

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

(21) **PI0905108-2 A2**

(22) Data de Depósito: 26/03/2009
(43) Data da Publicação: 11/01/2011
(RPI 2088)



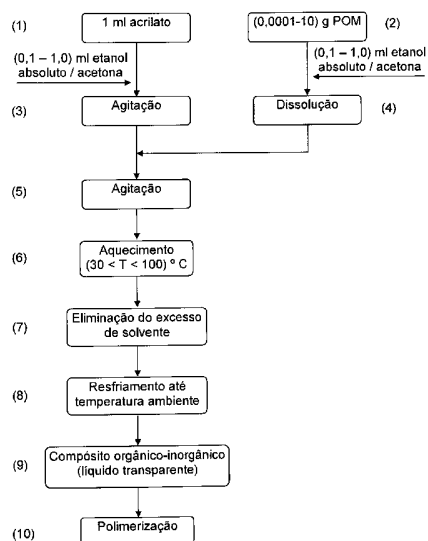
(51) *Int.Cl.:*
C09K 9/02
G03C 1/73

(54) Título: **MATERIAIS FOTOCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA E RESPECTIVOS MÉTODO DE OBTENÇÃO E USO**

(73) Titular(es): Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho-UNESP

(72) Inventor(es): CELSO MOLINA , HERNANE DA SILVA BARUD, MARCELO NALIN, SIDNEY JOSÉ LIMA RIBEIRO , YOUNES MESSADEQ

(57) Resumo: MATERIAIS FOTOCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA E RESPECTIVOS MÉTODO DE OBTENÇÃO E USO. A presente invenção refere-se a um material compósito, de matriz polimérica, no qual são incorporados materiais fotossensíveis, notadamente heteropoliânions (polioxometalatos POMs), particularmente ácido fosfotúngstico, ácido silicotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido silicomolibdico. A matriz polimérica é constituída preferencialmente por acrilato, metacrilato, acetato de celulose e hidroxipropilcelulose. Refere-se também ao processo para incorporação dos agentes fotossensíveis nas matrizes poliméricas e ao uso do dito produto obtido ao final do processo.





"MATERIAIS FOTOCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA E RESPECTIVOS MÉTODO DE OBTENÇÃO E USO"

A presente invenção refere-se um material compósito, de matriz polimérica, no qual são incorporados materiais fotossensíveis, notadamente polioxometalatos (POMs), particularmente compostos contendo heteropolianions de fórmula geral $[X_xM_mO_y]^{q-}$ (onde X = Si ou P e M = Mo ou W). O polímero é constituído preferencialmente por uma matriz à base de acrilato ou metacrilato, acetato de celulose ou hidroxipropilcelulose. Refere-se também ao processo para incorporação dos agentes fotossensíveis nas matrizes poliméricas e ao uso do dito produto obtido ao final do processo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

No documento JP2007246870 é apresentado um material fotocromico que é obtido pela dissolução de antraquinona em um polímero que contém um grupo éster em sua unidade estrutural. Este material fotocromico torna-se colorido quando submetido à radiação ultravioleta, sendo que esta coloração só é perdida quando submetido a aquecimento.

Em MX9801438 é apresentado um material que compreende um material polimérico composto por grupos éter ou radicais alcoxilados, aos quais são adicionados aditivos fotocromicos. O material polimérico preferencialmente tem uma temperatura de transição vítrea de no mínimo 51,6 °C e uma densidade de ligações cruzadas de 2 a 8 moles por litro. Quando aditivos fotocromicos são incorporados em tais materiais, a velocidade de reversão é elevada, enquanto que o nível da resposta fotocromica é relativamente independente de mudanças na temperatura. Os aditivos fotocromicos preferidos são

espiro(indolino)naftoxazinas, espiro(indolino)piridobenzoxacinas, espiro(bencidolino)naftoxazinas e estilbeno de octametil.

Um filme polimérico fotocromico é apresentado em JP2002138276, sendo caracterizado por partículas fotossensíveis de
5 prata halogenada, com diâmetro na faixa de 5 a 30 nm, dispersas em uma matriz polimérica.

Com o uso, no entanto, os materiais acima descritos perdem a capacidade de reversão, ou seja, perdem a propriedade de alterar sua cor a partir de um estímulo fotoelétrico ou necessitam de temperatura para
10 retornarem a sua coloração original. Ainda, o processamento necessário para a incorporação das partículas inorgânicas na matriz polimérica é complexo, de modo a elevar os custos finais desses materiais. Embora o efeito fotocromico reversível dos polioxometalatos seja conhecido de longa data, as matrizes nas
15 quais esses compostos foram introduzidos, até o momento, apresentam limitações, tais como, a dificuldade ou complexidade de preparação das matrizes hospedeiras, o tempo de preparo dos materiais e o tempo necessário para a total reversibilidade do efeito fotossensível.

