.

B) Solução catiônica: solução de um polímero carregado positivamente (polímero catiônico) ou de materiais híbridos carregados positivamente, de massa molar 1000 g/mol a 5×10^6 g/mol, em solvente aquoso, orgânico ou líquido iônico, numa concentração de 10^{-7} M a 2M, mais precisamente de poli(cloridrato de alilamina) de massa molar 70.000 g/mol e concentração de 10^{-2} M (calculado com base no monômero) em solução aquosa, pH 4.0. A esta pode ser adicionada uma solução de nanopartículas de sílica do tipo Ludox® ou similar, de qualquer tamanho de partícula à solução de PAH. Esta solução de nanopartícula de sílica diluída de 10 a 0,01%. Depositam-se então no substrato (substrato este que, nestes exemplos de concretização da invenção, foi vidro) de 1 a 100 camadas desta solução sobre a camada de adesão contendo a solução aniônica.

Deposição das nanopartículas

[068] As nanopartículas de sílica são tratadas com qualquer composto do tipo silano que as torne hidrofóbicas, mais precisamente com dimetildiclorosilano. Podendo ou não nesta etapa adquirir comercialmente as nanopartículas de sílica. Prepara-se uma solução com as nanopartículas em solvente orgânico, preferencialmente tolueno em uma concentração que pode variar de 0.05% a 50%, preferencialmente 2%, observando-se o nível de espalhamento das partículas e procurando minimizá-los.

[069] A solução de nanopartículas é depositada via *dipcoating* nos substratos transparentes (Figura 3) a velocidades de 0,1 mm/s a 100 mm/s, preferencialmente de 1 mm/s. Após realizar o *dipcoating* com a solução de nanopartículas de sílica em tolueno, deixa-se o filme obtido secar por 2 a 48h entre 0° C a 50° C, preferencialmente por 24 horas a temperatura ambiente. A deposição da solução de nanopartículas nesta etapa também pode ser feita via *spin coating*.

[070] Para melhorar a adesão da camada no substrato pode-se proceder uma limpeza da superfície vítrea (se o substrato for vidro) por imersão em 20% de ácido nítrico durante 2 horas, seguido de água deionizada para enxaguar e secar à temperatura ambiente. Posteriormente é realizada uma imersão em uma solução com proporções 70:30 de água deionizada: peróxido de hidrogênio 30% (H₂O₂) por 45 minutos a cerca de 70° C. Em seguida, 5 mL de NH₄OH foram lançadas para cada 100 ml de H₂O na solução. Após esfriamento, as lâminas de vidro são lavadas com água deionizada e secas em metanol.

[071] A solução aniônica deve sempre ser aplicada em conjunto com a solução catiônica. A aplicação deve ser feita preferencialmente em camadas alternadas (p. ex. camada aniônica + camada catiônica, ou vice-versa). Está prevista também a aplicação consecutiva de uma mesma camada aniônica antes da aplicação da camada catiônica e vice-versa. O número de camadas desta solução que devem ser depositadas no substrato antes da aplicação da solução catiônica pode variar de 1 a 50 dependendo da espessura desejada das camadas. Preferencialmente para proporcionar uma boa adesão das

nanopartículas de sílica ao substrato é necessária uma camada aniônica e uma catiônica.

Obtenção de Filmes finos de PTFE via Evaporação Térmica

[072] A técnica de evaporação térmica consiste em aquecer o material a ser depositado a uma determinada temperatura, na qual a sua pressão de vapor seja suficientemente alta, de forma que suas partículas evaporem e se depositem no substrato. Pelo fato do material estar confinado em um ambiente de baixa pressão, a temperatura de evaporação será menor do que se estivesse à pressão atmosférica. Essa técnica faz parte de um processo conhecido como deposição física de vapor (PVD) e consiste basicamente em etapas. A primeira consiste na emissão de átomos ou moléculas do material a ser depositado devido ao seu aquecimento por uma fonte com aquecimento resistiva e desta forma têm-se a transformação do estado sólido para o estado gasoso. Em segundo as espécies evaporadas deslocam-se, pelo livre caminho médio, até o substrato onde sofrem condensação formando pequenos núcleos com poucos nanômetros. Através da interação físico-química das espécies evaporadas, estes núcleos crescem até formar um filme contínuo e dependendo dos parâmetros do processo de deposição os filmes podem apresentar características distintas.

[073] Na Figura 4 apresenta-se um esquema do que seria um sistema simples de PVD via evaporação resistiva, onde se pode observar que o material a ser depositado (amostra), é depositada sobre uma fonte de aquecimento resistivo, com a câmara sob baixa pressão devido a atuação da bomba de vácuo. O substrato fica posicionado acima da amostra, e o ajuste de altura do mesmo controla a uniformidade do filme a ser depositado. A taxa de evaporação é controlada pela temperatura e pressão, e pelo tempo de evaporação da amostra é possível controlar a espessura do filme depositado.

[074] Os filmes depositados de PTFE via PVD tiveram uma taxa de deposição aproximada de 260nm em 30 minutos e pressão de 10^{-5} Torr.

[075] O objetivo era de obter filmes com espessuras aproximadamente iguais a 111 nm, na região do visível, e de 203 nm para a região do infravermelho.

[076] Com os valores de espessuras de 111 nm e 203 nm, podemos desta forma obter antirreflexão para um filme de PTFE sobre o substrato de vidro, no entanto além dessa camada de PTFE que pode agir como revestimento interferométrico, os filmes possuem uma camada de aglomerados de nanopartículas de sílica, que se assemelha a um revestimento de índice gradual.

[077] Valores possíveis para as espessuras do filme de PTFE depositado sobre a camada dos aglomerados de nanopartículas de sílica são de 111 nm a 203 nm e os melhores resultados para o infravermelho próximo foram obtidos para as espessuras próximas ou iguais a 200 nm, uma vez que há menores perdas por espalhamento.

[078] Esta mesma camada pode também ser realizada por outras técnicas de evaporação, tais como *sputtering*, canhão de elétrons, CVD, etc. ou qualquer outra que permita a obtenção de filmes de PTFE.

[079] Para a rota contendo filme de aerogel de sílica como revestimento interferométrico, faz-se a deposição do filme de PTFE em torno de 10 nm -100 nm, preferencialmente de 50 nm.

Obtenção do Aerogel

[080] O preparo do aerogel de sílica, para ser utilizado na metodologia 3, é feito a partir da pré-hidrólise de precursores de TEOS ou TMOS, onde o precursor é diluído em solvente alcoólico e água em condições ácidas, em temperatura entre 10° C – 80° C sob agitação mecânica ou magnética por 10-180 min, de acordo com as razões molares: $(0.1-10)/(0.1-10)/(0.1-10)/(10^{-5}-10^{-1})$ para precursor/álcool/H₂O/ácido. Preferencialmente utilizando-se TEOS em etanol e água em condições ácidas a 60° C sob 90 min. em agitação, de acordo com a seguinte razão molar: 1:3.8:1.1:1.10⁻³ para respectivamente TEOS:Etanol:H₂O:HCl.

[081] Após a agitação foi adicionado uma solução básica em solvente alcoólico a uma temperatura entre 10-80° C, resultando em uma razão molar: $(0.1-10)/(1-100)/(0.1-10)/(10^{-5}-10^{-1})/(10^{-5}-10^{-1})$ para respectivamente precursor/álcool/H₂O/ácido/base. A solução resultante é levada à estufa a 10-

110° C por 2 a 48 horas. Preferencialmente utilizando-se uma solução de hidróxido de amônia aquosa com etanol à temperatura ambiente, resultando na seguinte razão molar: 1:38.8:3.6:1.10⁻³:2.10⁻³ para respectivamente TEOS:Etanol:H₂O:HCl:NH₄OH. A solução resultante é levada à estufa a 50° C por 24 horas.

