

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 772**

51 Int. Cl.:

B05D 5/02 (2006.01)

B05D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2010 E 10187278 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2308607**

54 Título: **Estructura de revestimiento**

30 Prioridad:

12.10.2009 DE 102009049137

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.05.2016

73 Titular/es:

**RHENOTHERM KUNSTSTOFFBESCHICHTUNGS
GMBH (100.0%)
Peter-Jakob-Busch-Strasse 8
47906 Kempen, DE**

72 Inventor/es:

EIGENBROD, VOLKMAR

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 568 772 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

Estructura de revestimiento

Campo técnico

5 La invención se refiere a un revestimiento antiadherente para una superficie de un sustrato, que contiene al menos un fluoropolímero, y un procedimiento para prepararlo.

Estado de la técnica

10 En el marco de la presente invención, se entenderá por revestimiento antiadherente una estructura estratificada que se ha creado de manera que es muy especialmente adecuada, en particular, para rodillos u otras piezas de maquinaria en la industria de elaboración de adhesivos, caucho y/o pinturas. Unas buenas propiedades antiadherentes son particularmente relevantes allí donde determinadas zonas superficiales, por ejemplo de

15 adhesivos u otros medios pegajosos. Se pueden crear así zonas adherentes selectivamente limitadas, mientras que las zonas vecinas carecen de adherencia. Es decir, se pueden aplicar mecánicamente de forma selectiva y localmente limitada el adhesivo u otros medios pegajosos. Las herramientas correspondientemente revestidas, por ejemplo rodillos en la industria papelera para producir papel multicapa o estratificado, permanecen libres de adhesivo.

20 En 1997, Barthlott y Neinhuis describieron el denominado efecto de loto, bajo el título "Purity of sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces" en Planta 202, n.º 1, páginas 1-8. En la naturaleza se encuentran superficies que repelen el agua, como las hojas de la planta de loto, que tienen un ángulo de contacto con agua de 165°. Estas muestran una estructura jerárquica tal que está presente al menos un conjunto de dos diferentes estructuras de rugosidad. En la planta de loto, dicha estructura es una estructura a microescala, las denominadas papilas, que está revestida de una estructura a nanoescala de cristales de cera coloidales. Esta configuración procura que las gotas de agua, cuando caen resbalando como gotitas, recojan partículas de suciedad y se las lleven. Con ello se asegura que la superficie de la hoja de la planta de loto esté siempre limpia.

25 Este efecto también se utiliza industrialmente. Se conocen materiales con una estructura superficial en la que se imita la estructura de la hoja de loto. Como material de superficie se utiliza en ese caso silicona, que se puede elaborar o tratar de modo que se produzca una especie de "estructura dual" en la superficie. La superficie se compone de una microestructura a modo de botones, en donde los botones individuales, a su vez, presentan nanoelevaciones.

30 Constituye un inconveniente el que las superficies así revestidas con silicona no presenten resistencia frente a disolventes y a la corrosión. Además, estas superficies no están aprobadas para uso alimentario. Por último, una superficie de este tipo tampoco se considera adecuada para algunas aplicaciones debido a las propiedades materiales de la silicona. En aplicaciones de pintado (por ejemplo, en el pintado de automóviles), una superficie así revestida no es adecuada, ya que la pintura es repelida por la silicona y aparecen lo que se denominan "ojos de pez". Resulta desventajoso, por último, que la dureza de la superficie sea relativamente baja.

35

40 Por otro lado, se conocen revestimientos superficiales que emplean materiales sintéticos fluorados (por ejemplo, teflón), que conducen a una superficie más dura. En este caso, se sinteriza a temperaturas elevadas (en torno a 400°C) el material sintético fluorado, sobre una capa de soporte, para obtener una unión estable. Sin embargo, la estructura básica del sustrato se aplana al fluir el fluoropolímero durante del proceso de sinterización; de esta manera no se obtiene un efecto de loto.

45 En el documento EP 0 485 801 B1 se describe un intercambiador de calor que comprende numerosos nervios en forma de placa. Sobre la superficie de los nervios se aplica una mezcla consistente en una disolución que contiene un compuesto de resina de silicona y partículas inorgánicas finamente divididas. Como capa de base se utiliza aquí silicona. Se prevé además que la superficie de la capa presente microelevaciones distribuidas regularmente.

50 El documento DE 35 44 211 A1 describe un procedimiento para fabricar una suela de plancha. Mediante la secuencia de distintos pasos de procedimiento, a un sustrato metálico de soporte se le dota de una superficie de material sintético de baja adherencia, que está conformada lo más lisa posible y está sellada. Para el sellado se utiliza un aglutinante de tipo orgánico.

55 En el documento DE 198 33 375 A1 se describe un artículo que está constituido de metal, cerámica, esmalte o vidrio y que está dotado de un revestimiento de al menos una capa, que tiene pigmento inorgánico y/u orgánico, fluoropolímero y, como resina aglutinante, como mínimo una del tipo de las poliamidimidias, poliimidias, polieterimidias y sustancias similares. En este caso, la especificación del revestimiento se establece tanto en términos de las cantidades de los ingredientes como en términos de su tamaño de partícula.

A partir del documento WO 01/49424 A2 se conoce un procedimiento en el cual se aplica sobre un sustrato con una superficie estructurada una capa de un material sintético, donde la superficie de la capa está provista de numerosas

microelevaciones distribuidas de forma sustancialmente regular, añadiendo al material sintético, antes de aplicarlo sobre el sustrato, componentes en una cantidad de 10 a 30% en peso y un tamaño de grano de 2 a 200 μm . En una superficie ilustrativa preparada por este procedimiento se obtiene un ángulo de contacto con agua de 128°.

5 A partir de Se-Jin Choi *et al.*, "A geometry controllable approach for the fabrication of biometrical hierarchical structure and its superhydrophobicity with near-zero sliding angle", Nanotechnology, IOP, Bristol, GB, vol. 19, n.º 27, 9 de julio de 2008, pág. 275305, y de Bharat Bushnan *et al.*, "Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces", Journal of Physics: Condensed Matter, Institute of Physics Publishing, Bristol, GB, vol. 20, n.º 22, 4 de junio de 2008, pág. 225010, se conocen revestimientos hidrófobos. Ambos documentos tratan de la imitación del llamado efecto de loto mediante la confección de un
10 revestimiento con una estructura jerárquica, con el que se consigue un ángulo de contacto con agua superior a 150°.

El documento WO 2008/035347 A2 describe un procedimiento para revestir un sustrato, sobre el cual se forma, con material polimérico compuesto de partículas de distinto tamaño, una estructura superficial que tiene propiedades superhidrofóbicas. El material polimérico contiene PVDF o PTFE con tamaños de partícula de 0,1 - 2 μm y un polímero basado en policarbonato con tamaños de partícula de 2 - 20 μm . Para aplicar el polímero sobre el sustrato se utiliza un disolvente, con el cual se disuelve el polímero basado en policarbonato y al cual se añaden las
15 partículas de fluoropolímero. Sobre la estructura así formada se imprime una estructura en la que la distancia media entre cavidades generadas se sitúa en 20 - 200 μm .

Planteamiento de la invención

20 Un objeto de la presente invención consiste en poner a disposición revestimientos superficiales que presenten el efecto de loto, cuyas propiedades antiadherentes estén significativamente mejoradas frente a los revestimientos superficiales conocidos con anterioridad y que sean suficientemente estables mecánicamente. Además, con la presente invención se debe poner a disposición un procedimiento para preparar un revestimiento superficial de este tipo.

25 Este objeto se logra con un revestimiento antiadherente con las características de la reivindicación 1 y un procedimiento para producir un revestimiento antiadherente con las características de la reivindicación 4.

Se entienden por sustratos, aquí y en lo que sigue, en particular los que están constituidos al menos en parte de metal, cerámica, vidrio, esmalte o un material compuesto de los mismos, aunque también de otros materiales adecuados. Los materiales son particularmente adecuados como componentes de un sustrato, siempre que sean
30 suficientemente estables térmicamente a las temperaturas que se dan en un proceso de sinterización eventualmente previsto.

Se entiende por material sintético antiadhesivo, aquí y en lo que sigue, en particular un fluoropolímero como politetrafluoroetileno (PTFE), perfluoroalcoxiciano (PFA), copolímero de etileno-propileno perfluorado (FEP), aunque también otros materiales adecuados que contienen cadenas carbonadas perfluoradas y poseen propiedades hidrofóbicas comparables.

35 Se entiende por soporte microestructurado, aquí y en lo que sigue, uno con una rugosidad en el rango micrométrico, en particular en el intervalo de 2 a 50 μm (Ra). El soporte puede estar formado por el propio sustrato, pero también se puede generar mediante una capa aplicada o dispuesta sobre el sustrato.

40 Se entiende por estructura estratificada jerárquica, una en la que a una primera capa con una primera estructura superficial se le superpone una segunda estructura superficial de una segunda capa, sin que con ello la primera estructura superficial quede allanada.

Se entiende por primera capa microestructurada de la estructura estratificada jerárquica una con microelevaciones en el intervalo de 2 a 50 μm , y por segunda capa submicroestructurada, superpuesta a la primera, una con elevaciones, en particular, en un intervalo de 0,1 a 5 μm , elevaciones que son más pequeñas que las elevaciones de la primera capa microestructurada.

