

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 703**

51 Int. Cl.:

B05D 5/08 (2006.01)

B05D 1/12 (2006.01)

B05D 5/00 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

B05D 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2008 E 08767267 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2164647**

54 Título: **Métodos para preparar superficies superhidrofóbicas sobre cuerpos sólidos mediante soluciones de expansión rápida**

30 Prioridad:

29.06.2007 US 937796 P

22.01.2008 US 22563

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.02.2014

73 Titular/es:

CELLUTECH AB (100.0%)

Teknikringen 38A

114 28 Stockholm, SE

72 Inventor/es:

WERNER, OSKAR PETER;

QUAN, CAN;

TURNER, CHARLOTTA, KRISTINA;

WÅGBERG, LARS-ERIK, RUDOLF y

ERIKSSON, JAN-CHRISTER

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 444 703 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos para preparar superficies superhidrofóbicas sobre cuerpos sólidos mediante soluciones de expansión rápida.

5

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de las superficies superhidrofóbicas y proporciona un método para producir tales superficies en una amplia gama de materiales.

10

Antecedentes técnicos

En ciertos procesos tecnológicos y procedimientos de fabricación, así como en muchas situaciones cotidianas, es de importancia crucial utilizar objetos con superficies fuertemente repelentes de agua que sean lo suficientemente estables para retener la propiedad repelente de agua incluso tras la exposición al agua. Varias superficies de sustratos que son lisas y planares a nivel molecular, como las superficies de mica y vidrio, se pueden hacer hidrofóbicas por medio de métodos bien establecidos, tales como sedimentación de una monocapa de moléculas de lípidos o fluorocarbonos con grupos terminales polares o, por medio de alguna reacción química específica como el tratamiento con alquiltiol de una fina capa de oro que en un paso anterior se ha depositado en la superficie del sustrato. De esta manera, el ángulo de contacto para una gota de agua que reside en una superficie de sustrato lisa se puede aumentar a un máximo de aproximadamente 100-120 grados.

15

20

25

30

35

Sin embargo, anteriormente se encontró que se pueden producir valores de ángulos de contacto incluso mayores, de hecho aproximándose al máximo teórico de 180 grados, empleando superficies de sustrato que están estructuradas geométricamente en una escala de longitud coloidal, es decir, aproximadamente 10^{-8} - 10^{-5} m. En otras palabras, en este contexto es ventajoso si la superficie hidrofóbica resultante posee una desigualdad que magnifica la superficie de contacto ente el agua y la superficie hidrofóbica a un nivel significativo. Evidentemente, esto significa que la superficie de contacto real con el agua es mucho mayor que la superficie macroscópica proyectada, lo que implica que se vuelve termodinámicamente desfavorable con el mojado completo (*homogéneo*) a pesar del hecho de la interfaz entre el agua y el hidrocarburo por sí se caracteriza por una energía de superficie libre relativamente baja, aproximadamente 50 mJ por metro cuadrado. Como consecuencia, existe un número de delgados bolsillos de aire entre la fase de agua y la superficie hidrofóbica (*mojado heterogéneo*). En esta situación, una interfaz agua-aire aproximadamente planar con una tensión de superficie de aproximadamente 72 mJ por metro cuadrado descansa unida a altos picos en el "paisaje de montaña" que representa la superficie hidrofóbica mientras que los valles se llenan con aire (figura 1), cf. artículos publicados por Cassie y Baxter (1) y Wenzel (2).

40

45

Las superficies sólidas del tipo discutido que muestran un ángulo de contacto hacia agua pura en el intervalo entre aproximadamente 150 y 180 grados comúnmente se denominan *superficies superhidrofóbicas*. Un ejemplo bien conocido tomado de la naturaleza misma es la hoja de la planta de loto (*Nelumbo nucifera*). Es notable cuan fácilmente una gota de agua se puede mover rodando sobre una superficie superhidrofóbica tan pronto como haya la más ligera desviación del plano horizontal. La razón para este comportamiento es la fuerza adhesión total comparativamente débil que une la gota a la superficie ya que solo las partes completamente mojadas de la superficie sólida contribuyen. La similitud en comportamiento con una pequeña gota de mercurio es obvia aunque en el último caso la fuerza de adhesión se hace pequeña principalmente como resultado de la alta tensión de superficie de la gota de mercurio que impide desviaciones sustanciales de la forma esférica. Además, una superficie superhidrofóbica es, como regla, "autolimpiante" que significa que las partículas de polvo y suciedad que al principio se adhieren a la superficie se transfieren a las gotas de agua rociada sobre la superficie y después se eliminan cuando las gotas ruedan fuera de la superficie.

50

55

Onda y colaboradores (3) han ideado un método para hacer superficies de vidrio y metal superhidrofóbicas que se basa en untar una cera fundida (dímero de alquilceteno, AKD) sobre las superficies de sustrato seguido por cristalización. Además, un grupo japonés de investigadores han presentado una solicitud de patente basada en formar una película de AKD superhidrofóbica sobre superficies de Pt/Pd y por tanto transferir la estructura fractal a la película de Pt/Pd (4).

60

Los métodos para depositar una capa de recubrimiento por expansión rápida de un solvente supercrítico ya son conocidos (7).

A pesar de esfuerzos previos, todavía hay una necesidad en la técnica para mejorar el control y el aumento a escala de la aplicación de materiales y superficies fuertemente repelentes al agua, para facilitar la producción así como limitar el uso de material.

Por tanto, es el objeto de la invención satisfacer estas exigencias.

Compendio de la invención

En un primer aspecto, la invención se refiere a un método para preparar una superficie superhidrofóbica en un sustrato sólido que comprende los pasos de:

- (a) proporcionar un solvente en forma de un fluido presurizado en un recipiente, en donde el fluido muestra una disminución en poder de solvencia al disminuir la presión;
- (b) añadir una sustancia hidrofóbica al solvente como un soluto, sustancia que es soluble con el fluido presurizado y tiene la capacidad de cristalizar/precipitar después de la expansión del fluido, obteniéndose de esta manera una solución del solvente y el soluto en el recipiente;
- (c) tener al menos un orificio abierto en el recipiente, produciendo con ello que la solución presurizada fluya fuera del recipiente y se despresurice en el aire ambiente o en una cámara de expansión que tiene una presión menor que en el interior del recipiente, formando el soluto, de esta manera, partículas;
- (d) depositar las partículas sobre el sustrato para obtener una superficie superhidrofóbica.

De esta manera, se usa un fluido presurizado que se expande rápidamente como resultado de la despresurización para preparar la superficie superhidrofóbica, facilitando con ello la preparación de la superficie.

Preferiblemente, el solvente es un fluido supercrítico, tal como CO₂, N₂, Ar, Xe, C₃H₈, NH₃, N₂O, C₄H₁₀, SF₆, CCl₂F₂, o CHF₃, preferiblemente CO₂.

En una forma de realización el fluido muestra un poder de solvencia que disminuye al menos 10 veces desde una fase supercrítica o una fase de fluido/gas.

En una forma de realización, la presión del fluido en el recipiente está en el intervalo de 50-500 bares, preferiblemente 150-300 bares.

En el caso de que el solvente sea un fluido supercrítico, la presión y temperatura del fluido en el recipiente preferiblemente están por encima del valor crítico para el fluido, para permitir una expansión rápida del fluido cuando la presión disminuye.

Preferiblemente, el soluto hidrofóbico muestra un ángulo de contacto intrínseco hacia el agua por encima de 90°, y se elige de ceras, tales como AKD, sustancias que contienen cadenas de hidrocarburos saturadas largas, tales como estearina, ácido esteárico, cera de abeja, o sustancias plásticas, tales como polietileno y polímero fluorados. También se puede usar cualquier otro soluto hidrofóbico que sea adecuado para su uso en la presente invención.

Además, la solución está preferiblemente cerca del nivel de saturación de la combinación solvente/soluto para reducir el consumo de solvente supercrítico, haciendo con ello el proceso más eficaz y menos costoso.

La temperatura de la solución puede estar en el intervalo de 30 a 150°C, preferiblemente de 40 a 80°C, dependiendo de los componentes específicos de la solución, es decir, la combinación de solvente, soluto y cualquier otro ingrediente añadido. Lo más preferiblemente, la temperatura está por encima del punto de fusión del soluto.

En una forma de realización, se abre más de un orificio en el recipiente, para permitir una preparación flexible de la superficie superhidrofóbica.

Además el/los orificio(s) se diseña(n) adecuadamente de modo que se cubra una superficie apropiada tras la sedimentación. Por ejemplo, el/los orificio(s) puede(n) comprender una boquilla que tiene una forma circular o similar.

La distancia desde el orificio al sustrato puede estar en el intervalo de 0,5 a 100 cm, de 1 a 60 cm, preferiblemente de 1 a 6 cm (de 10 a 60 mm) dependiendo de las condiciones ambientales y propiedades deseadas de la superficie superhidrofóbica.

Además, la presión de la cámara de expansión está típicamente por debajo del límite de evaporación del solvente y por encima del vacío, para permitir una expansión rápida del solvente cuando entra en la cámara de expansión. La presión de la cámara de expansión elegida también se elige con respecto a las propiedades deseadas de la superficie superhidrofóbica. En una forma de realización, el nivel de presión de la cámara de expansión es a presión ambiente.

En aún otra forma de realización, las partículas que se forman están sustancialmente en el intervalo de tamaño de 10 nm a 100 µm.

En aún otra forma de realización, el soluto se añade continuamente al solvente, haciendo posible con ello preparar, por ejemplo, una gran superficie hidrofóbica.

Además, el sustrato se puede mover o hacer rodar durante la sedimentación, para facilitar la preparación y/o para hacer la preparación económica con respecto al uso de material soluto.

5 La invención se refiere a una película superhidrofóbica, directamente preparada mediante el método de la invención.

En una forma de realización, la película superhidrofóbica tiene una densidad de superficie de menos de 10 g/m^2 , preferiblemente aproximadamente 1 g/m^2 . De esta manera, limitando la cantidad de material soluto usado, se satisfacen intereses medioambientales y económicos. El espesor de la película está en el orden de 10 micrómetros.