[082] Após a etapa de envelhecimento o aerogel formado, e este foi lavado em solvente alcoólico e orgânico apolar e depois derivatizado com um clorosilano em solução de solvente apolar a uma razão molar de metil:Si equivalente a (0.1-10)(0.1-10). O gel derivatizado é diluído em solvente apolar e sonificado por um período de 2 a 120 minutos para a deposição de um filme via a técnica de *dipcoating*. Preferencialmente o aerogel formado é lavado em etanol e hexano e depois derivatizado com trimetilclorosilano, em solução de hexano a uma razão molar de metil:Si equivalente a 1:1.83. O gel derivatizado é diluído em hexano e sonificado por um período de 20 a 25 minutos para a deposição de um filme via a técnica de *dipcoating* ou *spin coating*, preferencialmente *dipcoating*.

EXEMPLOS

[083] 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. Os experimentos aqui detalhados foram feitos a partir das condições preferenciais, descritas no item anterior.

Revestimentos preparados via Metodologias 1 e 2 sem camada de adesão.

Ângulo de Contato e Histerese Angular

[084] As medidas de ângulo de contato e histerese angular foram realizadas para os substratos preparados via metodologia 1, onde foram encontrados valores em torno de 161°±2° para o ângulo de contato estático e de 11° para a histerese angular (Figura 5).

[085] Para a metodologia 2, os valores medidos do ângulo de contato foram em torno de 167°±2° e para a histerese angular em torno de 2° (Figura 6).

[086] O filme de nanopartículas de sílica recoberto com PTFE apresenta uma ótima superhidrofobicidade dinâmica (elevado ângulo de contato, 167°) e uma

baixa histerese angular (o filme tornou-se um revestimento com propriedade autolimpante).

Índice de Refração e Transmitância Óptica

[087] A Figura 7 apresenta as medidas de transmitância óptica para a região do visível onde é possível observar que, para a metodologia 1, há uma transmitância óptica acima da transmitância do vidro, no entanto ainda baixa para ser considerado um revestimento antirrefletor. Na metodologia 2, há uma melhora na transmitância do conjunto. No entanto, apesar do filme resultante ser transparente, a transmitância ainda é baixa para que o revestimento seja considerado antirrefletor ideal (filme com transmitância de conjunto substrato + filmes em torno de 99%).

[088] Foram realizadas medidas de transmitância com luz polarizada, sendo que para a polarização P temos a mesma paralela, enquanto a polarização S apresenta-se como sendo perpendicular ao plano de incidência do feixe. Na Figura 8 tem-se o gráfico com luz polarizada a um ângulo de 20° para polarização P, onde se observa a transmitância na região do visível para os filmes das metodologias 1 e 2 comparados com uma lâmina de vidro limpa.

[089] Além de medidas com polarizada na direção P, foram realizadas medidas com polarização S, para verificar o comportamento das curvas de transmitância para ambas as polarizações com um ângulo de incidência de 20° . Desta forma na Figura 9 são apresentadas as medidas de transmitância para polarização S, onde se observa na região do visível os valores obtidos para os filmes das metodologias 1 e 2 comparados com uma lâmina de vidro sem filme.

[090] Ao comparar as curvas de transmitância apresentadas nas Figuras 8 e 9 com as curvas da Figura 7 é possível observar que mesmo com luz polarizada com um ângulo de incidência de 20° o decréscimo da transmitância é muito baixo, sendo menos de 2% para a polarização S, ou seja, mesmo em ângulo com luz polarizada os filmes das metodologias 1 e 2 apresentam boa transmitância óptica. Foram também realizadas medidas de transmitância óptica na região do infravermelho (Figura 10).

[091] A Figura 11 apresenta as curvas de transmitância com polarização P, com um ângulo de incidência de 20° , para a região do infravermelho. Com polarização S a um ângulo de incidência de 20° obteve-se as curvas de transmitância apresentadas na Figura 12.

[092] Ao compararmos as medidas de transmitância obtidas na região do visível e na região do infravermelho é possível observar que para o infravermelho os valores são maiores, indicando uma melhor transmitância. O mesmo ocorre, porque os comprimentos de ondas incidentes na região do infravermelho são maiores do que os da região do visível, assim verifica-se a possibilidade dos agregados micrométricos, formado pelas nanopartículas de sílica, causarem espalhamento de luz na região do visível.

Revestimentos preparados via Metodologia 3 sem camada de adesão.

Ângulo de Contato e Histerese Angular

[093] Para o filme obtido via metodologia 3, os valores de ângulo de contato foram em torno de 155° , e da histerese angular baixa, em torno de 2° (Figura 13). Podemos verificar que a partir de uma superfície hidrofílica obtivemos uma superhidrofóbica, apenas diminuindo a energia de superfície ao adicionarmos o PTFE, e nanotexturizando a mesma pela deposição via PVD do PTFE.

[094] Devido ao baixo valor da histerese angular e ao alto ângulo de contato o filme apresenta propriedades de autolimpeza (*self-cleaning*). Pode-se observar na Figura 14, que a superfície do filme repele a água, desta forma, apresenta a capacidade de remover os contaminantes da superfície, num processo de autolimpeza provocado pelo deslocamento das gotas que arrastam as impurezas depositadas na superfície.

Índice de Refração e Transmitância Óptica

[095] Mediram-se os valores dos índices de refração, utilizando a técnica de elipsometria, dos filmes de aerogel de sílica sendo de aproximadamente 1.28, para o aerogel menos poroso (com baixo volume de etanol), e de 1.22 para o aerogel mais poroso (produzido com alto volume de etanol). O índice de refração do PTFE é de 1,35, no entanto nessa metodologia o filme de PTFE é tão fino, de modo a interferir o menos possível ao conjunto da metodologia 3,

pois nesse conjunto o filme que atua como um revestimento interferométrico é o filme de aerogel de sílica e as nanopartículas de sílica continuam atuando como um revestimento não homogêneo de índice gradual. A Figura 15 apresenta as curvas de transmitância em incidência normal para os filmes da metodologia 3 na região do visível.

[096] Foram realizadas medidas em ângulo com luz polarizada (Figura 16) para a transmitância em polarização P, paralela ao plano de incidência do feixe, a um ângulo de 20° .

[097] A Figura 17 mostra as curvas de transmitância para a metodologia 3 com polarização S, perpendicular ao plano de incidência do feixe, a um ângulo de 20° .

[098] Comparando todas as curvas de transmitância, observa-se que mesmo em ângulo e com luz polarizada a perda de transmitância é muito baixa, cerca de 1% para a região do visível. As Figuras 15-17 mostram que os filmes da metodologia 3 apresentaram altos valores de transmitância óptica, sendo de fato filmes com propriedades antirrefletoras para região do visível, no entanto a medida que o comprimento de onda diminui, abaixo de 650nm, percebe-se que a transmitância começa a diminuir, isso se deve possivelmente aos agregados micrométricos de nanopartículas de sílica que causam fenômenos de espalhamento. No filme que contém o aerogel de sílica, ocorre mesmo fenômeno de perda de transmitância óptica para comprimentos de onda menores que 650nm, o que de fato é esperado, pois um aerogel poroso, dependendo do tamanho de seus poros pode causar espalhamento de luz da mesma maneira que os agregados de nanopartículas de sílica.

[099] Foram também realizadas medidas de transmitância para a região do infravermelho, para incidência normal as curvas referentes a metodologia 3 estão apresentadas na Figura 18, onde podemos observar que os valores de transmitância são bem altos. Nessa faixa de comprimento de onda o conjunto da rota 3 atua como um revestimento antirrefletor dentro do denominado "estado da arte" apresentando uma transmitância acima de 99,5% na faixa de comprimento de onda de 1600nm e 2100nm.