45 Un suplemento a la primera capa microestructurada del revestimiento antiadherente según la invención de 5 a 30% en peso de partículas orgánicas y/o inorgánicas, en particular de polifenilensulfona (PPSO₂) o carburo de silicio (SiC), produce una estructuración adicional de la capa. El tamaño de partícula de los materiales suplementarios y el grado de carga se pueden variar en función del efecto deseado. Por ejemplo, se consiguen buenos resultados con suplementos de PPSO₂ con un diámetro medio de partícula de 20 μm .

50 La capa antiadherente según la invención se caracteriza por un ángulo de contacto con agua CA $\geq 150^\circ$, en particular conjuntamente con una histéresis de ángulo de contacto con agua CAH $\leq 8^\circ$ y/o con un ángulo de escurrimiento $\leq 10^\circ$. Con el revestimiento antiadherente según la invención son posibles ángulos de contacto con agua $\geq 165^\circ$ con una histéresis y un ángulo de escurrimiento que tienden a 0. Así, la fuerza de despegadura de una cinta Tesa® de una superficie revestida con el revestimiento antiadherente según la invención puede tender a cero.

55 Para producir un revestimiento adhesivo según la invención, el soporte microestructurado se genera preferiblemente

5 aplicando una capa microestructurada sobre una superficie macroestructurada. En este caso, la superficie del sustrato puede mostrar ya una macroestructura propia, en caso de que tenga una rugosidad correspondiente. No obstante, la macroestructura puede venir dada también por el tipo de sustrato, como en el caso de una tela de alambre fino. También se puede producir una macroestructura adecuada de la superficie del sustrato, por ejemplo, mediante chorreado con arena o mediante colocación y fijación de un tejido de rejilla macroestructurado. Adicionalmente y/o como alternativa a estos, se puede producir una superficie macroestructurada sobre el sustrato por pulverización térmica de una capa macroestructurada, en particular por pulverización a la llama de un alambre metálico o polvo metálico, por ejemplo alambre de cromo/níquel o polvo fundido de cromo/níquel.

10 Preferiblemente, la capa microestructurada del soporte microestructurado se genera sobre la superficie macroestructurada mediante aplicación de óxidos cerámicos, en particular óxido de titanio (TiO_2) y/u óxido de aluminio (Al_2O_3), de manera particularmente preferible por pulverización térmica.

15 Como alternativa, la capa microestructurada del soporte microestructurado también se puede aplicar sobre una superficie de sustrato microestructurada, cuya estructura se genera preferiblemente mediante chorreado con arena, con lo que la rugosidad de la superficie, al igual que en el caso de la generación de una superficie de sustrato macroestructurada, puede verse influenciada por la granulometría del corindón seleccionado (de corindón fino a corindón grueso).

20 Según el procedimiento de la invención, se crea al menos una primera capa microestructurada sobre el soporte microestructurado, aplicando al menos un polvo que contiene fluoropolímero, con un tamaño de grano en el intervalo de 500 nm - 30 μm , en donde preferiblemente se calienta el polvo, tras la aplicación, en la medida justa para que los granos de polvo se fundan sobre el soporte y se unan con el mismo, pero conserven sustancialmente su forma. De esta manera se evita que la capa de fluoropolímero microestructurada rellene valles y cavidades originados por la microestructura del soporte.

25 Mediante materiales de carga en la capa microestructurada de fluoropolímero, se provee adicionalmente de estructura a la capa microestructurada. En este caso es ventajoso que el polvo contenga un añadido de partículas inorgánicas tales como, en particular, SiC o Al_2SO_3 y/o partículas orgánicas tales como poliamidas o PPSO₂, o mezclas de las mismas, preferiblemente en una proporción de 5 a 30% en peso. Las partículas procuran una microestructura mejorada y al mismo tiempo una estabilidad mecánica suficiente del revestimiento.

30 La primera capa microestructurada de fluoropolímero se aplica preferentemente con espesores de revestimiento de 5 a 15 μm por aplicación. Es posible y apropiada una aplicación múltiple, y un espesor de capa preferido se sitúa en 20 μm - 50 μm .

35 La segunda capa, submicroestructurada, que preferiblemente presenta una nanoestructura cuyas elevaciones son menores de 1 μm , se genera preferiblemente por aplicación de un fluoropolímero finamente disperso, con un tamaño de grano de 90 - 300 nm, sobre la primera capa microestructurada de fluoropolímero. También durante la cocción de esta segunda capa, es ventajoso que se caliente el revestimiento justamente para que las partículas de la segunda capa solo comiencen a fundirse, de modo que se unan a la capa subyacente, pero conserven sustancialmente su forma.

40 En otra configuración más del procedimiento según la invención, el fluoropolímero finamente disperso contiene un suplemento de filamentos, en particular de filamentos de titanato de potasio, y/o de nanotubos de carbono, preferiblemente en una proporción de 5 a 40% en peso, en particular con respecto a los filamentos de titanato de potasio, más preferiblemente en una proporción de 10 a 40% en peso. De esto modo se forma una estructura superficial con filamentos o tubitos, con la que puede lograrse un mayor ángulo de contacto con agua.

45 Por último, entre la estructura estratificada jerárquica de primera y segunda capas, y el soporte microestructurado, aún se puede disponer una capa de imprimación, cuyo espesor preferiblemente no excede de 5 μm y no es menor de 1 μm . Con ello se puede lograr una mejor adhesión del fluoropolímero al soporte y, por lo tanto, una estabilidad mecánica acrecentada del revestimiento antiadherente.

Modos de realizar la invención

A continuación se describirá el procedimiento según la invención y el revestimiento según la invención, por medio de diversos ejemplos de realización preferidos.

En los dibujos,

50 la Figura 1 muestra una micrografía electrónica de barrido de una superficie revestida según la invención con microestructura inorgánica;

la Figura 2 muestra un bosquejo de estructura de revestimiento con estructura de base y una primera capa de fluoropolímero, aplicada en varias capas;

las Figuras 3 y 3a muestran micrografías electrónicas de barrido de otra superficie revestida según la

invención con una estructura de glomérulos, a diferentes resoluciones;

las Figuras 4, 4a y 4b muestran micrografías electrónicas de barrido de otra superficie revestida según la invención con una estructura de filamentos (Figuras 4 y 4a con filamentos de titanato de potasio, Figura 4b con nanotubos de carbono), a diferentes resoluciones;

5 la Figura 5 muestra una representación esquemática de una superficie revestida según la invención sobre un sustrato de acero noble con una estructura de glomérulos;

la Figura 6 muestra otra representación esquemática de una superficie revestida según la invención sobre un sustrato de acero noble con estructura de filamentos;

10 la Figura 7 muestra una micrografía electrónica de barrido de una superficie revestida según la invención, con una estructura de ramilletes; y

las Figuras 8a y 8b muestran otras representaciones esquemáticas de superficies revestidas según la invención sobre sustrato de aluminio (Figura 8a con estructura de glomérulos y Figura 8b con estructura de filamentos)

15 Como ya se ha mencionado al principio, la estructura estratificada jerárquica se aplica sobre un soporte microestructurado. Este soporte microestructurado lo puede proporcionar ya la superficie del sustrato, pero usualmente se genera mediante un tratamiento y/o revestimiento de la superficie del sustrato, en particular mediante la formación de una capa de base rígida.

20 Para generar una capa de base rígida sobre un sustrato metálico, primeramente se trataron con chorro de arena de corindón (Al_2O_3) grueso las superficies de un cuerpo de aluminio, de un cuerpo de acero noble y de un cuerpo de acero normal, después de haber sido desengrasadas. Mediante el chorreado con arena se eliminaron de las superficies cualquier capa de óxido y otras impurezas. Además, las superficies recibieron una primera estructura, que posibilita un enclavamiento mecánico de un ulterior revestimiento, que por ejemplo se aplica mediante pulverización térmica como se describe a continuación, con la superficie del cuerpo.

25 Los valores de rugosidad, medidos con un aparato de medida por corte de palpado de la empresa Mahr, para superficies tratadas por chorreado con arena de corindón grueso, que se basan en un tramo de medida de 5,6 mm, con una longitud de onda límite de 0,8 mm, se pueden extraer de la siguiente Tabla 1.

	Chorreado con corindón grueso sobre aluminio	Chorreado con corindón grueso sobre acero noble	Chorreado con corindón grueso sobre acero normal
R_a (μm)	5,67	2,78	4,53
R_z (μm)	35,43	17,45	29,47
R_{max} (μm)	43,48	20,59	32,06
R_{Sk}	-0,53	0,24	0,19
R_{Ku}	3,82	3,06	3,11

Tabla 1

30 Después del chorreado con arena, se pulverizaron a la llama las superficies con Metco® 36C, un polvo de aleación de níquel-cromo que contiene carburo de wolframio. La superficie recibe con ello una macroestructura que es independiente de la estructura superficial del sustrato. En la Tabla 2 se reproducen los valores de rugosidad de las superficies pulverizadas a la llama, medidos con el aparato de medida por corte de palpado (tramo de medida: 5,6 mm, longitud de onda límite: 0,8 mm).

R_a (μm)	5,69
R_z (μm)	41,94
R_{max} (μm)	62,28
R_{Sk}	-0,11
R_{Ku}	4,33

Tabla 2

35 En un revestimiento alternativo, se pulverizaron a la llama las superficies con un polvo de cerámica del tipo AC130 (Metco 130) de la empresa Sulzer-Metco. Con ello se produce una estructura superficial más fina, que se deriva ya

del tamaño de partícula del polvo, situado en el intervalo de 5 a 30 μm . En la Tabla 3 se reproducen los valores de rugosidad de las superficies así resultantes.