DESCRIÇÃO SUMÁRIA DA INVENÇÃO

20 O material objeto desta patente tem uma taxa de perda de capacidade de reversão inferior às demais invenções nominadas, de modo a manter por um período de tempo mais longo a capacidade de alterar sua cor. Além disso, sua a velocidade de reversão pode ser aumentada com o aumento de temperatura. Devido ao elevado peso
25 molecular dos POMs, apenas uma pequena quantidade destes compostos precisa ser adicionada à matriz para se obter o efeito fotocromico. A grande solubilidade dos POMs em diversos solventes facilita o uso de diversas matrizes.

O material desenvolvido apresenta como característica principal o fenômeno de fotocromismo. Esse material é transparente quando em seu estado não excitado, mas sofre alteração de coloração quando exposto a radiação ultravioleta. Esse novo material fotossensível é um material compósito, no qual moléculas fotossensíveis de heteropolianions, particularmente ácido fosfotúngstico, ácido silicotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido silicomolibdico, são dispersas em uma matriz constituída preferencialmente à base de acrilato, acetato de celulose ou hidroxipropilcelulose.

O método para a obtenção deste material depende da matriz polimérica na qual as partículas de POMs serão incorporadas. No caso de incorporação em acrilato, uma solução de POMs é adicionada a uma solução de acrilato, a qual é posteriormente seca e polimerizada por radiação ultravioleta.

A obtenção de filmes fotossensíveis com matriz de acetato de celulose exige também duas etapas: (i) a preparação do dito acetato, a partir de celulose bacteriana tratada em meio ácido, com (ii) posterior incorporação de POMs.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A presente invenção é explicada pelas figuras anexadas.

A Figura 1 é um fluxograma que resume o procedimento para a preparação do compósito fotossensível.

A Figura 2 mostra dispositivos do compósito Acrilato/POM antes e após a irradiação com uma fonte laser.

A Figura 3 é um fluxograma que resume o procedimento para a preparação de acetato de celulose, usado como matriz para a incorporação do POM.

A Figura 4 é um fluxograma com o procedimento para a preparação de solução de compósito a partir do acetato de celulose obtido no processamento descrito na Figura 3.

5 A Figura 5 é um fluxograma com o procedimento para a preparação de solução de compósito a partir de hidroxipropilcelulose (HPC) obtida no processamento descrito na Figura 3.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O fenômeno da fotossensitividade em materiais
10 normalmente é definido como mudanças em quaisquer propriedades sob a exposição da luz. A interação luz-material pode resultar em alterações estruturais ou óticas. As primeiras incluem mudanças termodinâmicas como fotocristalização ou fotoamorfização, bem como variação da densidade (fotoexpansão ou fotocontração). As mudanças óticas são
15 atribuídas a variações do índice de refração (fotorefratividade) e do coeficiente de absorção (fotocromismo, fotoescurecimento ou fotobranqueamento).

De um modo geral, um material é dito fotocromático quando altera sua transmissão ótica quando exposto aos efeitos da luz
20 solar ou laser. O primeiro fenômeno fotocromático em vidros foi observado em 1949 por S. D. Stookey (STOOKEY, S. D., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45-1 (1953), p.115). Ele demonstrou que vidros à base de sílica dopados com fluoretos alcalinos modificam suas colorações após exposição à luz ultra-violeta seguida de tratamento
25 térmico, sendo que estes materiais foram chamados de vidros foto-termo-refráteis. Ainda, foi demonstrado que a variação na coloração era devida à precipitação de fluoretos alcalinos ou nanopartículas metálicas na estrutura vítrea e pode ser explicada em termos de interações na

interface vidro-cristal (Y. Shigesato, *Japanese Journal of Applied Physics*. Part 1, Regular Papers & Short Notes 30–7 (1991) 1457).

Efeitos fotocromáticos em materiais à base de WO_3 são bem conhecidos em filmes policristalinos (C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 60 (2000) 201). Nestes casos, o efeito somente
5 foi atingido pela exposição dos filmes à luz ultra-violeta ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$). O fenômeno de fotocromismo em vidros à base de WO_3 foi recentemente observado por G. Poirier *et al.* (BRPI0502711-0), onde observa-se a mudança de coloração do vidro quando o dito é exposto a lasers de
10 comprimentos de onda no ultravioleta, no visível e no infravermelho. O fenômeno é reversível por tratamento térmico a 150°C e o processo pode ser repetido inúmeras vezes sem a degradação das propriedades ópticas do vidro.

O termo polioxometalatos (POM) é aplicado a um vasto
15 grupo de estruturas aniônicas compostas por metais de transição e oxiânions (ex. ligados por íons óxidos compartilhados). O termo normalmente é aplicado a estruturas com 3 ou mais átomos de metais de transição dos grupos V e VI em seus estados superiores de oxidação (ex. V, Nb, Ta). Oxiânions são ions poliatômicos negativamente carregados
20 que contêm óxidos; podem ser vistos como bases conjugadas de um oxiácido correspondente, apesar de ambos complexos não serem necessariamente estáveis. As famílias mais extensas de oxiânions são a dos polioxomolibdatos e polioxotungstatos.