[100] As medidas de transmitância apresentadas na figura anterior mostram que os filmes são antirrefletores e apresentam uma transmitância bem maior que a do vidro nessa região do espectro, no entanto a medida que diminuimos o comprimento de onda a transmitância óptica diminui, mantendo-se acima da transmitância do substrato de vidro com mais de 4%, o que já é significativo para algumas aplicações. A Figura 19 apresenta as curvas de transmitância para polarização P a um ângulo de incidência de 20°, onde é possível observar o comportamento antirrefletor dos filmes da metodologia 3, da mesma maneira que na Figura 18.

[101] Foram realizadas medidas de transmitância com polarização S a um ângulo de 20° para a região do infravermelho, as curvas obtidas estão apresentadas na Figura 20.

[102] As curvas de transmitância com luz polarizada na região do infravermelho apresentaram uma perda de menos de 2% na transmitância óptica quando comparada com as curvas de incidência normal, o que mostra que os filmes obtidos são de boa qualidade, em termos de transmitância óptica, não apenas para incidência normal, mas sim para altos ângulos de incidência e com luz polarizada. As medidas de transmitância óptica para os filmes da metodologia 3 apresentaram um grande avanço em termos da obtenção de revestimentos antirrefletores com propriedades autolimpantes em substratos de vidro. Os filmes possuem propriedades antirrefletoras, que para algumas faixas de comprimento de onda apresentam refletividade menor que 1%, apresentando uma transmitância óptica acima de 99%, e uma baixa perda de transmitância com luz polarizada em altos ângulos de incidência do feixe, menos de 2%.

[103] Desse modo, o processo/método revelado no presente pedido de patente permite a obtenção de uma superfície superhidrofóbica e refletora que apresenta a possibilidade de aplicações diversas e sem limitação como, por exemplo, no recobrimento de janelas de aeronaves e automóveis, superfícies de difícil acesso em edificações como teto e janelas, células solares, lentes em óculos, máquinas fotográficas, sensores e dispositivos ópticos em geral. Por

exemplo, em edificações, as propriedades superhidrofóbicas propiciam a autolimpeza destas superfícies com a simples ação da chuva ou com um fluxo d'água. Por outro lado, elas permitem maior passagem da luz, aumentando a eficiência destes componentes ou de dispositivos em geral.

[104] Esse revestimento consiste em três camadas, a saber, nanopartículas de sílica, aerogel de sílica e politetrafluoretileno, depositados por processos simples e de baixo custo. Dependendo do substrato e da aplicação, o revestimento apresenta ainda uma camada de adesão entre o substrato transparente e as nanopartículas de sílica. Especificamente na condição do vidro como substrato, utiliza-se uma camada de adesão produzida a partir de uma solução aniônica e outra solução catiônica.

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

Reivindicações

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO SUPERHIDROFÓBICO ANTIRREFLETOR **caracterizado** por compreender a etapa de deposição de nanopartículas via *dipcoating* ou via *spin coating* em um substrato transparente.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por adicionalmente compreender a etapa de deposição de filme polimérico via evaporação resistiva.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** por adicionalmente compreender a etapa de deposição de camada de aerogel, camada esta que está entre as nanopartículas e o filme polimérico.
4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** por adicionalmente compreender a etapa prévia de aplicação de pelo menos uma camada obtida a partir da combinação da solução aniônica e da solução catiônica.
5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo substrato transparente ser vidro com índice de refração entre 1,3 e 1,9.
6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelas nanopartículas serem nanopartículas de sílica.
7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo filme polimérico ser um filme do polímero politetrafluoroetileno.
8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pelo filme polimérico ser um filme do polímero politetrafluoroetileno.
9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo filme polimérico ser um filme do polímero politetrafluoroetileno.
10. Produto **caracterizado** por ser obtido pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