La rugosidad está configurada según la distribución normal de Gauss y, de acuerdo con el procedimiento, de manera bastante uniforme.

R_a (μm)	5,08
R_z (μm)	31,99
R_{max} (μm)	46,58
R_{Sk}	0,37
R_{Ku}	3,96

5

Tabla 3

Una superposición de los dos sistemas de pulverización a la llama, en donde mediante pulverización a la llama se aplicó inicialmente Metco 36C y después el polvo de cerámica Metco 130, conduce al establecimiento de una estructura jerárquica consolidada, con un espesor total de capa de 50 μm - 150 μm .

10 En la superficie de ello resultante se midieron los valores de rugosidad reproducidos en la Tabla 4. En la Figura 1 se reproduce en imagen la estructura superficial. El valor de R_a es muy pronunciado, con 6,59. La distribución de la rugosidad es muy uniforme. Así, R_{max} , con 39,23, no difiere mucho de $R_z = 36,64$, y el valor de R_{Sk} , con -0,09, se sitúa en la zona ventajosa, al igual que R_{Ku} con 2,43, cercana a la distribución de Gauss.

R_a (μm)	6,59
R_z (μm)	36,64
R_{max} (μm)	39,23
R_{Sk}	-0,09
R_{Ku}	2,43

15

Tabla 4

El procedimiento descrito para generar una capa de base rígida es ciertamente un procedimiento preferido, pero también se pueden utilizar otros procedimientos, si con ellos se produce una capa microestructurada comparable.

20 Sobre este soporte microestructurado producido se aplicó después una estructura estructurada hidrófoba. Para el revestimiento se utilizaron los fluoropolímeros PTFE, PFA y también FEP. Los tres materiales son materiales sintéticos totalmente fluorados, que difieren en algunas propiedades, como en el punto de fusión.

En la Tabla 5 se indican propiedades esenciales de los polímeros fluorados utilizados y de otros materiales de revestimiento hidrófobos en principio utilizables.

Material	Punto de fusión	Ángulo de contacto	Ángulo de rodadura	Histéresis	Energía libre de superficie (SFE) según Wu		
					Total	Parte dispersa	Parte polar
	[°C]	Tangente 1 [°]	[°]	[°]	[mN/m]	[mN/m]	[mN/m]
PTFE	323	114	34	35,1	21,8	22,2	-0,4
PFA	310	110	20	21,5	16,7	14,3	2,4
FEP	270	104	16	6,6	20	13,9	6,1
Silicona		111	40	41	19,4	16,7	2,7
Sol-gel		98	19	21,4	24,1	16,6	7,5

Tabla 5

25 Para aplicar una primera capa microestructurada de fluoropolímero, se consideró importante mantener la microestructura del sustrato. Para asegurarlo, se aplicó el fluoropolímero en forma de polvo, en concreto mediante revestimiento electrostático. El revestimiento se llevó a cabo en varias operaciones, hasta un espesor de capa de

20 μm – 50 μm . Tras la aplicación, las capas de polvo siguen el contorno de la estructura de base.

Después de aplicados los fluoropolímeros, se les sometió a sinterización, es decir, se les llevó por encima de su punto de fusión, con el fin de lograr una fusión. La temperatura durante la sinterización se sitúa habitualmente al menos 20°C, lo más habitualmente al menos 50°C, por encima del punto de fusión.

5 Con el fin de incrementar la viscosidad en estado fundido, de manera que no se allane la estructura del soporte, y al mismo tiempo conferir al revestimiento una estructura propia, se añadió y mezcló al polvo de fluoropolímero utilizado para el revestimiento, un suplemento de 5% de PPSO₂, 5% de SiC o 20% PPSO₂. De los agregados orgánicos en principio adecuados es particularmente idónea la PPSO₂, debido a su alto punto de fusión, que se sitúa por encima de 400°C. La PPSO₂ utilizada tenía un diámetro medio de 20 micrómetros.

10 En la fusión, es decir, la sinterización, de la capa, la viscosidad de la masa fundida era tan elevada que esta no podía fluir a los valles del soporte microestructurado. En la Figura 2 se representa la estructura estratificada resultante.

15 Con la elección de los fluoropolímeros utilizados, sus materiales de carga y los espesores de capa seleccionados, se consiguió una primera capa microestructurada que tenía ya muy buenas propiedades de uso, en concreto una elevada estabilidad mecánica, aplicabilidad más fácil sobre sustratos de distintos tamaños y geometrías, y buenas propiedades antiadherentes.

20 En una muestra que tenía una estructura de base rígida inorgánica jerárquicamente configurada a base de Metco 36C y Metco 130, que había sido revestida con un fluoropolímero de PFA con un suplemento de 5% de PPSO₂, se midieron un ángulo de contacto con agua de 140° y un ángulo de escurrimiento de 12°. En una muestra con la misma estructura de base rígida que había sido revestida con un polvo de fluoropolímero de PFA con un suplemento de 5% de SiC, se midieron un ángulo de contacto con agua de 144° y un ángulo de escurrimiento de 12°. En otra muestra con la misma estructura de base rígida, jerárquicamente configurada, que había sido revestida con un polvo de fluoropolímero de PFA con un suplemento de 20% de PPSO₂, se midieron un ángulo de contacto con agua de 156° y un ángulo de escurrimiento de 21°.

25 Sobre una muestra con estructura de base rígida, jerárquicamente estructurada, a base de Metco 36C y Metco 130 que se había aplicado de la manera antes descrita, y sobre la que se había aplicado una primera capa microestructurada a base de un polvo de fluoropolímero de PFA con suplemento de 20% de PPSO₂, se aplicó después por pulverización una dispersión de fluoropolímero. Mediante una elevada pulverización (atomización) durante la aplicación por pulverización de la dispersión, con un tamaño de grano de 90 nm – 150 nm y una temperatura superficial de la primera capa microestructurada de 100°C, y mediante una posterior sinterización de la capa, a una temperatura de 360°C durante 10 minutos, se logró que se formasen en la superficie partículas firmemente fusionadas con un tamaño de aproximadamente 500 nm a 5 μm . Estos denominados “glomérulos” están fusionados firmemente con el fluoropolímero subyacente. Por lo tanto, son muy estables y no se pueden arrancar con una prueba de despegadura de cinta adhesiva, la denominada “prueba de despegadura a 90°”, en la que se aplica sobre la superficie una cinta adhesiva Tesa® (cinta de prueba Tesa para ensayo de superficies, n.º 07475) y luego se retira. El ángulo de contacto con agua de la superficie así preparada se situó en 165°, y el ángulo de escurrimiento en 5°.

40 Las microestructuras así obtenidas tienen un diámetro en torno a 25 μm y una altura de aproximadamente 20 μm . En otras muestras de ensayo se obtuvieron microestructuras con un diámetro en torno a 25 μm y una altura de hasta 100 μm . Las distancias entre las elevaciones miden en torno a 30 - 50 μm , y pueden alcanzar hasta aproximadamente 100 μm . Las submicroestructuras formadas por los glomérulos tienen alrededor de 2 a 5 μm de altura y aproximadamente 10 - 15 μm de longitud. En la Figura 3 (ampliadas 250 veces) y en la Figura 3a (ampliadas 1.000 veces) se podrán ver micrografías electrónicas de barrido de la superficie.

Se obtuvieron resultados en gran parte iguales cuando se utilizó FEP como fluoropolímero.

45 Sobre otra muestra con estructura de base rígida, jerárquicamente configurada, a base de Metco 36C y Metco 130, que se había aplicado de la manera antes descrita, y sobre la que se había aplicado una primera capa microestructurada a base de un polvo de fluoropolímero de PFA con 20% de PPSO₂, se aplicó después por pulverización una dispersión de fluoropolímero a la que se había agregado como carga 30% en peso de filamento, en este caso un filamento de titanato de potasio. El filamento tenía un diámetro del orden de 150 a 300 nm y una longitud del orden de 1-5 μm . La dispersión de PFA tenía un tamaño de partícula de 90 - 150 nm. La mezcla en dispersión se aplicó sobre la superficie de la muestra, calentada a más de 100°C, mediante una pistola de pulverización y con una elevada presión de pulverización. De este modo, el agua de la dispersión se evaporaba inmediatamente tras incidir sobre la pieza de trabajo, y las partículas de PFA, con los filamentos, se acumulaban sobre la superficie. A continuación, se unió sólidamente la capa con la capa subyacente de PFA, mediante sinterización a una temperatura de 360°C durante un período de 10 minutos. Gracias a los filamentos incorporados se origina la estructura deseada.

Al igual que la estructura de glomérulos, la estructura de filamentos es mecánicamente estable. En una prueba de despegadura a 90° con cinta adhesiva Tesa® para ensayos (cinta de prueba Tesa para ensayo de superficies,

n.º 07475) no se puede arrancar la estructura.

La superficie producida (véanse la Figura 4 (ampliada 250 veces) y la Figura 4a (ampliada 1.000 veces)) tiene microestructuras con un diámetro del orden de 30 micrómetros, que están a una distancia entre sí en torno a 50 - 100 μm y cuya altura es aproximadamente 20 - 70 μm . El revestimiento submicrométrico superpuesto tiene estructuras, que están orientadas por las fibras. El diámetro de las fibras es aproximadamente 300 - 500 nm, y su longitud aproximadamente 1 - 5 μm . El ángulo de contacto con agua del revestimiento así producido es de 175°, y el ángulo de escurrimiento 0°. Los valores característicos de rugosidad de esta estructura superficial son particularmente elevados. R_a se sitúa en aproximadamente 8 μm , $R_z = 50 \mu\text{m}$ y R_{max} es igual a 61 μm ; $R_{\text{Sk}} = -0,18$ y R_{Ku} es 3.