10 La invención se refiere a un sustrato que tiene depositado sobre el mismo una película superhidrofóbica según la invención.

15 Por ejemplo, el sustrato se elige de papel, plásticos, vidrio, metal, madera, celulosa, sílice, cinta de carbón, textil y pintura.

Breve descripción de las figuras

20 La figura 1 divulga una interfaz agua-aire aproximadamente planar con una tensión de superficie de aproximadamente 72 mJ por metro cuadrado que descansa unida a picos altos en el "paisaje de montaña" que representa la superficie hidrofóbica mientras que los valles están llenos con aire.

25 La figura 2 divulga una película típica hecha con el método de la invención que consiste en micropartículas similares a copos agregadas.

La figura 3 divulga un diagrama esquemático del aparato de Expansión Rápida de Solución Supercrítica.

30 La figura 4 a-i muestra espectros XPS tomados del papel usado (4 a-c), el AKD usado (4 d-f) y una superficie rociada con RESS (4 g-i). Esto claramente indica que la superficie expuesta según la invención está completamente cubierta con AKD. Los valores de energía de unión (EU) correspondientes para la línea C 1s y O 1s se encuentran en la tabla 3 (figura 5).

35 La figura 5 (tabla 3) muestra valores pico para las líneas C 1s y O 1s para papel no tratado, AKD y papel tratado. ("FWHM" Anchura a media altura y "CA" concentración atómica).

Definiciones

Mediante "RESS" se quiere decir expansión rápida de solventes supercríticos.

40 Una "superficie superhidrofóbica" se refiere a una superficie que muestra un ángulo de contacto aparente por encima de 150° hacia agua medido según el método de caída sésil, como sabe el experto en la materia. Además, una "superficie superhidrofóbica" tiene un ángulo deslizante por debajo de 5° medido contra el horizontal, para gotas de agua con un volumen de $5 \mu\text{l}$ y mayores (correspondiente a un diámetro de aproximadamente 2 mm y mayor para una gota esférica).

45 Un "ángulo deslizante" se refiere al ángulo al que se tiene que inclinar un sólido para que una gota de un líquido determinado y de un tamaño determinado depositada sobre la superficie empiece a deslizarse o rodar.

50 Un "fluido presurizado" se refiere a un solvente que se expone a una presión, estando presente mediante ello en forma líquida.

55 "Poder de solvencia" se define como la capacidad de disolver diferentes solutos en un solvente. El poder de solvencia varía también debido a la presión del solvente. Al disminuir la presión, tal como en esta solicitud, es decir, cuando un solvente/soluto presurizado se deja salir a través de un orificio en una cámara de expansión, el poder de solvencia caerá. Los fluidos supercríticos tienen un poder de solvencia inesperadamente alto y cuando el solvente va desde una fase supercrítica o una fase de fluido/gas el fluido/gas tiene un poder de solvencia menor. El poder de solvencia típicamente es al menos 10 veces mayor en la fase supercrítica que en la de fluido/gas, y puede ser al menos 100 veces o incluso 1000 veces mayor en la fase supercrítica que en la de fluido/gas.

60 Mediante "ser soluble en el fluido presurizado" se quiere decir que el soluto muestra una solubilidad en el orden de al menos el 0,1% en peso, pero preferiblemente mayor, en el orden del 10% en peso.

65 Mediante "valor crítico del fluido" en el contexto de un fluido supercrítico, se quiere decir el límite por encima de la temperatura y presión en que fluido crítico está en forma supercrítica. Cuando la presión y/o temperatura se bajan de modo que el fluido crítico está por debajo del límite crítico, el fluido crítico cambiará a forma líquida o gaseosa.

Mediante tener la capacidad de “cristalizar o precipitar después de la expansión del fluido” se quiere decir que el soluto formará partículas sólidas tras la despresurización/expansión, partículas que adecuadamente se depositan en una superficie.

5 Mediante “recipiente” se quiere decir cualquier tipo de recipiente o envase que permita la presurización del contenido, preferiblemente al nivel de hasta al menos 500 bares, y que comprende al menos un orificio que permite que el contenido se deje salir.

10 Mediante un “orificio” se quiere decir una apertura en el recipiente, tal como una boquilla o similar, que permite que el contenido presurizado del recipiente se deje salir de una manera controlable al medio circundante.

Mediante “evaporar la solución” y “evaporar” se quiere decir que el solvente se expande de modo que el poder de solvencia del solvente disminuye lo que produce que el soluto cristalice o precipite y forme partículas.

15 Mediante “despresurizar” se quiere decir cuando la presión en una cámara se reduce.

20 Mediante “cámara de expansión” se quiere decir cámara o medio fuera del recipiente, donde el solvente se deja expandir, y por tanto el soluto se deja cristalizar. Opcionalmente, la temperatura y/o la presión se pueden controlar en la cámara de expansión para controlar adicionalmente la expansión, cristalización y posterior sedimentación de partículas.

Mediante una “sustancia cristalizable” se quiere decir una sustancia que tras la expansión rápida del solvente en el que está disuelta tiene la capacidad de cristalizar/precipitar y formar partículas.

25 Mediante un “soporte de muestra” se quiere decir una disposición con la que el sustrato que se va a cubrir con las partículas cristalizadas se mantiene de una manera controlable.

Descripción detallada de la invención

30 Por tanto, la presente invención se refiere a un método para preparar, preferiblemente en solo un único paso de tratamiento, superficies superhidrofóbicas en sustratos de importancia comercial, que están hechas de vidrio, plástico, papel, madera, metal, etc. Según un esquema de la invención actualmente preferido, se empieza preparando una solución para el tratamiento que comprende un fluido presurizado que muestra una gran disminución en poder de solvencia al disminuir la presión, tal como fluidos supercríticos, y en particular dióxido de carbono supercrítico.

35 Como un soluto hidrofóbico se usa una sustancia cristalizable adecuada, es decir, cualquier sustancia sólida que (i) da un ángulo de contacto intrínseco hacia agua por encima de 90°; (ii) es soluble en el fluido presurizado elegido; y (iii) cristaliza/se autoorganiza en partículas, por ejemplo, con forma similar a copos, bastones u otra morfología después de la expansión rápida del fluido. Esta sustancia se denominará de aquí en adelante en este documento sustancia cristalizable adecuada (SCA). Un subgrupo importante es ceras como AKD, y otras sustancias que contienen cadenas de hidrocarburos saturadas largas tales como estearina, ácido esteárico y cera de abeja.

40 Los requisitos importantes del fluido presurizado son que la SCA debe ser soluble en el fluido en condiciones de presurización y que fluido se debe evaporar durante la despresurización (es decir, “expansión rápida”), produciendo con ello la formación de partículas de la SCA. Si se usa un fluido supercrítico como fluido presurizado, la temperatura y la presión deben superar los valores críticos para este solvente. Para el dióxido de carbono estos valores son 31,1°C y 73,8 atmósferas. Variando la temperatura y la presión en el intervalo supercrítico, las propiedades solventes (por ejemplo, la densidad) del fluido se pueden variar dentro de valores amplios. Por razones prácticas, sin embargo, habitualmente es preferible trabajar con soluciones cerca de los niveles de saturación para la combinación fluido presurizado/SCA seleccionada. Se encuentra una revisión sobre el objeto de nanomaterial y fluidos supercríticos en la referencia (5). Véase la tabla 1 a continuación para la temperatura y presión críticas para algunos fluido supercríticos típicos.

55 Tabla 1.

Fluido	T _c (°C)	P _c (atm)
N ₂	-147	33
Ar	-122	48
Xe	17	58
CO ₂	31	73
C ₃ H ₈	97	42
NH ₃	133	113

En el siguiente paso de tratamiento, cuando la SCA se ha disuelto en el fluido presurizado, se abre un pequeño orificio en el recipiente presurizado que contiene la mezcla fluido presurizado/SCA, lo que hace que el fluido

presurizado con la SCA disuelta fluya rápidamente a través de una o más boquillas en el aire o en una cámara de expansión de baja presión, mediante lo cual el fluido inmediatamente se evapora y se forman partículas pequeñas, por ejemplo, copos, o *micropartículas* de forma diferenciada de la SCA, preferiblemente en el intervalo de tamaño de 10 nm a 100 μm y típicamente de las dimensiones 5 x 5 x 0,1 micrómetros, aunque otras dimensiones también funcionan. Con alta velocidad estas partículas golpean la superficie del sustrato que se va a tratar, que puede ser fija o móvil, y se forma una superficie de contacto SCA-sustrato relativamente grande. La adhesión obtenida por medio de las fuerzas de van der Waals y otras fuerzas que se producen en la superficie al sustrato habitualmente es suficiente para garantizar que las partículas se pegan en el uso práctico. Sin embargo, para algunos tipos de sustrato que se van a tratar, se puede tener que probar la fuerza de la adhesión haciendo sencillos experimentos de separación con cinta adherente. En el caso de que la adhesión se juzgue demasiado mala, se podría necesitar aplicar pasos adecuados de modificación de la superficie, por ejemplo, aumentando la aspereza de la superficie y/o aplicando una capa de superficie intermedia con unión mejorada a la superficie.

La alta velocidad de la SCA se crea debido a la diferencia entre el solvente presurizado/soluto y la presión en la cámara de expansión, que puede ser 1 baro, pero se prefieren diferencias mayores tal como 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250, 300, 400, o tanto como 500 bares.

Según una forma de realización adicional de la invención, se proporciona una alternativa al proceso de rociado de tipo por lotes descrito anteriormente, como un proceso continuo en el que la SCA se disuelve continuamente en el fluido presurizado y se rocía sobre el sustrato. Por ejemplo, la SCA se puede fundir y alimentar mediante una bomba en el centro de una columna de extracción contracorriente continua, en la que el flujo del fluido presurizado va de la parte inferior a la superior. Desde la parte superior de la columna la mezcla SCA/fluido presurizado se puede expandir rápidamente mediante una o más boquillas como se ha descrito para el proceso por lotes anteriormente. Además, el sustrato se puede mover/hacer rodar continuamente como es común, por ejemplo, en la industria de fabricación de papel. En esta así como en otras formas de realización de la invención el tamaño de la boquilla y la apertura pueden variar dentro de intervalos amplios, como puede determinar fácilmente el experto en la materia.