Figuras

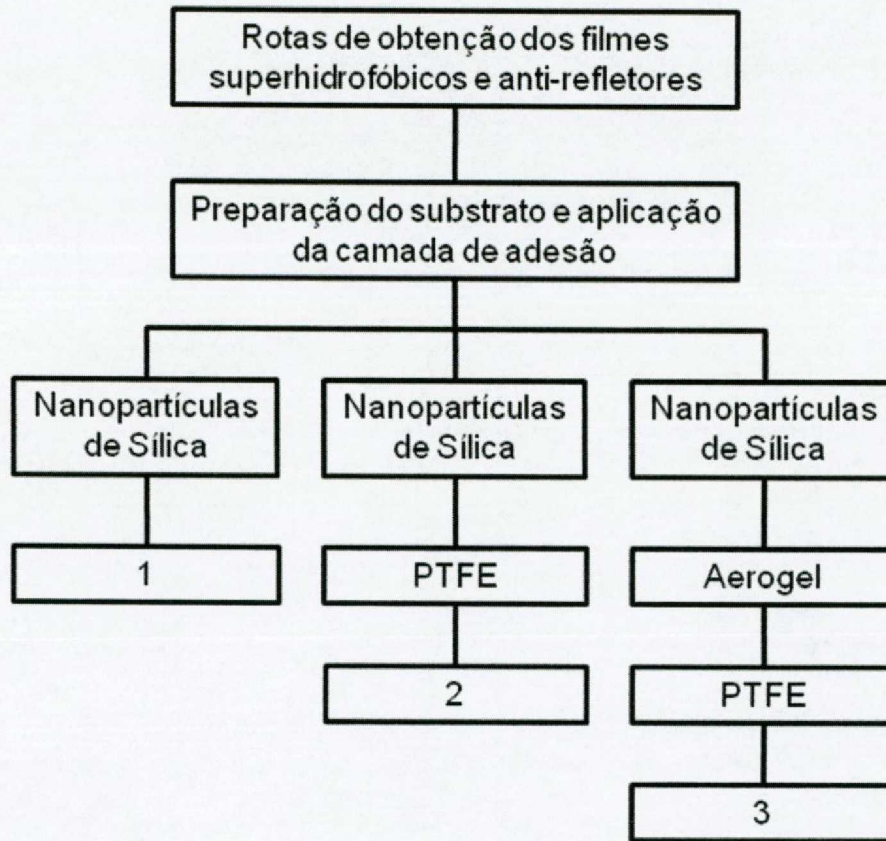


Figura 1

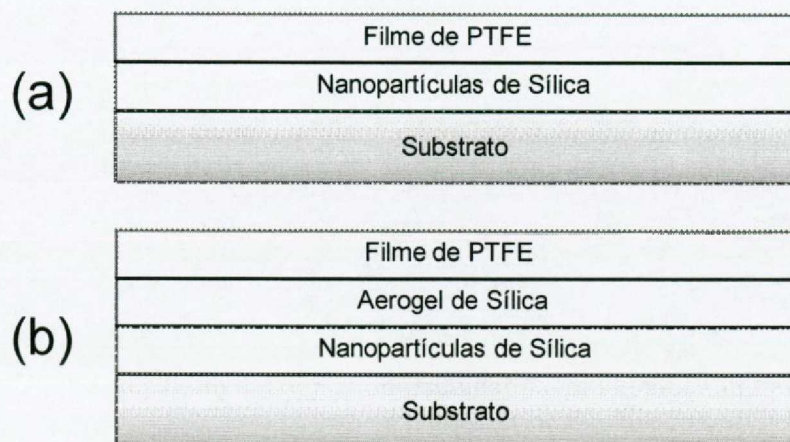


Figura 2

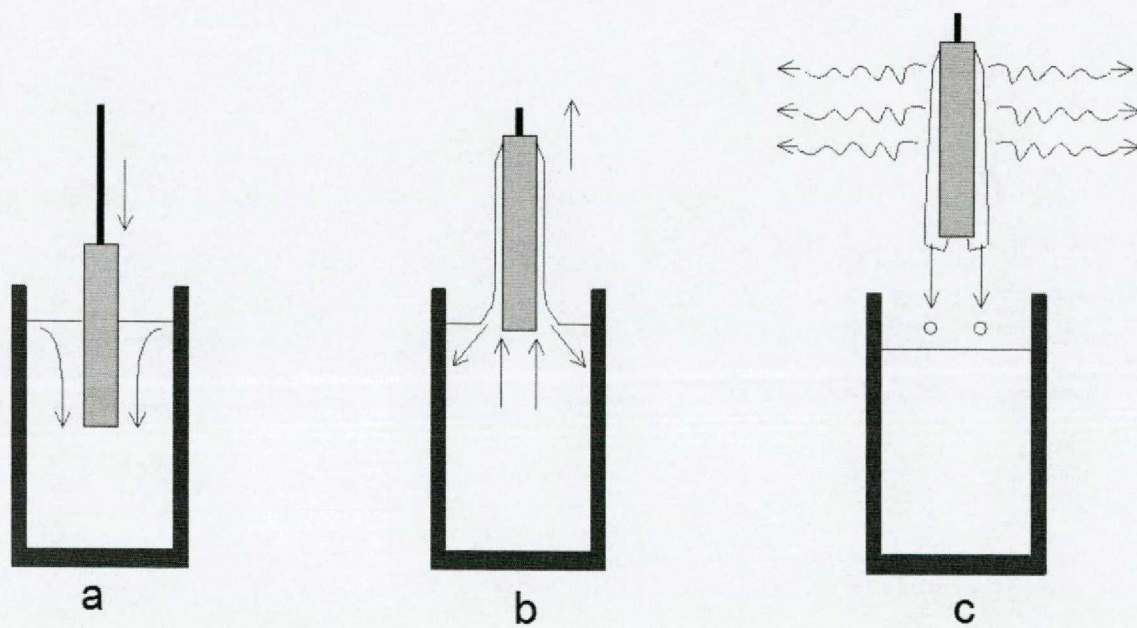


Figura 3

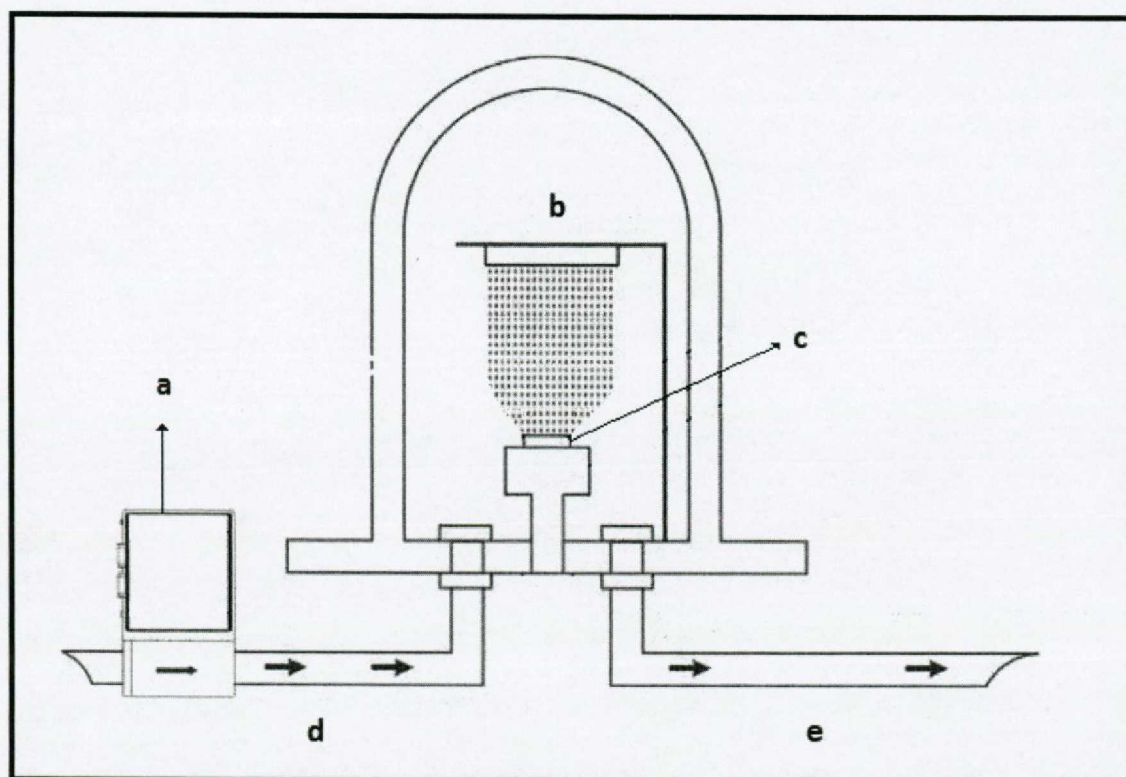


Figura 4

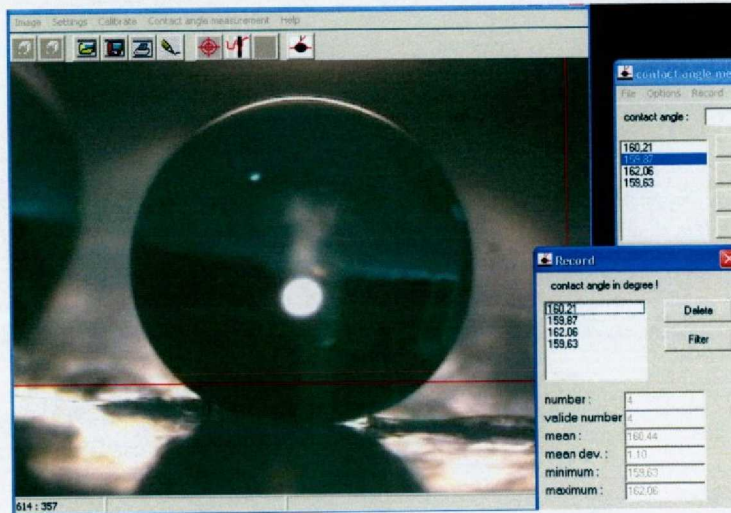


Figura 5

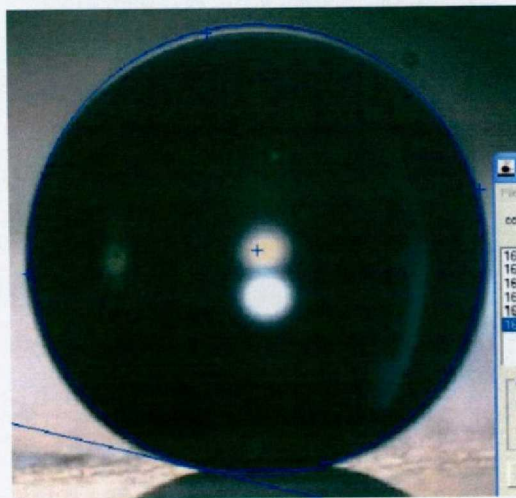


Figura 6