10 En todas las mediciones de ángulo de contacto con agua, ángulo de rodadura e histéresis se realizaron mediciones triples. Para ello, sobre una placa revestida se eligieron tres puntos distribuidos de manera regular.

Para medir el ángulo de contacto se utilizaron gotas de agua con un volumen de 10 μl . Se evaluó con ayuda de un programa informático una toma fotográfica de la gota sobre la superficie. El cálculo del ángulo de contacto se realiza por el método denominado de tangente 1 (o también método de Laplace).

15 Para determinar el ángulo de rodadura, se dispuso en la placa revestida una gota de agua de 60 μl de volumen. Se inclinó la placa, o todo el aparato, hasta que la gota comenzó a rodar. Este ángulo es el ángulo de rodadura.

20 Para determinar la histéresis, se dispuso en la placa de ensayo una gota de agua de 60 μl de volumen. Se inclinó la placa hasta un poco menos del ángulo de rodadura. De este modo se forman dos ángulos de contacto distintos. Uno dirigido hacia la pendiente, el otro hacia el lado opuesto. Los ángulos de contacto se determinaron de la manera descrita más arriba, pero para el cálculo se utilizó el procedimiento de tangente 2.

Para determinar los ángulos de contacto con agua, el ángulo de rodadura y la histéresis se utilizó el sistema de análisis de perfil de gota DSA 100 y el *software* para análisis del perfil de gota "Drop Shape Analysis 3" para Windows 2000/XP versión 1.50, ambos de la empresa Krüss, de Hamburgo, Alemania.

25 La estructura superficial representada en la Figura 4b se generó en lo esencial del mismo modo que la estructura superficial representada en las Figuras 4 y 4a, con la única diferencia de que a la dispersión de fluoropolímero se añadieron en igual cantidad nanotubos de carbono, en lugar de filamentos de titanato de potasio.

30 En la Figura 5 se representa esquemáticamente a modo de ejemplo un corte transversal de una superficie revestida según la invención. Sobre un sustrato metálico chorreado con arena, que presenta una microestructura con elevaciones de alrededor de 40 μm , se aplica mediante pulverización a la llama una primera capa de material Metco® 36C y sobre el mismo una segunda capa de material Metco 130, y sobre ello una capa de imprimación. Las dos capas pulverizadas a la llama y la capa de imprimación forman un soporte microestructurado, sobre el cual se aplica una estructura jerárquica de una primera capa microestructurada de PFA o FEP, que contiene cargas de PPSO₂, y una segunda capa submicroestructurada, superpuesta a esta, de glomérulos individuales de PFA/FEP. En la zona de los máximos de las elevaciones de la microestructura, la capa de Metco 36 tiene un espesor de aproximadamente 40 - 80 μm , la capa de Metco 130 tiene un espesor de aproximadamente 30 - 80 μm , y la capa de imprimación tiene un espesor de aproximadamente 5 μm . La capa de fluoropolímero microestructurada de la estructura estratificada jerárquica tiene un espesor de 20 - 40 μm , y los glomérulos de la capa de fluoropolímero submicroestructurada tienen una altura de aproximadamente 5 μm . Como se puede ver claramente, la capa de fluoropolímero microestructurada no allana la rugosidad de la capa inorgánica microestructurada. Antes bien, la rugosidad de la segunda capa de fluoropolímero microestructurada complementa a la rugosidad de la primera capa inorgánica microestructurada. Así pues, las elevaciones del revestimiento superficial tienen una altura de aproximadamente 50 - 100 μm , y sus máximos están separados aproximadamente 50 - 150 μm entre sí. La superficie es aún más rugosa a causa de los glomérulos de la capa de fluoropolímero submicroestructurada.

45 En la Figura 6 se representa esquemáticamente una estructura estratificada similar a la de la Figura 5. La estructura estratificada se diferencia solamente en la capa submicroestructurada, que se forma con filamentos de titanato de potasio en lugar de glomérulos de PFA/FEP. Aquí, las elevaciones del revestimiento superficial tienen una altura de aproximadamente 50 - 130 μm , y sus máximos están separados aproximadamente 50 - 150 μm entre sí. La superficie es aún más rugosa debido a los filamentos de titanato de potasio o los nanotubos de carbono de la capa submicroestructurada.

50 En la micrografía electrónica de barrido que se muestra en la Figura 7, se puede reconocer una estructura de ramilletes que, en el ejemplo representado, se ha preparado con una estructura estratificada sobre un sustrato a base de aluminio. Se puede generar, por ejemplo, mediante la aplicación de una capa de PTFE como capa submicroestructurada sobre una estructura estratificada de soporte microestructurado y primera capa microestructurada. El soporte microestructurado se origina por chorreado con arena (preferiblemente con corindón fino o grueso) de una superficie de aluminio o de una aleación de aluminio, con lo que se forma una superficie de sustrato microestructurada. Se oxida anódicamente la superficie de sustrato, de manera que se crea una capa de anodizado o preferiblemente una capa de anodizado duro. Con ello se forma un soporte que tiene una microestructura inorgánica. Mediante pistola de pulverización se aplican dispersiones de PFA, FEP o PTFE sobre la

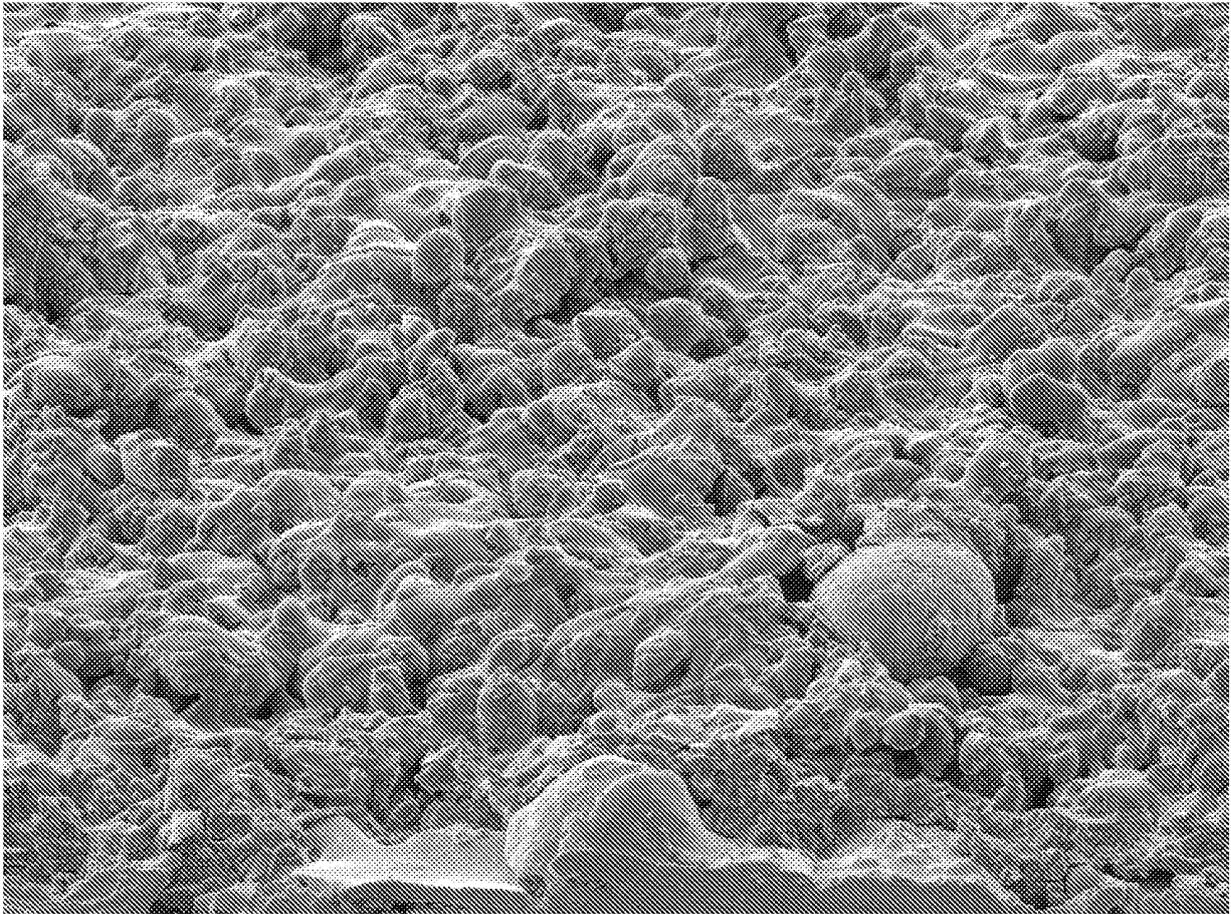
estructura inorgánica para generar la primera capa microestructurada. La aplicación de la submicroestructura y/o nanoestructura se realiza de la misma manera que en el caso de los sustratos de acero noble. La estructura de ramilletes se origina en un ciclo especial de sinterización por tiempo y temperatura. Típicamente, se sinteriza PTFE a 380 hasta 400°C durante 15 minutos. En el ciclo especial de sinterización utilizado para generar la estructura de ramilletes, se elige en particular una temperatura considerablemente más baja, preferiblemente, como en el presente ejemplo, de 340°C, durante un período de tiempo considerablemente más largo, preferiblemente, como en el presente ejemplo, 2 horas. Las elevaciones tienen un diámetro de 1 a 3 µm. La altura se sitúa en torno a 500 nm hasta 2 µm. La separación mutua es de 2 a 10 µm. La formación de estas estructuras es reproducible y se puede confirmar sobre diversas superficies de PTFE. El ángulo de contacto con agua es de 168°, con un ángulo de escurrimiento de 3°.