Dentre os principais campos de aplicação deste material
25 fotocromico podemos citar a confecção de indicadores de ultravioleta e dosímetros para ultravioleta. Outra aplicação interessante é a incorporação em tintas e vernizes para a fabricação de tintas fotossensíveis, as quais podem ser aplicadas sobre vidros ou acrílicos

transparentes: quando estes materiais são expostos ao UV do sol eles mudam de coloração, de modo a controlar-se a luminosidade dentro de um determinado ambiente. Como o efeito de coloração é reversível, assim que a fonte de UV é retirada, o material volta a ser transparente.

- 5 Além do controle da luminosidade, o filme fotossensível também bloqueia a radiação infravermelha. Outra possível aplicação é como *insulfilme* dinâmico em pára-brisas de carros e aviões.

No que se refere aos materiais fotocrômicos, podemos afirmar que a metodologia de preparação de um dispositivo sensível à
10 radiação ultravioleta usando o acrilato como matriz polimérica é bem mais simples que a metodologia empregada na preparação de dispositivos semelhantes que empregam a metodologia sol-gel ou ainda como descrita nas patentes citadas.

No caso dos materiais eletrocromicos, por exemplo,
15 quando falamos em "janelas inteligentes", existe uma complexidade grande na preparação das mesmas, pois são necessários vários depósitos de camadas contendo diferentes componentes para que o processo seja possível, o que demanda um longo tempo de preparo além de dificuldades de execução e alto custo. Ainda no caso das janelas
20 inteligentes, o efeito de mudança de cor é conseguido somente pela aplicação de uma corrente elétrica. No caso dos acrilatos ou no caso do acetato de celulose contendo polioxometalatos, o efeito de mudança de cor pode ser conseguido tanto pela exposição à luz solar (UV) como pela aplicação de uma corrente elétrica. Neste caso o efeito pode ser
25 revertido também de duas maneiras, seja pela inibição, ou ausência, da radiação ultravioleta, seja pela aplicação de uma corrente elétrica.

Os elementos químicos presentes em vidros e responsáveis pelos efeitos fotossensíveis são o tungstênio e o

molibdênio, que são provenientes dos óxidos WO_3 e MoO_3 respectivamente. Entretanto, nos vidros existe uma limitação de concentração dos óxidos, a partir da qual este deixa de ser transparente, além do efeito de mudança de coloração somente ser alcançado através da irradiação da amostra utilizando uma fonte laser. A idéia de utilização dos polioxometalatos (POMs) como fonte de íons tungstênio ou molibdênio se deve ao fato que nos POMs esses íons formam estruturas particularmente interessantes, contendo uma grande quantidade de átomos dos metais de transição, o que pode ser interessante para melhorar o efeito fotossensível observado nos vidros (pois aumenta consideravelmente a concentração dos íons W ou Mo) e também produzir materiais com potenciais aplicações em óptica não-linear, uma vez que as estruturas dos POMs são altamente polarizáveis.

A polarizabilidade de um átomo ou de uma estrutura é de suma importância para essa aplicação. Entretanto, a incorporação dos POMs nos vidros, usando a técnica de preparação convencional de fusão, seguida de resfriamento, encontra algumas dificuldades, pois os POMs se decompõem em temperaturas da ordem de $500\text{ }^\circ\text{C}$ e a grande maioria das composições vítreas são preparadas em temperaturas bem acima ($900\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$).

A alternativa é incorporar os POMs em matrizes de baixa temperatura de fusão, porém até o momento nenhum resultado satisfatório foi obtido. Assim, outra alternativa encontrada foi a preparação de materiais empregando a metodologia sol-gel. Os materiais preparados usando essa técnica apresentaram boas propriedades fotossensíveis, inclusive a reversibilidade do efeito; entretanto, o grande tempo gasto para a preparação de amostras com boa qualidade óptica (em média 1 mês), é um fator negativo do ponto de vista comercial.

A quantidade de POM influencia diretamente em dois fatores: o primeiro diz respeito a intensidade da coloração, sendo que quanto maior a concentração de POM, mais intensa é a coloração após a exposição do material à radiação ultravioleta. O segundo diz respeito ao tempo para a total reversibilidade do efeito ou seja, quanto mais intenso é o efeito, maior é o tempo para a total reversão.

Com o intuito de melhorar as propriedades reversíveis e facilitar a metodologia de preparação, outras matrizes foram estudadas, mantendo sempre como foco principal simplificar ao máximo a metodologia, bem como minimizar o custo e o tempo de preparação. Assim, os POMs foram adicionados a polímeros como o acrilato e acetato de celulose. Os resultados foto e eletrocrômicos destes últimos materiais foram os mais promissores, sendo que o efeito fotossensível pode ser conseguido através de iluminação solar ou pela aplicação de uma corrente elétrica.

Isso posto, a presente invenção refere-se ao desenvolvimento de um novo material, mais especificamente um composto polimérico, com propriedades foto e eletrocrômicas.