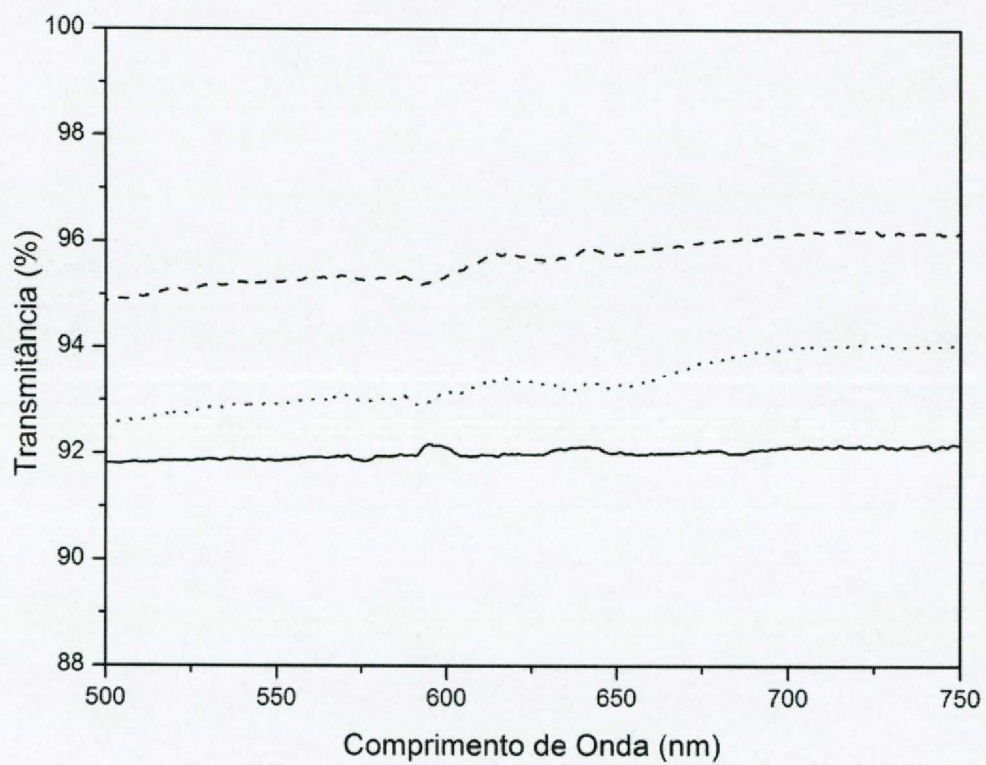


Figura 7

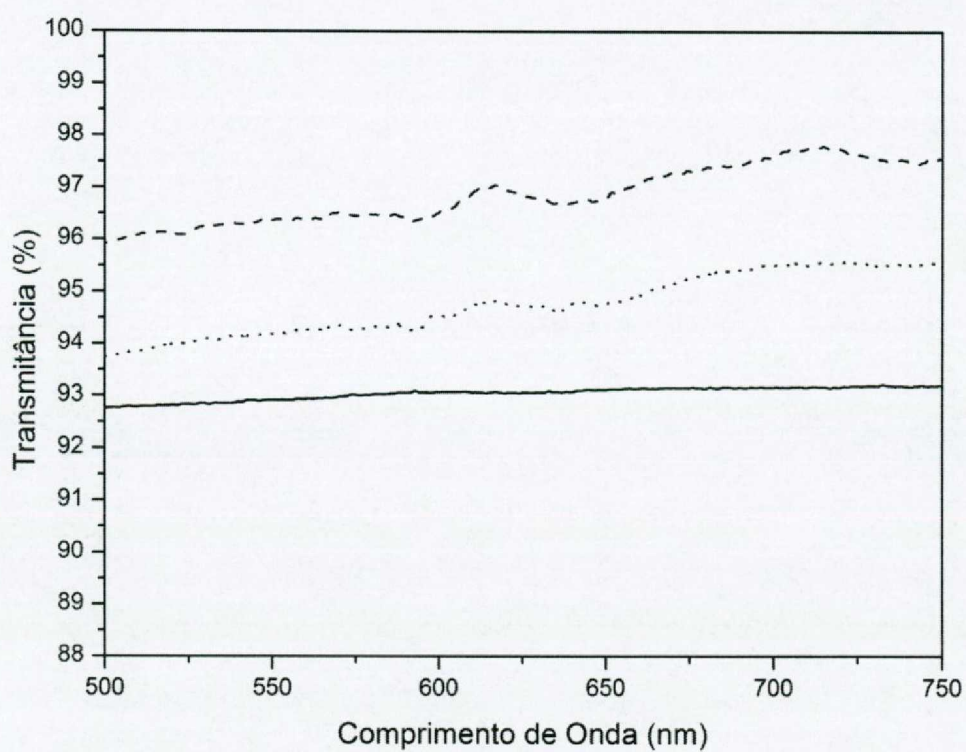


Figura 8

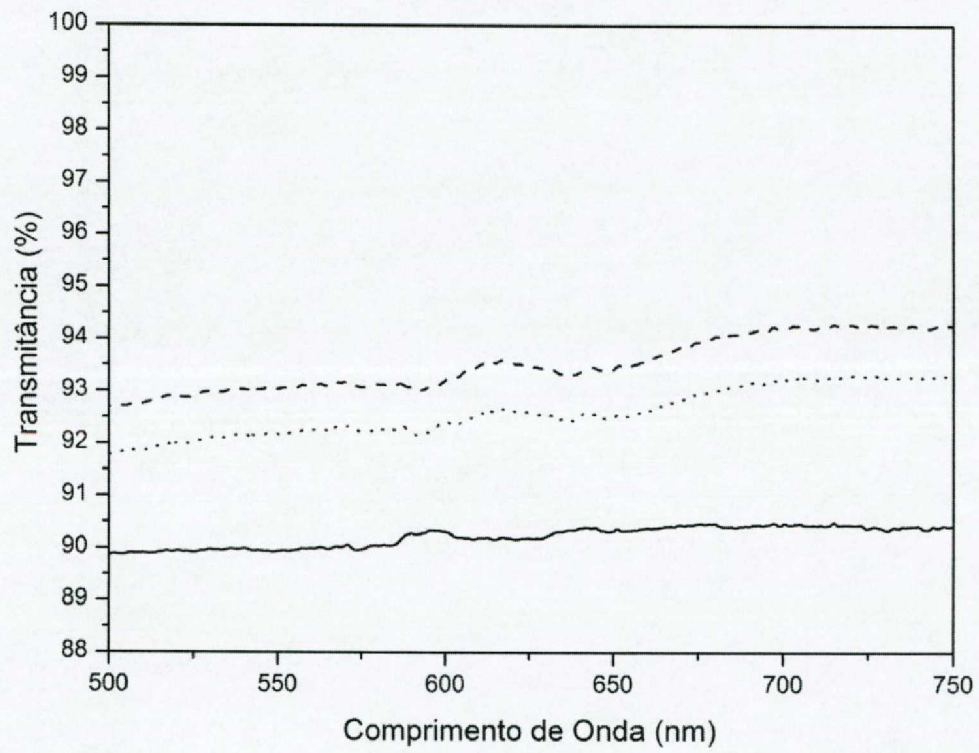


Figura 9

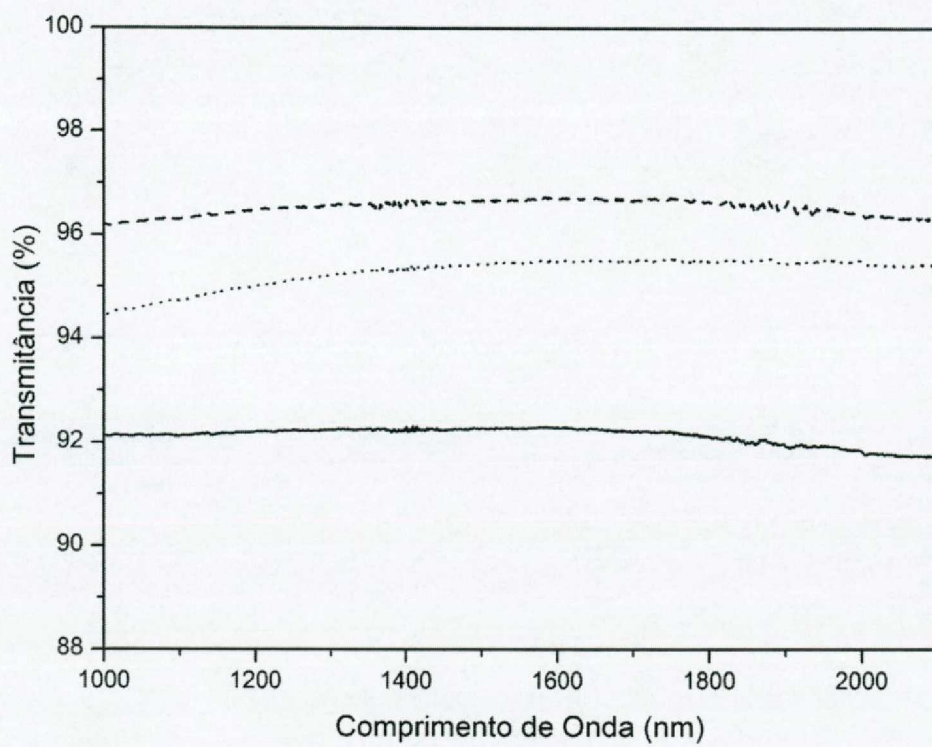


Figura 10

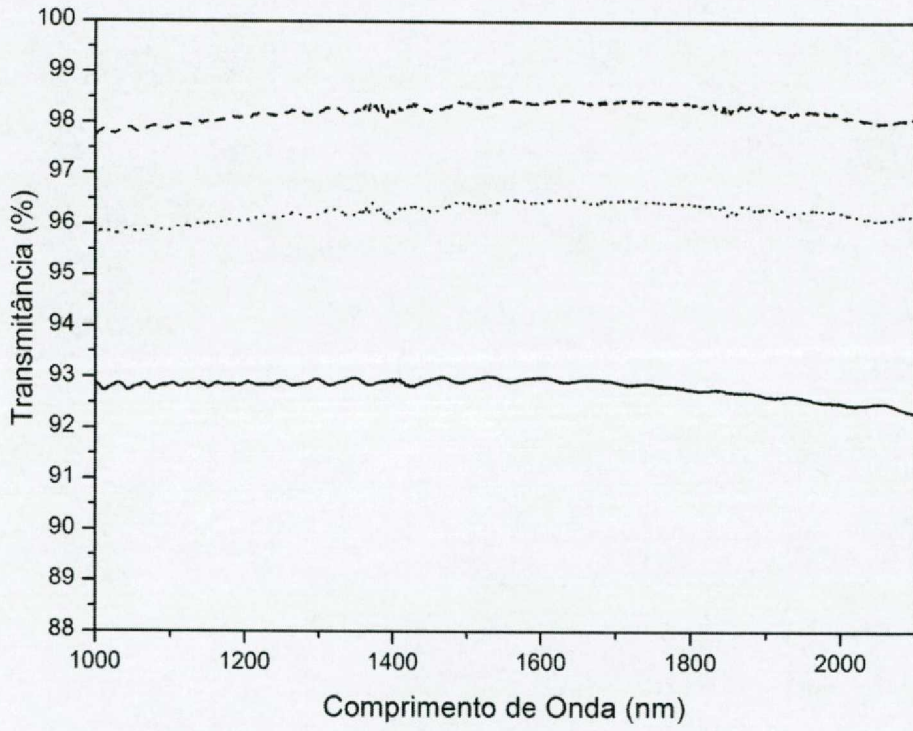


Figura 11

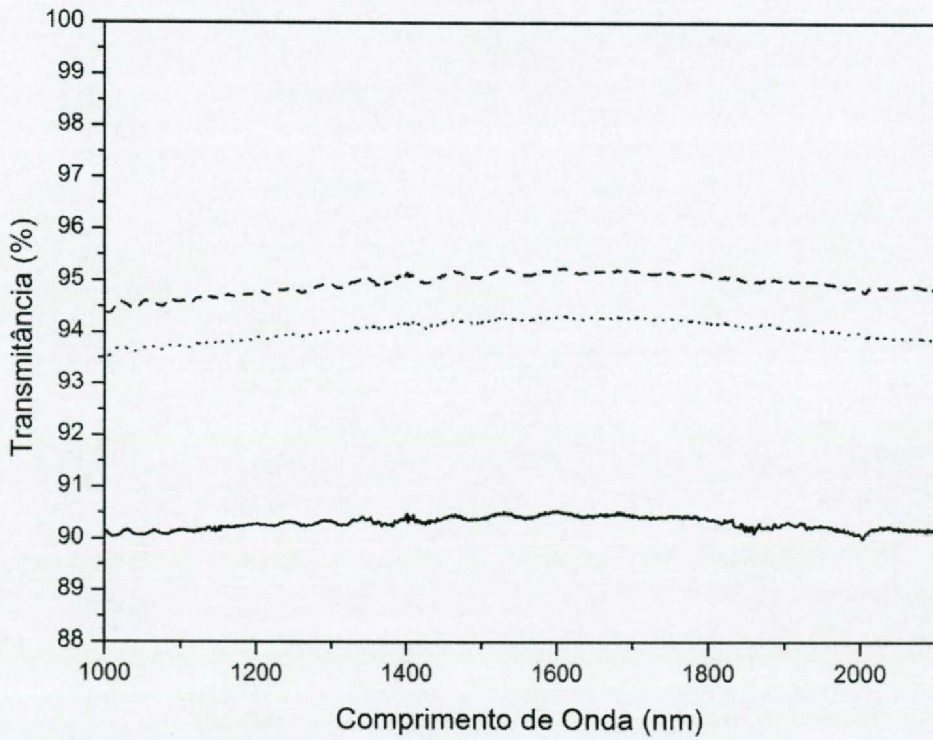


Figura 12

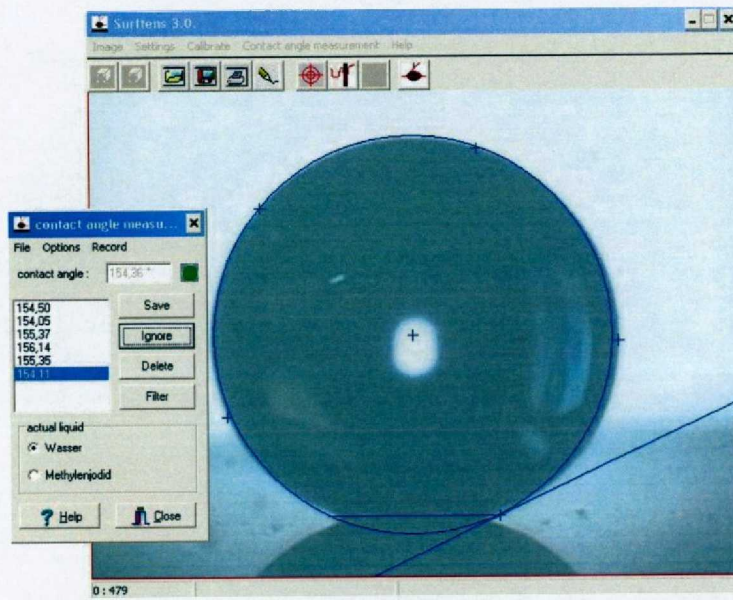