En las Figuras 8a y 8b se representa en cada caso el esquema de la estructura estratificada sobre un sustrato que contiene aluminio, con una capa de anodizado duro. La superficie del sustrato es microestructurada y presenta elevaciones con una altura de aproximadamente 40 µm. La capa de anodizado duro generada en la superficie del sustrato tiene en torno a 50 µm de espesor. Sobre la capa de anodizado duro se aplica una capa de imprimación con un espesor de aproximadamente 2 µm, sobre la que se dispone una capa de fluoropolímero de aproximadamente 5 µm de espesor. La microestructura de la capa de fluoropolímero corresponde aproximadamente a la microestructura del sustrato metálico.

Los revestimientos superficiales representados en las Figuras 8a y 8b se distinguen por la capa submicroestructurada aplicada sobre la capa de fluoropolímero microestructurada, que en la Figura 8a está formada por glomérulos de PFA o FEP con una altura de aproximadamente 5 µm, mientras que la superficie de la Figura 8 está estructurada adicionalmente por filamentos de una longitud de aproximadamente 5 µm y un diámetro de aproximadamente 150 - 300 nm. Como alternativa, la superficie también puede estar submicroestructurada con una estructura de ramilletes que se ha descrito con referencia a la Figura 7.

REIVINDICACIONES

1. Revestimiento antiadherente para una superficie de un sustrato, que contiene al menos un fluoropolímero como material sintético antiadhesivo, caracterizado por una estructura estratificada jerárquica aplicada sobre un soporte microestructurado que tiene una rugosidad de 2 a 50 μm Ra, con al menos una primera capa microestructurada con microelevaciones en el intervalo de 2 a 50 μm , que contiene el al menos un fluoropolímero, así como un suplemento de 5 a 30% en peso de partículas orgánicas y/o inorgánicas de SiC, Al_2SO_3 , poliamidas y/o PPSO₂, y al menos una segunda capa submicroestructurada superpuesta a esta, cuyas elevaciones son más pequeñas que las elevaciones de la primera capa microestructurada.
2. Revestimiento antiadherente según la reivindicación 1, con un ángulo de contacto con agua $\text{CA} \geq 150^\circ$, en particular conjuntamente con una histéresis de ángulo de contacto con agua $\text{CAH} \leq 8^\circ$ y/o un ángulo de escurrimiento $\leq 10^\circ$.
3. Revestimiento antiadherente según la reivindicación 1 o 2, con una fuerza de despegadura de cinta adhesiva que tiende a 0.
4. Procedimiento para producir un revestimiento antiadherente, en el que sobre un soporte microestructurado con una rugosidad de 2 a 50 μm Ra se aplica al menos una primera capa microestructurada con microelevaciones en el intervalo de 2 a 50 μm y sobre la misma una capa submicroestructurada cuyas elevaciones son más pequeñas que las elevaciones de la primera capa microestructurada, en donde la al menos una primera capa se crea aplicando un polvo que contiene al menos un fluoropolímero, con un tamaño de grano en el intervalo de 500 nm - 30 μm , que contiene un añadido de SiC, Al_2SO_3 , poliamidas y/o PPSO₂ en una proporción de 5 a 30% en peso, y calentando de manera que el polvo se funde parcialmente sobre el soporte, pero los granos de polvo conservan sustancialmente su forma, y en donde sobre la primera capa se aplica una segunda capa en forma de un fluoropolímero finamente disperso que tiene un tamaño de grano de 90 - 300 nm, y se calienta el revestimiento de manera que las partículas de la segunda capa solo comienzan a fundirse, de manera que se unen a la capa subyacente, pero sustancialmente conservan su forma.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el soporte microestructurado se produce por aplicación de una capa microestructurada sobre una superficie macroestructurada.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que para producir la superficie macroestructurada, se chorrea con arena la superficie del sustrato.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que para producir la superficie macroestructurada se aplica sobre el sustrato una capa macroestructurada, en particular por pulverización a la llama de un alambre metálico o polvo metálico, en particular alambre de cromo/níquel o polvo fundido de cromo/níquel.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el soporte microestructurado se produce mediante aplicación de cerámicas de óxido, en particular TiO_2 y/o Al_2O_3 , sobre la superficie macroestructurada, preferiblemente por pulverización térmica.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado por que el fluoropolímero finamente disperso contiene un suplemento de filamentos, en particular de filamentos de titanato de potasio, preferiblemente en una proporción de 10 a 40 % en peso.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 9, caracterizado por que antes de la aplicación de la estructura estratificada se aplica sobre el soporte microestructurado una capa de imprimación, cuyo espesor no supera 5 μm , en particular 1 μm .



SEM MAG: 500 x
HV: 15.0 kV
VAC: HiVac

DET: SE Detector
DATE: 03/19/09
Device: TS5130MM

200 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
987_E09
C.Hensch

Figura 1

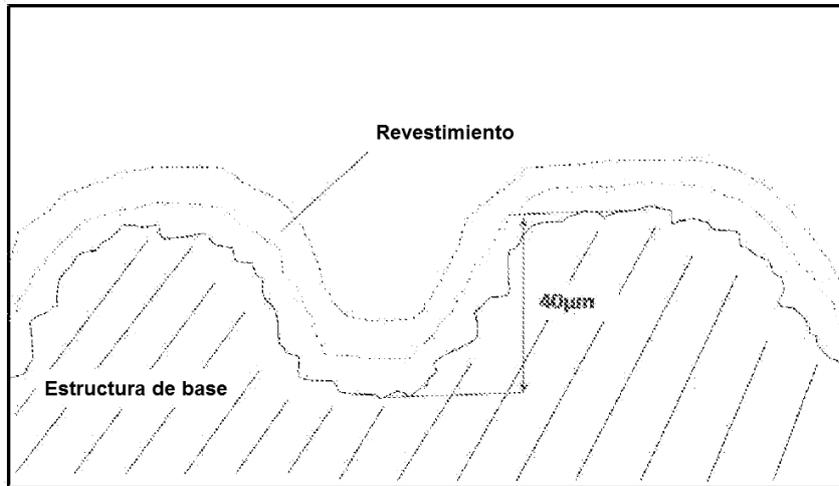
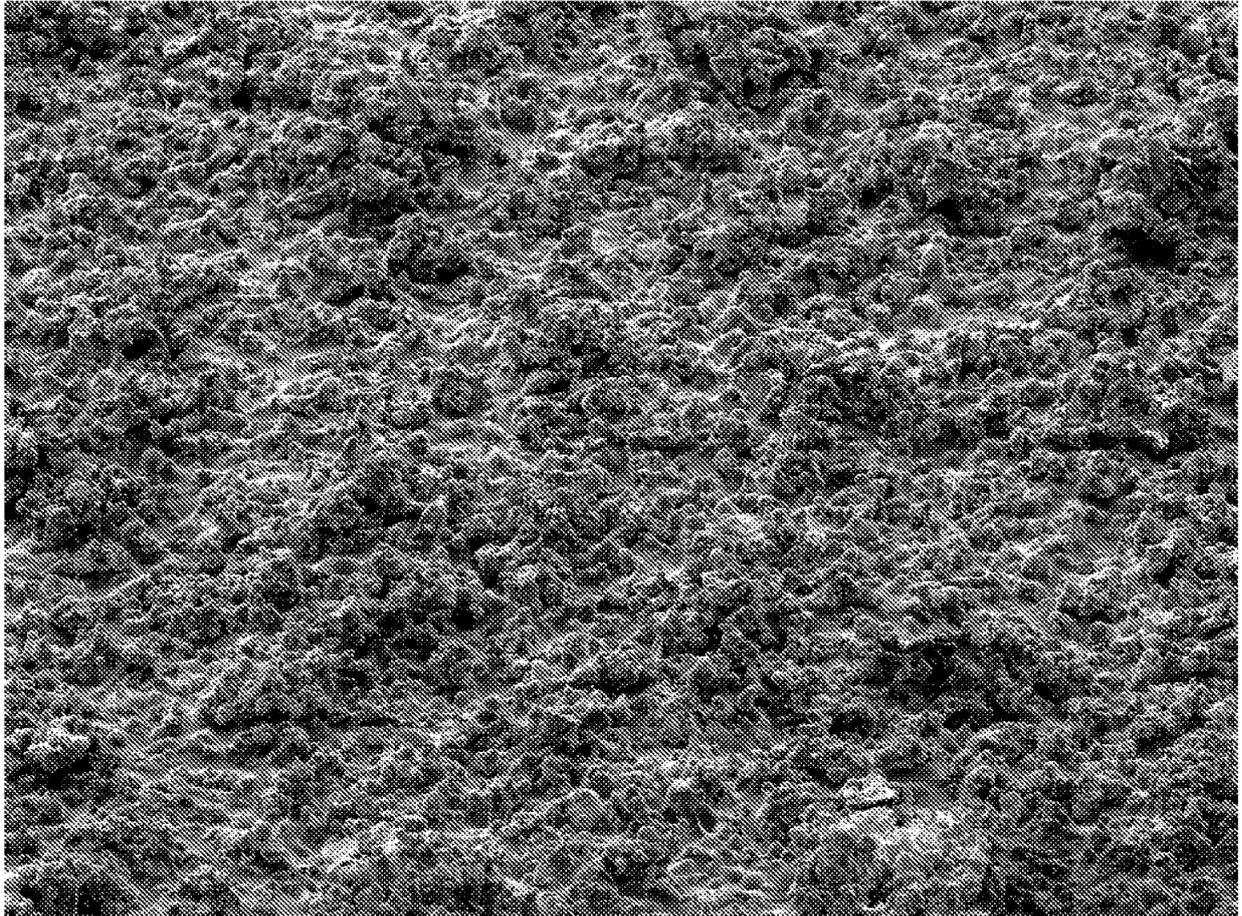