Como resultados de nuestras investigaciones hemos establecido que aunque la velocidad de flujo a través de la boquilla es muy alta, se produce algo de agregación de las micropartículas principalmente formadas en el aire/cámara de expansión antes de que la película de cera se estabilice finalmente sobre el sustrato.

La distribución del tamaño de partícula se obtuvo según el siguiente procedimiento: en primer lugar, se midieron 200 partículas seleccionadas al azar, bien separadas de la imagen de SEM en modo acercamiento/agrandamiento. En segundo lugar, se calculó el tamaño de partícula basado en la relación de sus diámetros respecto a la escala de aumentos de la SEM en Matlab; y por último, se dibujó un histograma de distribución del tamaño de partícula y el diámetro del tamaño de partícula medio. Se pueden generar diferentes tamaños medios de las partículas de cera adherentes variando la temperatura desde cerca del punto de fusión de la SCA (aproximadamente 50°C) hasta aproximadamente 100°C, la presión en el intervalo de 100 a 500 atmósferas [bares] y la concentración de cera en el fluido presurizado (aquí: dióxido de carbono supercrítico) así como la geometría de la boquilla, y por último pero no menos importante, variando la distancia entre el orificio de salida de la boquilla y la superficie del sustrato (aprox. 1-25 cm). Los tamaños de partícula medios de partículas de cera recogidas disminuyeron ligeramente con presión y temperatura preexpansión mayores así como con menores distancias de rociado.

Una característica significativa de la invención es que si se colocan dos o más boquillas o grupos de boquillas a diferentes distancias de la superficie del sustrato, se pueden obtener diferentes tamaños medios de partículas - preferiblemente unos pocos agregados relativamente grandes cuyo fin es ser "picos de montaña", y, además, un número de partículas relativamente pequeñas cuyo fin es magnificar el área de superficie hidrofóbica real por metro cuadrado suficiente para hacer la superficie superhidrofóbica "robusta" en diferentes aplicaciones.

Además, en experimentos separados, los inventores han mostrado que para generar propiedades superhidrofóbicas de una película de cera es, como regla, suficiente obtener un espesor de película en el orden de 10 micrómetros, que debido a su porosidad corresponde aproximadamente a 1 g de cera por metro cuadrado. Por comparación, para fabricar papel encerado normal (aunque repelente al agua, pero definitivamente no superhidrofóbico) con una densidad de superficie típica de 100 g por metro cuadrado, se necesitan aproximadamente 10 g de cera por metro cuadrado. Por tanto, el método según la presente invención implica un uso mucho eficaz del componente de cera. En la figura 2 se muestra una imagen de microscopía electrónica de una estructura de película típica obtenida por medio del método descrito. Los pequeños copos de cera agregados están holgadamente empaquetados, dando lugar por tanto a una gran área de superficie. Este aspecto depende solo a un grado menor del tipo de cera usada.

Las superficies superhidrofóbicas de cera que consisten en copos de cera se produjeron con éxito mediante esta invención, dando ángulos de contacto medios hacia el agua por encima de 150 grados para todas las diferentes condiciones ensayadas en los experimentos. El método muestra alta reproducibilidad ya que se realizaron más de 180 experimentos, dando todas superficies con ángulos de contacto por encima de 150 grados.

Se muestra mediante los ejemplos posteriormente que las superficies de sustrato de naturaleza química ampliamente diferente se pueden hacer superhidrofóbicas por medio de la invención, papel, superficies de celulosa

nanolisas recubiertas por centrifugación, sílice o cinta de carbón. El método es utilizable para superficies rugosas y lisas, orgánicas e inorgánicas, tal como vidrio, porcelana, plástico, papel de diferentes calidades, textiles, madera y materiales hechos de madera tales como aglomerado, metales y superficies pintadas o lacadas.

5 Además, se reconoce que se pueden usar ceras de origen biológico así como ceras sintéticas o ceras minerales. Además, es evidente que para cada combinación de SCA y sustrato es aconsejable investigar que la adhesión de la película de cera sea suficientemente fuerte haciendo pruebas de separación y mediante exposición a agua y algunos solventes y haciendo sencillas observaciones de caída.

10 La geometría de los objetos que se van a tratar para producir superficies superhidrofóbicas al final determinará la disposición del montaje de las boquillas y el diseño del recipiente de presión que contiene la solución.

Además de los métodos divulgados en el presente documento anteriormente la invención también se refiere a los materiales preparados, es decir, sustratos hechos de una amplia gama de materiales como se ha discutido anteriormente, que tienen un recubrimiento superhidrofóbico obtenido mediante estos métodos.

15 La invención se describirá ahora mediante los ejemplos, que no se deben interpretar como limitantes del ámbito de la invención, sino meramente que ejemplifican formas de realización preferidas.

20 Ejemplos

En todos los ejemplos, se ha usado una unidad de expansión rápida comercial a pequeña escala (figura 3). Todos los ejemplos descritos aquí están hechos con sustancias en el subgrupo "sustancias ceras". En primer lugar, se carga una cierta cantidad de SCA en el recipiente de alta presión. Se administra dióxido de carbono líquido de la bombona a través de un tubo de acero inoxidable a la entrada de una bomba de fluido de alta presión. El dióxido de carbono líquido comprimido se alimenta al intercambiador de calor antes de entrar el recipiente de alta presión de acero inoxidable aislado y recubierto de volumen de 0,1 L. El dióxido de carbono se bombea y calienta a la presión y temperatura deseadas. La SCA se disuelve por agitación magnética en el recipiente presurizado y calentado que ahora contiene dióxido de carbono supercrítico. Después de alcanzar las condiciones de equilibrio de saturación típicamente después de una hora la presión se disminuye abriendo una válvula antes de la boquilla lo que produce una rápida expansión del dióxido de carbono supercrítico que contiene la SCA a través de la boquilla y en la cámara de expansión en la que la SCA precipita y el dióxido de carbono se evapora y escapa desde la parte inferior de la cámara. La temperatura dentro de la boquilla y la cámara de expansión disminuye cuando el dióxido de carbono se expande, pero se puede ajustar enjuagando con nitrógeno calentado. El rociado de la SCA sobre un sustrato colocado a una distancia deseada desde la boquilla se produce durante un cierto tiempo, típicamente 10 segundos. Los sustratos están fijos o, en ciertas aplicaciones, enrollados alrededor de un cilindro de 4 cm de diámetro (usado en los presentes ejemplos, pero la dimensiones no son críticas) que está rotando a 120 rpm (usado en los presentes ejemplos, pero la velocidad no es crítica) durante el rociado. Incluso aunque ciertamente existen otras posibilidades, los parámetros variados en los siguientes ejemplos son a) selección de SCA; b) presión; c) temperatura; d) tiempo de rociado; e) tipo de sustrato; d) distancia de rociado; y e) el soporte de la muestra fijo o en rotación.

Ejemplo 1

45	SCA	AKD
	Presión	300 bares
	Temperatura	65°C
	Tiempo de rociado	12 segundos

50	Sustrato	papel de tipo liner kraft
	Distancia de rociado	30 mm
	Soporte de muestra	cilindro de 40 mm que rota a 120 rpm

Una gota de agua de 5 microlitros colocada en la superficie del liner sin tratar se absorbió completamente después de 20 segundos. Después del tratamiento con el método descrito en el presente documento una gota de agua de 5 microlitros mostró un ángulo de contacto de 160°C estable a lo largo del tiempo, que se confirmó mediante una medida control después de 60 segundos.

Ejemplo 2

60	SCA	AKD
	Presión	300 bares
	Temperatura	40°C
	Tiempo de rociado	10 segundos

65	Sustrato	papel lijado con tela de esmeril
	Distancia de rociado	10 mm

ES 2 444 703 T3

Soporte de muestra cilindro de 40 mm que rota a 120 rpm

5 Una gota de agua de 5 microlitros colocada en la superficie del papel lijado con tela de esmeril. Después del tratamiento con el método descrito en el presente documento una gota de agua de 5 microlitros mostró un ángulo de contacto de 173°C estable a lo largo del tiempo, que se confirmó mediante una medida control después de 60 segundos.

Ejemplo 3

10 SCA AKD
Presión 250 bares
Temperatura 60°C
Tiempo de rociado 10 segundos

15 Sustrato superficie de celulosa recubierta por centrifugación
Distancia de rociado 45 mm
Soporte de muestra fijo

20 Una superficie de celulosa muy lisa, preparada según la referencia (6), se usó en este ejemplo. Las superficies de este tipo son muy delgadas y absorben una cantidad despreciable de agua, sin embargo, una gota de agua colocada en la superficie se extenderá rápidamente de modo que después de 10 segundos tendrá un ángulo de contacto muy por debajo de 10°. Una superficie tratada por el contrario para una gota de agua de 5 microlitros tenía un ángulo de contacto de 159°, estable a lo largo del tiempo, y un ángulo de deslizamiento de 3° grados.

Ejemplo 4

30 SCA AKD
Presión 300 bares
Temperatura 60°C
Tiempo de rociado 10 segundos

35 Sustrato oblea de silicona rayada
Distancia de rociado 60 mm
Soporte de muestra fijo

La superficie de una oblea de silicona se rayó con un cortador de vidrio para obtener una superficie áspera. Tal superficie muestra mojado total debido a los surcos, que funcionan como capilares. La superficie tratada mostró un ángulo de contacto de 153° para una gota de agua de 5 microlitros.

Ejemplo 5a)

45 SCA Ácido esteárico
Presión 300 bares
Temperatura 60°C
Tiempo de rociado 10 segundos
Sustrato cinta de carbón
Distancia de rociado 25 mm
Soporte de muestra fijo

50 Una cinta de carbón del tipo usado para microscopía electrónica de barrido se usó como sustrato para esta carrera. Una cinta de carbón de este tipo muestra un ángulo de contacto hacia agua de 98°, estable a lo largo del tiempo. La superficie tratada tenía un ángulo de contacto hacia agua de 162°, también estable a lo largo del tiempo.