Figura 13

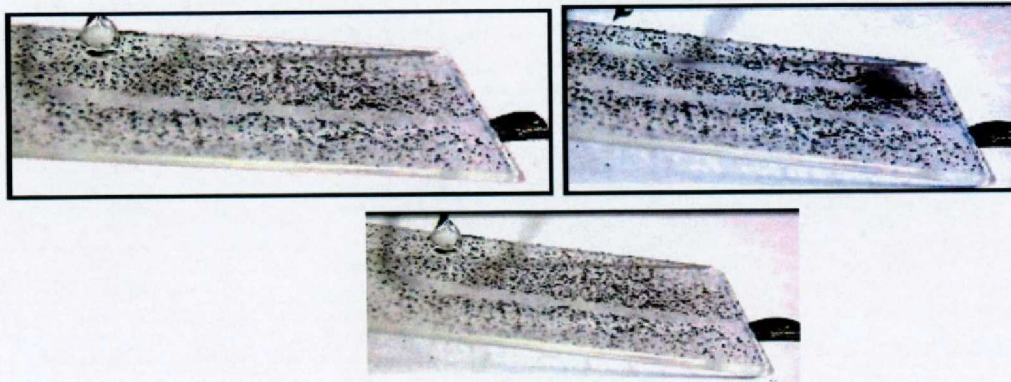


Figura 14

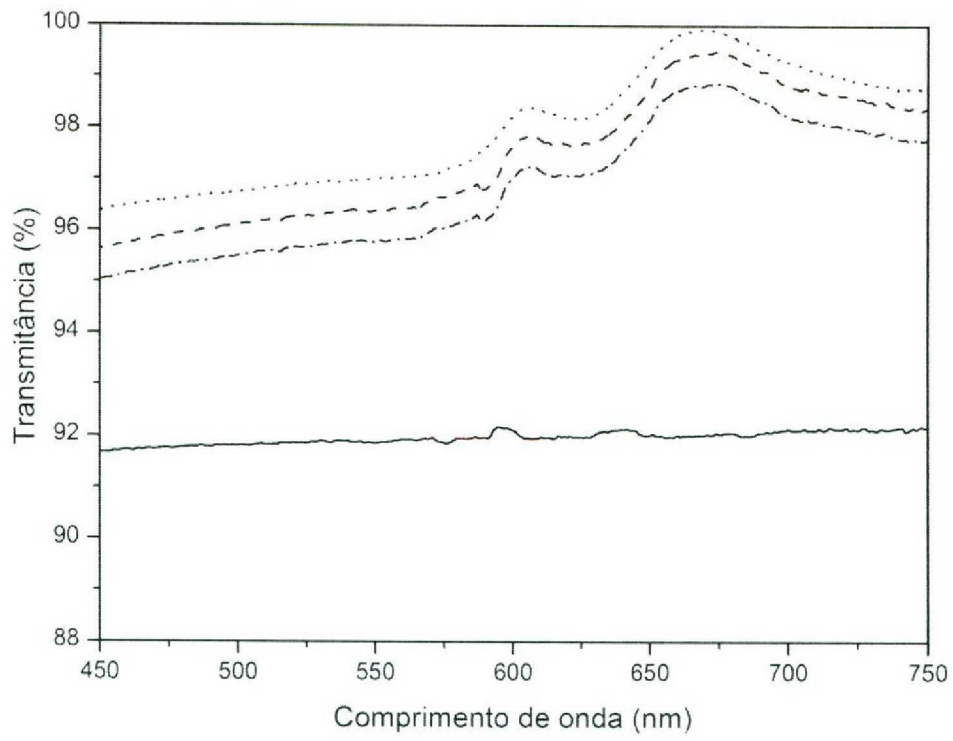


Figura 15

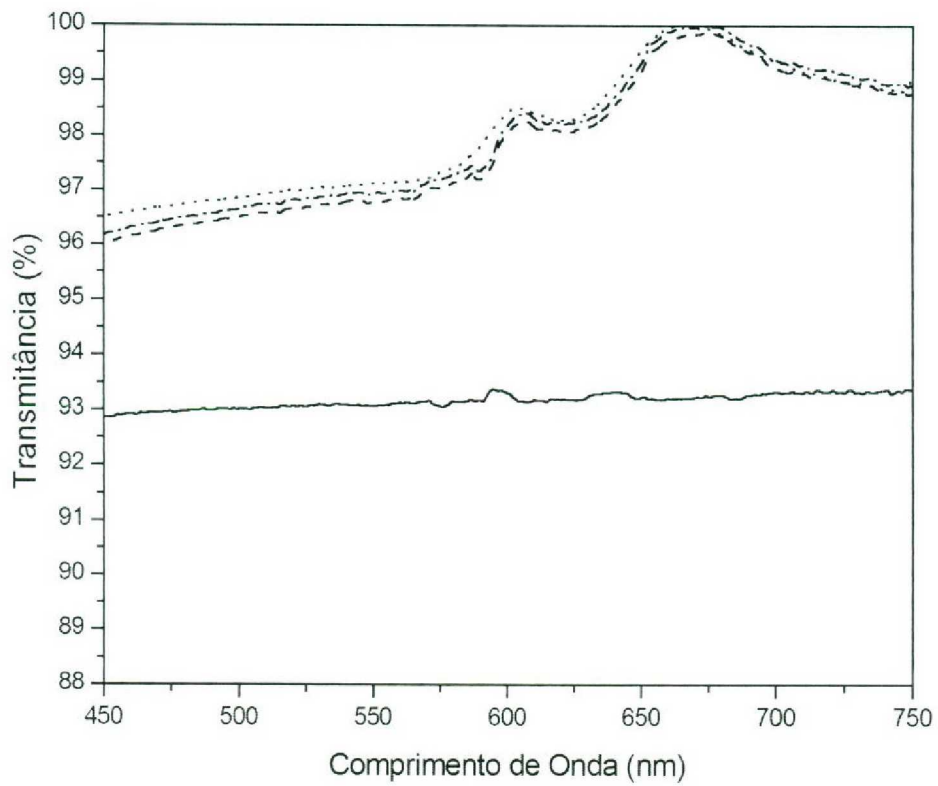


Figura 16

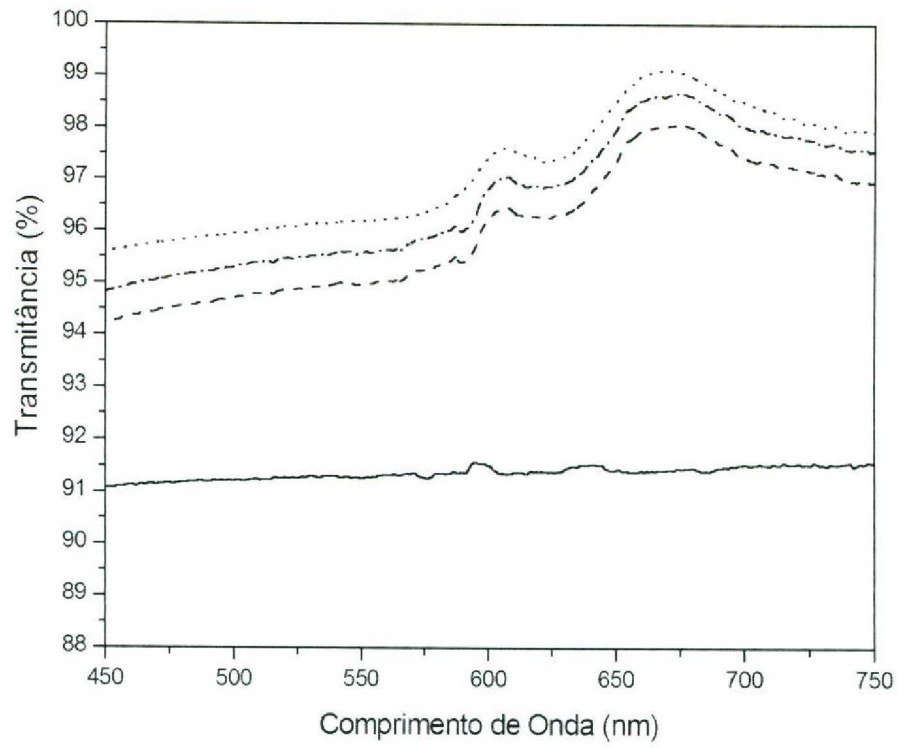


Figura 17

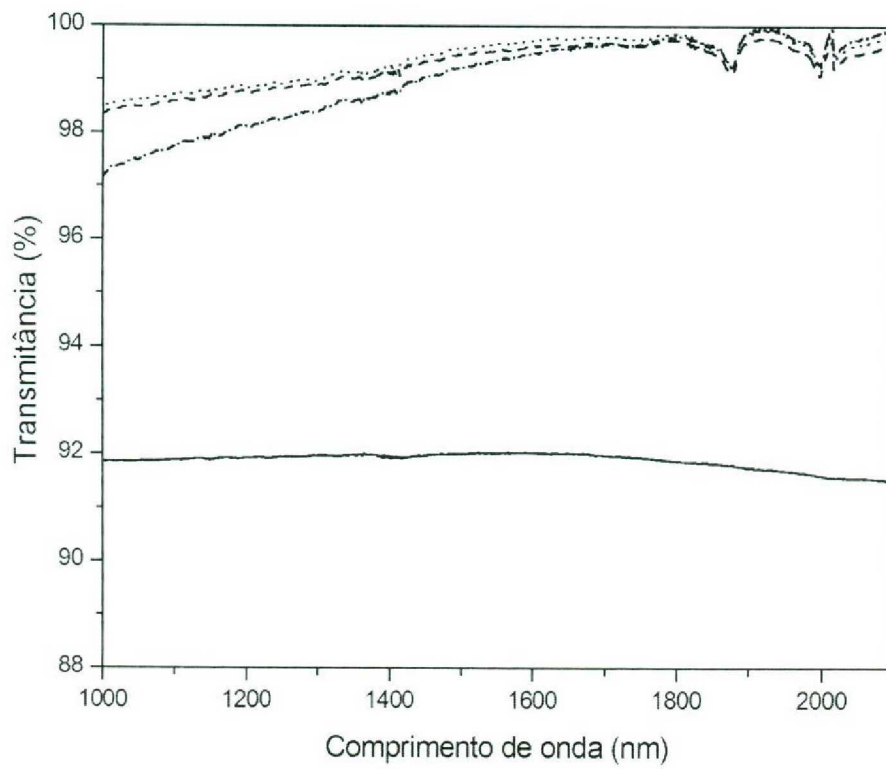


Figura 18

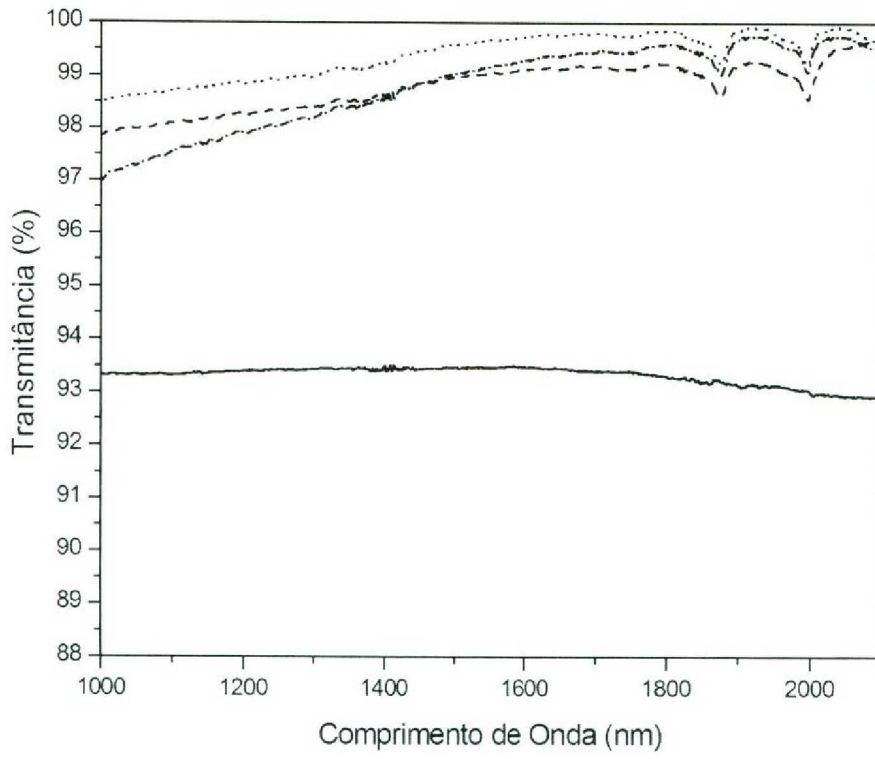


Figura 19