Figura 2



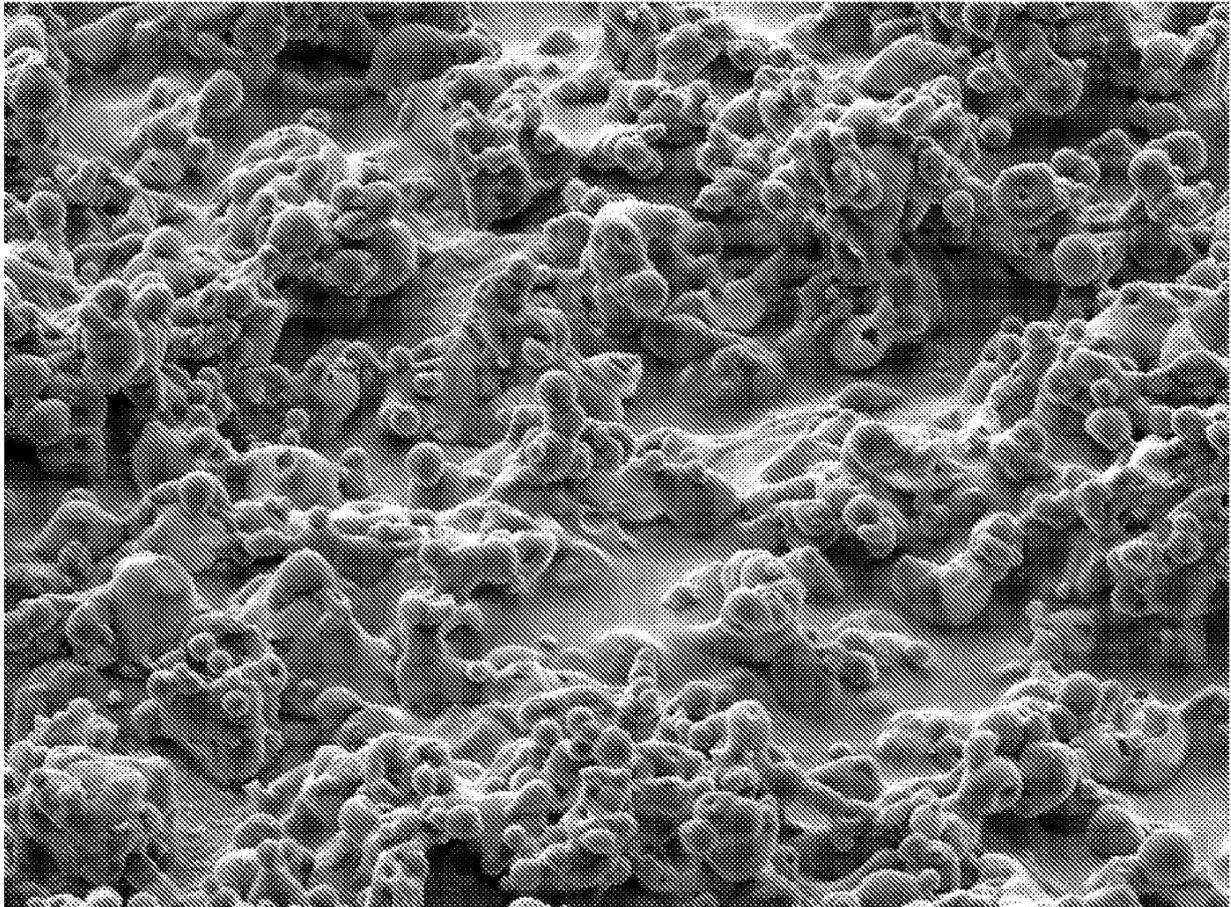
SEM MAG: 250 x
HV: 15.0 kV
Franc Vtic

DET: SE Detector
DATE: 06/30/09
Device: TS5130MM

500 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
1414_E09
FV

Figura 3



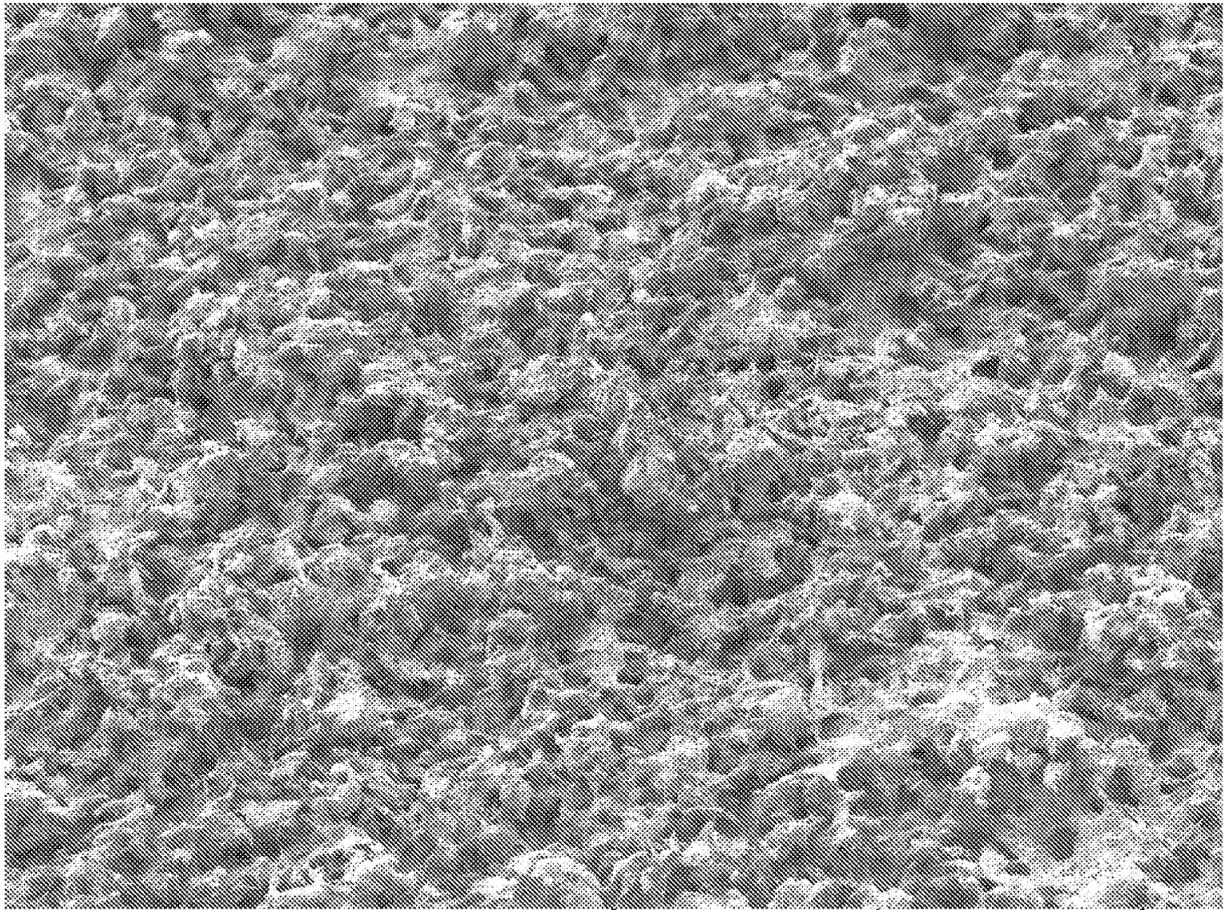
SEM MAG: 1.00 kx
HV: 15.0 kV
Franc Vtic

DET: SE Detector
DATE: 06/30/09
Device: TS5130MM

100 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
1414_E09
FV

Figura 3a

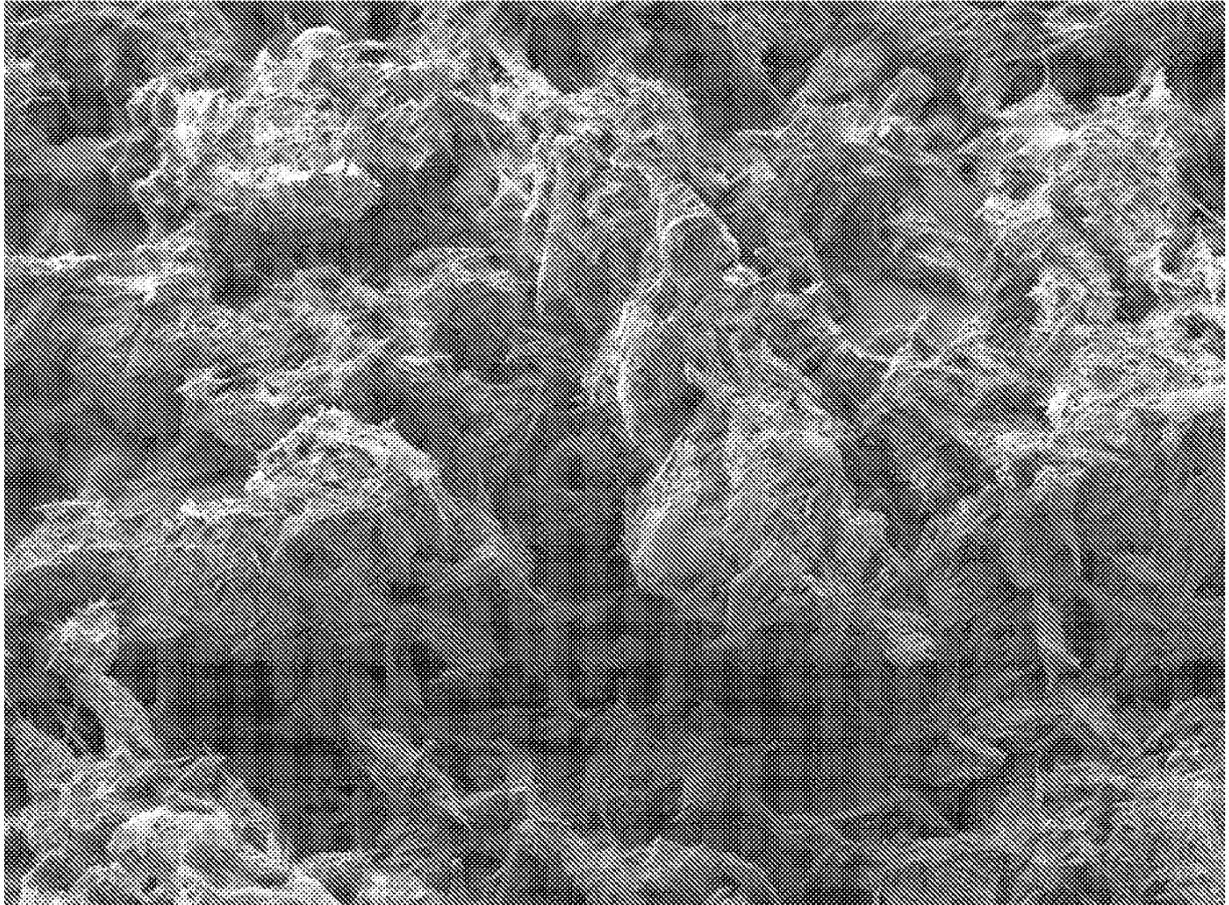