Ejemplo 5b)

55 SCA Estearina (triestearato)
Presión 200 bares
Temperatura 80
Tiempo de rociado 10 segundos

60 Sustrato cinta de carbón
Distancia de rociado 25 mm
Soporte de muestra fijo

65 Para una cinta de carbón sin tratar véase el ejemplo 4a). Una medida del ángulo de contacto usando una gota de 5 microlitros mostró un ángulo de contacto de 157°, como valor medio de 4 medidas.

Ejemplo 5c)

5 SCA AKD
 Presión véase la tabla 2
 Temperatura véase la tabla 2
 Tiempo de rociado 12 segundos
 Sustrato cinta de carbón
 Distancia de rociado véase la tabla 2
 Soporte de muestra fijo

10 Tabla 2

Orden de carrera (#)	Temperatura (°C)	Presión (bares)	Distancia (mm)	Ángulo de contacto (°)
1	50	200	20	159
2	60	150	15	154
3	40	150	25	155
4	50	200	20	159
5	40	250	15	153
6	60	250	25	152

15 Para una cinta de carbón sin tratar véase el ejemplo 5a). En este ejemplo, se variaron temperatura, distancia a la muestra y presión. Los ángulos de contacto mostrados en la tabla son valores medios de al menos 4 medidas, y todos fueron estables a lo largo del tiempo controlado con una medida tomada cada segundo durante 20 segundos.

Ejemplo 6

20 SCA AKD
 Presión 300 bares
 Temperatura 65°C
 Sustrato Aluminio (Al)
 Distancia de rociado 15 cm
 25 Soporte de muestra fijo
 Ángulo de contacto 161°

Ejemplo 7

30 SCA AKD
 Presión 300 bares
 Temperatura 65°C
 Sustrato Polietileno
 Distancia de rociado 15 cm
 35 Soporte de muestra fijo
 Ángulo de contacto 155°

Ejemplo 8

40 SCA AKD
 Presión 300 bares
 Temperatura 65°C
 Sustrato Acero inoxidable
 Distancia de rociado 15 cm
 45 Soporte de muestra fijo
 Ángulo de contacto 167°

Ejemplo 9

50 SCA AKD
 Presión 300 bares
 Temperatura 65°C
 Sustrato Vidrio
 Distancia de rociado 15 cm
 55 Soporte de muestra fijo
 Ángulo de contacto 155°

Ejemplo 10

	SCA	AKD
5	Presión	200 bares
	Temperatura	65°C
	Sustrato	madera
	Distancia de rociado	15 cm
	Soporte de muestra	fijo
10	Ángulo de contacto	159°

Ejemplo 11

	SCA	AKD
15	Presión	200 bares
	Temperatura	65°C
	Sustrato	Recubrimiento de gel comercial
	Distancia de rociado	15 cm
	Soporte de muestra	fijo
20	Ángulo de contacto	156°

Tabla 3

25 Muestra valores pico para las líneas C 1s y O 1s para papel no tratado, AKD y papel tratado. ("FWHM" anchura a media altura y "CA" concentración atómica")

Línea	Papel			AKD			Papel tratado			
	EU, eV	FWHM, eV	CA, % at.	EU, eV	FWHM, eV	CA, % at.	EU, eV	FWHM, eV	CA, % at.	
C 1s	285,0	1,1	22,12	285,0	1,1	83,65	285,0	1	80,95	C-(C,H) átomos no identificados C-OH O-C-O, C=O COOH
							285,9	0,95	7,6	
	286,8	1,25	39,37	286,1	1,2	8,59	286,7	0,95	2,33	
	288,3	1,05	6,55	287,6	1,75	2,01	287,7	1	1,75	
	289,4	1,15	1,11	289,2	1,1	1,79	289,1	1,2	2,27	
O 1s	531,2	1,2	0,88	532,8	1,75	2,64	532,3	1,7	3,79	C=O C-OH átomos no identificados
	533,2	1,5	29,51	533,9	1,65	1,33	533,9	1,45	1,31	
	535,5	1,35	0,45							

Referencias

- 30 (1) Cassie, A.B.D. y S. Baxter (1944), Trans Faraday Soc 40,546-551
 (2) Wenzel, R.N. (1936), Ind. Eng. Chem 28,988-994
 (3) Onda, T., S. Shibuichi, N. Satoh y K. Tsujii (1996), Langmuir 12(9), 2125-2127.
 (4) Tsujii K; Yan H
 35 Patente japonesa
 AN 2006-515705 [53] AN 2006-515705 [53] WPINDEX
Ti Surface fine grooving structure formation method e.g. for electric product involves forming thin layer consisting of different alloy from alkyl ketene dimer, on alkyl ketene dimer surface.
 (5) Ye, XR, Wai, CM, Making nanomaterials in supercritical fluids: A review, J CHEM EDUC 80 (2): 198-204 FEB 2003
 40 (6) Gunnars, S., L. Wagberg y M.A. Cohen Stuart (2002, Cellulose 9, 239-249.
 (7) Cavender, K.D., Jarret, E.L., Derderium, E.J., Nielsen, K.A.
 EP 0 370 268 A2.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Método para preparar una superficie superhidrofóbica sobre un sustrato sólido que comprende los pasos de:
- (a) proporcionar un solvente en forma de un fluido presurizado en un recipiente, en donde el fluido muestra un descenso en el poder de solvencia al disminuir la presión;
- 10 (b) añadir una sustancia hidrofóbica al solvente como un soluto, sustancia que es soluble en el fluido presurizado y tiene la capacidad de cristalizar después de la expansión del fluido, obteniéndose con ello una solución del solvente y el soluto en el recipiente;
- (c) tener al menos un orificio abierto en el recipiente, produciendo con ello que la solución presurizada fluya fuera del recipiente y se evapore en el aire ambiente o en una cámara de expansión que tiene una presión menor que dentro del recipiente, formando el soluto de esta manera partículas;
- 15 (d) depositar las partículas sobre el sustrato para obtener una superficie superhidrofóbica.
2. Método según la reivindicación 1, en donde el solvente es un fluido supercrítico, tal como CO₂, N₂, Ar, Xe, C₃H₈, NH₃, C₄H₁₀, SF₆, CCl₂F₂, CHF₃, preferiblemente CO₂.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, en donde el fluido muestra un poder de solvencia que disminuye al menos 10 veces desde una fase supercrítica a una fase de fluido/gas.
- 20 4. Método según la reivindicación 1 o 2, en donde la presión del fluido en el recipiente está en el intervalo de 50-500 bares, preferiblemente 150-300 bares.
5. Método según la reivindicación 2, en donde la presión y temperatura del fluido en el recipiente están por encima del valor crítico para el fluido.
6. Método según la reivindicación 1, en donde el soluto hidrofóbico muestra un ángulo de contacto intrínseco hacia agua por encima de 90°, y se elige de ceras, tal como AKD, sustancias que contienen cadenas de hidrocarburo saturadas, largas, tal como estearina, ácido esteárico, cera de abejas, o sustancias plásticas, tal como polietileno y polímeros fluorados.
- 30 7. Método según la reivindicación 1, en donde la temperatura de la solución está en el intervalo de 30 a 150°C, preferiblemente de 40 a 80°C, lo más preferiblemente por encima del punto de fusión del soluto.
- 35 8. Método según la reivindicación 1, en donde la distancia desde el orificio al sustrato está en el intervalo de 0,5 a 100 cm, de 1 a 60 cm, preferiblemente de 1 a 6 cm.
9. Método según la reivindicación 1, en donde la presión de la cámara de expansión está por debajo del límite de evaporación para el solvente y por encima del vacío, preferiblemente al nivel de presión ambiente.
- 40 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas que se forman sustancialmente están en el intervalo de tamaño de 10 nm a 100 µm.