Ainda, a presente invenção refere-se também ao método de processamento para a obtenção desses compósitos. O processamento consiste, de uma maneira geral, em pelo menos nas seguintes etapas:

- a) preparação da matriz polimérica na qual será incorporado o POM, preferencialmente acrilato, metacrilato, acetato de celulose ou hidroxipropilcelulose;
- b) preparação de solução de POM, preferencialmente alcoólica, aquosa ou cetônica;
- c) incorporação da solução de POM na matriz e subsequente homogeneização;

- d) evaporação do excesso de solvente;
 - e) polimerização do compósito; e
 - f) secagem, no caso do acetato de celulose; e
 - g) deposição do material compósito em substrato de vidro
- 5 contendo ITO (óxido de índio e estanho).

A invenção é melhor explicada pelos seguintes exemplos, que não a restringem.

Os polioxometalatos preferencialmente utilizados para a elaboração dos materiais compósitos são os heteropolianions: ácido

10 fosfotungístico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), ácido silicotungístico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$), ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) e ácido silicomolibdico ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$).

01 – Incorporação de POMs em matriz acrílica

Uma das formas preferidas para a preparação de

15 compósitos fotossensíveis é a inserção de polioximetalatos em uma matriz polimérica, preferencialmente da família dos acrilatos, particularmente acrilatos ou metacrilatos.

A razão de POM a ser adicionado ao polímero depende principalmente da espessura do material e/ou da intensidade da

20 coloração que se deseja obter. Assim, a relação, em massa, polímero:POM é preferencialmente entre 10.000:1 e 1:1.

De acordo com o fluxograma da Figura 1, um volume determinado de acrilato é acondicionado em um recipiente (1). A esta

quantidade de acrilato é adicionada uma quantidade determinada de

25 acetona ou etanol, na razão acrilato:solvente entre 1:0,1 e 1:1, de modo a diminuir a viscosidade daquele composto.

Mantendo-se uma relação volumétrica preferencialmente entre 1:1 até 10.000:1 de acrilato:POM, dissolve-se o polioxometalato no mesmo solvente usado para diminuir a viscosidade do acrilato (2).

Esta solução de POM é adicionada ao acrilato (3, 4 e 5),
5 mantendo a mistura em agitação temporariamente, para que ocorra homogeneização dos componentes.

O excesso de solvente da mistura é posteriormente retirado através de aquecimento em temperaturas preferencialmente entre 30 e 100 °C (6). O material é então resfriado até a temperatura
10 ambiente (8).

Esse procedimento permite a obtenção do compósito orgânico-inorgânico (acrilato-POM) no estado líquido (9).

A partir do compósito líquido (9) é possível obter monólitos ou filmes fotossensíveis, como os demonstrados na Figura 2.

15 Para a obtenção de monólitos, é necessária a polimerização da matriz polimérica (10). No exemplo em questão, no qual uma resina acrílica com cura através de radiação ultra-violeta foi utilizada, acondiciona-se o compósito em um recipiente com a geometria desejada e posteriormente expõe-se o conteúdo à radiação ultravioleta
20 (380 - 1 nm) de qualquer intensidade até que ocorra a polimerização da resina. O tempo de exposição à radiação ultravioleta é proporcional à intensidade da radiação e ao volume do compósito que está sendo preparado. O material compósito fotossensível é então retirado de seu molde.

25 É possível também a obtenção de monólitos utilizando-se resinas acrílicas polimerizáveis através de temperatura.

Outra configuração de interesse na obtenção do material compósito fotossensível é na forma de filmes, partindo-se do compósito

líquido (9). Uma modalidade preferida de obtenção de filme é através da imersão de um substrato na solução do compósito líquido. Neste caso, a espessura da camada depositada é controlada variando-se a velocidade de imersão/emersão e/ou a viscosidade do compósito. A espessura pode variar de alguns nanômetros até centenas de microns. Após o processo de imersão/emersão o filme é exposto à radiação ultravioleta (380 - 1 nm) de qualquer intensidade até que ocorra a polimerização do acrilato. O tempo de exposição à radiação ultravioleta é proporcional à intensidade da radiação e ao volume do compósito que está sendo preparado.

Ainda, outra forma preferida para a obtenção de filme a partir da solução do compósito consiste em depositar uma alíquota da dita solução sobre um substrato e rotacioná-lo. Assim, sob rotação ocorre o espalhamento homogêneo do compósito sobre a superfície do substrato. A espessura do filme é alterada variando-se a velocidade de rotação e/ou a viscosidade do compósito líquido, obtendo-se filmes com espessura entre alguns nanômetros até alguns microns. Após o processo de rotação, o filme é exposto à radiação ultravioleta (380 - 1 nm) de qualquer intensidade até que ocorra a polimerização. O tempo de exposição à radiação ultravioleta é proporcional à intensidade da radiação e ao volume do compósito que está sendo preparado.