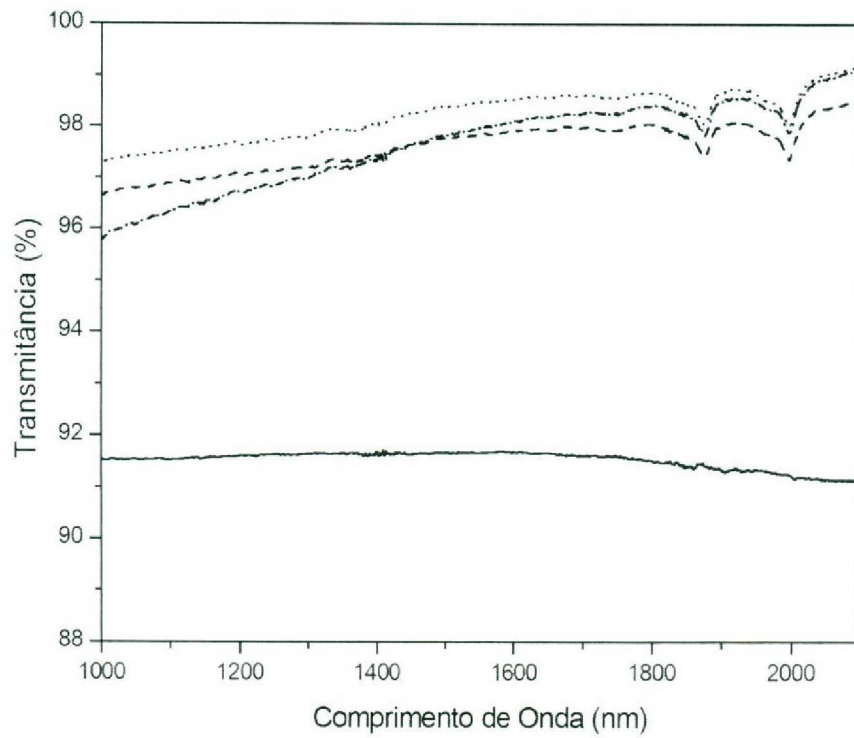


Figura 20

Resumo**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE REVESTIMENTO SUPERHIDROFÓBICO
ANTIRREFLETOR E PRODUTO ASSIM OBTIDO**

A presente invenção refere-se a um processo de obtenção de um revestimento superhidrofóbico e antirrefletor que compreende a etapa de deposição de nanopartículas via *dipcoating* ou via *spin coating* em um substrato transparente e ao produto que é obtido a partir do referido processo. Especificamente, o referido processo também compreende a etapa de deposição de filme polimérico via evaporação resistiva. A presente invenção situa-se nas áreas da Química e da Engenharia dos Materiais.