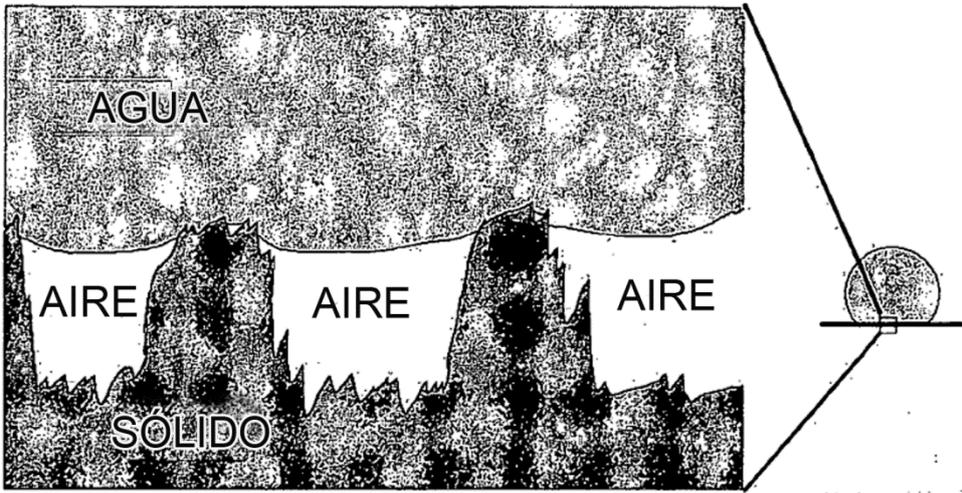


Figura 1

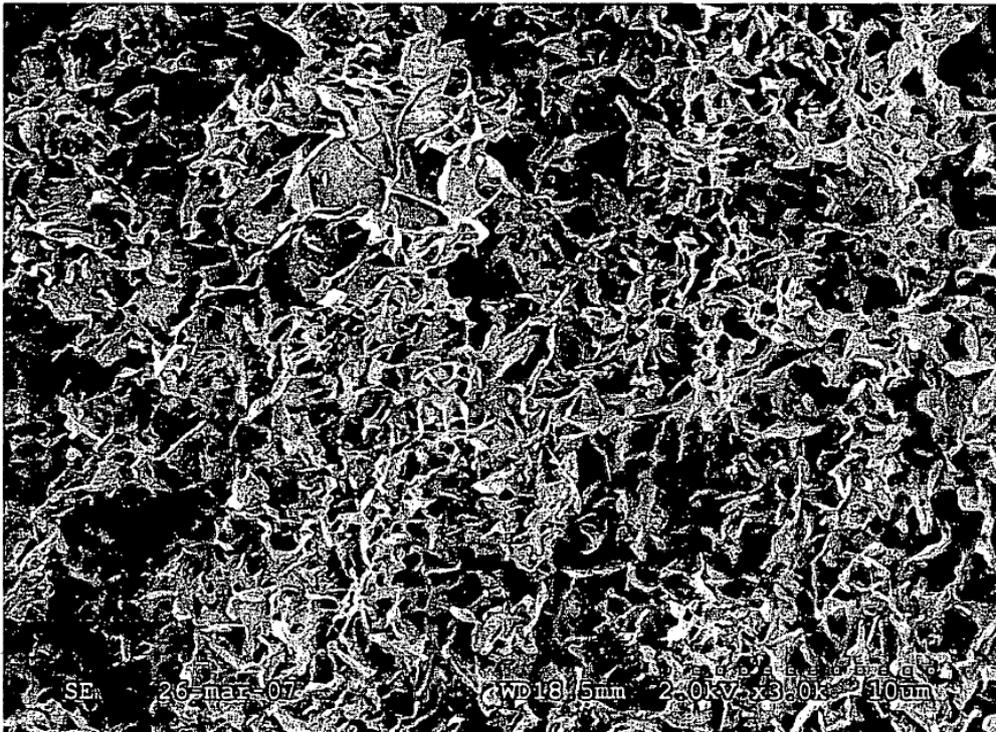


Figura 2

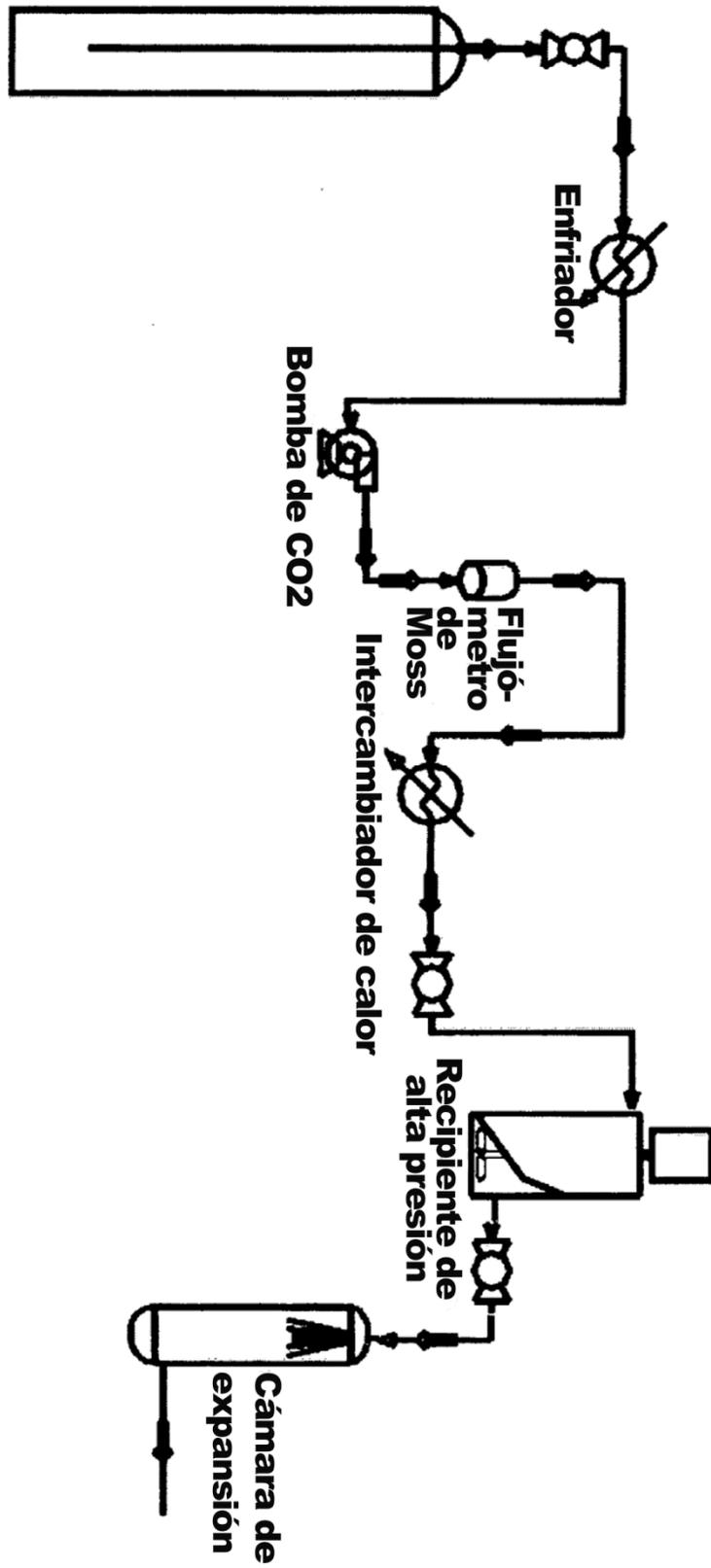


Figura 3

Figura 4 a

ancho:1 (080128_MN_prov1_Papel)

Modo de lente: Híbrido Resolución; Energía de paso 160 Iris (apertura): ranura (Ranura)
Ánodo: Mono (Al (Mono)) (150 W) Paso (meV): 1000,0 Duración (ms): 60 Barridos: 3 Tiempo de adq. (s): 198
Adquirido el 28/01/08 09:47:27 C/N: On

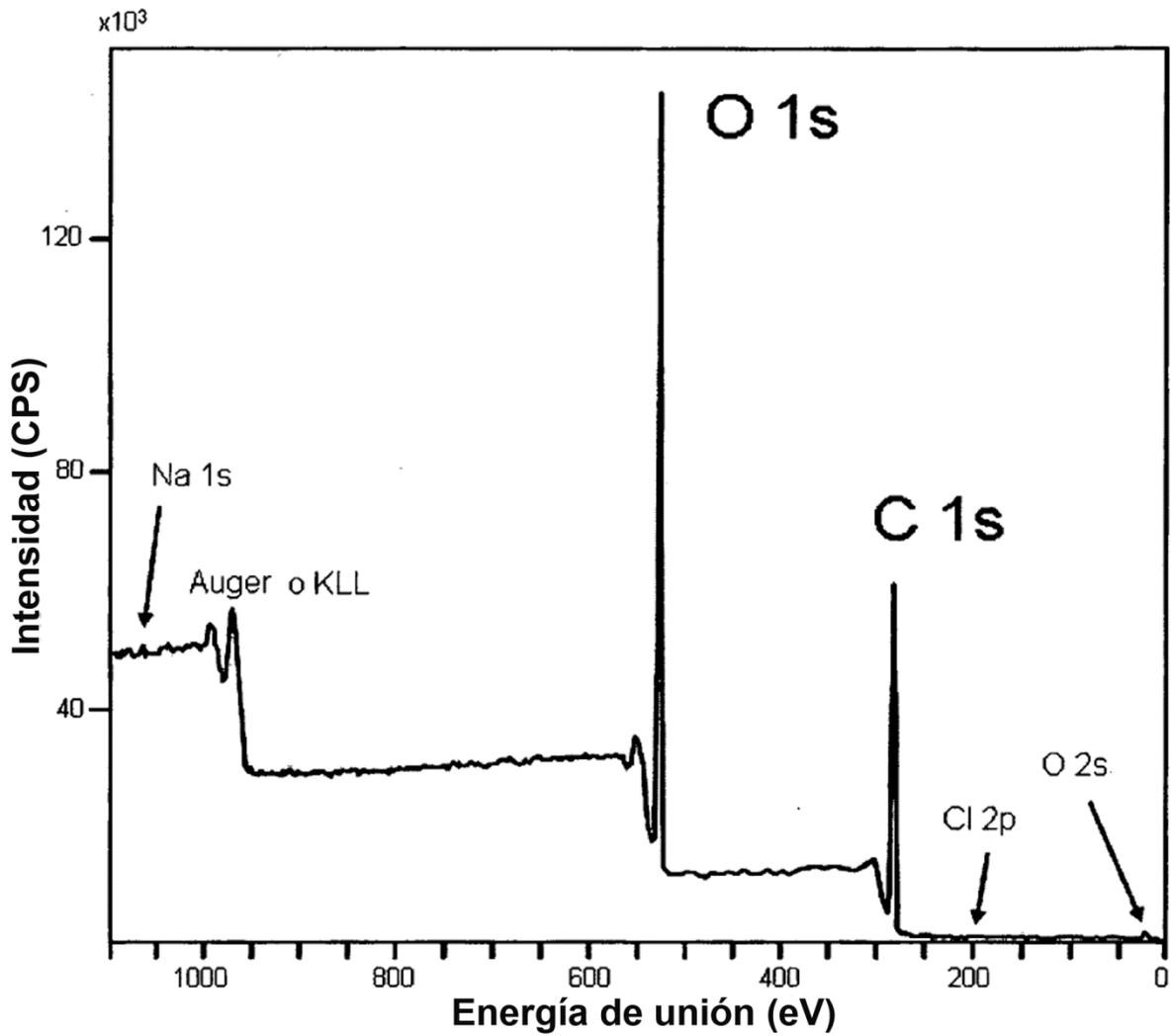


Figura 4 b

O 1s: 2 (080128_MN_prov1_Papel)