2 – Incorporação de polioxometalatos em Acetato de Celulose (AC) e em hidroxipropilcelulose (HPC)

25

2a – Síntese do acetato de celulose (AC)

Na modalidade preferida para a obtenção de acetato de celulose (AC) para incorporação de polioxometalatos (POMs), conforme

descrito na Figura 3, submetem-se seções de celulose bacteriana úmidas (1) a tratamento térmico a 120 °C até secagem total (2). A espessura aproximada da celulose seca está entre 250 e 500 µm (3), sendo que tal espessura depende da espessura inicial da celulose de partida. Após
5 secagem, a celulose é triturada (4) e submetida a um meio reacional contendo ácido acético (concentração entre 0,01 e 1 mol/l), ácido sulfúrico (concentração entre 0,01 e 1 mol/l) e anidrido acético (concentração entre 0,01 e 1 mol/l). Este procedimento é uma adaptação do método de Sassi e Chanzy descrito em F. Sassi, H. Chanzy, *Cellulose*
10 2 (1995) 111–127.

Preferencialmente após um período de 24 horas (5), a reação é interrompida com a adição de água. A presença de um precipitado branco indica a formação do acetato de celulose (6). O precipitado é lavado (7) em água para eliminação do ácido acético
15 residual, e seco em estufa a 100 °C durante o período de 3 horas (8), obtendo-se finalmente o acetato de celulose (9).

2b – Preparação dos filmes de acetato de celulose-POM

De acordo com o fluxograma da Figura 4, seções de acetato de celulose com grau de substituição (GS) igual a 2,75 (1) são
20 dissolvidas (2) preferencialmente em diclorometano ou etanol com uma concentração constante de 8% em massa ou volume. Posteriormente adiciona-se o POM a essa solução nas concentrações de interesse, obtendo-se a solução do compósito (3). A concentração de POM
25 adicionada influenciará na coloração do compósito após ser exposto à radiação ultravioleta, ou seja, quanto maior a concentração mais intensa é a cor.

Os filmes de AC-POM são obtidos submetendo-se a solução (3) à técnica de evaporação de solvente ("casting"), na qual utiliza-se um aparelho extensor, o qual permite o controle da espessura do filme. A técnica de evaporação tem sido utilizada principalmente da
5 produção de filmes/membranas devido principalmente simplicidade de preparação. Consiste basicamente na dissolução de um soluto em um solvente (geralmente) volátil. Pode-se controlar a atmosfera de preparação (ambiente inerte, por exemplo), ou simplesmente permitir a evaporação do solvente, levando à coalescência das moléculas e
10 posterior formação de um filme.

2c – Preparação dos filmes de hidroxipropilcelulose (HPC)-POM

Na modalidade preferida para a preparação de filmes compósitos com matriz de hidroxipropilcelulose (HPC), de acordo com o
15 fluxograma da Figura 5, HPC (1) é dissolvido (2) preferencialmente em água ou etanol em uma faixa de concentração entre 20-30% em massa ou volume. POM nas concentrações de interesse (0,00001 a 1,0 molar) é então adicionado a tal solução, obtendo-se uma solução do compósito (3).

20 Os filmes de HPC-POM são obtidos submetendo-se a solução (3) à técnica de evaporação de solvente ("casting"), na qual utiliza-se um aparelho extensor, o qual permite o controle da espessura do filme. A técnica de evaporação tem sido utilizada principalmente da produção de filmes/membranas devido principalmente simplicidade de
25 preparação. Consiste basicamente na dissolução de um soluto em um solvente (geralmente) volátil. Pode-se controlar a atmosfera de preparação (ambiente inerte, por exemplo), ou simplesmente permitir a

evaporação do solvente, levando à coalescência das moléculas e posterior formação de um filme.

3 – Preparação de materiais foto-eletrocrômicos

5 Para a preparação de filmes fotoeletrocrômicos de acrilato/POM ou de AC/POM ou ainda de HPC/POM, os filmes devem ser depositados sobre substratos de vidro contendo ITO (do inglês Indium-thin-oxide ou óxido de índio e estanho). Estes vidros são condutores elétricos e permitem a transferência eletrônica para o filme. Dessa
10 maneira os filmes podem ser excitados da forma transparente para a colorida por duas maneiras: ou por exposição do filme à radiação ultravioleta ou ao estímulo elétrico. A forma colorida pode ser revertida à forma transparente aplicando uma diferença de potencial contrária àquela aplicada primeiramente. Os filmes podem ser preparados por
15 qualquer uma das técnicas descritas anteriormente.

A presente invenção apresenta materiais compósitos de matrizes poliméricas diversas nas quais são incorporados POMs de modo a tornarem tais materiais foto ou eletrossensíveis, com taxa de reversão que permite sua utilização comercial. Embora a invenção tenha sido ilustrada
20 com exemplos nos quais as composições são específicas, estes exemplos se destinam a ser típicos das faixas de composição apresentadas, não limitando de maneira alguma o escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. "MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA" caracterizados por serem empregados na produção de dispositivos utilizados em aplicações nas quais é necessária a alteração de coloração do material.

2. "MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA" caracterizados por serem constituídos por uma matriz polimérica na qual são incorporados materiais inorgânicos fotossensíveis.