SEM MAG: 250 x DET: SE Detector
HV: 5.0 kV DATE: 08/07/09
Name: 1561-E09_50°_250x_01



Vega ©Tescan
Rhenotherm
1561-E09_50°_x250
MP

Figura 4

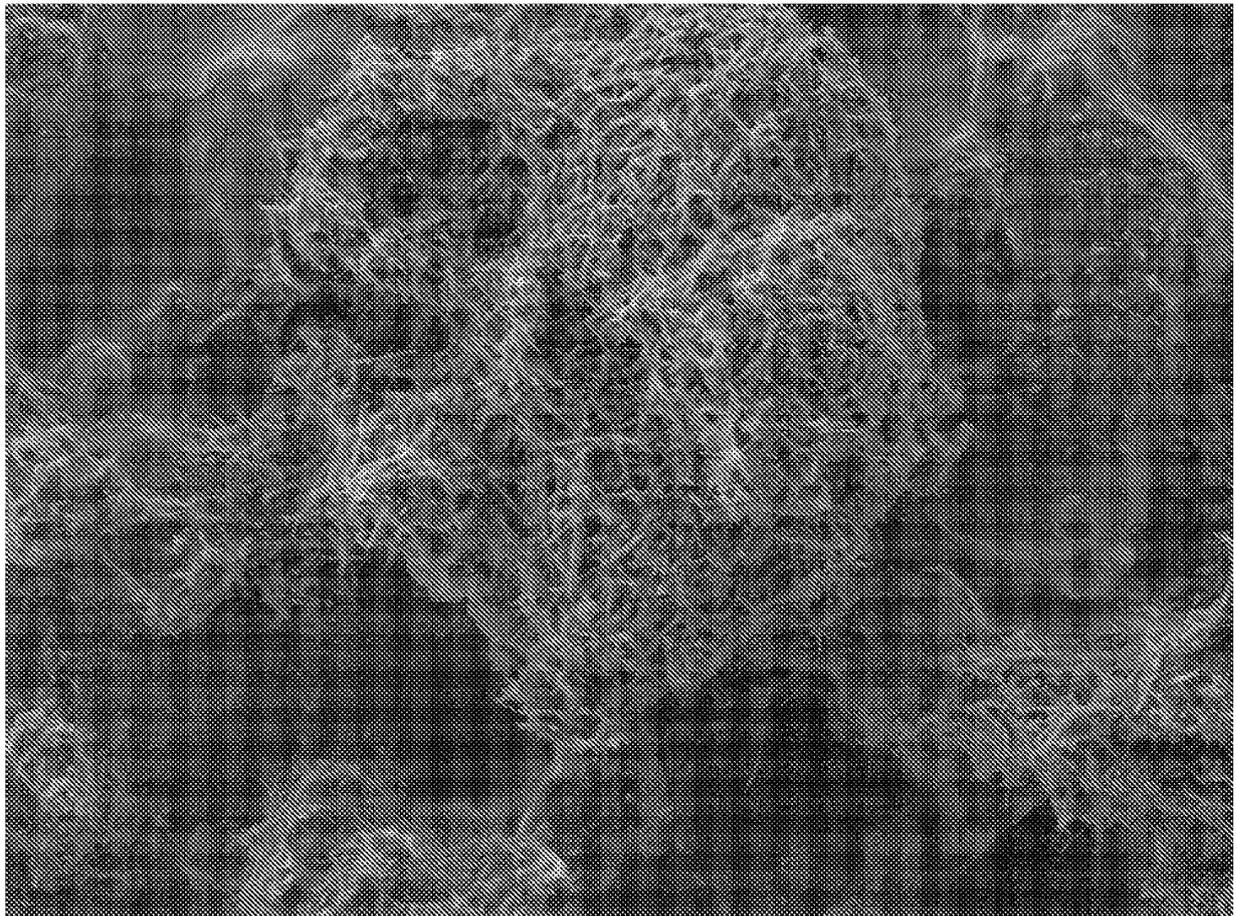


SEM MAG: 1.00 kx DET: SE Detector
HV: 5.0 kV DATE: 08/07/09
Name: 1561-E09_50°_1000x_01

100 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
1561-E09_50°_x1000
MP

Figura 4a



SEM MAG: 2.00 kx DET: SE Detector
HV: 10.0 kV DATE: 12/16/09
Name: 1625-E09_0°_2000x_03