Modo de lente: Híbrido Resolución; Energía de paso 20 Iris (apertura): ranura (Ranura)
Ánodo: Mono (Al (Mono)) (150 W) Paso (meV): 100,0 Duración (ms): 331 Barridos: 3 Tiempo de adq. (s): 181
Adquirido el 28/01/08 09:52:58 C/N: On

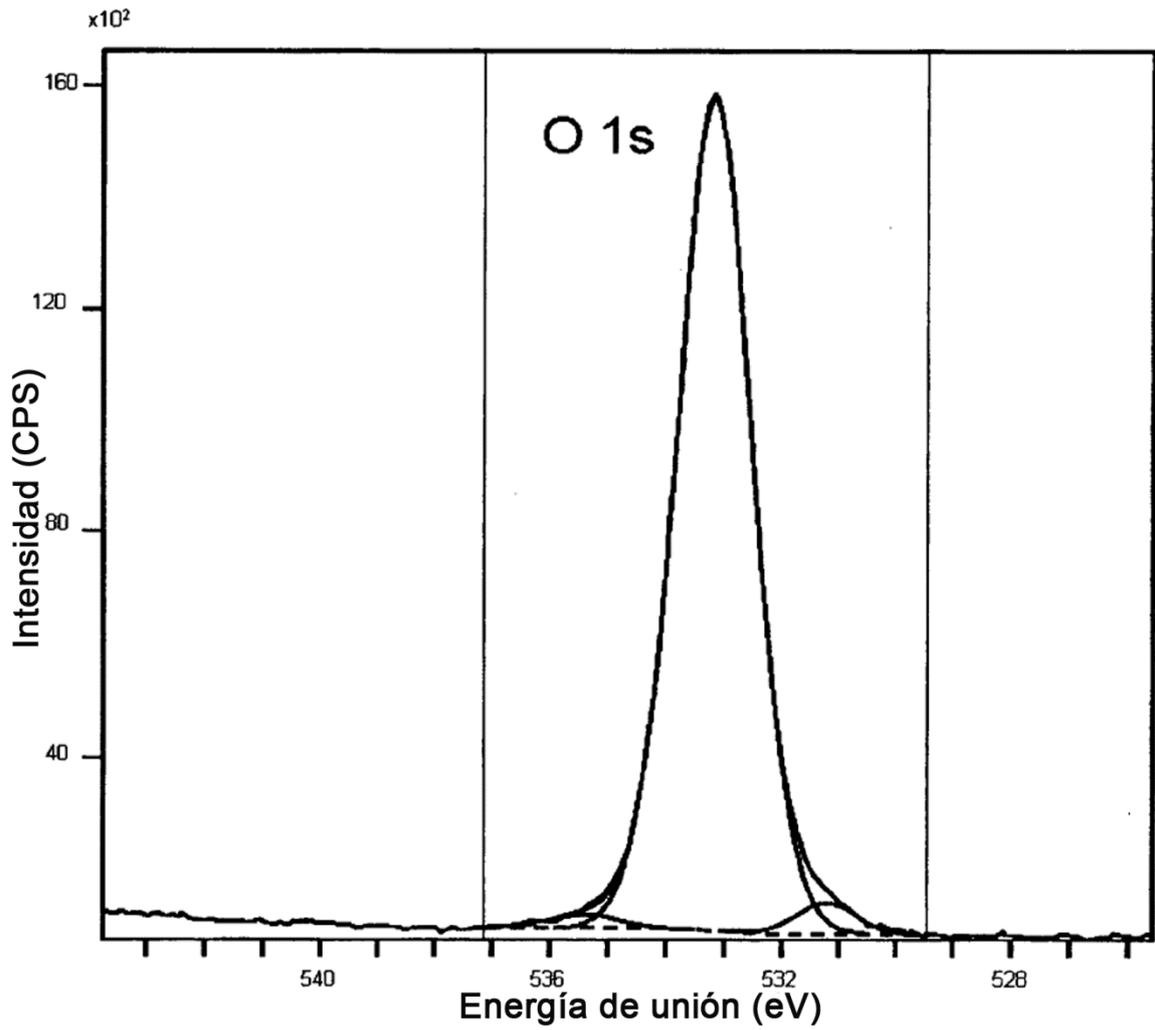


Figura 4 c

C 1s: 3 (080128_MN_prov1_Papel)

Modo de lente: Híbrido Resolución; Energía de paso 20 Iris (apertura): ranura (Ranura)
Ánodo: Mono (Al (Mono)) (150 W) Paso (meV): 100,0 Duración (ms): 260 Barridos: 5 Tiempo de adq. (s): 301
Adquirido el 28/01/08 09:52:58 C/N: On

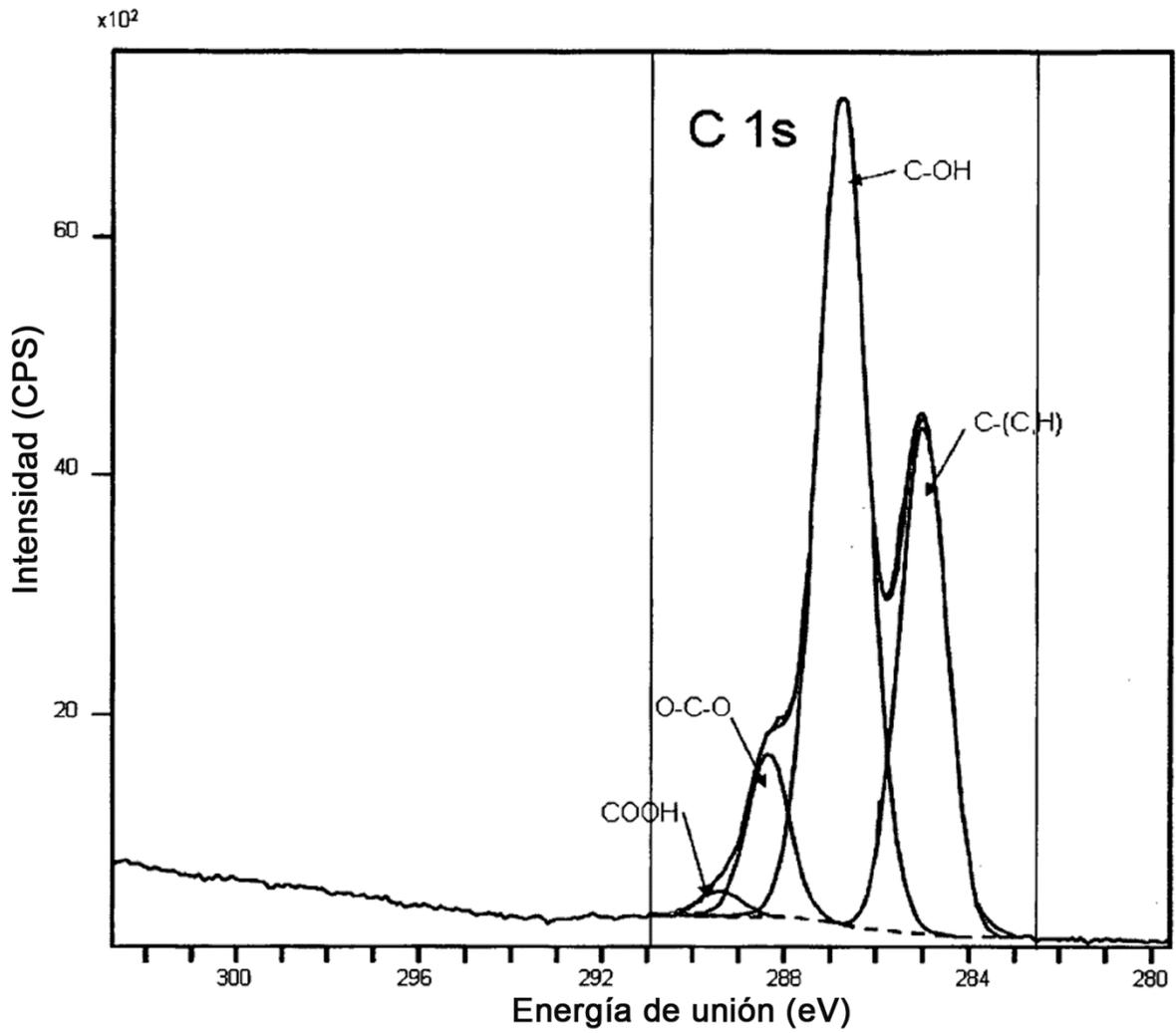


Figura 4 d

ancho: 1 (080128_MN_prov1_Papel)

Modo de lente: Híbrido Resolución; Energía de paso 160 Iris (apertura): ranura (Ranura)
Ánodo: Mono (Al (Mono)) (150 W) Paso (meV): 1000,0 Duración (ms): 60 Barridos: 3 Tiempo de adq. (s): 198
Adquirido el 28/01/08 09:47:29 C/N: On