3. "MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA", de acordo com a reivindicação 2, caracterizados pelo fato da matriz polimérica ser constituída preferencialmente por acrilato, metacrilato, acetato de celulose e hidroxipropilcelulose.

4. "MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA", de acordo com a reivindicação 2, caracterizados pelo fato dos materiais fotossensíveis incorporados na matriz polimérica serem preferencialmente compostos contendo heteropolianions de fórmula geral $[X_xM_yO_z]^{q-}$ (onde $X = \text{Si}$ ou P e $M = \text{Mo}$ ou W), particularmente ácido fosfotúngstico, ácido silicotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido silicomolibdico.

4. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA caracterizado por compreender pelo menos as seguintes etapas:

- a) preparação da matriz polimérica na qual será incorporado o POM;
- b) preparação de solução de POM, preferencialmente alcoólica, aquosa ou cetônica;
- c) incorporação da solução de POM na matriz polimérica, com subsequente homogeneização;

- d) evaporação do excesso de solvente;
- e) polimerização do compósito;
- f) secagem, no caso do acetato de celulose; e
- g) deposição do material compósito em substrato de vidro

5 contendo ITO (óxido de índio e estanho).

5. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela razão acrilato (ou metacrilato):solvente utilizada ser entre 1:0,1 e 1:1, sendo utilizados
10 como solventes preferencialmente etanol ou acetona.

6. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com as reivindicações 4 e 5, caracterizado pela razão POM:solvente utilizada ser entre 1:0,0001 e 1:100, sendo utilizados como solventes
15 preferencialmente etanol ou acetona.

7. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com as reivindicações 4 a 6, caracterizado pela relação volumétrica acrilato (ou metacrilato):POM ser preferencialmente entre 1:1 até 10.000:1.

20 8. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com as reivindicações 4 a 7, caracterizado pelo excesso de solvente ser eliminado em temperaturas entre 30 e 100 °C.

9. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS
25 FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com as reivindicações 4 a 8, caracterizado pelo compósito orgânico-inorgânico obtido ser submetido à polimerização, preferencialmente através de radiação ultravioleta ou temperatura.

10. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de, após ser seca e moída, a celulose bacteriana ser submetida a meio reacional, composto preferencialmente por ácido acético, ácido sulfúrico ou anidrido acético, sendo que a concentração do meio reacional é entre 0,01 e 1 mol/l, por um período de 24 horas e interrompida pela adição de água.

11. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com as reivindicações 4 e 10, caracterizado pelo fato do acetato de celulose obtido ser lavado e seco em temperatura preferencial entre 80 e 100 °C, por um período de até 3 horas.

12. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com as reivindicações 4, 10 e 11, caracterizado pelo acetato de celulose ou HPC ser dissolvido em etanol ou diclorometano, preferencialmente, em concentração de 8% em massa ou volume.

13. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com as reivindicações 4, 6, 10 a 12, caracterizado pela relação volumétrica acetato de celulose (ou HPC):POM ser preferencialmente entre 1:1 até 10.000:1.

14. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE MATERIAIS FOTOELETROCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA, de acordo com as reivindicações 4, 6, 10 a 13, caracterizado pelo composto orgânico-inorgânico obtido ser submetido à polimerização, preferencialmente através de radiação ultravioleta ou temperatura.