50 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
1625-E09_0°_x2000
MP

Figura 4b

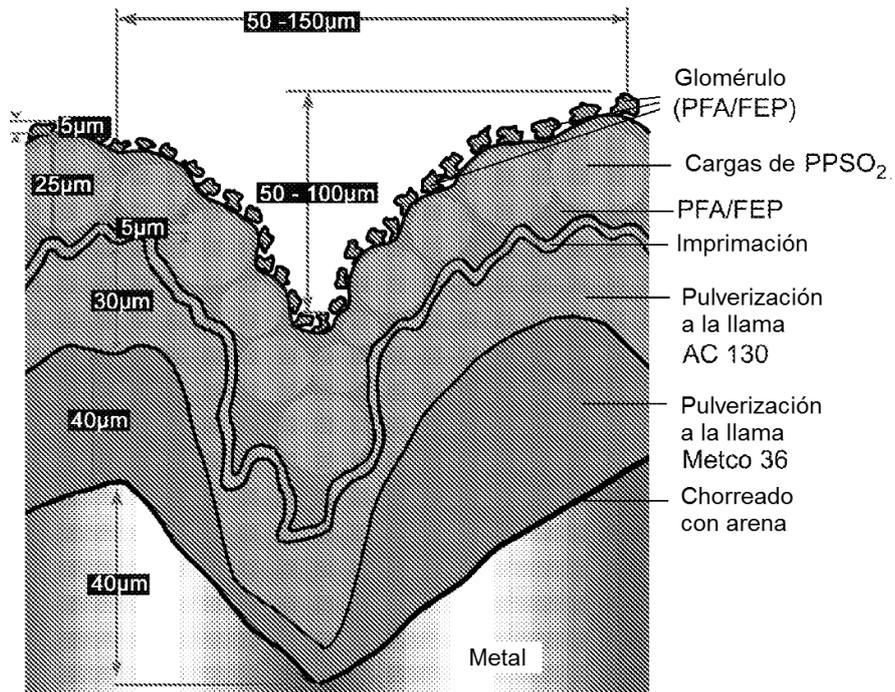


Figura 5

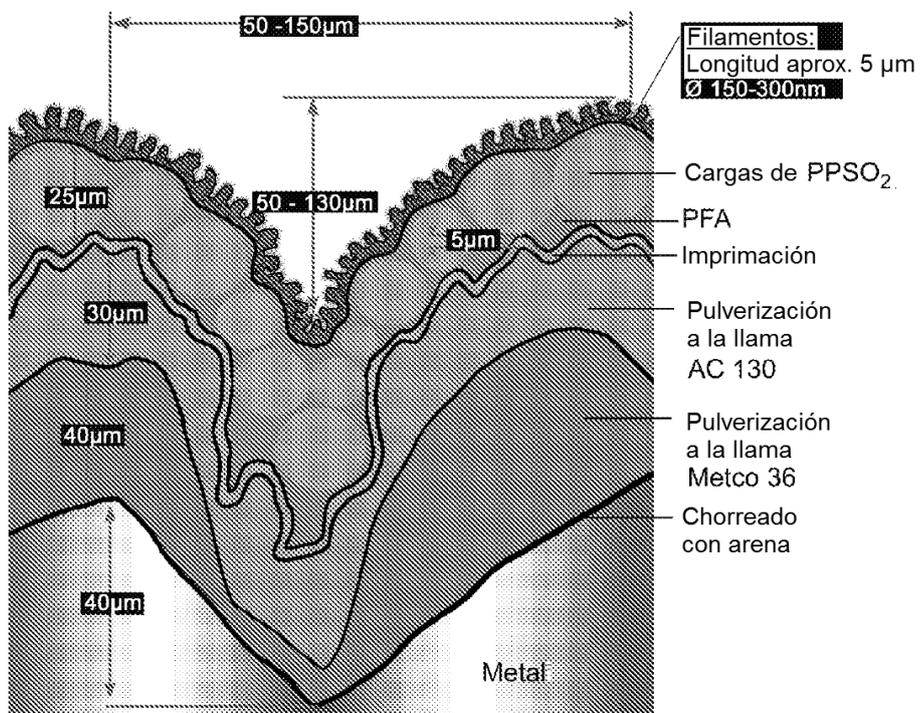
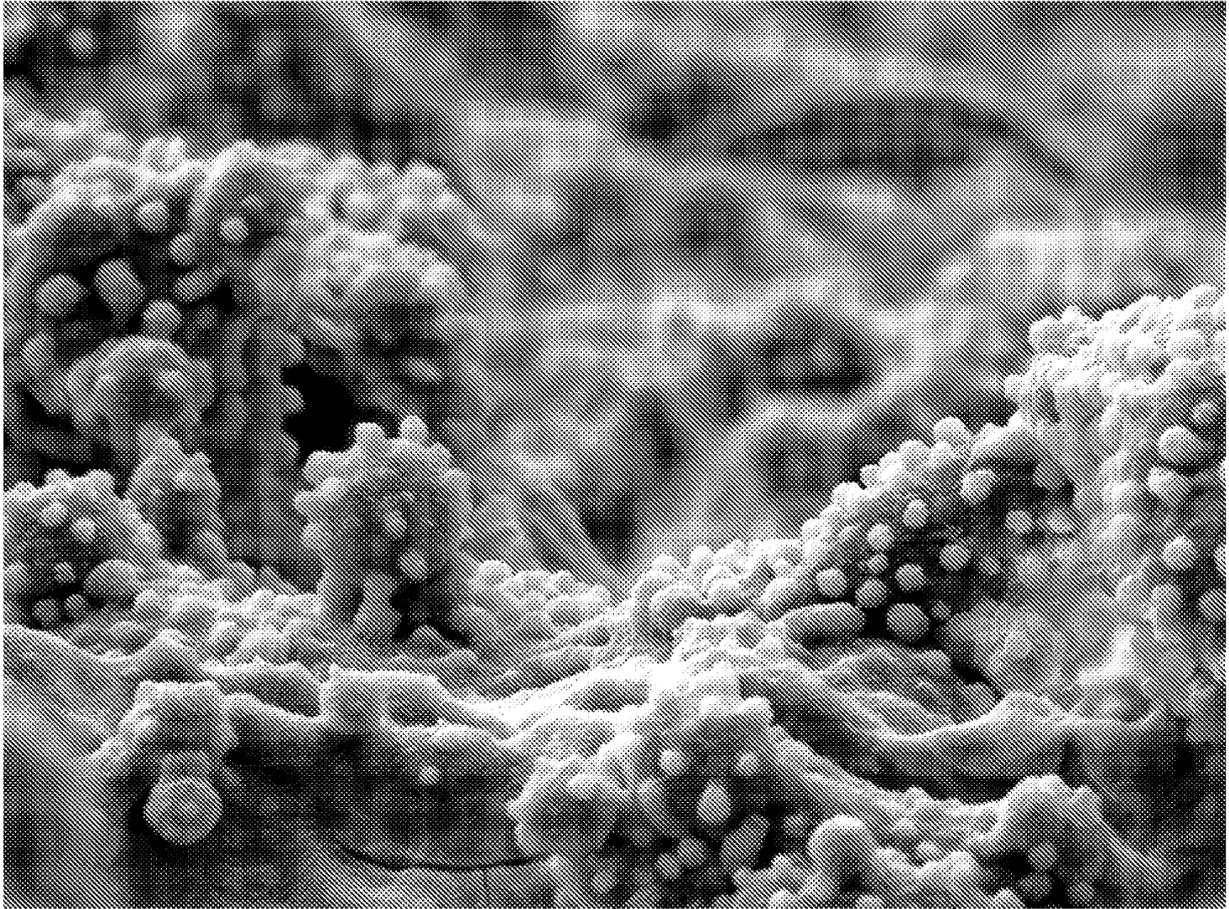


Figura 6



SEM MAG: 4.00 kx
HV: 15.0 kV
CHensch

DET: SE Detector
DATE: 01/08/10
Device: TS5130MM

20 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
HC88_A09 85° gekippt

Figura 7

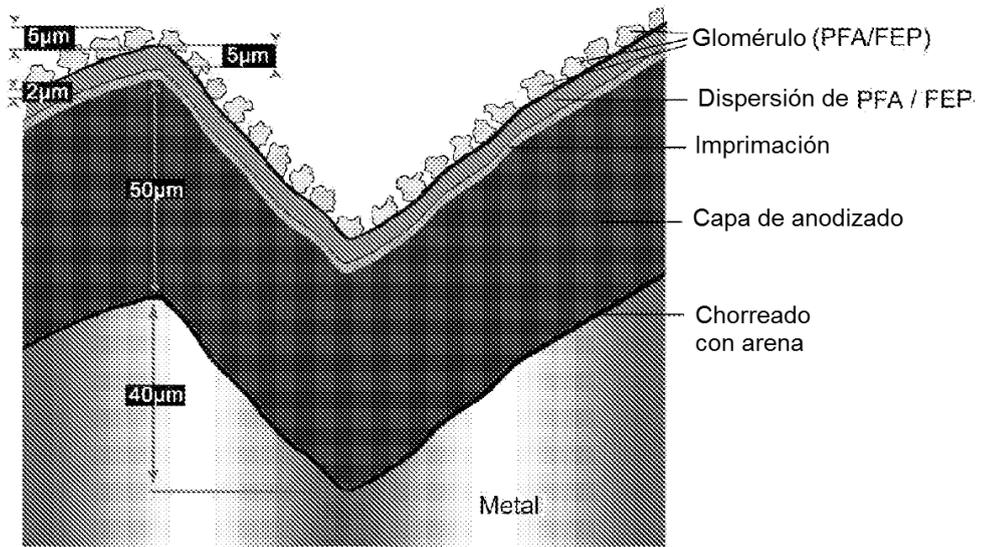


Figura 8a

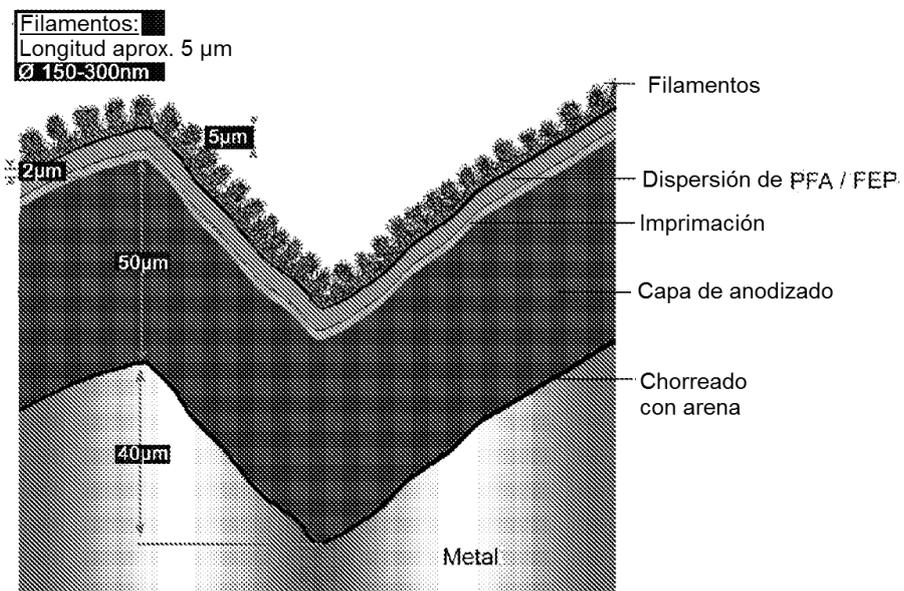


Figura 8b