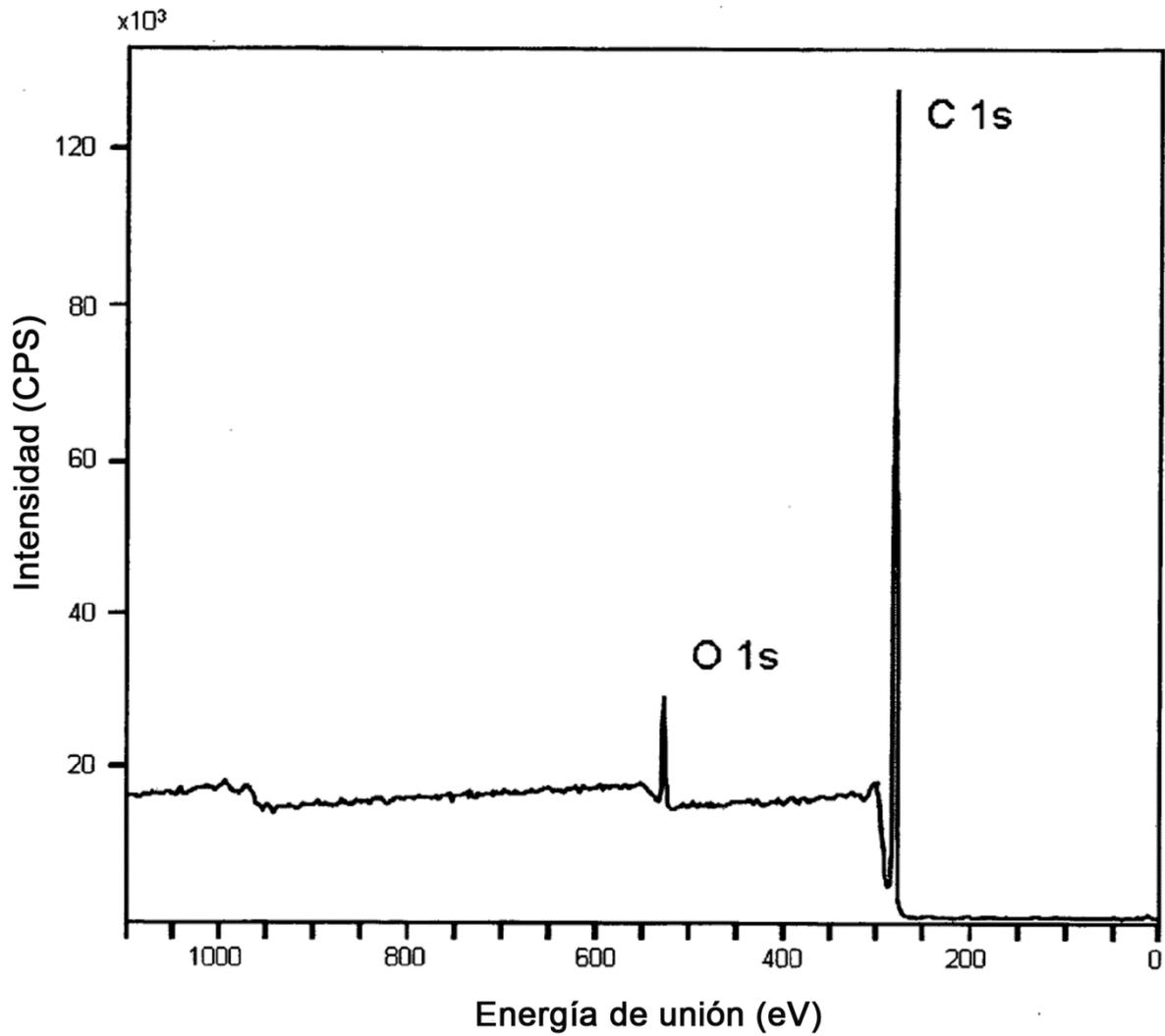


Figura 4 e

O 1s: 2 (080128_MN_prov2_AKD)

Modo de lente: Híbrido Resolución; Energía de paso 20 Iris (apertura): ranura (Ranura)
Ánodo: Mono (Al (Mono)) (150 W) Paso (meV): 100,0 Duración (ms): 331 Barridos: 15 Tiempo de adq. (s): 905
Adquirido el 28/01/08 11:35:28 C/N: On

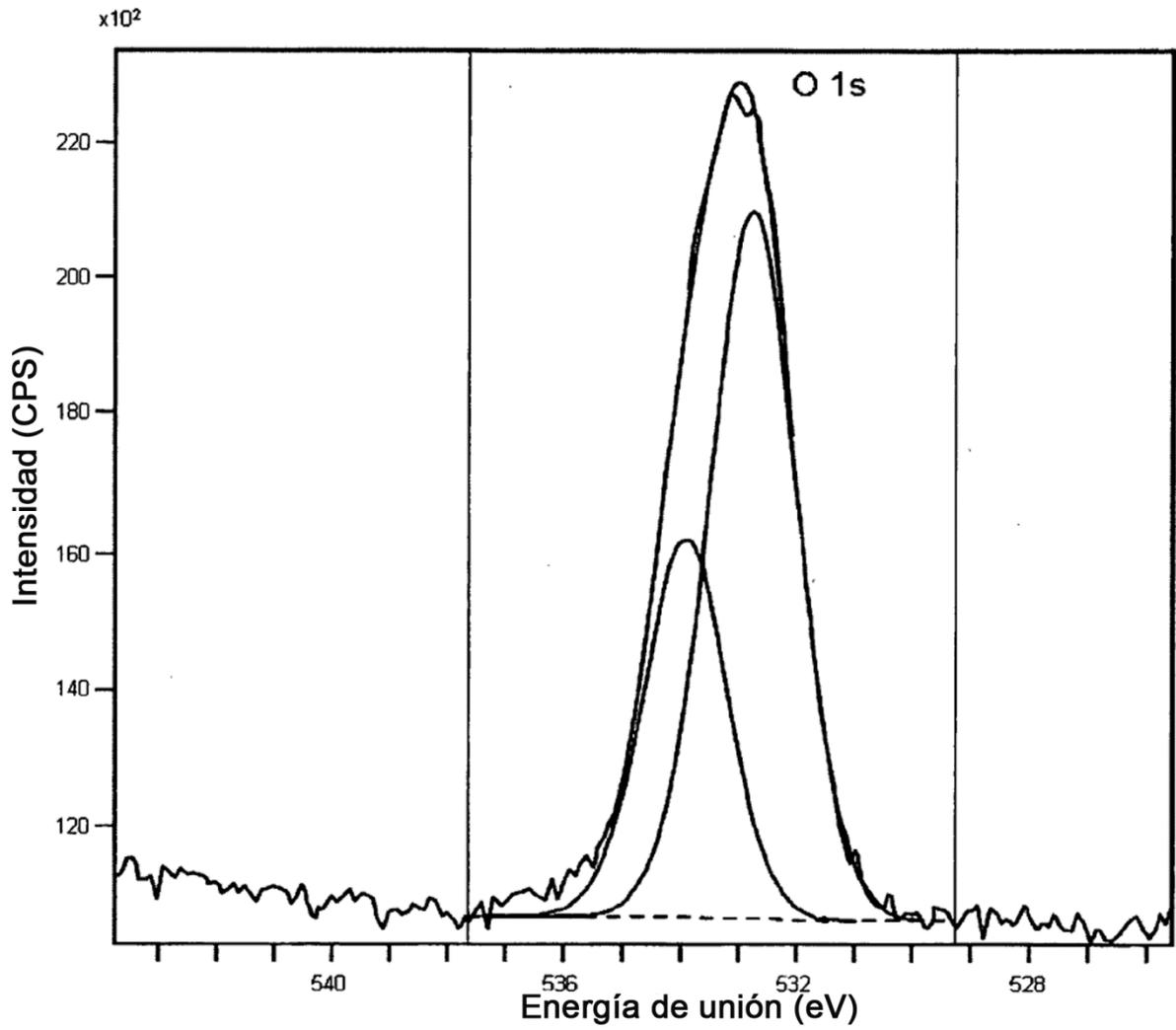


Figura 4 f

C 1s: 3 (080128_MN_prov2_AKD)

Modo de lente: Híbrido Resolución; Energía de paso 20 Iris (apertura): ranura (Ranura)
Ánodo: Mono (Al (Mono)) (150 W) Paso (meV): 100,0 Duración (ms): 260 Barridos: 4 Tiempo de adq. (s): 241
Adquirido el 28/01/08 11:35:28 C/N: On

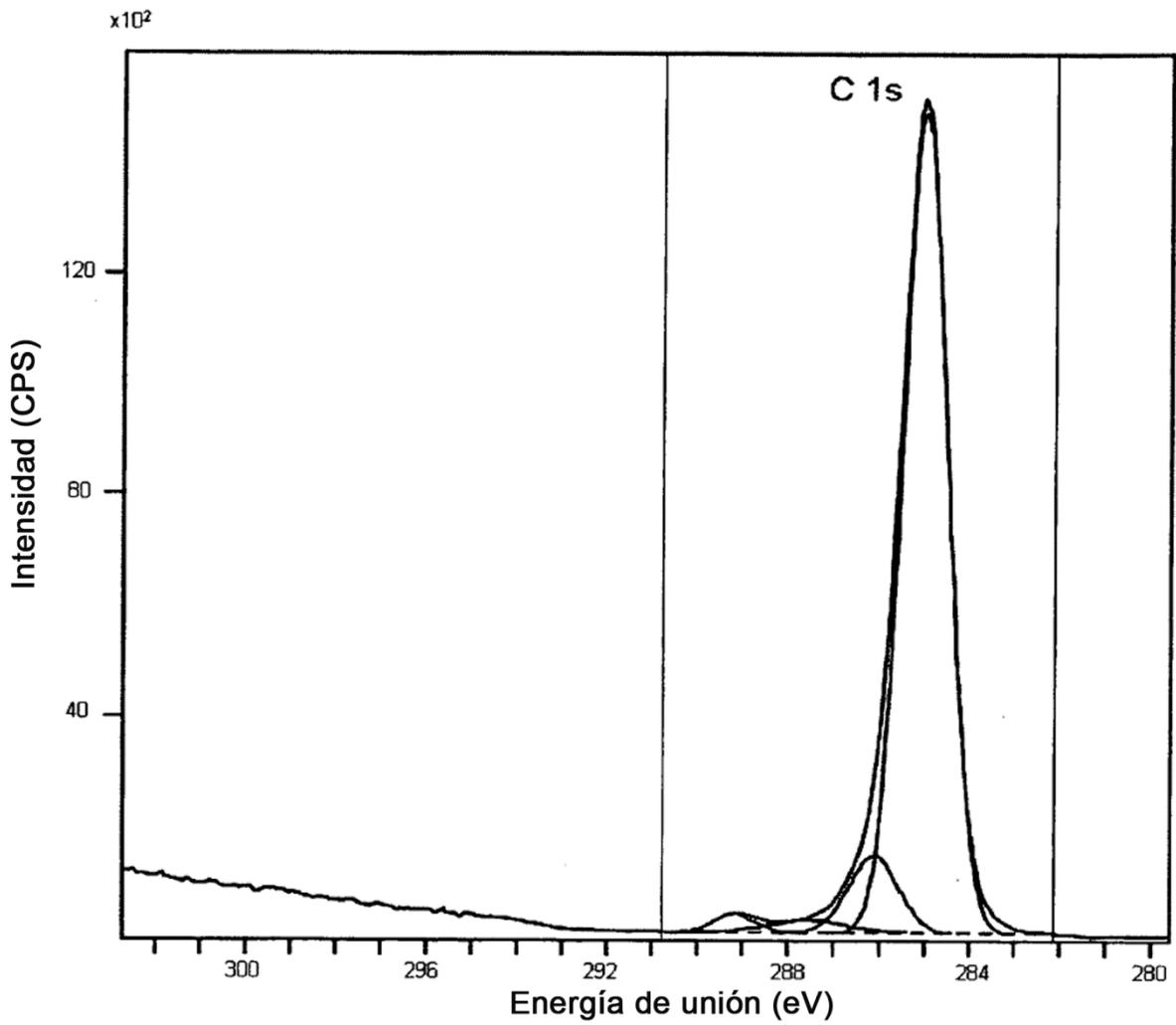


Figura 4 g

ancho: 1 (080128_MN_prov3_Papel_tratado)