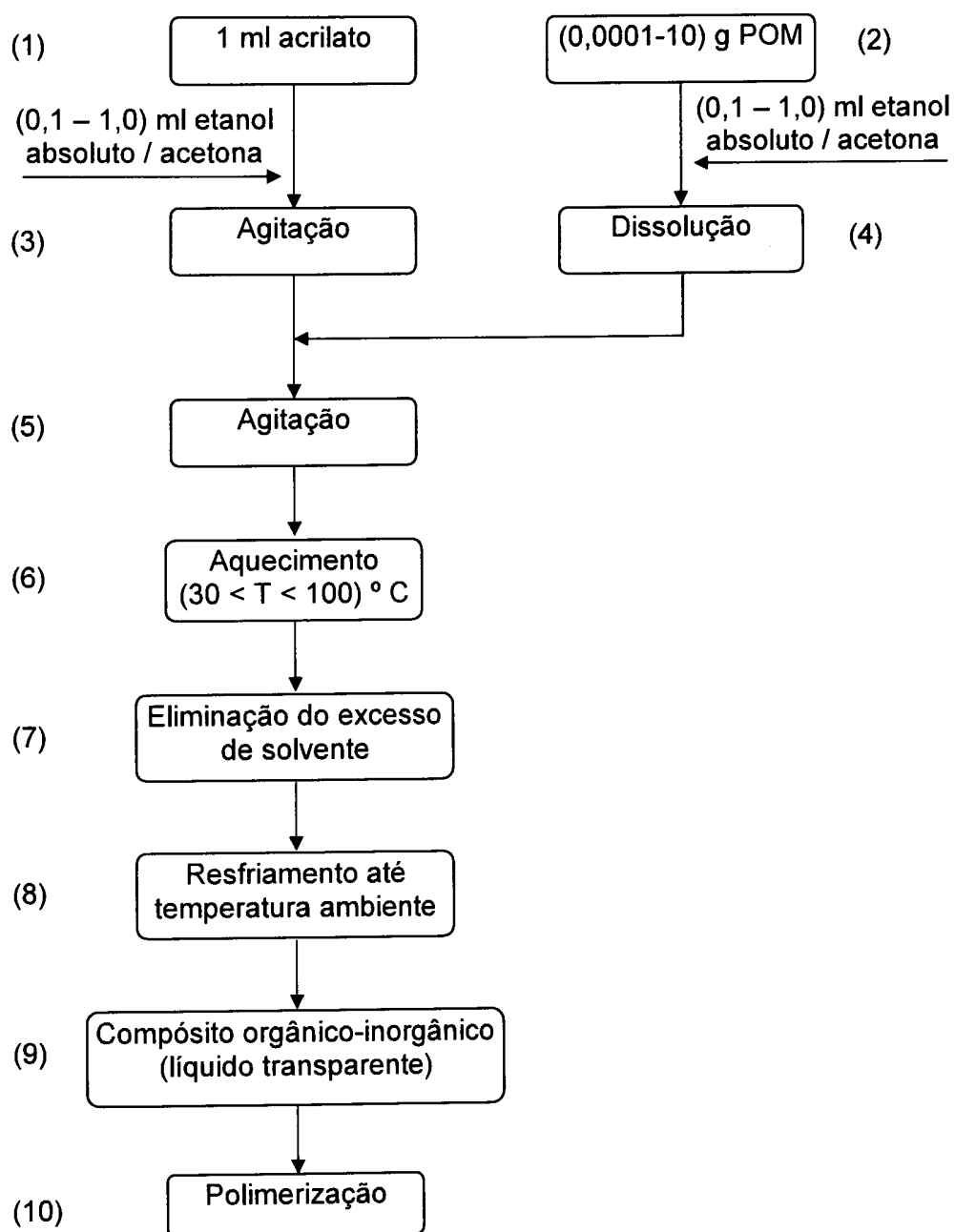


FIG. 1

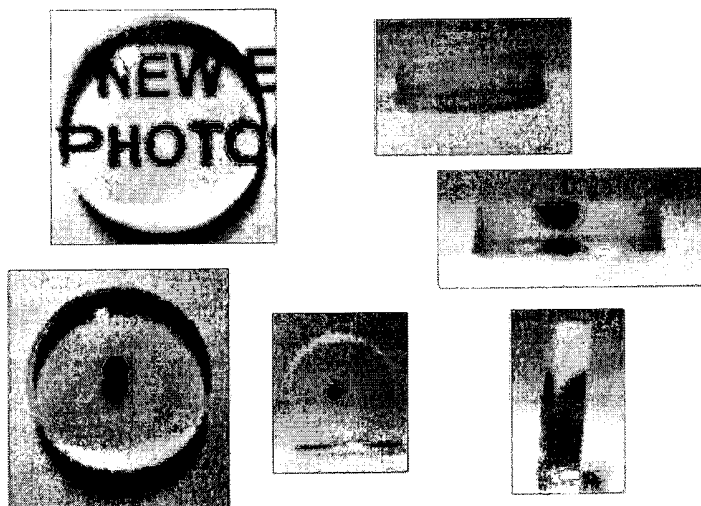


FIG. 2

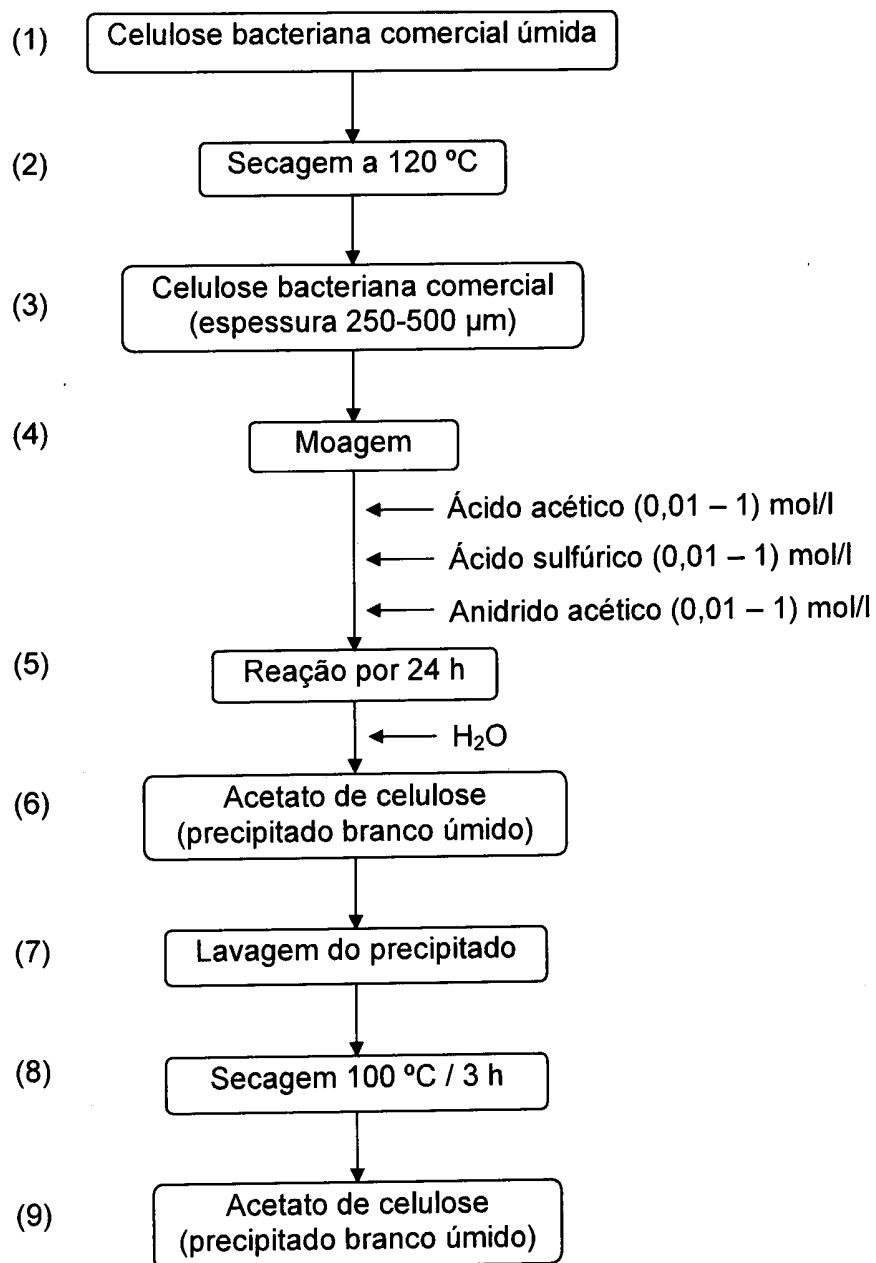


FIG. 3

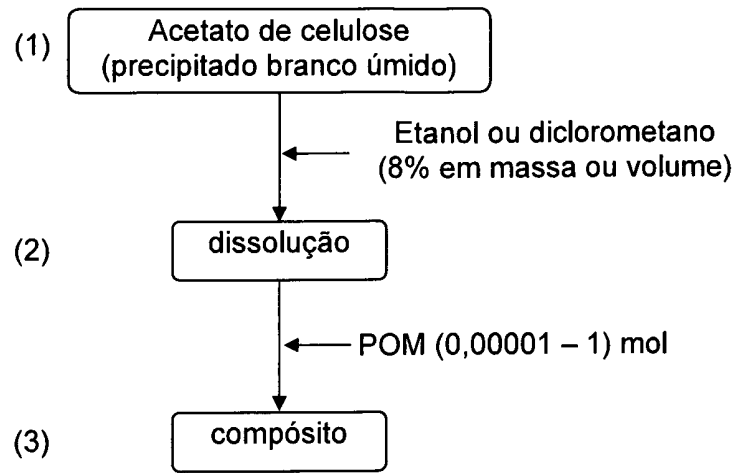


FIG. 4

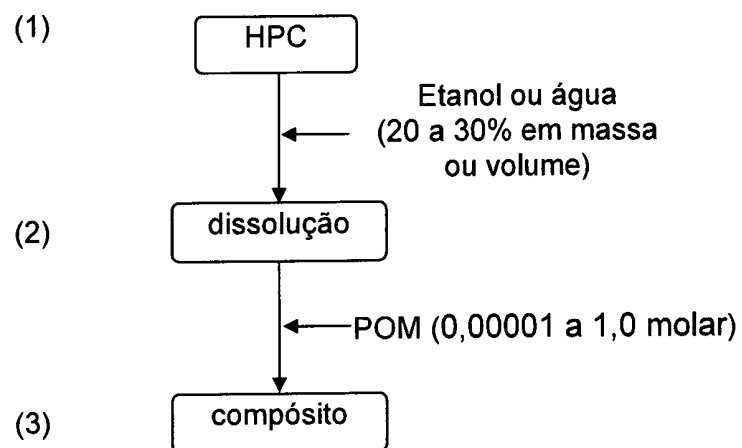


FIG. 5

RESUMO

Patente de invenção: **"MATERIAIS FOTOCRÔMICOS DE MATRIZ POLIMÉRICA E RESPECTIVOS MÉTODO DE OBTENÇÃO E USO"**. A presente invenção refere-se a um material compósito, de matriz polimérica,

5 no qual são incorporados materiais fotossensíveis, notadamente heteropoliânions (polioxometalatos POMs), particularmente ácido fosfotúngstico, ácido silicotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido silicomolibdico. A matriz polimérica é constituída preferencialmente por acrilato, metacrilato, acetato de celulose e hidroxipropilcelulose. Refere-se

10 também ao processo para incorporação dos agentes fotossensíveis nas matrizes poliméricas e ao uso do dito produto obtido ao final do processo.