Modo de lente: Híbrido Resolución; Energía de paso 160 Iris (apertura): ranura (Ranura)
Ánodo: Mono (Al (Mono)) (150 W) Paso (meV): 1000,0 Duración (ms): 60 Barridos: 3 Tiempo de adq. (s): 198
Adquirido el 28/01/08 10:28:18 C/N: On

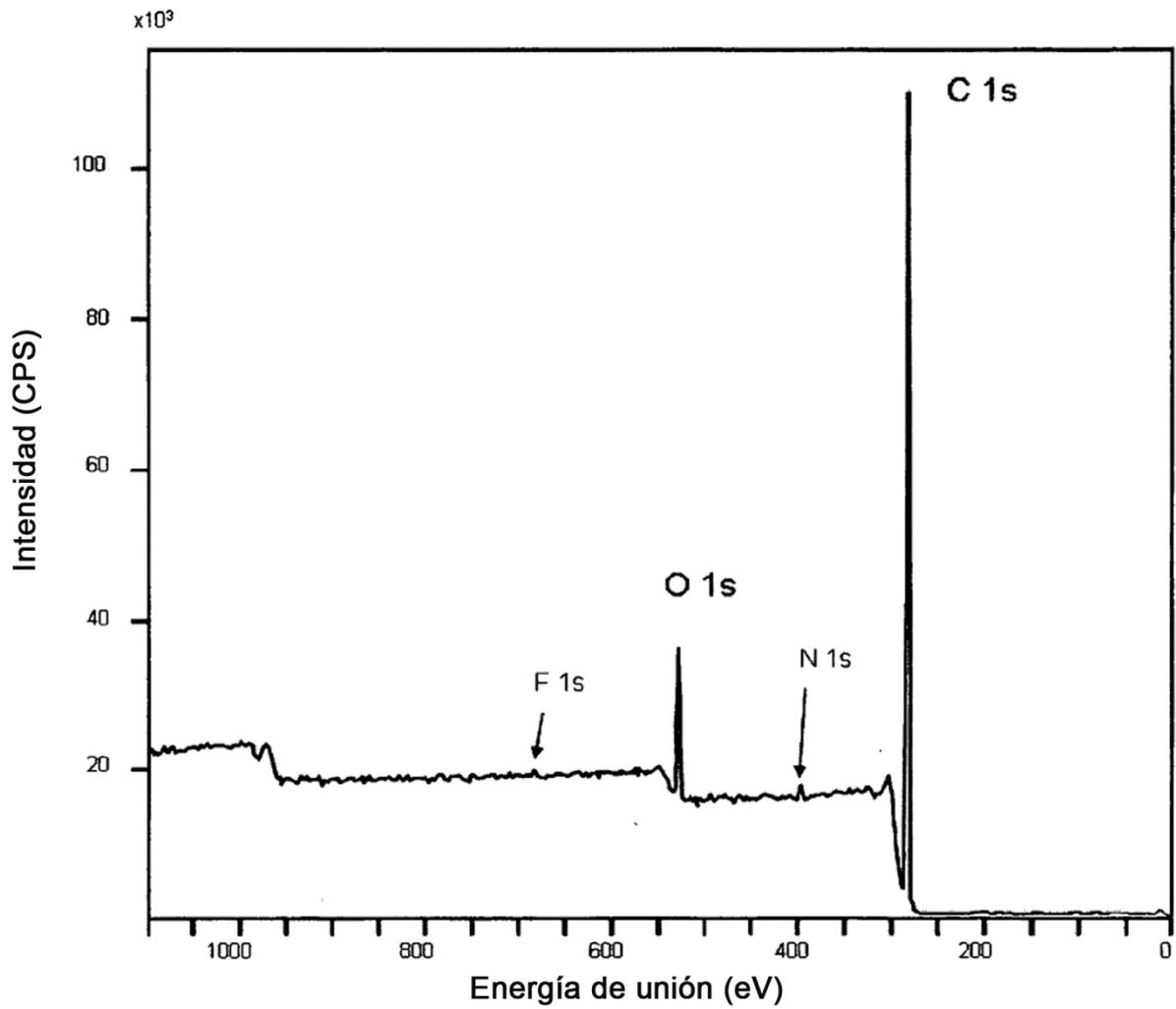


Figura 4 h

O 1s: 2 (080128_MN_prov1_Papel_Tratado)

Modo de lente: Híbrido Resolución; Energía de paso 20 Iris (apertura): ranura (Ranura)
Ánodo: Mono (Al (Mono)) (150 W) Paso (meV): 100,0 Duración (ms): 331 Barridos: 7 Tiempo de adq. (s): 422
Adquirido el 28/01/08 10:33:57 C/N: On

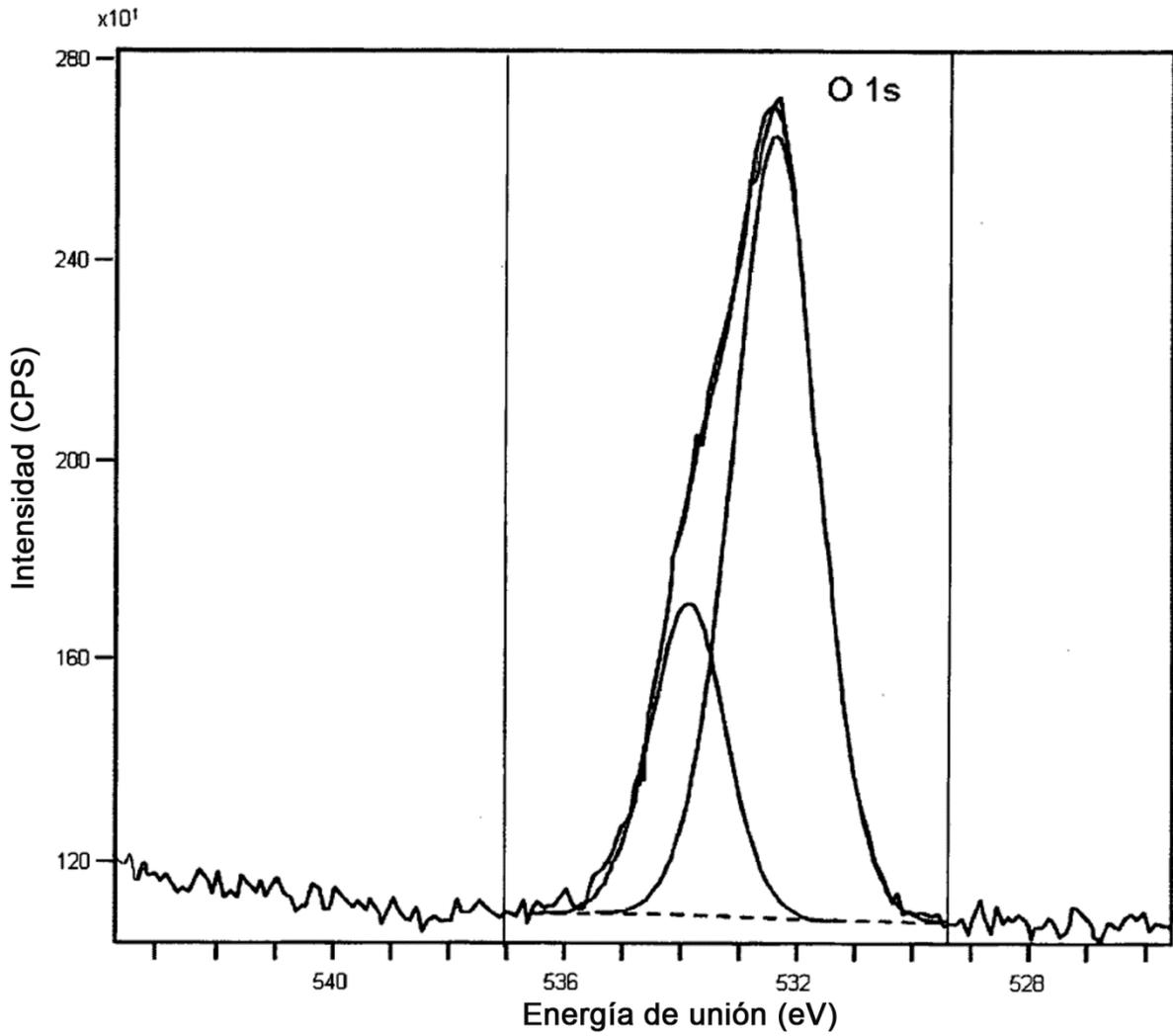


Figura 4 i

C 1s: 3 (080128_MN_prov1_Papel_Tratado)

Modo de lente: Híbrido Resolución; Energía de paso 20 Iris (apertura): ranura (Ranura)
Ánodo: Mono (Al (Mono)) (150 W) Paso (meV): 100,0 Duración (ms): 260 Barridos: 4 Tiempo de adq. (s): 241
Adquirido el 28/01/08 10:33:57 C/N: On

